

Tomasz CHMIELNIAK*, Marek ŚCIAŻKO**, Aleksander SOBOLEWSKI*,
Grzegorz TOMASZEWICZ***, Józef POPOWICZ***

Zgazowanie węgla przy zastosowaniu CO₂ sposobem na poprawę wskaźników emisyjnych i efektywności procesu

Streszczenie. Atrakcyjność technologii zgazowania paliw wynika z szeregu zalet, do których należy wysoka efektywność procesu, możliwość wielokierunkowego wykorzystania gazu zarówno do produkcji energii jak również w syntezie chemicznej oraz relatywnie niski negatywny wpływ na środowisko naturalne. W pracy przedstawiono przegląd obecnie wykorzystywanych technologii zgazowania węgla, wskazano najbliższe perspektywy rozwoju. Omówiono podstawowe cechy wykorzystania ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego w procesie zgazowania, gdzie za najważniejszą można uznać reakcję Boudouarda pomiędzy węglem oraz ditlenkiem węgla. Przedstawiono schemat instalacji zgazowania w ciśnieniowym reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym wchodzącej w skład Centrum Czystych Technologii Węglowych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) w Zabrze. Instalacja ta posłuży do przeprowadzenia badań w skali pilotowej, potwierdzających zasadność stosowania dodatkowego strumienia ditlenku węgla w reaktorze fluidalnym. Wykonano obliczenia symulacyjne dla układu produkcji metanolu oraz układu IGCC. Obliczenia wykonano dla węgla ZG Janina oraz temperatury i ciśnienia procesu zgazowania odpowiednio 900°C i 1,5 MPa przy wykorzystaniu symulatora procesowego ChemCAD v.6.1.2. dla stanu ustalonego. W przypadku produkcji energii elektrycznej uzyskano wskaźnik emisji na poziomie 713 kg CO₂/MWh (netto) plasuje on rozpatrywany układ poniżej wskaźników uzyskiwanych w układach IGCC zintegrowanych z reaktorami dyspersyjnymi oraz w instalacji spalania tlenowego w warunkach ultra-nadkrytycznych. Otrzymane wartości są o około 17–30% niższe niż

* Dr inż., ** Dr hab. inż., prof. nadzw., *** Mgr inż. – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze;
e-mail: gtomaszewicz@ichpw.zabrze.pl

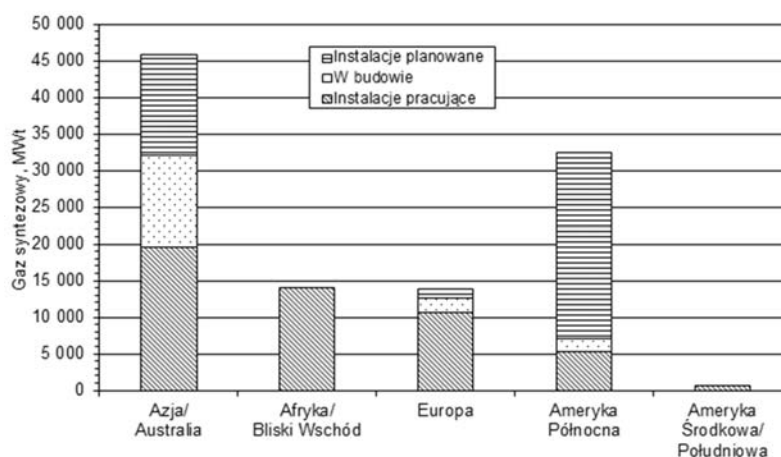
charakterystyczne dla technologii tradycyjnych (spalanie węgla w kotłach pyłowych). W przypadku produkcji metanolu uzyskane wskaźniki były o około 8–13% niższe niż dla przypadku produkcji metanolu z węgla przy wykorzystaniu technologii zgazowania w reaktorach dyspersyjnych z suchym doprowadzeniem paliwa.

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel, zgazowanie, ditlenek węgla, emisja gazów cieplarnianych

Wprowadzenie

Atrakcyjność technologii zgazowania paliw wynika z szeregu zalet, do których należą: wysoka efektywność procesu, możliwość wielokierunkowego wykorzystania gazu zarówno do produkcji energii jak również w syntezie chemicznej oraz relatywnie niski negatywny wpływ na środowisko naturalne. Szczególnie istotną zaletą procesu jest możliwość usuwania ditlenku węgla z gazu przed procesem spalania, co umożliwia osiągnięcie wysokich sprawności separacji przy relatywnie niskich kosztach. Coraz większą uwagę zwraca również niskie zużycie wody, które w przypadku układów produkcji energii (IGCC, *Integrated Gasification Combined Cycle*) jest o 40% niższe niż w przypadku elektrowni na parametry nadkrytyczne (Current... 2010).

Szczególnie dynamiczny rozwój technologii zgazowania następuje w krajach o dużym potencjale gospodarczym, które nie mają własnych zasobów ropy i gazu ziemnego. Należą do nich kraje regionu Azji i Oceanii, w tym Chiny, które stały się obecnie liderem rozwoju technologii węglowych (78% udziału produkcji gazu ze zgazowania węgla w regionie Azji i Oceanii; rys. 1) (2010 Worldwide... 2010). Należy się spodziewać, że kolejnymi krajami,



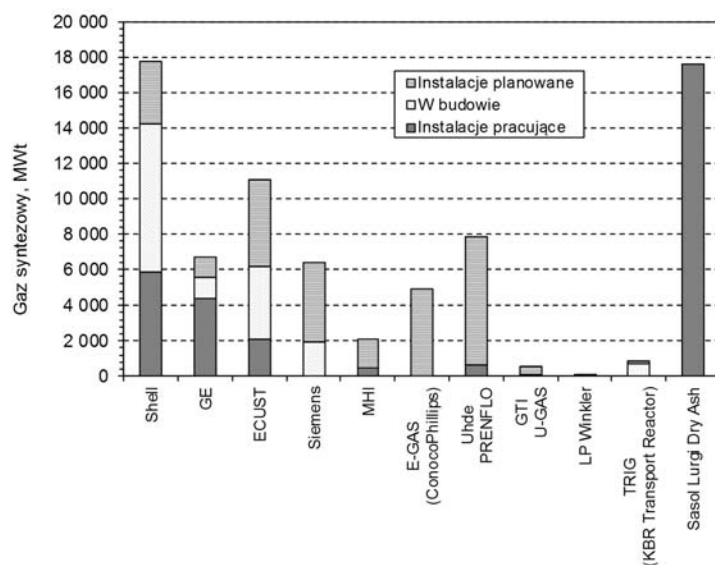
Rys. 1. Sumaryczna wydajność reaktorów zgazowania w zależności od regionu geograficznego świata (stan obecny i prognozowany do roku 2016) (2010 Worldwide... 2010)

Fig. 1. Total capacity of gasification reactors depending on geographical region (actual state and forecast by 2016) (2010 Worldwide... 2010)

które będą miały istotny udział we wzroście zdolności produkcyjnych, bazujących na zgazowaniu węgla, będą USA oraz Indie.

Największy udział w wytwarzaniu gazu syntezowego na drodze zgazowania węgla ma technologia wykorzystująca reaktory ze złożem stałym (57% wytwarzanego syngazu), głównie za sprawą potencjału wytwórczego zakładów SASOL w RPA, jednakże ta technologia nie jest już praktycznie rozwijana. Uwzględniając pracujące i będące w budowie instalacje zgazowania można stwierdzić, że dominującą technologią światowej produkcji gazu procesowego z węgla są wciąż rozwijane technologie zgazowania w reaktorach dyspersyjnych (pyłowych). Do najpopularniejszych technologii zgazowania wykorzystujących reaktory dyspersyjne zalicza się: Shell, GE/Texaco, Siemens oraz dzięki szybkiemu rozwojowi w ostatnich latach, opracowaną w Chinach ECUST OMB (rys. 2) (2010 Worldwide... 2010).

Jednym ze sposobów redukcji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oraz poprawy niezawodności i dyspozycyjności reaktora jest rozwój niskotemperaturowych technologii zgazowania w złożu fluidalnym. Zgazowanie węgla w złożu fluidalnym jest prowadzone poniżej temperatury topnienia popiołu, w odróżnieniu do technologii dyspersyjnych. Proces cechuje się wysokimi sprawnościami, umiarkowanym zapotrzebowaniem na tlen i parę wodną oraz wysoką elastycznością paliwową (Ratafia-Brown i in. 2002). Przykładem technologii fluidalnego zgazowania jest rozwijane przez IChPW zgazowanie węgla w cyklującym złożu fluidalnym w atmosferze CO₂. Atrakcyjność rozwiązania wynika z wykorzystania dodatkowego strumienia ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego, który doprowadza do układu węgiel (pierwiastek C) oraz tlen wpływając na efektywność procesu



Rys. 2. Sumaryczna wydajność reaktorów wykorzystujących jako paliwo główne węgiel – podział na technologie (stan obecny i prognozowany do roku 2016) (2010 Worldwide... 2010)

Fig. 2. Total capacity of coal gasifiers depending on implemented technology (actual state and forecast by 2016) (2010 Worldwide ... 2010)

(wzrost strumienia entalpii chemicznej w gazie procesowym) oraz obniżenie względnej emisji CO₂.

1. Zgazowanie węgla przy wykorzystaniu CO₂ jako czynnika zgazowującego

Perspektywnym kierunkiem rozwoju zgazowania jest wykorzystanie w tym procesie CO₂ jako czynnika zgazowującego. Dytlenek węgla jest składnikiem gazów spalinowych, a także, w przyszłości gazem wydzielanym z różnych procesów przetwórstwa węgla, przeznaczonym do składowania geologicznego. Wykorzystanie CO₂ jako czynnika zgazowującego jest możliwe dzięki przebiegowi reakcji Boudouarda (1), której produktem jest tlenek węgla stanowiący, obok wodoru, podstawowy składnik gazu syntezowego.

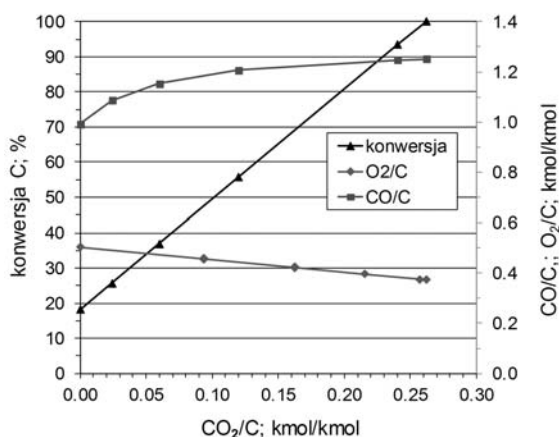


Dokonane obliczenia termodynamiczne ujawniają, że taka realizacja procesu pozwala na zwiększenie wydajności i poprawę ekonomiki produkcji gazu syntezowego m.in. poprzez obniżenie zużycia paliwa (węgla) oraz utleniacza, a także – co niezwykle istotne – na obniżenie względnej emisji CO₂ do atmosfery, która jest uważana za jedną z przyczyn efektu cieplarnianego. Wyniki obliczeń termodynamicznych zgazowania węgla – pierwiastka C, dla temperatury 1000°C i ciśnienia atmosferycznego przedstawiono na rysunku 3. Efektem wprowadzenia ditlenku węgla do reaktora zgazowania węgla jest wzrost stopnia przereagowania pierwiastka C, w porównaniu do klasycznego układu zgazowania (bez doprowadzenia ditlenku węgla do układu reakcyjnego) i jednocześnie wzrost ilości tlenu węgla w gazie syntezowym. Doprowadzony do układu ditlenek węgla wykorzystywany jest również jako nośnik tlenu, co pozwala na znaczne zmniejszenie jego zużycia.

Efektywne wykorzystanie ditlenku węgla w procesie zgazowania wymaga spełnienia kilku podstawowych warunków realizacji procesu. Proces powinien przebiegać w odpowiednio wysokich temperaturach. Temperatura powyżej 650°C przesuwą równowagę reakcji Boudouarda w kierunku tworzenia tlenu węgla (zwiększenie ciśnienie procesu determinuje konieczność podniesienia temperatury reakcji, co przedstawiono na rys. 4a). Pomimo ograniczeń termodynamicznych, a biorąc pod uwagę kinetykę procesu, korzystne jest stosowanie podwyższonego ciśnienia dla zapewnienia wysokiego stopnia konwersji karbonizatu w akceptowalnym – z punktu wymagań technologicznych – czasie reakcji (rys. 4b) (Irfan i in. 2011). Przebieg reakcji Boudouarda jest możliwy, co oczywiste, tylko przy zapewnieniu obecności reaktywnego karbonizatu, odpowiedniego czasu reakcji (ze względu na wymagania kinetyczne) oraz możliwie intensywnego kontaktu pomiędzy fazą stałą i gazową.

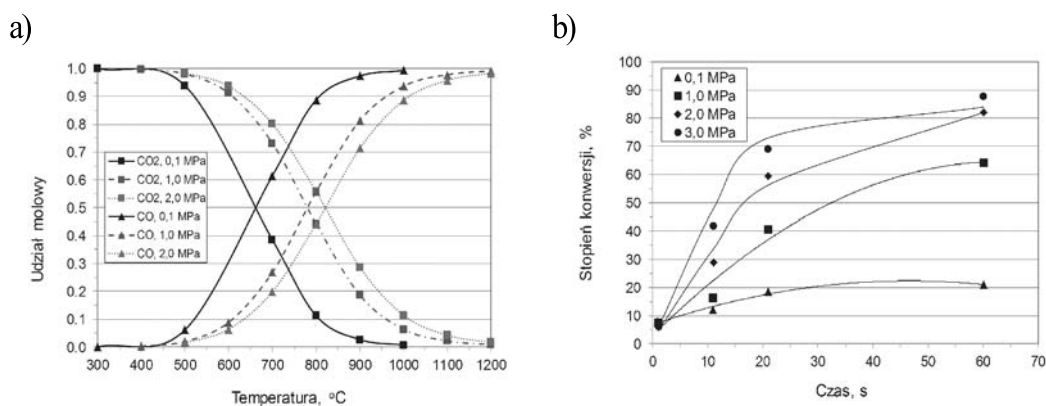
Zastosowanie reaktora z cyrkulującym złożem fluidalnym (CFB) zapewnia korzystne warunki wymiany masy i ciepła dla przebiegu reakcji i jest istotnym elementem koncepcji zgazowania węgla przy zastosowaniu CO₂.

W cyrkulującym złożu fluidalnym recyrkulacja częściowo przereagowanego karbofizatu (oddzielnego z gazu procesowego) stwarza warunki wysokiej koncentracji fazy



Rys. 3. Wpływ wykorzystania CO₂ w procesie zgazowania paliw stałych na względny wzrost produkcji CO i obniżenie zużycia O₂
CO/C, CO₂/C, O₂/C – ilości wytwarzanego CO, zużytego O₂ oraz doprowadzonego do układu CO₂ w odniesieniu do pierwiastka C zawartego w paliwie

Fig. 3. Effect of CO₂ introduction in the gasification of solid fuels on the relative increase in the production of CO and reduction of O₂ consumption
CO/C, CO₂/C, O₂/C – amount of CO produced, consumed O₂ and CO₂ feed to the system related to the carbon in the fuel



Rys. 4. Wpływ ciśnienia i temperatury na skład równowagowy produktów reakcji Boudouarda (a), oraz wpływ ciśnienia i czasu reakcji na stopień konwersji karbonizatu w procesie zgazowania CO₂ (b) (t = 1000°C) (Irfan i in. 2011)

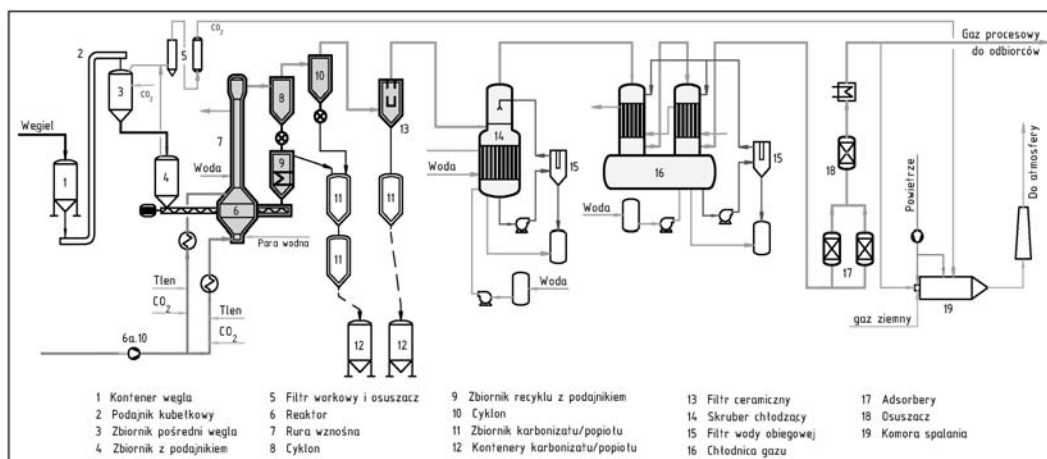
Fig. 4. Boudouard equilibrium vs. temperature and pressure (own calculations) (a), char conversion vs. time and pressure (b) (Daw Mill Bituminous Coal, 100% CO₂ at 1000°C) (Irfan et al. 2011)

stałej (karbonizatu i węgla) dobrze wymieszanej w strumieniu gazu. Występujący w reaktorze reaktywny karbonizat o wysokiej koncentracji węgla umożliwia zachodzenie na jego powierzchni konwersji doprowadzonego do układu CO₂ do podstawowego składnika gazu syntezowego – tlenku węgla.

W reaktorach fluidalnych, w przeciwieństwie do reaktorów strumieniowych, generowany jest oprócz gazu syntezowego także karbonizat, który jest nośnikiem energii. Takie rozwiązanie wymaga, by konfiguracja układu technologicznego zawierała także węzeł zagospodarowania tegoż karbonizatu. Wydaje się optymalnym rozwiązaniem zastosowanie tlenowego spalania karbonizatu wraz z produkcją energii elektrycznej. Pozwala to na niemalże bezpośrednią sekwestrację ditlenku węgla bez konieczności stosowania aminyowego usuwania CO₂ ze spalin.

2. Instalacja zgazowania węgla w ciśnieniowym reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym IChPW

Technologia zgazowania węgla przy wykorzystaniu CO₂ jest intensywnie rozwijana w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu (IChPW). Podstawą technologii jest opracowana przez Instytut konstrukcja ciśnieniowego reaktora zagazowania węgla z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym. Schemat instalacji pilotowej zlokalizowanej w IChPW (Centrum Czystych Technologii Węglowych) zgazowania węgla w cyrkulującym złożu fluidalnym przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Ogólny schemat instalacji pilotowej zgazowania węgla w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym wchodzącej w skład Centrum Czystych Technologii Węglowych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) w Zabrzu

Fig. 5. Scheme of gasification in circulating fluidized bed gasifier pilot plant, a located in Clean Coal Technology Center in the Institute for Chemical Processing of Coal (IChPW) in Zabrze, Poland

Węgiel jest odpowiednio wysuszony i przygotowany za pomocą podajnika kubelkowego (2) przesypany do zbiornika pośredniego i dozującego (3, 4). Zbiornik pośredni węgla pracuje pod zmiennym ciśnieniem zależnie od fazy pracy w jakiej się znajduje. Ciśnienie to jest regulowane poprzez napełnienie zbiornika gazem – CO₂. W czasie obniżania ciśnienia CO₂ po odpyleniu i osuszeniu (5) kierowany jest do komory spalania i komina.

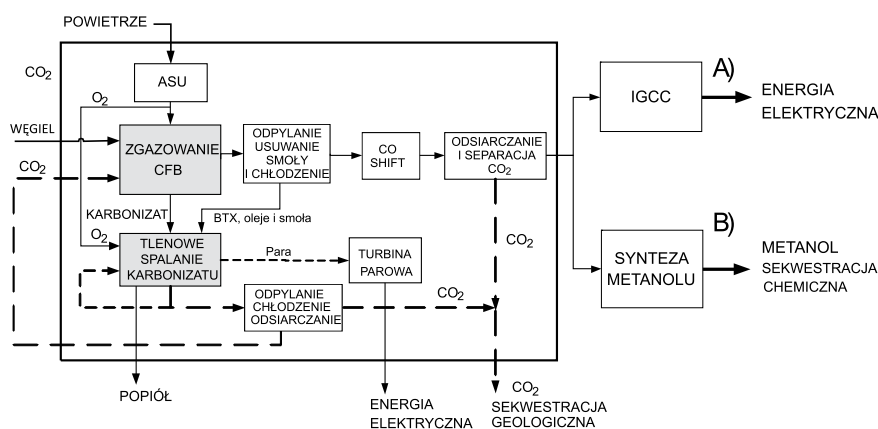
Głównym elementem instalacji zgazowania jest ciśnieniowy reaktor zgazowania z cyrkulującym złożem fluidalnym (6). Składa się on z części dolnej w kształcie odwróconego stożka, części środkowej – cylindrycznej oraz części górnej stożkowej. Do reaktora wprowadzane są od dołu media zgazowujące: tlen, dwutlenek węgla oraz para wodna. Możliwe jest także podawanie tlenu, ditlenku węgla oraz powietrza do strefy górnej reaktora jako utleniacz wtórny. Media zgazowujące mogą być podgrzewane do temperatury 300°C. Do reaktora węgiel jest dozowany podajnikiem ślimakowym. Proces zgazowania może być prowadzony w temperaturach do 1000°C i ciśnieniu do 1,5 MPa. Maksymalna wydajność reaktora wynosi 100 kg/h węgla. Z uwagi na zastosowanie złoża fluidalnego bezwzględnie wymagane jest, aby zgazowywany węgiel posiadał temperaturę mięknięcia popiołu około 50–100°C wyższą niż temperatura panująca w reaktorze.

Gaz procesowy wyprowadzany jest z reaktora poprzez rurę wznosną (7). Opuszczający reaktor gaz wynosi w swoim strumieniu cząstki karbonizatu. Gaz jest następnie kierowany do węzła usuwania karbonizatu i odpylania. W pierwszej kolejności ma miejsce rozdział cząstek karbonizatu od gazu w cyklonie rozładowniczym (8). Cząstki karbonizatu poprzez dozownik celkowy opadają do zbiornika recyklu (9), z którego są zwracane do reaktora (recykl karbonizatu). Część karbonizatu – jako jeden z dwóch głównych produktów procesu – odprowadzany jest z układu do zbiornika karbonizatu (11). Gaz procesowy po usunięciu karbonizatu jest odpylany w cyklonie (10), z którego cząstki stałe doprowadzane są do zbiornika karbonizatu (11). Ostatni etap odpylania gazu następuje w filtrze ceramicznym (13), z którego odpylony gaz kierowany jest do skrubera wodnego (14), gdzie następuje schłodzenie gazu procesowego z równoczesnym usunięciem związków smołowych. Po skruberze gaz jest schładzany w chłodnicy (16) i następnie odsiarczany i odwadniany w adsorberach (17, 18). Tak przygotowany gaz procesowy kierowany jest, zależnie od potrzeb, do innych instalacji doświadczalnych, gdzie badane są alternatywne procesy jego oczyszczania i konwersji. Nadmiarowy gaz spalany jest w komorze spalania (19).

3. Wyniki obliczeń termodynamicznych

3.1. Koncepcja układu

Koncepcję układu zgazowania węgla w reaktorze fluidalnym z wykorzystaniem CO₂ jako czynnika zgazowującego dla wytwarzania opcjonalnie energii i metanolu przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Koncepcja układu zgazowania węgla w reaktorze fluidalnym z wykorzystaniem CO₂ jako utleniacza dla wytwarzania opcjonalnie energii (A) i metanolu (B)

Fig. 6. The concept of coal gasification technology in a fluidized bed reactor using CO₂ as a gasifying agent (A) power generation and (B) methanol synthesis

Do reaktora zgazowania doprowadzony jest węgiel, tlen oraz strumień CO₂. Wytworzony gaz syntezowy po ochłodzeniu i wstępnym oczyszczeniu podawany jest do układu konwersji, a następnie odsiarczania i usuwania CO₂. Stopień konwersji oraz sprawność usunięcia CO₂ zależy od końcowego przeznaczenia gazu syntezowego. W przypadku produkcji energii dla minimalizacji emisji CO₂ dąży się do maksymalizacji procesu konwersji i separacji CO₂. W przypadku produkcji metanolu stopień konwersji CO jak również przyjęta sprawność usuwania CO₂ muszą zapewniać skład gazu wymagany dla syntezy metanolu ($(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = \text{około } 2$).

Cechą charakterystyczną zgazowania w złożu fluidalnym jest dwuproduktowy charakter procesu. W wyniku zgazowania węgla otrzymujemy produkt podstawowy, tj. gaz procesowy oraz nieprzereagowany karbonizat, który jako wartościowe paliwo może być poddany procesowi spalania. W przypadku układów z separacją CO₂ optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie oksypalania, tj. spalania karbonizatu w mieszaninie O₂ i CO₂. Produktem tego procesu jest zanieczyszczony ditlenek węgla (zawierający > 95% CO₂), który po oczyszczeniu (głównie od SO₂) i sprężeniu może być bezpośrednio skierowany do składowania podziemnego. Zastosowanie oksypalania karbonizatu, w porównaniu do jego powietrznego spalania, pozwala uniknąć stosowania procesu separacji CO₂ od N₂ i O₂, kosztownego inwestycyjnie i eksploatacyjnie, a ponadto obniżającego sprawność energetyczną technologii.

Prezentowana koncepcja zakłada spalanie powstałego w procesie zgazowania karbonizatu w atmosferze tlenu i wykorzystania wytworzonego ciepła oraz nadwyżki pary produkowanej w układzie zgazowania do generacji energii elektrycznej w turbinie parowej. Do kotła doprowadzany jest również gaz resztkowy z węzła syntezy metanolu oraz wydzielone w układzie wstępnego oczyszczania gazu substancje smoliste. Wytworzony w układzie oksypalania skoncentrowany strumień CO₂ po wysuszeniu i oczyszczeniu zawracany jest do reaktora zgazowania. Pozostały CO₂ łączony jest ze strumieniem ditlenku węgla usuniętym w układzie zgazowania i po sprężeniu transportowany do miejsc składowania.

3.2. Wyniki obliczeń

Obliczenia przeprowadzono dla układu produkcji metanolu oraz układu IGCC, których ogólny schemat przedstawiono na rysunku 5. Obliczenia wykonano dla węgla ZG Janina oraz temperatury i ciśnienia procesu zgazowania odpowiednio 900°C i 1,5 MPa. Przyjęte do obliczeń podstawowe parametry pracy instalacji przedstawiono w tabeli 1. Obliczenia przeprowadzono przy wykorzystaniu symulatora procesowego ChemCAD v.6.4.3. dla stanu

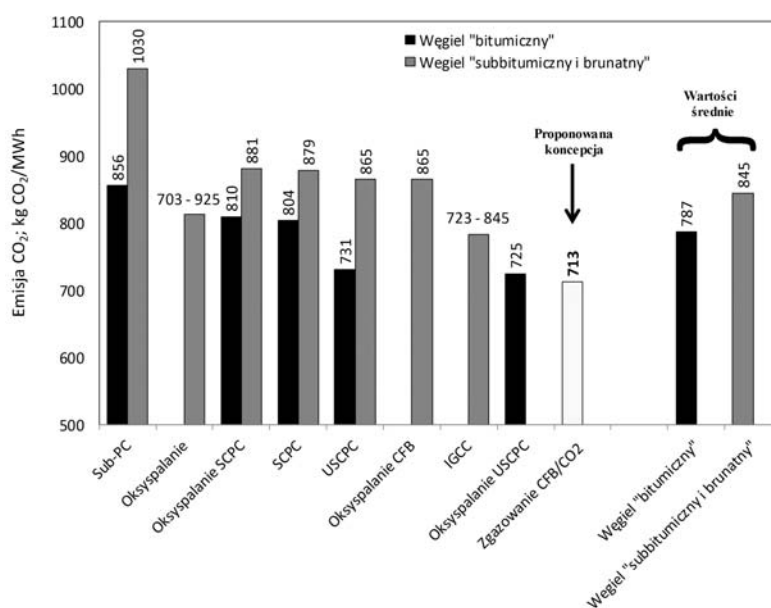
TABELA 1. Zestawienie podstawowych, przyjętych do obliczeń danych. Zgazowanie węgla w reaktorze z cyrkulującym złożem i wykorzystaniem CO₂ jako czynnika zgazowującego

TABLE 1. Summary of basic data admitted to calculation. Coal gasification in a circulating fluidized bed reactor and the use of CO₂ as a gasifying agent

Specyfikacja/parametr	Jednostka	Wartość
Układ zgazowania		
Reaktor zgazowania	–	fluidalny z cyrkulującym złożem
Ciśnienie zgazowania	MPa	1,5
Temperatura zgazowania	°C	900
Stopień konwersji węgla	%	79 (stopień konwersji pierwiastka C zawartego w paliwie doprowadzonym do reaktora)
Utleniacz	–	<ul style="list-style-type: none"> ◇ tlen (95%_{obj.}); ilość doprowadzonego O₂ = 0,24 kmol O₂/kmol C_{paliwo} (0,63 kg/kg) ◇ CO₂; ilość doprowadzonego CO₂ = 0,29 kmol CO₂/kmol C_{paliwo} (1,07 kg/kg) ◇ para; ilość doprowadzonej pary = 0,027 kmol pary/kmol C_{paliwo} (0,041 kg/kg)
Paliwo	–	◇ węgiel kamienny ZG „Janina”
Oksyspalanie		
Paliwo; sprawności	–	<ul style="list-style-type: none"> ◇ karbonizat z układu zgazowania; zawartość pierwiastka C w paliwie: około 40–60%_{mas.} ◇ sprawność wytwarzania energii elektrycznej netto 35%
Układ syntezy metanolu		
Paliwo	–	<ul style="list-style-type: none"> ◇ gaz syntezowy o składzie: H₂: 71%, CO: 19%, CO₂: 9% ◇ wydajność produkcji metanolu: około 2 600 m_n³ / t (zużycie gazu syntezowego na wytworzenie jednej tony metanolu) ◇ potrzeby własne (wskaznikowe zużycie energii elektrycznej w układzie produkcji metanolu) 0,77 kW/kg (IChPW 2007–2010)
Układ IGCC		
Paliwo; sprawności	–	<ul style="list-style-type: none"> ◇ gaz syntezowy ◇ sprawność netto wytwarzania energii elektrycznej: 55% (sprawność w odniesieniu do entalpii chemicznej gazu doprowadzonego do turbiny gazowej)

ustalonego. Dla uproszczenia przyjęto, że potrzeby i produkcja pary w układzie zgazowania wzajemnie się bilansują. W efekcie nie uwzględniono wykorzystania wytwarzanej w instalacji zgazowania pary nadmiarowej w procesie produkcji energii (węzły oksy-spalania oraz IGCC).

Wyniki obliczeń termodynamicznych wskazują, że doprowadzenie do układu ditlenku węgla powoduje wzrost stopnia konwersji węgla w porównaniu z układem klasycznym (tj. bez doprowadzenia CO₂). Jednocześnie zwiększa się ilość CO w wytwarzanym gazie. CO₂ jest również nośnikiem tlenu, co wpływa na obniżenie jego konsumpcji w procesie. W efekcie rośnie sprawność zgazowania węgla, która dla przyjętych warunków realizacji procesu osiąga ponad 90% (sprawność zimna zgazowania w stosunku do paliwa, które uległo konwersji). Jednocześnie zmniejszeniu ulega tzw. emisyjność procesu, definiowana jako ilość powstającego w procesie CO₂ na jednostkę wytwarzanego produktu. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono zestawienie wskaźników emisyjności układów zgazowania zintegrowanych z produkcją energii elektrycznej i metanolu. W przypadku produkcji energii elektrycznej uzyskany wskaźnik emisji na poziomie 713 kg CO₂/MWh (netto) plasuje rozpatrywany układ poniżej minimalnych wskaźników uzyskiwanych w układach IGCC zintegrowanych z reaktorami dyspersyjnymi oraz w instalacji spalania tlenowego w warunkach ultra-nad-

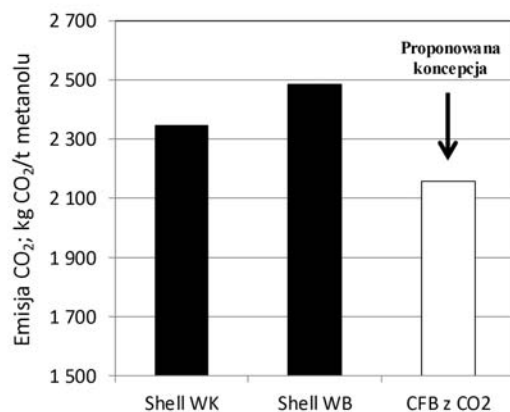


Rys. 7. Porównanie emisji CO₂ dla różnych przypadków wytwarzania energii elektrycznej z węgla bitumicznych, subbitumicznych i brunatnych

Sub-PC – kocioł pyłowy na parametry podkrytyczne, SCPC– kocioł pyłowy na parametry nadkrytyczne, USCPC – kocioł pyłowy na parametry supernadkrytyczne, CFB – cyrkulujące złożo fluidalne

Fig. 7. Comparison of CO₂ emissions for different cases of power generation from bituminous, sub-bituminous and brown coals

Sub-PC – Subcritical pulverised coal fired-boiler, SCPC – Supercritical pulverised coal fired-boiler, USCPC – Ultra-supercritical pulverised coal fired-boiler, CFB – Circulatin fluidised bed



Rys. 8. Emisja CO₂ w przeliczeniu na Mg wyprodukowanego metanolu dla analizowanej koncepcji oraz własnych obliczeń wykonanych na zlecenie partnerów przemysłowych
 Shell WK – zgazowanie w reaktorze Shell węgla kamiennego,
 Shell WB – zgazowanie w reaktorze Shell węgla brunatnego

Fig. 8. CO₂ emissions per ton of methanol produced for the analyzed concept and own calculations undertaken by the industrial partners
 Shell WK – Gasification of hard coal in Shell gasifier, Shell WB – Gasification of brown coal in Shell gasifier

krytycznych. Otrzymane wartości są o około 17–30% niższe niż charakterystyczne dla technologii tradycyjnych (spalanie węgla w kotłach pyłowych).

W przypadku produkcji metanolu uzyskane wskaźniki były o około 8–13% niższe niż dla przypadku produkcji metanolu z węgla przy wykorzystaniu technologii zgazowania w reaktorach dyspersyjnych z suchym doprowadzeniem paliwa.

Odmianą drogą do pozyskania gazu syntezowego do produkcji metanolu jest suchy reforming metanu (Więclaw-Solny 2009), jednakże badania nad tym procesem są obecnie w fazie laboratoryjnej i nie doczekały się aplikacji przemysłowej, głównie z powodu wysokiej konsumpcji energii w trakcie przebiegu tejże reakcji.

Podsumowanie

Zgazowanie węgla jest atrakcyjnym sposobem efektywnej produkcji energii i gazu dla potrzeb syntezy chemicznej. Największą aktywność w przemysłowym wykorzystaniu zgazowania węgla wykazują Chiny, które oprócz powszechnego zastosowania procesu zgazowania w sektorach energetyki i chemii rozwijają własne technologie zgazowania paliw stałych. Struktura zużycia paliw pierwotnych w Chinach jest prawie taka sama jak w Polsce, i jak można przypuszczać podobne podejście do rozwoju przemysłu przetwórczego może być obiektywnie atrakcyjne także w naszym kraju. Wzrost zainteresowania technologią zgazowania w kraju odzwierciedlony jest w realizowanych programach badawczych

(PBZ Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla, Projekt Strategiczny Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej) oraz publikowanych wynikach prac badawczych (Karcz 2009; Karcz i in. 2009; Burmistrz i in. 2010).

Najbardziej dynamicznie rozwijanymi technologiami są obecnie technologie zgazowania w reaktorach dyspersyjnych. Do dominujących na rynku technologii Shell i GE/Texaco dołączyła ostatnio opracowana w Chinach i mająca już referencje przemysłowe technologia ECUST OMB (*East China University of Science and Technology; Oposite Multi Burner reactor*, Yu i in. 2007). Również pozostali liczący się dostawcy tj. Siemens, Uhde (Prenflo) oraz E-Gas (ConocoPhillips) rozszerzają swoją ofertę i wykazują zwiększoną aktywność na rynku zgazowania, czego przejawem jest duża liczba planowanych do wdrożenia (o różnym stanie zaawansowania) projektów.

Coraz większe zainteresowanie budzą również technologie zgazowania w złożu fluidalnym. Niższe temperatury procesu niż w przypadku reaktorów dyspersyjnych (poniżej temperatury topnienia popiołu) wpływają na redukcje kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oraz poprawę niezawodności i dyspozycyjności układu. Dodatkowo wysoka sprawność działania, umiarkowane zapotrzebowaniem na tlen i parę oraz wysoka elastyczność paliwowa sprawiają, że technologie fluidalne stanowią interesującą alternatywę dla zgazowania w reaktorach dyspersyjnych. Publikowane w literaturze wyniki prac badawczych w skali pilotowej i demonstracyjnej potwierdzają przydatność technologiczną procesu zgazowania fluidalnego i możliwość konkurowania tego rozwiązania z technologiami dyspersyjnymi. Przykładem technologii zgazowania węgla w złożu fluidalnym jest rozwijane w IChPW zgazowanie węgla w reaktorze CFB (*circulating fluidized bed*) z wykorzystaniem CO₂. Atrakcyjność koncepcji wynika z wykorzystania ditlenku węgla jako czynnika zgazowującego, który doprowadza do układu węgiel (pierwiastek C) oraz tlen, wpływając na poprawę efektywności procesu (wzrost strumienia entalpii chemicznej gazu procesowego, spadek zużycia tlenu) oraz obniżenie względnej emisji CO₂.

Uzyskane wyniki wstępnych badań testowych oraz symulacji procesu są bardzo obiecujące, wymagają jednak dalszych badań dla potwierdzenia uzyskanych rezultatów. Kluczowym zagadnieniem wydaje się kinetyka procesu zgazowania karbonizatu ditlenkiem węgla, która może mieć decydujący wpływ na możliwość aplikacji procesu w warunkach przemysłowych. Głównym wyzwaniem będą badania nad możliwością katalizowania reakcji Boudouarda, tak aby rozwijany proces mógł zachodzić wydajnie w akceptowalnych – z punktu widzenia technologicznego – czasach reakcji.

Praca wykonana w ramach Zadania Badawczego nr 3 finansowanego przez NCBiR na podstawie Umowy nr SP/E/3/7708/10

Literatura

2010 Worldwide Gasification Database (Excel file); dostęp poprzez:
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/index.html>

- BURMISTRZ i in. 2010 – BURMISTRZ P., CHMIELNIAK T., KARCZ A., 2010 – Analiza porównawcza produkcji wodoru i związanej z nią emisji CO₂ przy zgazowaniu węgla kamiennego w reaktorach Shell oraz Texaco. *Polityka Energetyczna*, Tom 13, Zeszyt 2, 63–74.
- Current and Future Technologies for Gasification-Based Power Generation, Volume 2: A Pathway Study Focused on Carbon Capture Advanced Power Systems R&D Using Bituminous Coal, October 7, 2010; DOE/NETL-2009/1389, available at <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification>.
- IChPW 2007–2010, Analizy i studia wykonalności realizowane przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla na zlecenia partnerów komercyjnych.
- IRFAN i in. 2011 – IRFAN M.F., USMAN M.R., KUSAKABE K., 2011 – Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*, 36, 12–40.
- KARCZ A., 2009 – Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru. *Polityka Energetyczna*, t. 12, z. 1, 111–116.
- KARCZ i in. 2009 – KARCZ A., CHMIELNIAK T., ŚCIAŻKO M., STRUGAŁA A., 2009 – Porównanie emisji CO₂ związanej z wytwarzaniem wodoru na drodze zgazowania i pirolizy węgla. *Polityka Energetyczna* t. 12, z. 2/2, 243–260.
- RATAFIA-BROWN i in. 2002 – RATAFIA-BROWN J., MANFREDO L., HOFFMANN J., RAMEZAN M., SAIC; Major environmental aspects of Gasification-based power generation Technologies; Final Report, 2002. Project Prepared for Gasification Technologies Program, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy.
- WIĘCŁAW-SOLNY i in. 2009 – WIĘCŁAW-SOLNY L., LABOJKO G., BABIŃSKI P., 2009 – Możliwości przemysłowego wykorzystania ditlenku węgla – badania nad zastosowaniem CO₂ w procesie otrzymywania gazu syntezowego. *Polityka Energetyczna* t. 12, z. 2/2, 633–642.
- YU Z., ZHOU Z., YU G., 2007 – Opposed Multi—Burner Gasification Technology – Seven New Projects in China; Paper presented at Gasification Technologies Conference, San Francisco.

Tomasz CHMIELNIAK, Marek ŚCIAŻKO, Aleksander SOBOLEWSKI,
Grzegorz TOMASZEWICZ, Józef POPOWICZ

Coal gasification with CO₂ as Gasification agent – as a method for improving emission factors and process efficiency

Abstract

The attractiveness of gasification technology arises from a range of advantages like the high level of process performance, the possibility of multidirectional/multipurpose use of syngas both for energy generation and chemical synthesis, and the relatively low negative environmental impact. This study reviewed currently implemented solutions for coal gasification technologies, identifying

the greatest prospects. The main features of the CO₂-enriched gasification technology in which the Boudouard reaction is of the most significance have been discussed.

The article presents a scheme for the experimental set-up of investigations into pressurized gasification in a circulating fluidized bed, which will be located in the Clean Coal Technologies Centre of the Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze. This experimental facility will be run in order to study the process characteristics on a pilot scale and to confirm the viability of adding carbon dioxide as a co-gasifying agent. Methanol synthesis and IGCC system simulation calculations have been performed for "Janina" bituminous coal under temperature and pressure conditions of 1000°C and 1.5 MPa, respectively. The calculations were conducted with ChemCAD v. 6.1.2 process simulation software for steady-state conditions. In the case of energy generation, the value of emissions was about 713 kg CO₂/MWh (net), which is less than for IGCC systems integrated with entrained-flow reactors and for oxy-fuel combustion technology under ultra-supercritical conditions. The obtained values of emission indices are about 17–30% lower than those observed for conventional technologies (like pulverized coal combustion). Whereas, in the case of methanol production, the emission-corresponding indices were about 8–13% lower than for cases in which methanol is produced from coal via gasification in dry-feed entrained flow reactors.

KEY WORDS: coal, gasification, carbon dioxide, greenhouse gas emission