



národní
úložiště
šedé
literatury

Vliv fyzikálně-chemických vlastností uhlí na proces zplyňování v reaktoru s fluidní vrstvou

Durda, Tomáš
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-134983>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 27.09.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

VLIV FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ UHLÍ NA PROCES ZPLYŇOVÁNÍ V REAKTORU S FLUIDNÍ VRSTVOU

**Durda T.^{a,c}, Pohořelý M.^{a,c}, Jeremiáš M.^{a,c},
Skoblia S.^b, Beňo Z.^b, Janda V.^a, Šyc M.^c,
Punčochář M.^c, Svoboda K.^c**

a) Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, michael.pohorely@vscht.cz

b) Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

c) Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, pohorely@icpf.cas.cz

Abstrakt

Zplyňováním je přeměňováno palivo termochemickou konverzí na generátorový plyn použitím vhodného zplyňovacího média za vysoké teploty ve zplyňovacím generátoru. Cílem této studie bylo porovnat vhodnost (resp. reaktivitu) vybraných druhů uhlí pro fluidní generátory za dobře definovaných podmínek. Generátorový plyn získaný zplyněním uhlí byl porovnáván zejména z hlediska výhřevnosti a výtěžku plynu, účinnosti výroby chladného plynu, výtěžku majoritních i minoritních složek plynu, výtěžku dehtů a konverze neprchavé hořlaviny do generátorového plynu.

Klíčová slova: uhlí, zplyňování, fluidní lože, generátorový plyn

Abstract

Fuel is gasified by thermochemical conversion into producer gas using an appropriate medium at high temperature in a gasification generator. The aim of this study was to compare the suitability (reactivity) of selected types of coal in several fluid generators under the well defined conditions. Producer gas obtained by coal gasification was compared, especially, in terms of calorific value and yield of gas, cold gas efficiency, the yield of major and minor components of gas, tar yield and conversion fixed carbon into the generator gas.

Key words: coal, gasification, fluidized bed, generator gas

1. Úvod

Energie je základním prvkem pro hospodářský rozvoj, sociální blahobyt a národní bezpečnost. Pro uspokojení energetické poptávky a pro uspokojení touhy zlepšit životní standardy se stále rostoucí světovou populací je potřebné zlepšování energetických technologií a tím poskytování čisté, levné a spolehlivé dodávky energie [1]. Energie ve formě fosilních paliv (uhlí, ropa a zemní plyn) je hlavním zdrojem pravděpodobně pro zásobování a hraje klíčovou roli na světovém trhu s energií [2].

Vzhledem ke stálému snižování zásob fosilních paliv budou pravděpodobně jako první vyčerpány zásoby ropy a následně zemního plynu. Uhlí je proto do budoucna považováno za hlavní energetickou náhradu ropy a zemního plynu [2]. V důsledku náhrady ropy a zemního plynu je potřeba rozvíjet technologie a zlepšovat jejich účinnost nejen k výrobě energie, ale také k výrobě kapalných paliv a jiných chemických komodit [3].

Zplyňování představuje spolehlivou, flexibilní a léty prověřenou technologii. V komerčním měřítku se spolehlivě používá 75 let v oblasti petrochemie a více než 35 let k výrobě elektrické energie [3].

2. Teoretická část

Zplyňování je označováno jako proces, při kterém dochází k termochemické přeměně uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství s cílem dosáhnout co nejvyšší konverze na hořlavý plynný produkt (tzv. generátorový plyn) působením vhodného zplyňovacího média (kyslík, vzduch, vodní pára, CO₂) za vysoké teploty. Plynný produkt obsahuje složky výhřevné (H₂, CO, CH₄ a další organické minoritní sloučeniny – C_xH_y), doprovodné (CO₂, N₂, H₂O) a znečišťující (dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru, alkálie a další) [4, 5, 6].

Pro zplyňování uhlí ve fluidních generátorech nejsou vhodné všechny druhy uhlí. Jejich vhodnost je určena zejména jejich reaktivitou, vlastnostmi a množstvím popela.

Při zplyňování uhlí je obvykle v literatuře značená reaktivita pomocí indexu reaktivity (R_s), který je definován jako

$$R_s = 0,5 / \tau_{0,5} \quad (1)$$

kde $\tau_{0,5}$ je značen čas potřebný k dosažení poloviční konverze uhlíku. Reaktivita uhlí značně závisí na konkrétních experimentálních podmínkách a použitých metodách analýzy [8]. Mezi faktory ovlivňující reaktivitu patří např. stupeň prouhelnění, obsah a složení popelovin, obsah prchavé hořlaviny, provozní parametry a konstrukce generátoru. Uhlí s nižším stupněm prouhelnění obsahují více prchavé hořlaviny, jsou reaktivnější a ke svému zplynění spotřebují méně kyslíku než v případě uhlí s vyšším stupněm prouhelnění [7, 8]. Macerátové a mikrolitotypické složky, reakce probíhající na povrchu uhelné hmoty a její pórovitost jsou další faktory ovlivňující reaktivitu uhlí. Reaktivita uhlí je také ovlivněna katalytickým účinkem anorganických složek (Ca, K, Na a Mg), které jsou obsaženy v popelu [8, 9]. Makromolekulární struktura lignitu a sub-bituminózního uhlí je charakteristická významným množstvím karboxylových kyselin. Část iontů H⁺ karboxylových skupin mohou být nahrazeny kationty K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ a Fe³⁺. Předpokládá se, že přítomnost těchto kationtů na povrchu uhlí zvyšuje reaktivitu při procesu zplyňování. Katalytický vliv anorganických složek na reaktivitu je ovlivněn také zplyňovací atmosférou [10].

Obsah aktivních komponent popela (Fe₂O₃, CaO) má katalytický vliv na reaktivitu uhlí. Například pro Sokolovské uhlí platí, že se zvyšujícím se obsahem Fe₂O₃ a CaO se zvyšuje reaktivita uhlí. Jedná se o relativní ukazatel, při kterém obsah Fe₂O₃ a CaO stoupá s poklesem popela (A). Zvyšuje-li se celkový obsah popela, klesá relativně obsah Fe₂O₃ a CaO při současném zvyšování obsahu Al₂O₃ a SiO₂ [8].

Parametr index alkality (AI) charakterizuje katalytický vliv popela na termický proces a je definován

$$AI = A (\%) \cdot \left(\frac{CaO + MgO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \right) \quad (2)$$

kde A je množství popela pro dané uhlí [9].

Teploty deformace, měknutí, tání a tečení popela umožňují určit v jakém stavu (tuhém, roztaveném) je možné vynášet popel ze spalovacího nebo zplyňovacího zařízení. Pro praktické použití postačuje rozeznat neškvárující a škvárující uhlí. Neškvárující uhlí tvoří při hoření popel, který měkne při teplotě 1425 °C a vyšší. U škvárujícího uhlí se tvoří popel, který měkne již okolo 1200 °C. U zařízení, kde je popel vynášen ve formě strusky, je sledována její viskozita. Je nezbytné, aby struska měla teplotu tečení menší než 1400 °C.

3. Cíl práce

Cílem této práce bylo porovnat vhodnost (resp. reaktivitu) jednotlivých typů uhlí při fluidním zplyňování na základě složení vzniklého generátorového plynu za předem definovaných podmínek. Z měřicí kampaně byly pro názornou prezentaci výsledků, respektive **metodiky**, vybrány dva druhy uhlí (německé uhlí –RK a jihoafrické uhlí–SAC) s velmi rozdílnými vlastnostmi.

4. Experimentální část

Jednotlivé experimenty byly provedeny na atmosférickém fluidním generátoru, jenž je popsán v literatuře [4, 5, 6, 12, 13, 14]. Detailní popis jednotky, včetně analytických postupů a definičních vztahů je v literatuře [15].

4.1 Popis použitých materiálů

Bylo vybráno německé hnědé (subbituminózní) uhlí z Rýnské uhelné pánve (RC) a jihoafrické uhlí (SAC), které je využíváno jako referenční palivo v rámci mezinárodního projektu FLEXGAS a FECUNDUS (Research Fund for Coal and Steel) [16, 17]. Vlastnosti použitých typů uhlí jsou shrnuty v Tab. 1. Prvkový rozpor popela a materiálu fluidní vrstvy (křemenný písek) je uveden v Tab. 2. Elementární složení těchto materiálů bylo získáno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) na přístroji ARL 9400.

Tab. 1: Základní a elementární rozbor paliv

uhlí	RC: německé	SAC: jihoafrické
W^1 [hm. %]	11,5	5,9
A^2 [hm. %]	3,9	10,7
h^3 [hm. %]	84,6	83,4
V^4 [hm. %]	43,6	26,1
FC^5 [hm. %]	41,0	57,3
C [hm. %]	56,1	66,5
H [hm. %]	4,3	3,9
N [hm. %]	0,7	1,7
O* [hm. %]	23,2	10,9
S [hm. %]	0,3	0,4
CaO+MgO [hm. %]	62,9	4,0
AI	58,4	1,0

¹ W – obsah vody ve vzorku [hm. %]

² A – obsah popela ve vzorku [hm. %]

³ h – obsah hořlaviny ve vzorku [hm. %]

⁴ V – prchavý podíl hořlaviny ve vzorku – prchavá hořlavina [hm. %]

⁵ FC – neprchavý podíl hořlaviny ve vzorku – fixní uhlík [hm. %]

Tab. 2.: Prvkové složení popela uhlí a písku měřené XRF analýzou

Prvky ve formě oxidů	Typ uhlí		Materiál fluidní vrstvy
	RC: německé	SAC: jihoafrické	Křemenný písek
SiO ₂ [hm. %]	0,9	49,3	98,5
Al ₂ O ₃ [hm. %]	4,6	36,4	1,4
Fe ₂ O ₃ [hm. %]	14,1	3,0	<0,1
MgO [hm. %]	20,6	0,8	<0,1
CaO [hm. %]	42,3	3,2	<0,1
Na ₂ O [hm. %]	4,7	0,4	PMD
K ₂ O [hm. %]	0,6	0,7	PMD
TiO ₂ [hm. %]	0,2	1,7	<0,1

PMD – pod mezí detekce

4.2 Analýza generátorového plynu

Generátorový plyn byl analyzován on–line a off–line. Hlavní funkcí on-line analyzátorů bylo poskytování okamžité informace pro monitorování a regulaci zplyňovacího procesu. On–line analýza byla zajištěna analyzátory NDIR (pro analýzu CO, CO₂, CH₄) a TCD (pro analýzu H₂). Off-line analýza plynu sloužila pro přesnou a spolehlivou interpretaci výsledků. Off–line analýza generátorového plynu byla provedena plynovou chromatografií na přístroji Hewlett Packard 6890 a analýza dehtů na plynovém chromatografu HP 6890 s hmotnostním spektrometrem MSD HP5973. Podrobný popis analýzy generátorového plynu a analyzátorů je popsán v literatuře [4, 5, 6, 12, 13, 14, 15, 18].

4.3 Podmínky experimentálních pokusů

Podmínky jednotlivých experimentů jsou shrnuty v Tab. 3. Zplyňovací proces probíhal za teploty 850 °C, za tlaku blízkému atmosferickému, za použití parokyslíkové směsi jako zplyňovacího média a konstantních parametrů toku vstupních plynů u obou experimentů.

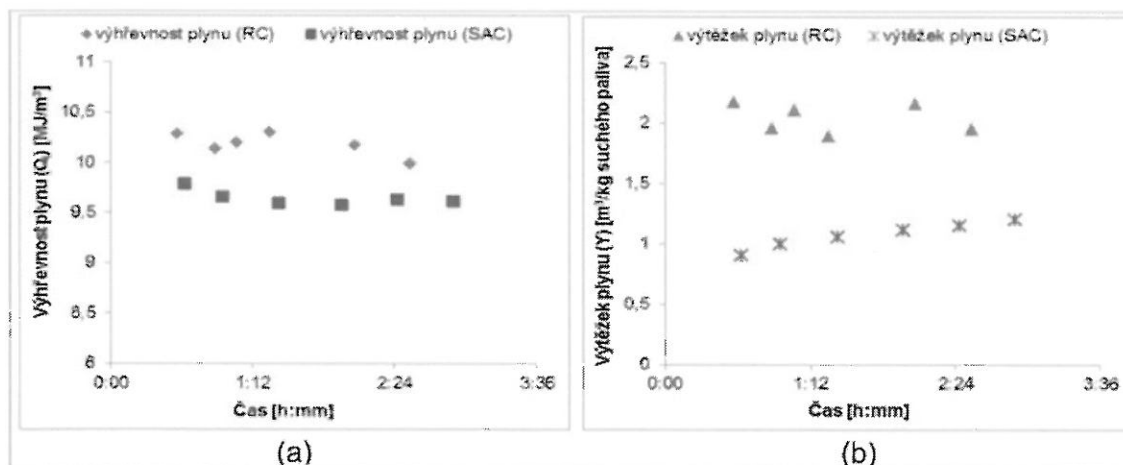
Vlastnosti plynu, tj. jeho složení, výtěžek, výhřevnost, energetický výtěžek, obsah dehtů a výtěžek dehtů byly přepočítány na nulový obsah vodní páry a nulový obsah dusíku v generátorovém plynu. Měřené a vypočtené hodnoty jsou vztaženy na $p = 101,325 \text{ kPa}$ a $t = 25 \text{ °C}$.

Tab. 3.: Podmínky jednotlivých experimentů

Experiment		I.	II.
Použité uhlí		RC: německé	SAC: jihoafrické
Doba trvání pokusu v ustáleném stavu [min]		160	208
Fluidní vrstva na vstupu	Objem fluidní vrstvy (V_{FV}) [ml]	550	550
	Hmotnost fluidní vrstvy (m_{FV}) [g]	795,3	794,6
Palivo suché	[g/h]	1168	1078
Palivo vlhké	[g/h]	1207	1145
Teplota reaktoru	t_r [°C]	851±10	852±10
Zplyňovací poměr	Stechiometrický koeficient vzduchu (ER, λ) [-]	0,22	0,20
	H ₂ O/C [mol/mol]	1,13	0,94
	pára/palivo suché [g/g]	1,07	0,99
Tok plynů na vstupu	H ₂ O(g) [m ³ /h]	1,36	1,36
	O ₂ [m ³ /h]	0,30	0,34
	N ₂ pneutransport [m ³ /h]	1,50	1,50
	N ₂ fluidační [m ³ /h]	0,34	0,30
	celkový tok plynu [m ³ /h]	3,50	3,50

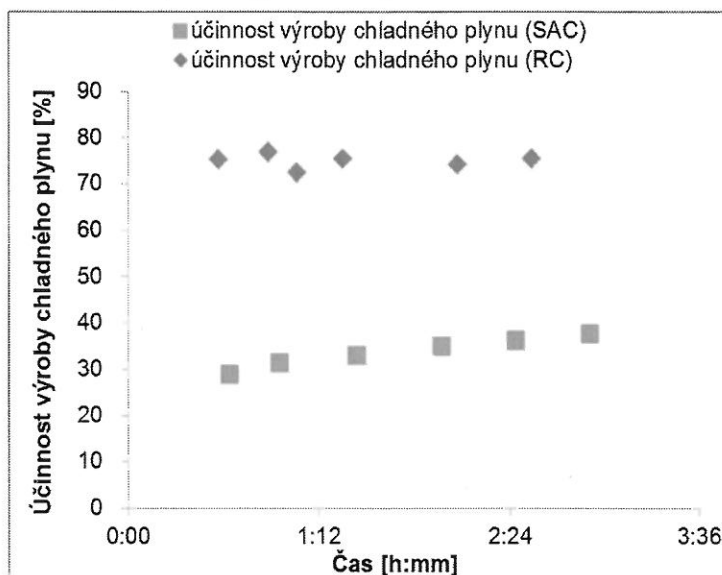
5. Výsledky a diskuze

Z provedených experimentů pro německé a jihoafrické uhlí byla získána data, která jsou prezentována v grafech (Obr. 2, 3, 4 a 5) v závislosti na čase v ustáleném stavu (čas – osa x).



Obr. 2.: Závislost výhřevnosti plynu na čase (a) a výtěžku plynu na čase (b) pro německé (RC) a jihoafrické (SAC) uhlí

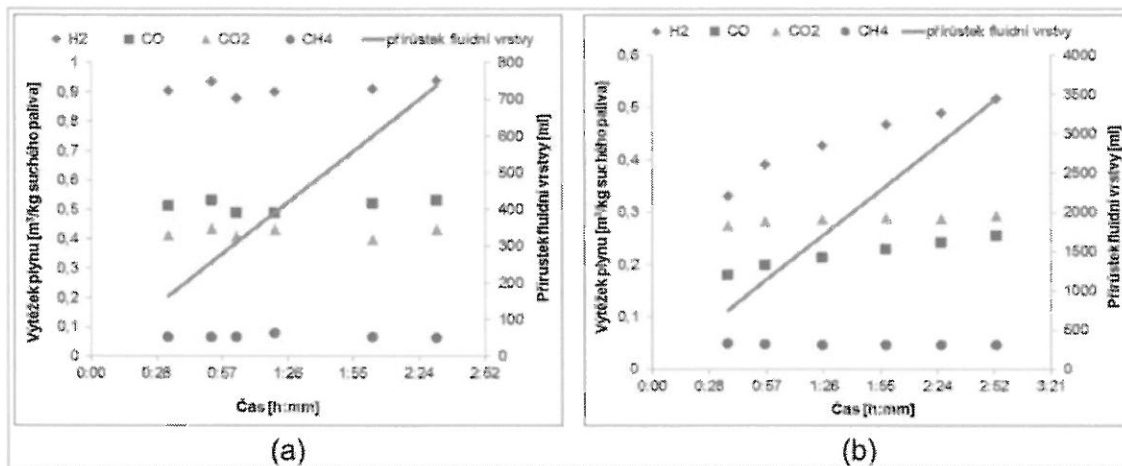
Na Obr. 2 je zobrazena časová závislost výhřevnosti v MJ/m³ (Obr. 2 a) a výtěžku v m³/kg suchého paliva (Obr. 2 b) generátorového plynu. Z obrázku a je patrné, že výhřevnost plynu z německého a jihoafrického uhlí je na čase nezávislá. Výhřevnost plynu kolísá při zplynění německého uhlí v rozsahu 10–10,5 MJ/m³ a v případě jihoafrického uhlí v rozmezí 9,5–10 MJ/m³. Závislost výtěžek plynu (Obr. 2 b) na čase experimentu v ustáleném stavu je v případě zplyňování německého uhlí na čase nezávislá a hodnota výtěžku plynu se pohybuje okolo 2 m³/kg suchého paliva. Výtěžek plynu při zplynění německého uhlí je přibližně dvojnásobný oproti výtěžku plynu získaného zplyněním jihoafrického uhlí. U jihoafrického uhlí výtěžek plynu roste v závislosti na čase experimentu v rozmezí 0,9–1,3 m³/kg suchého paliva.



Obr. 3.: Závislost účinnosti výroby chladného plynu na čase pro německé (RC) a jihoafrické (SAC) uhlí

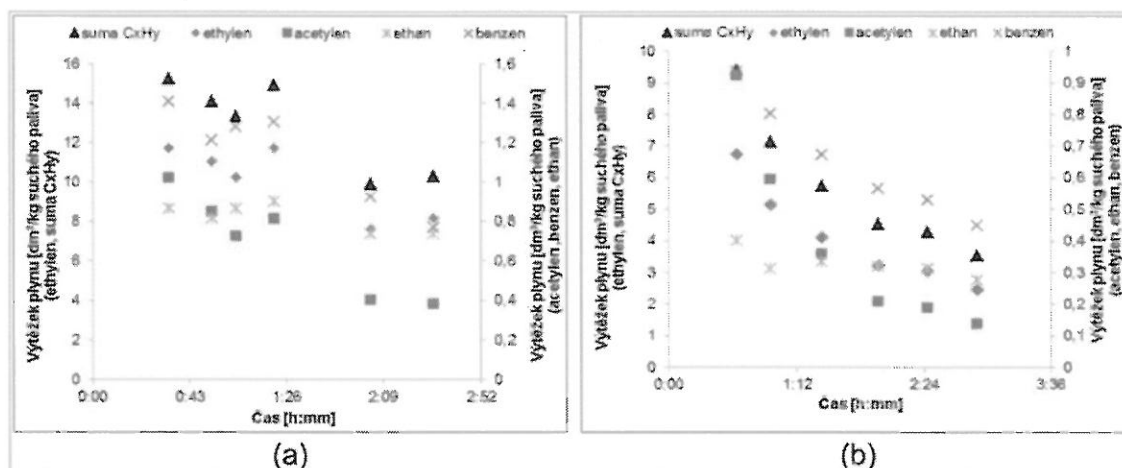
Z Obr. 3 pro případ německého uhlí je patrné, že v průběhu experimentu byla účinnost výroby chladného plynu význačně vyšší než při zplyňování jihoafrického uhlí, u kterého docházelo k růstu účinnosti výroby chladného plynu v průběhu času experimentu. Z hmotnostní bilance neprchavé hořlaviny (tzv. fixního uhlíku) vychází konverze fixního uhlíku do plynu pro německé uhlí průměrně 64 hm. % a v případě jihoafrického uhlí max. 32 hm. %. U jihoafrického uhlí docházelo k výraznějšímu přírůstku fluidní vrstvy v důsledku hromadění neprchavé hořlaviny. Při zplyňování německého uhlí docházelo k vyšší konverzi neprchavé hořlaviny do plynu a k vyšší konverzi výše vroucích látek na níže vroucí. Německé uhlí bylo charakteristické vysokým obsahem prchavé hořlaviny, nízkým obsahem popela s vysokým obsahem katalyticky aktivních komponent (zejména CaO a MgO). To vše mělo za následek vysokou účinnost výroby chladného plynu, vysokou výhřevnost a vyšší výtěžek plynu než v případě zplyňování jihoafrického uhlí. Při zplyňování jihoafrického uhlí docházelo k nízké konverzi neprchavé hořlaviny do plynu a k vysokému hromadění neprchavé hořlaviny a popela ve fluidní vrstvě. Popel ze zplynění jihoafrického uhlí obsahoval nízký podíl katalyticky aktivních komponent (zejména CaO a MgO). Popel a zejména neprchavá hořlavina hromadící se ve fluidní vrstvě měla katalytický vliv na reakce suchého, parního reformingu a pyrolyzní reakce. Proto

při zplyňování jihoafrického uhlí docházelo k růstu účinnosti výroby chladného plynu v závislosti na čase experimentu v ustáleném stavu.



Obr. 4.: Závislost výtěžku majoritních složek a objemového přírůstku fluidní vrstvy na čase pro (a) německé a (b) jihoafrické uhlí

Na Obr. 4 je znázorněna závislost výtěžku majoritních složek plynu v m^3/kg suchého paliva a přírůstku fluidní vrstvy v ml na čase experimentu v ustáleném stavu pro německé uhlí (Obr. 4 a) a jihoafrické uhlí (Obr. 4 b). Z Obr. 4 a je patrné, že výtěžky majoritních složek plynu při zplynění německého uhlí byly v průběhu experimentu na čase a na přírůstku fluidní vrstvy nezávislé. Výtěžek žádoucích složek (H_2 a CO) vzniklých zplyněním německého uhlí dosahoval přibližně dvojnásobného množství oproti výtěžku žádoucích složek (H_2 a CO) získaného zplyněním jihoafrického uhlí. Z Obr. 4 b je patrné, že výtěžek žádoucích složek (H_2 a CO) a výtěžek doprovodné složky (CO_2) rostl v závislosti na čase experimentu v ustáleném stavu. Výtěžek těchto složek plynu se zvyšoval s přírůstkem fluidní vrstvy, která měla katalytický vliv na reakce suchého a parního reformingu a na pyrolýzní reakce v důsledku hromadění neprchavé hořlaviny (tzv. fixního uhlíku) ve fluidní vrstvě.

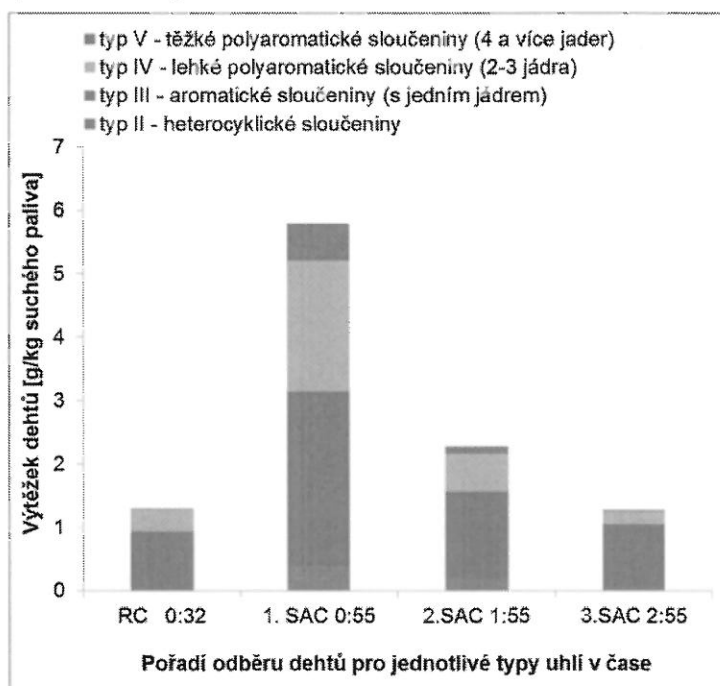


Obr. 5.: Závislost výtěžku minoritních složek na čase pro (a) německé a (b) jihoafrické uhlí

Na Obr. 5 je znázorněna závislost výtěžku minoritních složek plynu v dm^3/kg suchého paliva na čase experimentu v ustáleném stavu pro německé uhlí (Obr. 5 a) a

jihoafrické uhlí (Obr. 5 b). Při porovnání Obr. 5 a, b je patrné, že při pokusu s německým uhlím byly získány vyšší výtěžky minoritních složek plynu než v případě jihoafrického uhlí, u kterého při zplyňování docházelo k výraznějšímu poklesu výtěžku minoritních složek.

Při zplyňování německého a jihoafrického uhlí byl stanoven obsah dehtů v g/kg suchého paliva. Výtěžky jednotlivých typů dehtů (II–V.) jsou na Obr. 6, ze kterého je patrné, že při zplyňování německého uhlí byl výtěžek dehtů nízký oproti výtěžku dehtů ze zplyňování jihoafrického uhlí. Výtěžek dehtů u jihoafrického uhlí v průběhu pokusu klesal. To lze vysvětlit zejména zvyšujícím s přírůstkem fluidní vrstvy (o neprchavou hořlavinu a popel), která katalyzovala rozkladné reakce dehtů.



Obr. 6.: Výtěžek dehtů pro německé a jihoafrické uhlí

6. Závěr

Z porovnání fyzikálně-chemických vlastností jednotlivých druhů uhlí a ze složení generátorového plynu vyrobeného v laboratorním fluidním reaktoru s tryskající fluidní vrstvou vyplývají níže uvedené závažné poznatky. Německé uhlí je vhodné pro fluidní zplyňování a jihoafrické nikoli. Jihoafrické uhlí může být zplyňováno v hořákových generátorech, kde reaktivita uhlí má marginální vliv na zplyňovací proces.

7. Literatura

1. Li Ch.-Z.: *Special Issue—Gasification: a Route to Clean Energy, Process Safety and Environmental Protection* 84 (6), 407–408, (2006).
2. Shafiee S., Topal E., *When Will Fossil Fuel Reserves be Diminished?* *Energy Policy* 37 (1), 181–189 (2009).
3. *Internétové stránky Gasification Technologies Council, Gasification Facts*, dostupné z: <http://www.gasification.org> (3.5.2012).

4. Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Zplyňování biomasy. *Chem. Listy*, 106 (4), 264–274 (2012).
5. Pohořelý M., Jeremiáš M., Skoblia S., Vosecký M., Kameníková P., Šyc M., Tošnarová M., Punčochář M., Svoboda K.: Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *Paliva* 1 (1), 23–30 (2010).
6. Pohořelý M.: Vliv reakčních podmínek na fluidní zplyňování uhlí, dřeva a plastů. *Doktorská disertační práce, VŠCHT v Praze* (2011).
7. Ye D. P., Agnew J. B., Zhang D. K.: Gasification of a South Australian Low-Rank Coal with Carbon Dioxide and Steam: Kinetics and Reactivity Studies, *Fuel* 77 (11), 1209–1219, (1998).
8. Mika, P.: Zplyňování uhlí se sníženou reaktivitou, *Disertační práce, VŠCHT v Praze* (2008).
9. Hattingh B. B., Everson R. C., Neomagus H. W. J. P., Bunt, J. R.: Assessing the Catalytic Effect of Coal Ash Constituents on the CO₂ Gasification Rate of High Ash, South African Coal. *Fuel Processing Technology* 92 (10), 2048–2054 (2011).
10. Roubíček V.; Buchtele J.: Uhlí, Montanex, Ostrava (2002).
11. Higman Ch., Van Der Burgt M. (Eds): Gasification. *Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, Boston* (2008).
12. Pohořelý M., Vosecký M., Hejdová P., Punčochář M., Skoblia S., Staf M., Vošta J., Koutský B., Svoboda K.: Gasification of Coal and PET in Fluidized Bed Reactor. *Fuel* 85 (17–18), 2458–2468 (2006).
13. Šyc M., Pohořelý M., Jeremiáš M., Vosecký M., Kameníková P., Skoblia S., Svoboda K., Punčochář M.: Behavior of Heavy Metals in Steam Fluidized Bed Gasification of Contaminated Biomass. *Energy Fuels* 25 (5), 2284–2291 (2011).
14. Svoboda K., Pohořelý M., Jeremiáš M., Kameníková P., Hartman M., Skoblia S., Šyc M.: Fluidized Bed Gasification of Coal–Oil and Coal–Water–Oil Slurries By Oxygen–Steam and Oxygen–CO₂ Mixtures. *Fuel Processing Technology* 95 (1), 16–26, (2012).
15. Pohořelý M., Svoboda K., Jeremiáš M., Skoblia S., Kameníková P., Durda T., Šyc M., Punčochář M., Václav Janda, Krček M., Tošnarová M., Hartman M.: Spolu-zplyňování uhlí a dřevní biomasy ve fluidní vrstvě, *Paliva*, zasláno
16. Internetové stránky projektu FLEXGAS. Dostupné z: <http://www.flexgas.cnr.it/>.
17. Internetové stránky projektu FECUNDUS. Dostupné z: <http://www.fecundus.cnr.it/>.
18. Skobljia S.: Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy, *Doktorská disertační práce, VŠCHT v Praze* (2004).

8. Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu Evropské komise FECUNDUS RFCR–CT–2010–00009, projektu Technologické agentury České republiky BROZEN č. TA01020366 a podpoře Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č.7C1109 a č. 21/2012 (specifický vysokoškolský výzkum).