



ZGAZOWANIE PALIW STAŁYCH

Motywacje dla rozwoju technologii zgazowania

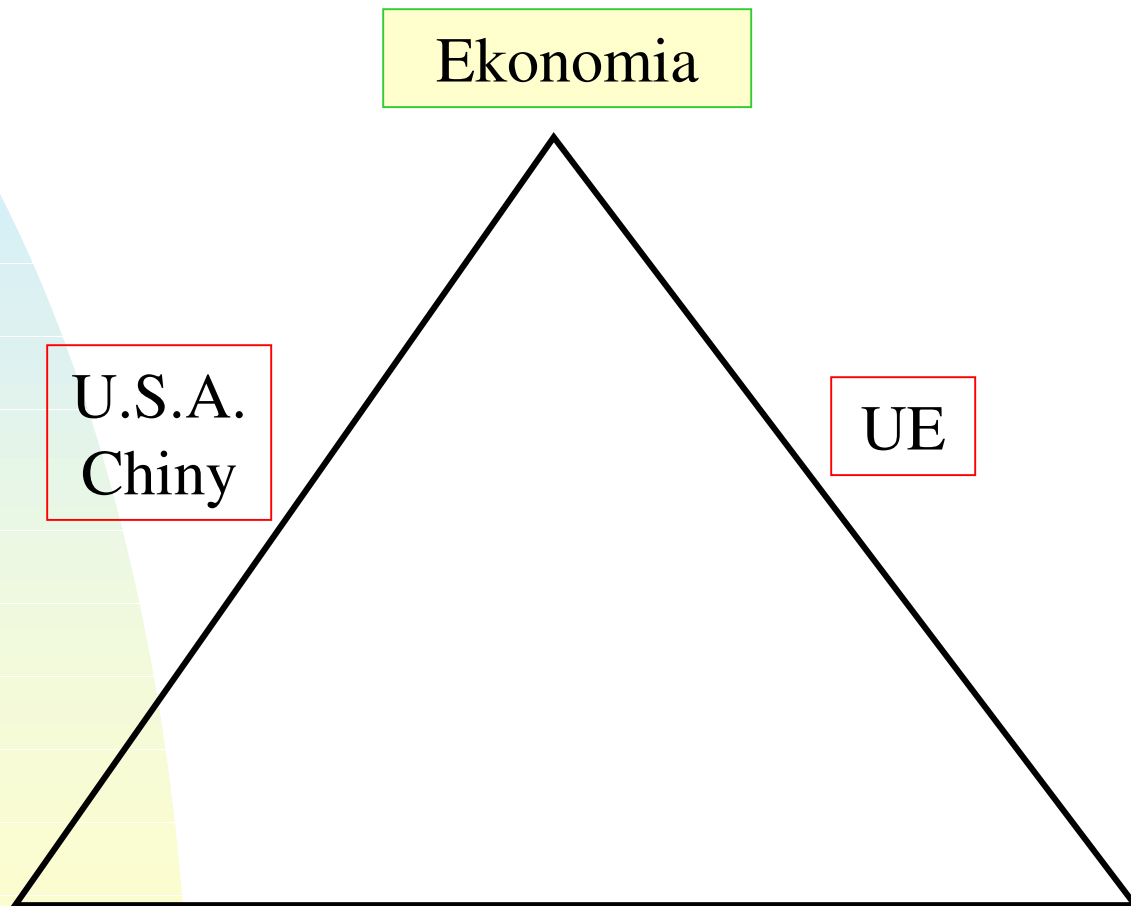
Ekonomia

U.S.A.
Chiny

UE

Bezpieczeństwo energetyczne

Ochrona środowiska



Rezerwy paliw kopalnych

"Rezerwy węgla"

■ USA:	1.4×10^{11}	toe
■ China:	5.6×10^{10}	toe
■ India:	4.7×10^{10}	toe
■ "Europe":	5×10^{10}	toe

"Rezerwy paliw kopalnych"

■ NG (world):	1.6×10^{11}	toe	(gaz ziemny)
■ Oil (world):	1.5×10^{11}	toe	
■ Coal (world):	5.2×10^{11}	toe	
■ Σ :	8.3×10^{11}	toe	

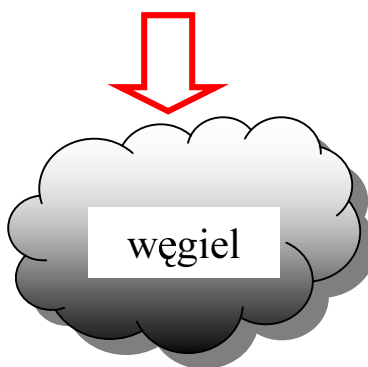
■ World growth energy consumption 02-04:	4%
--	----

Opis procesu zgazowania

Zgazowanie paliw stałych jest przemianą substancji palnej w **paliwo gazowe**, która zachodzi w wyniku oddziaływania na paliwo czynnikiem zgazowującym w wysokiej temperaturze, pod atmosferycznym lub zwiększonym ciśnieniem.

Temperatura, ciśnienie

Czynnik
zgazowujący



węgiel

gazy



popiół

Czynniki zgazowujące

- para wodna (H_2O),
- powietrze (21% O_2 + 79% N_2),
- dwutlenek węgla (CO_2),
- tlen (O_2),
- wodór (H_2).

Do jakich paliw można stosować proces zgazowania

- **węgiel kamienny,**
- **węgiel brunatny,**
- **torf,**
- **łupek bitumiczny,**
- **biomasa,**
- **odpady.**

Ważniejsze stadia zgazowania paliw stałych

W zgazowaniu większości paliw stałych można wyróżnić dwa stadia:

- odgazowanie paliwa stałego,
- zgazowanie pozostałości koksowej.

Wysoka temperatura



węgiel

gazy

gazy

koks

Czynnik zgazowujący

Skale czasowe stadiów zgazowania paliw stałych

- odgazowanie paliwa stałego: 1**
- zgazowanie pozostałości koksowej: 10-100**

Podział technologii zgazowania w zależności od sposobu pokrywania potrzeb energetycznych procesu

- **autotermiczny**, w którym reakcje egzotermiczne „pokrywają potrzeby” procesu zgazowania
- **allotermiczny**, w którym energia dostarczona z zewnątrz „pokrywa potrzeby” procesu zgazowania

Sposoby realizacji procesu zgazowania

Realizacja procesu odgazowania	Skala procesu
W złożu stałym	mała
W złożu fluidalnym	mała, średnia
W przepływie	duża

Aspekty ekologiczne technologii zgazowania paliw

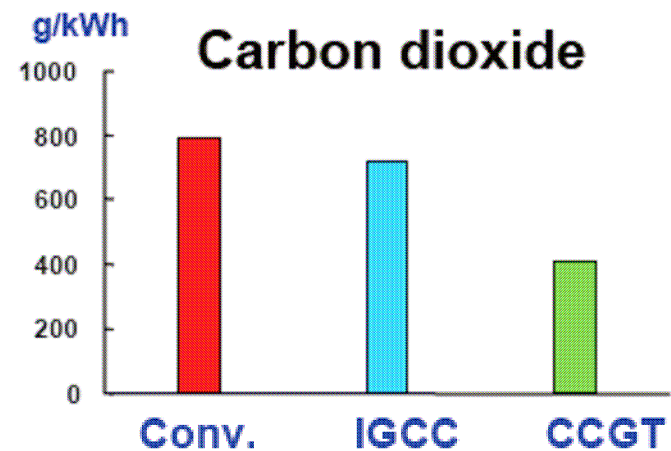
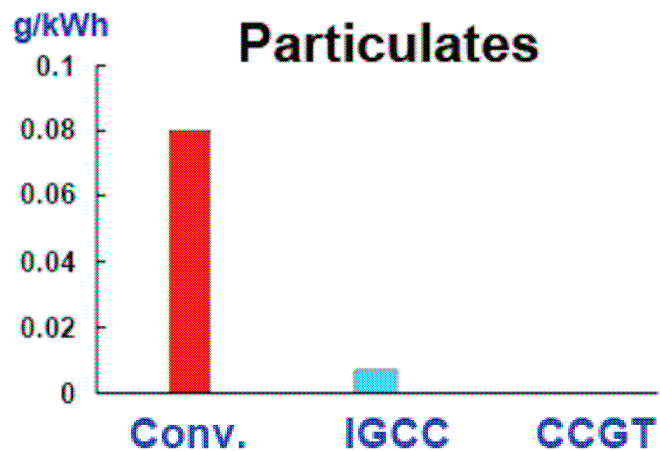
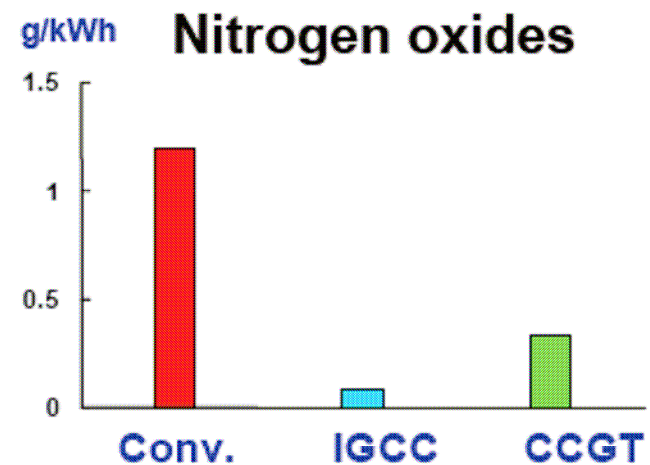
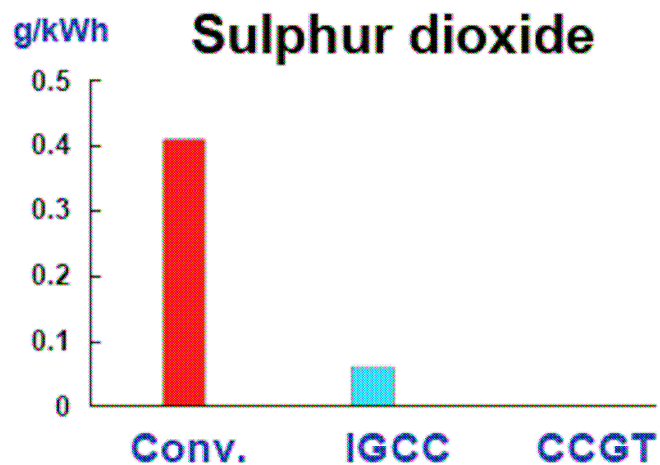
Pozytywne:

1. Łatwość sekwestracji CO₂.
2. Usuwanie większości zanieczyszczeń z gazu, przed turbiną (cząstki stałe, S, metale ciężkie,...)
3. Mała emisja SO₂, NO₂, i pyłów.

Negatywne:

1. Zgazowanie podobne jest do koksowania węgla.
2. Proces ten związany z emisją ciężkich węglowodorów (benzen), siarkowodoru i pyłów.
3. Powstają w tym procesie ścieki.

Porównanie emisji ważniejszych zanieczyszczeń



Zastosowania procesów zgazowania

1. Energetyka wytwarzanie energii elektrycznej w blokach gazowo-parowych na węgiel (IGCC)
2. Technologia chemiczna – wytwarzanie gazu syntezowego dla technologii chemicznej
3. Transport – wytwarzanie sztucznych paliw motorowych (syntetyczna benzyna, olej napędowy)
4. Paliwa gazowe (SNG)



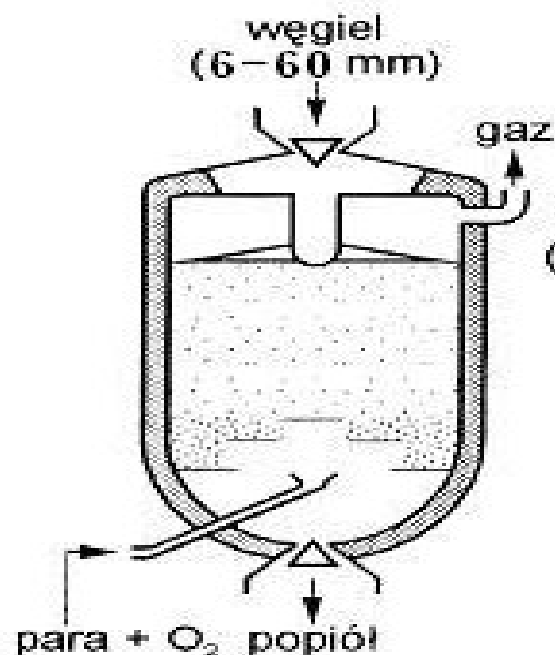
ZGAZOWANIE WĘGLA

Podstawowe procesy zgazowanie węgla

Czas przebywania, temperatura i ciśnienie

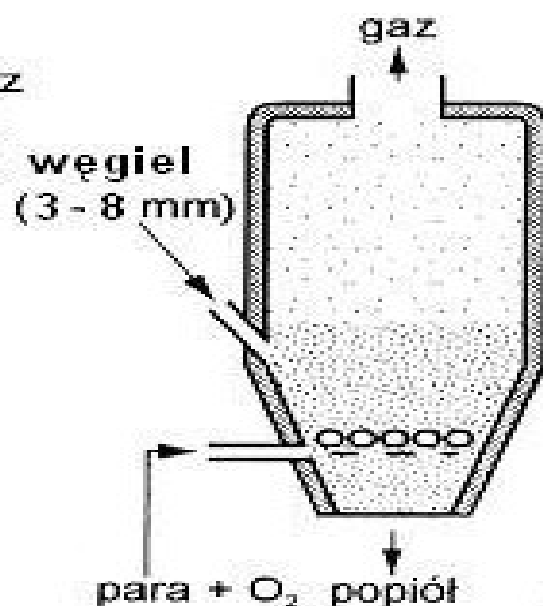
a) złożę stałe

30 min
550 – 600 °C
2,5 – 3 MPa



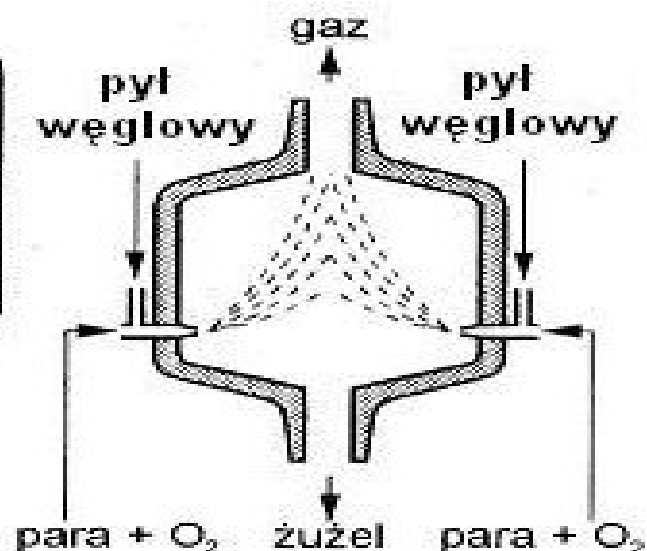
b) złożę fluidalne

5 – 10 min
800 – 950 °C
0,1 MPa



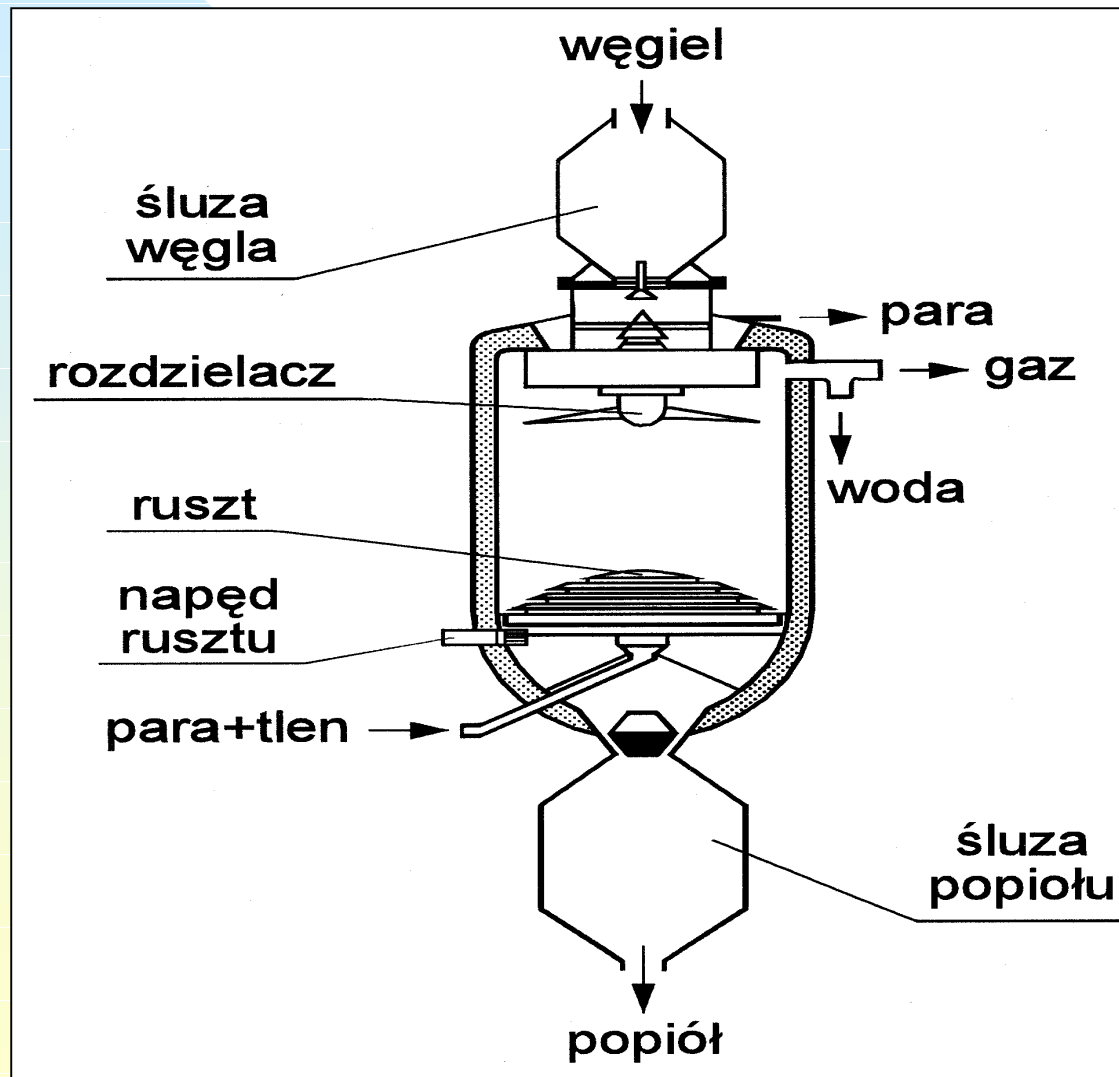
c) zgazowanie strumieniowe

1 – 3 s
1400 – 1600 °C
0,1 MPa

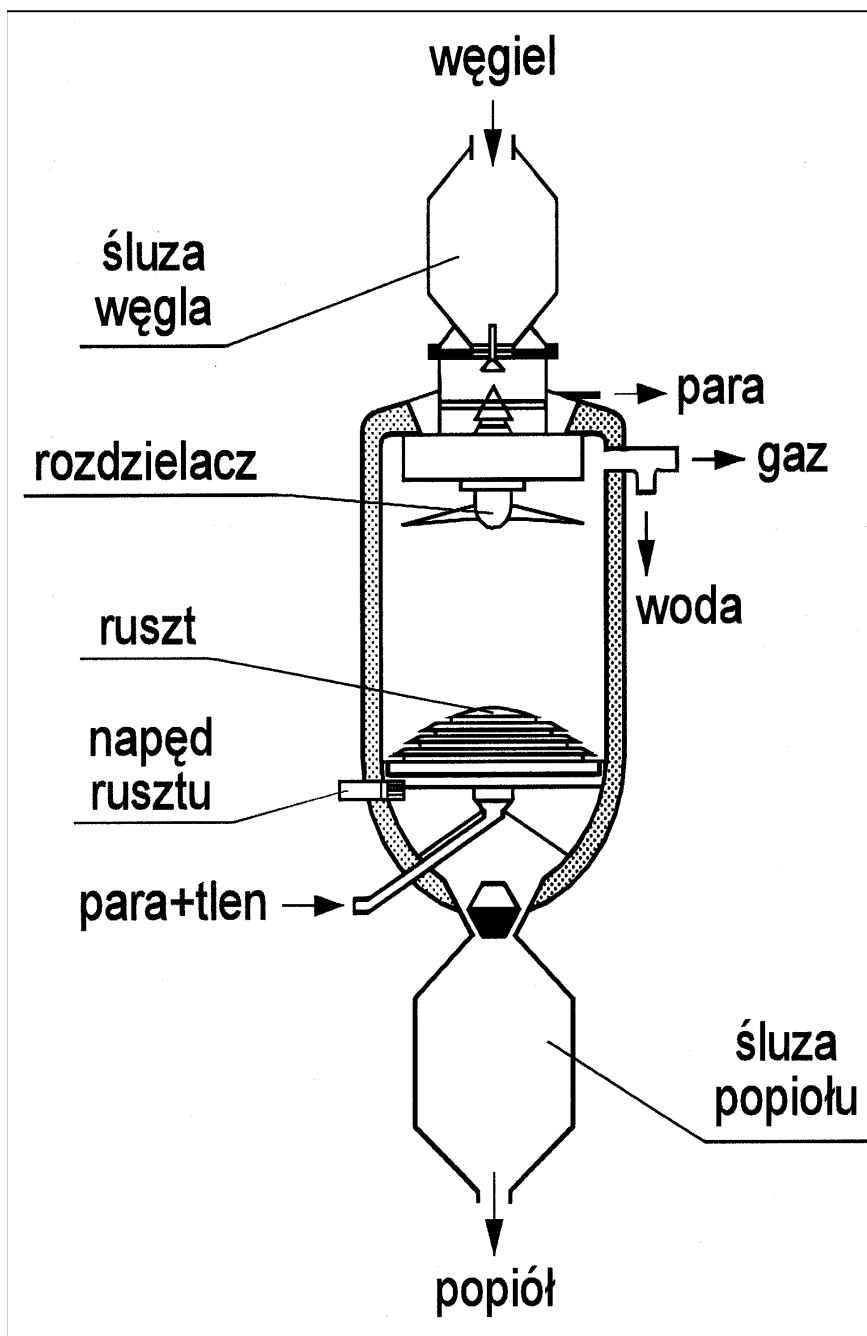


a) Lurgi, b) Winklera, c) Koppersa–Totzka

Schemat działania generatora gazu ze złożem Lurgi



Schemat reaktora
Lurgi

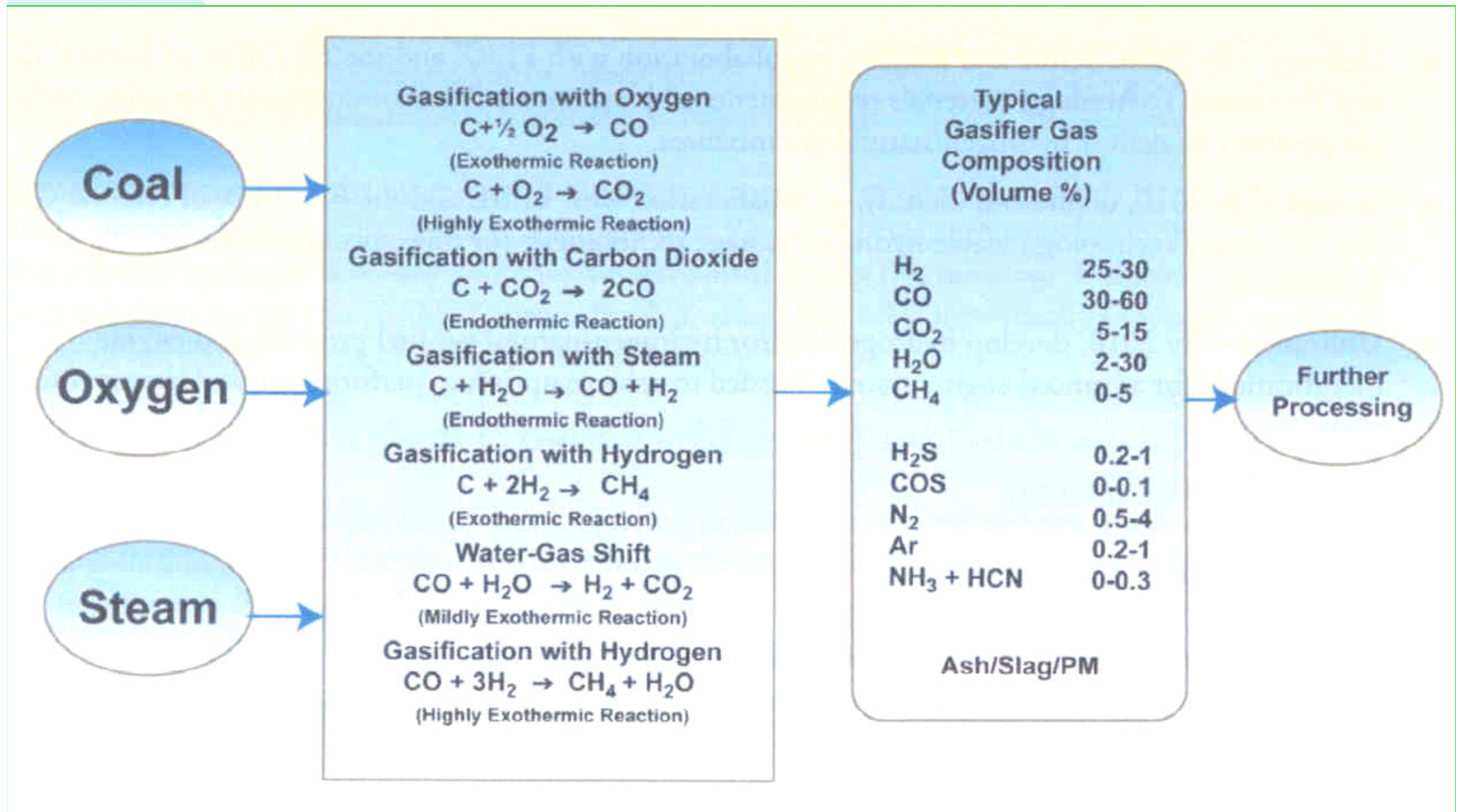


Węgiel ↓	Temperatura
	293 K
Podgrzewanie i suszenie	573 K
Strefa odgazowania	873 K
Podgrzewanie koksu	1073÷1273 K
wtórnej	1073 K
Strefa redukcji pierwotnej	1273 K
Strefa spalania	1973 1773 K
Strefa żużła	1073 K
Strefa chłodzenia popiołu	773 K
xxxxxxxxx ruszt xxxxxxxxx	
↑ ↑ ↑ Para + tlen (Popielnik)	

Chemia procesu zgazowania węgla

Lp.	Reakcje	ΔH , kJ/mol
A.	Reakcje pierwotne	
1.	Otrzymywanie gazu wodnego: $C + H_2O = CO + H_2$	117,9
2.	Reakcja Boudouarda: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	160,0
3.	Częściowe utlenianie: $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	75,8
4.	Reakcja hydrozgazowania: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87,1
5.	Niepełne spalanie: $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-122,1
B.	Reakcje wtórne	
6.	Konwersja tlenku węgla para wodną: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-40,8
7.	Metanizacja: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-205,0
8.	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-163,0
C.	Reakcje spalania	
9.	Spalanie koksu: $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-397,7
10.	Spalanie tlenku węgla: $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-282,1
11.	Spalanie wodoru: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	-240,1

Podstawowy schemat zgazowania węgla



Rodzaje gazów otrzymywanych w procesie zgazowania węgla

Rodzaj gazu	Kaloryczność, MJ/m ³	Czynnik zgazowujący/ technologia
niskokaloryczny	4-8	para wodna i powietrze
średniokaloryczny	8-20	para wodna i tlen
wysokokaloryczny	~ 36	Katalityczna konwersja lub metanizacja



WĘGLE JAKO SUROWCE DO ZGAZOWANIA

Węgiel kamienny jako surowiec do zgazowania

Kryteria doboru węgla do zgazowania:

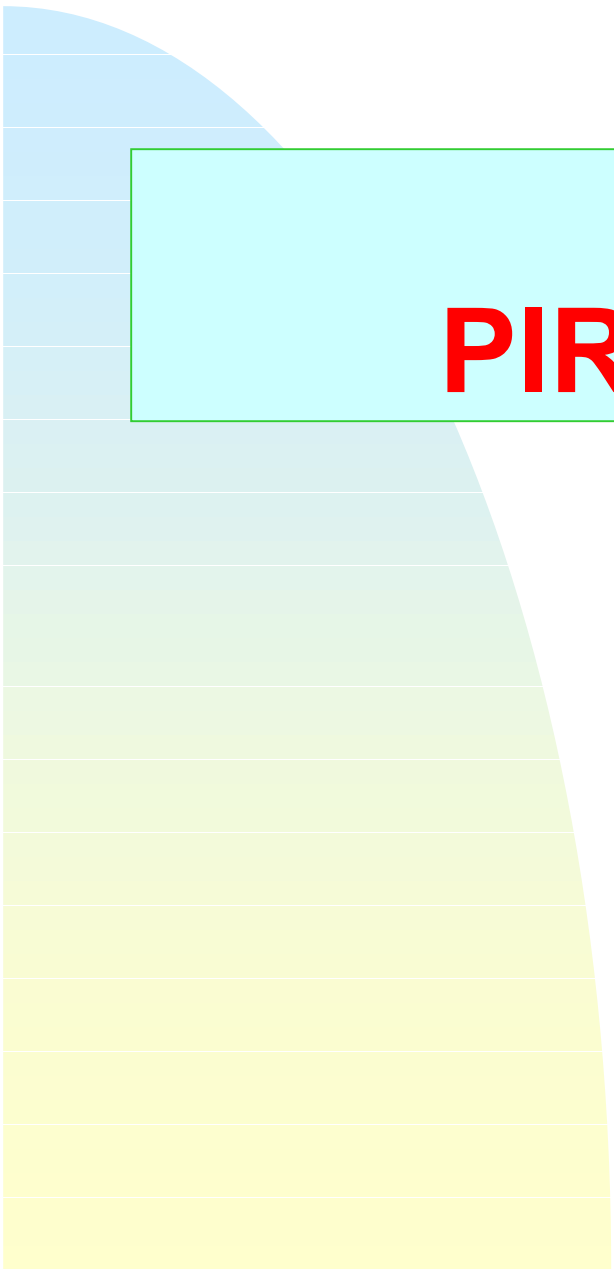
- duża reaktywność (względem CO_2)
- zawartość i temperatura topnienia popiołu
- spiekalność węgla
- rozdrobnienie węgla

Węgiel kamienny jako surowiec do zgazowania

Cechy pozytywne	Cechy negatywne
■ Małe zawilgocenie(do 10%) ■ Duża gęstość ■ Duża wytrzymałość koksu	■ Mała reakcyjność ■ Zachowanie się substancji mineralnej ■ Mała zawartość części lotnych

Węgiel brunatny jako surowiec do zgazowania

Cechy negatywne	Cechy pozytywne
■ Duże zawilgocenie (do 55%) ■ Mała gęstość ■ Mała wytrzymałość koksu	■ Bardzo duża reaktywność ■ Korzystne zachowanie się substancji mineralnej ■ Duża zawartość części lotnych



PIROLIZA WĘGLA

Charakterystyka procesu pirolizy

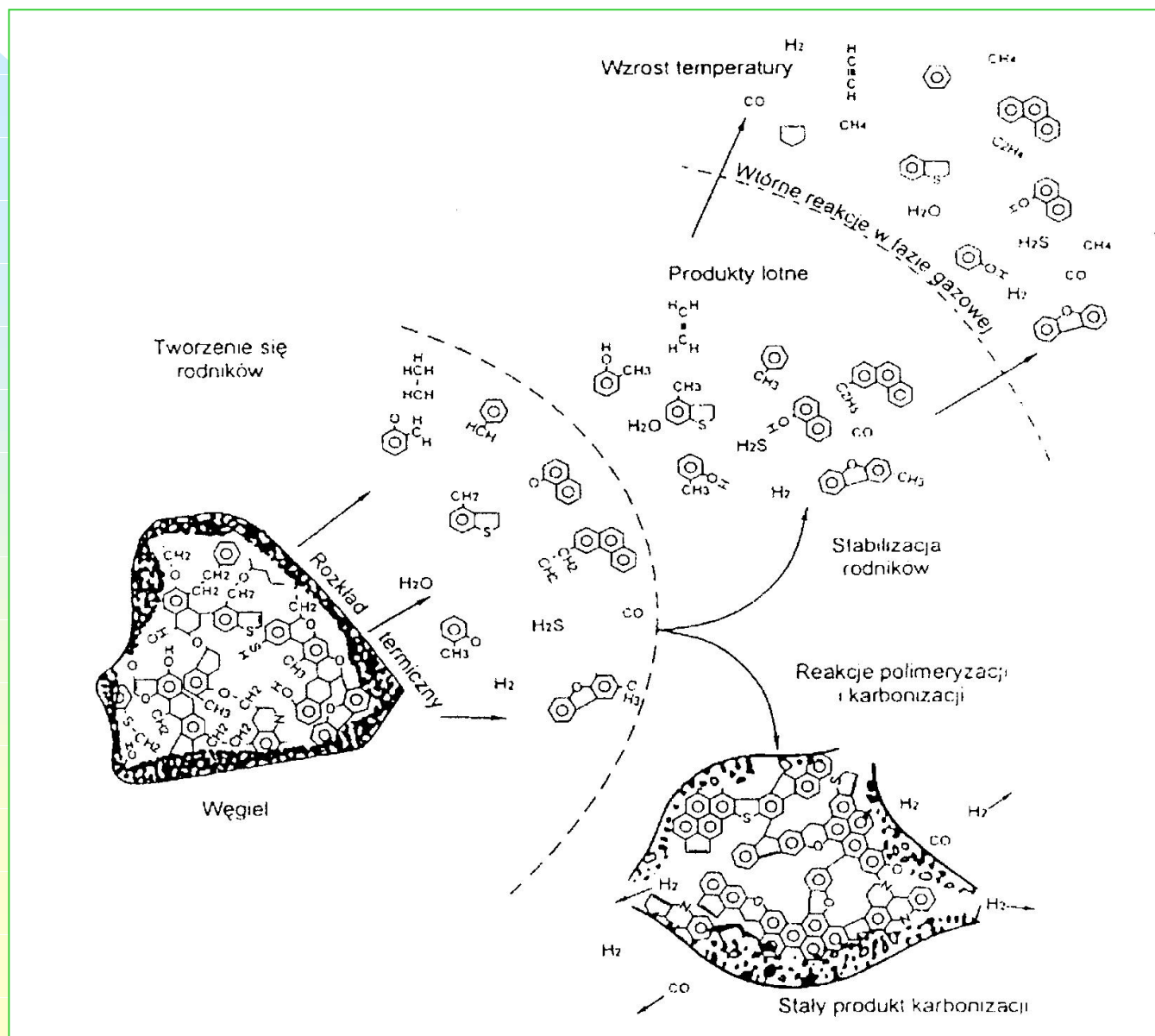
Definicja:

Piroliza węgla jest to jego rozkład termiczny bez dostępu tlenu.

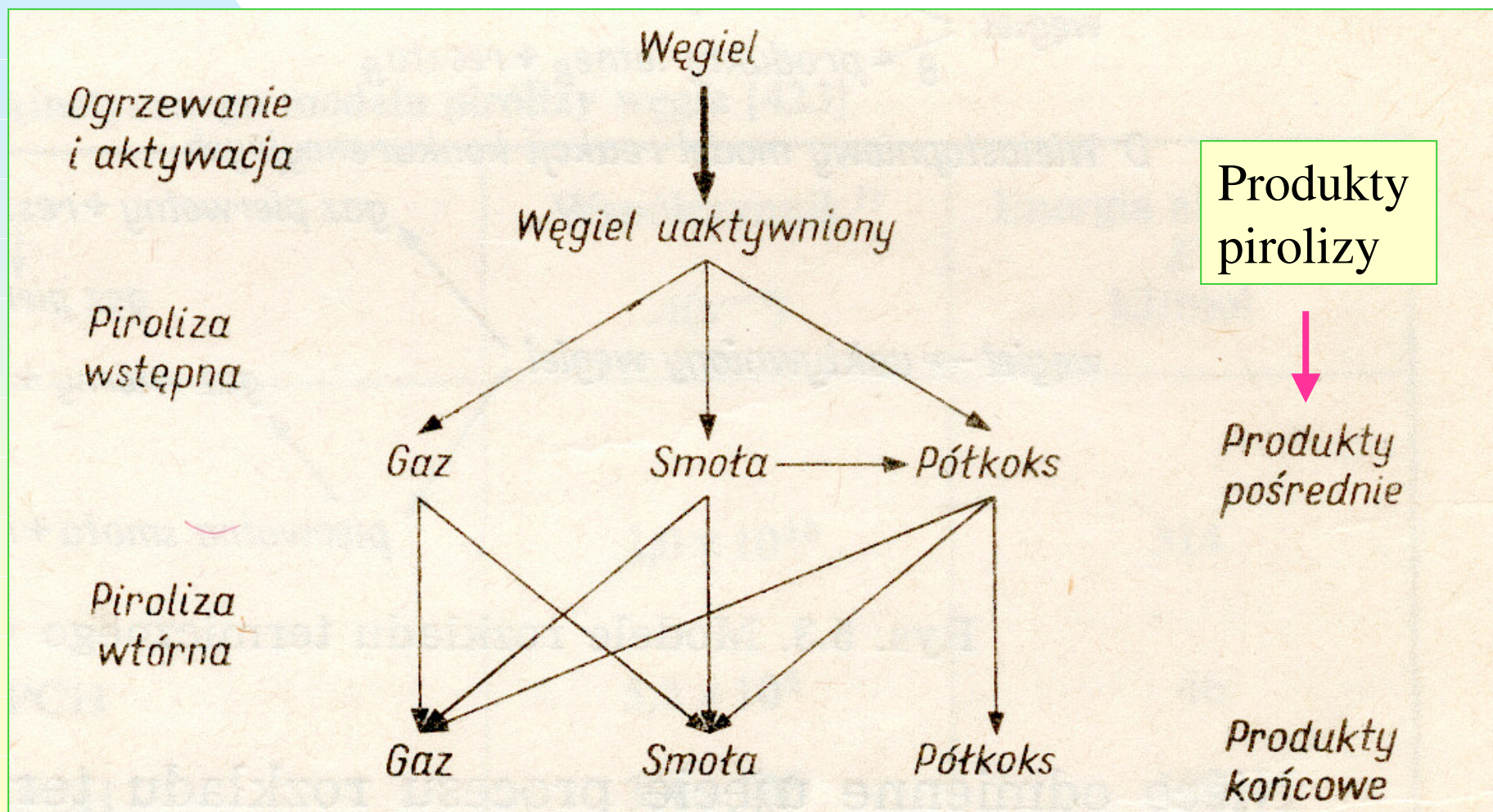
Znaczenie procesu pirolizy:

- Etap procesu spalania
- Etap procesu zgazowania
- Samoistna technologia paliwowa

Rozkład termiczny węgla

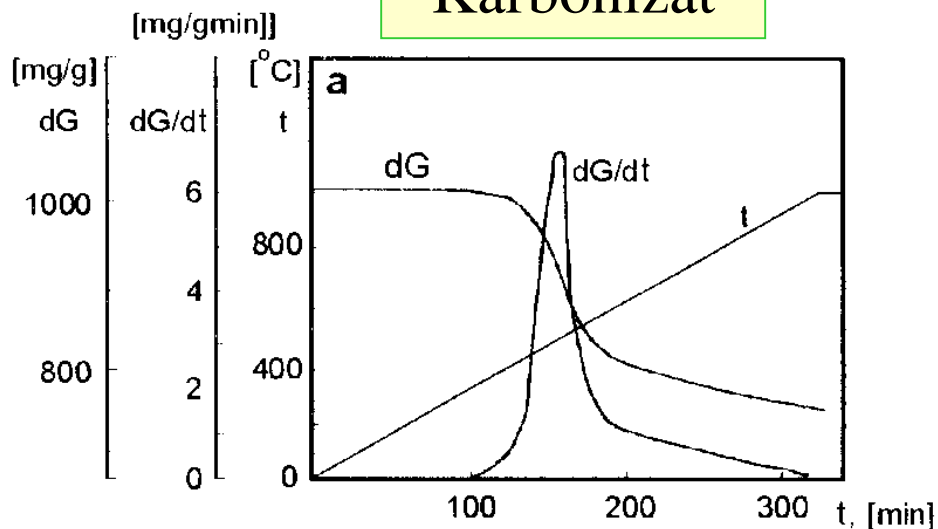


Etapy i produkty pirolizy węgla kamiennego

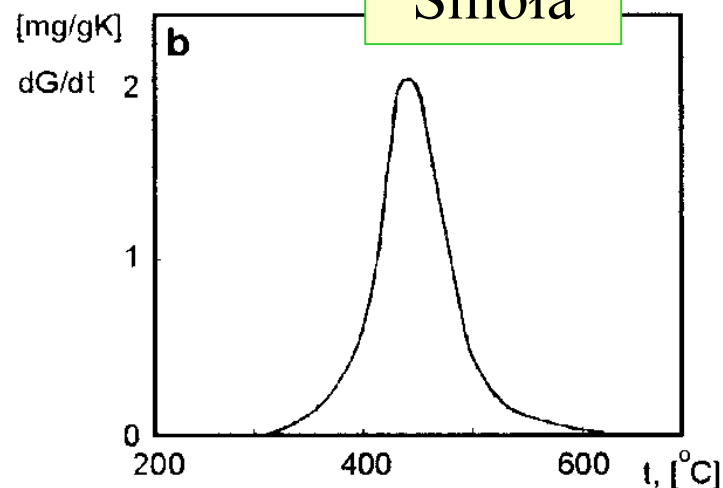


Wydzielanie produktów pirolizy węgla kam. ($V^{\text{daf}}=32\%$)

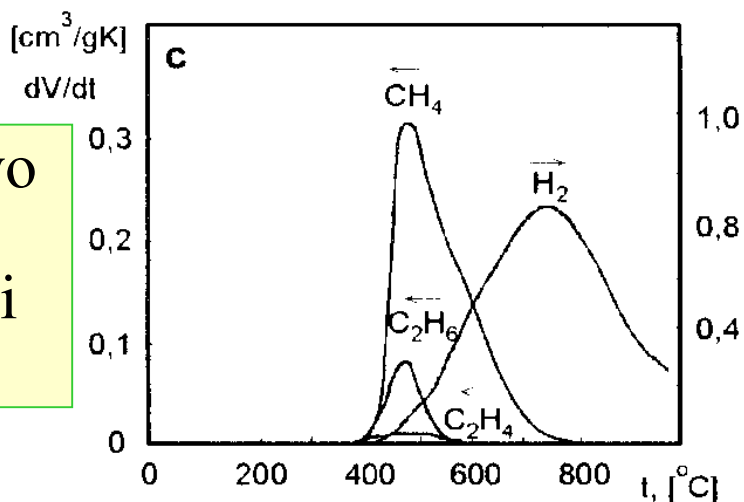
Karbonizat



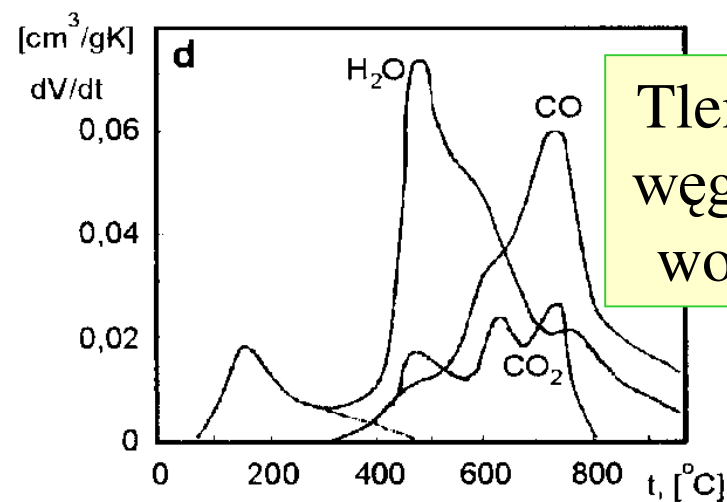
Smoła



Węglowodory gazowe i wodór

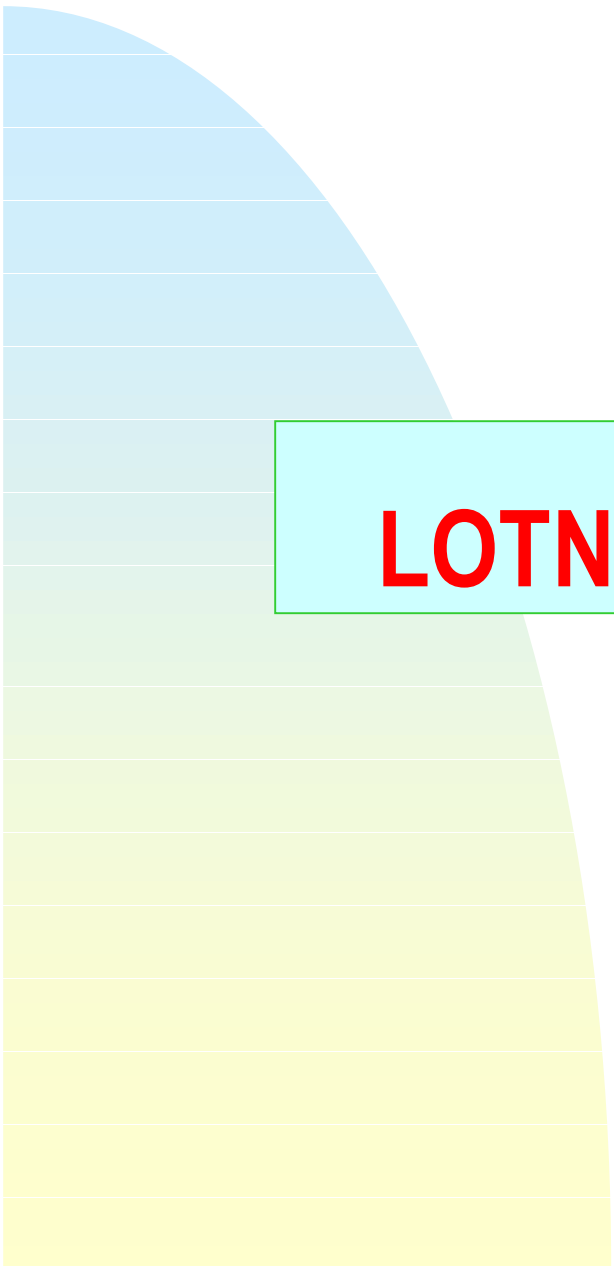


Tlenek węgla i woda



Porównanie produktów odgazowania węgli kamiennych i brunatnych

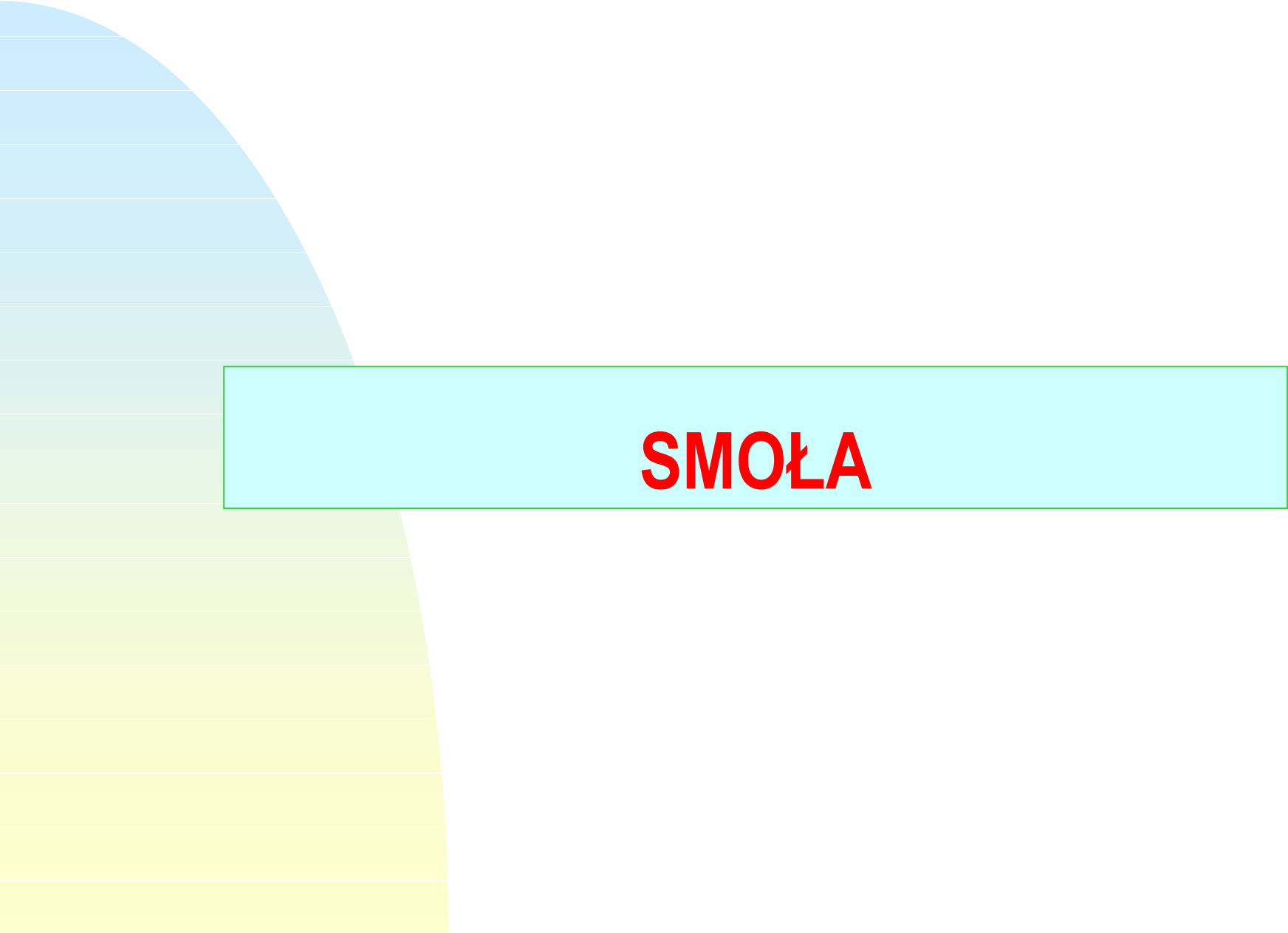
Paliwo	Produkty odgazowania, %		Zawartość wodoru w produktach, %
W. Brunatny	półkoks	55	1,1
	prasmała	16	1,8
	Woda rozkładowa	11	1,2
	gaz	18	0,9
W. Kamienny	półkoks	72	1,1
	prasmała	13	1,2
	woda	7	0,8
	gaz	8	1,1



LOTNE PRODUKTY PIROLIZY

Skład części lotnych z węgla

Składnik	Węgiel brunatny Montana, %	Węgiel kamienny Pittsburgh, %
	6,9 MPa He 1000 °C, 3–10 s	6,9 MPa He 850–1070 °C, 2–10 s
CO	9,0	2,5
CO ₂	10,6	1,7
H ₂ O	12,9	9,5
CH ₄	2,5	3,2
C ₂ H ₄	0,6	0,5
C ₂ H ₆	0,2	0,9
Ciekłe HC	–	0,7
Smola	3,0	12,0
Karbonizat	59,9	62,4



SMOŁA

Charakterystyka smoły

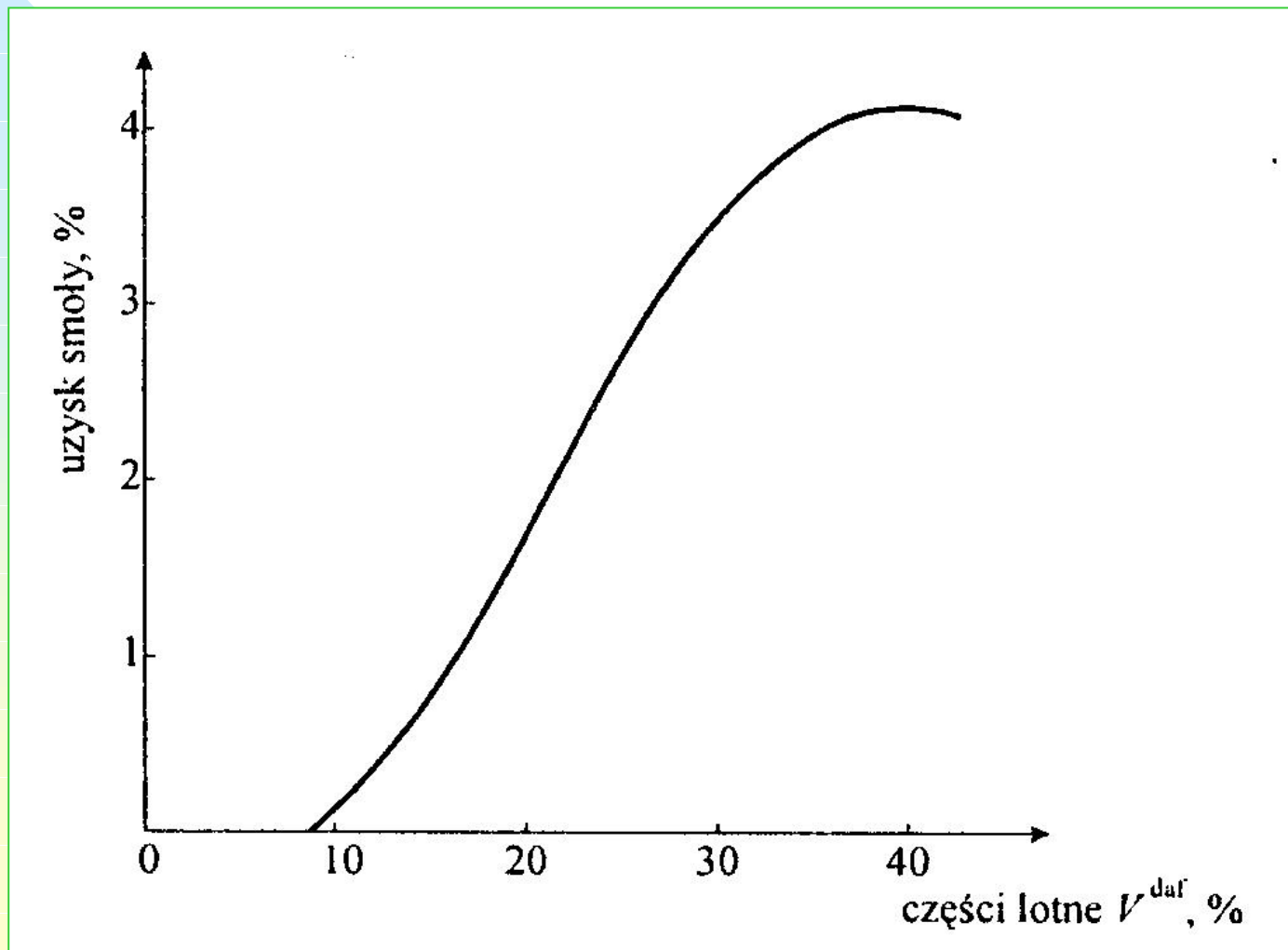
Definicja:

Smołą nazywa się ciekłe i półstałe produkty termicznego rozkładu naturalnych substancji organicznych.

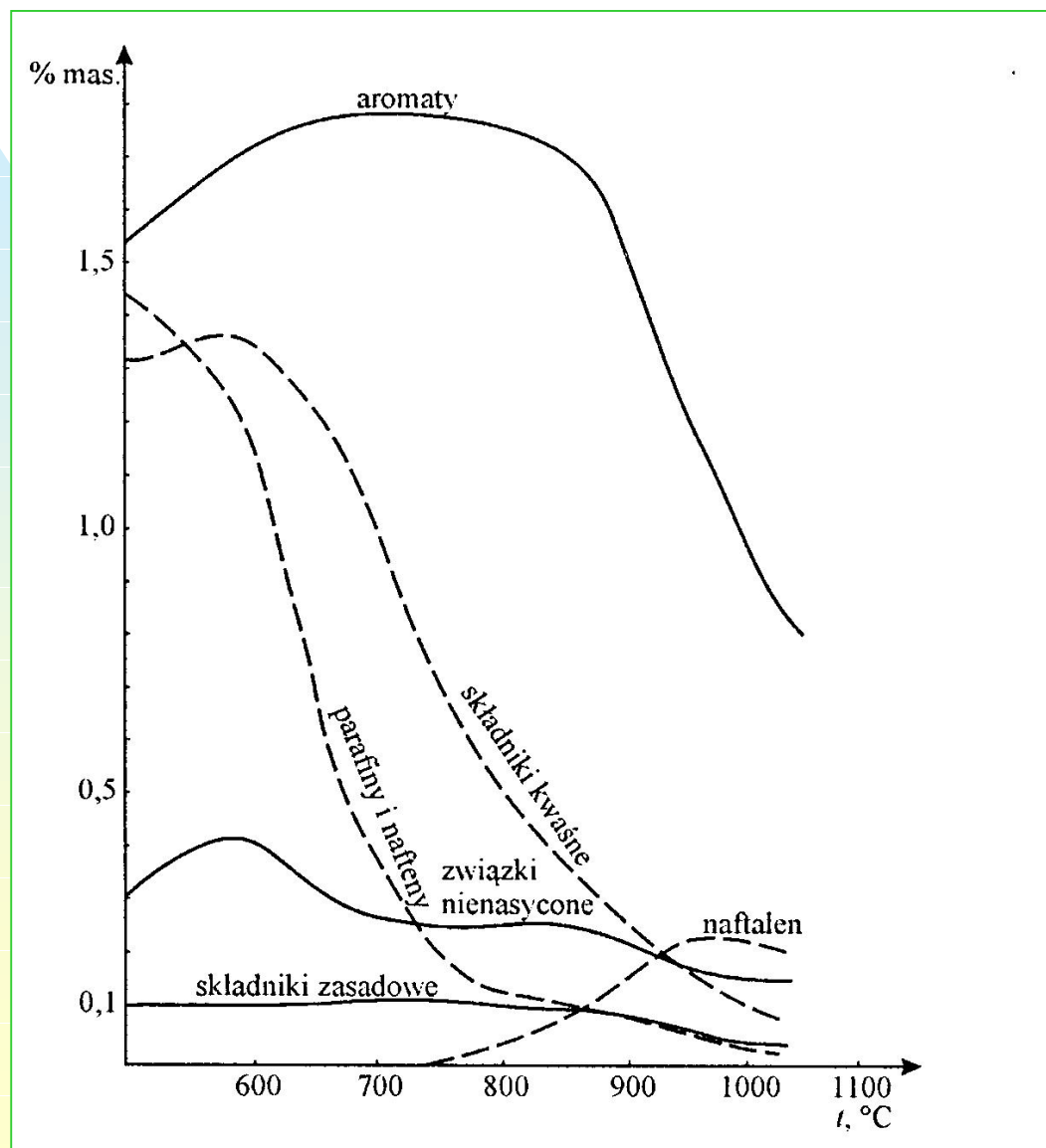
Produkty otrzymywane ze smoły:

- związki aromatyczne: benzen, toluen, ksyleny, fenol, naftalen, antracen, karbazol,
- oleje,
- paki.

Wydajność smoły w procesie koksowania



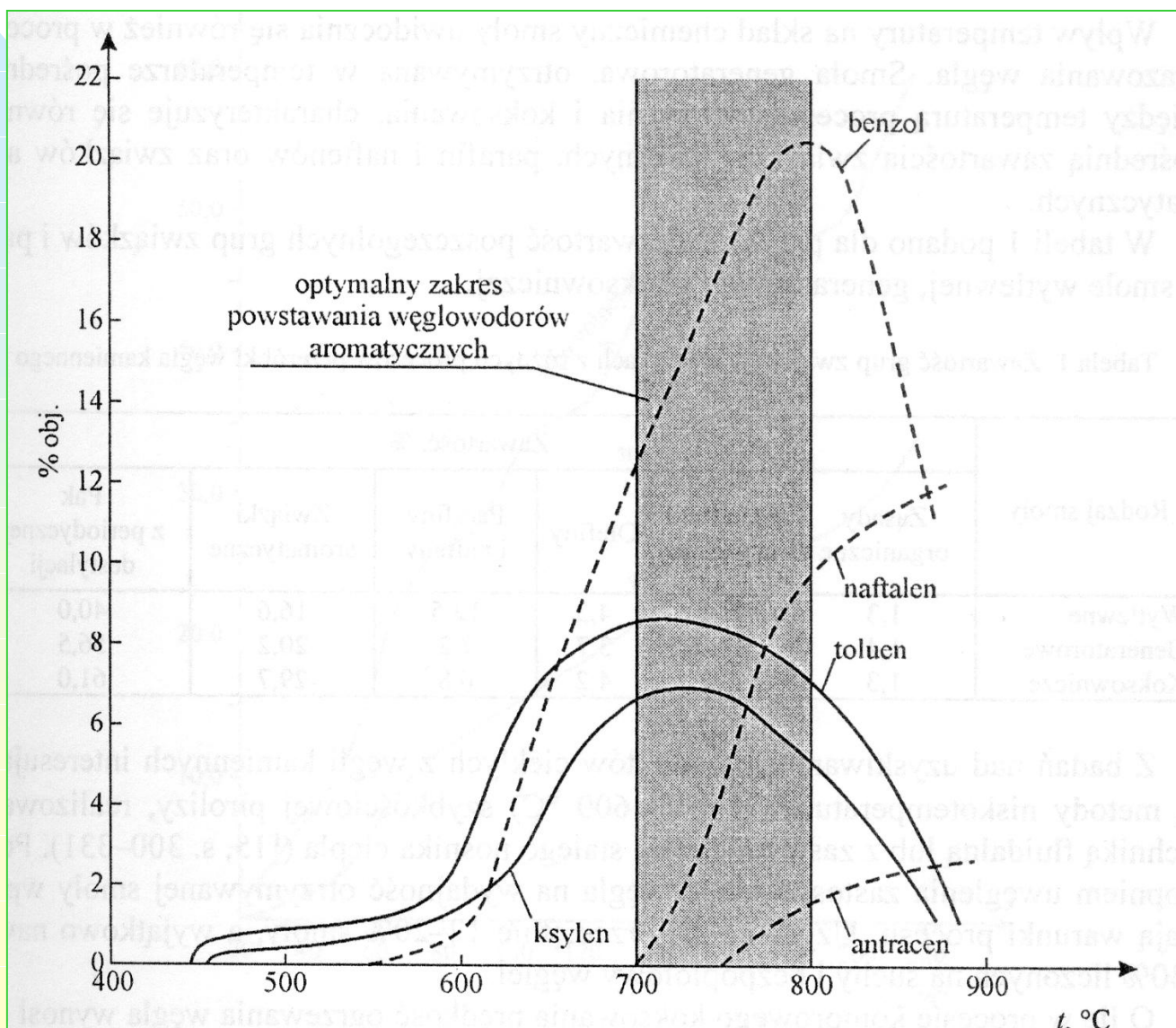
Produkty rozkładu termicznego smoły





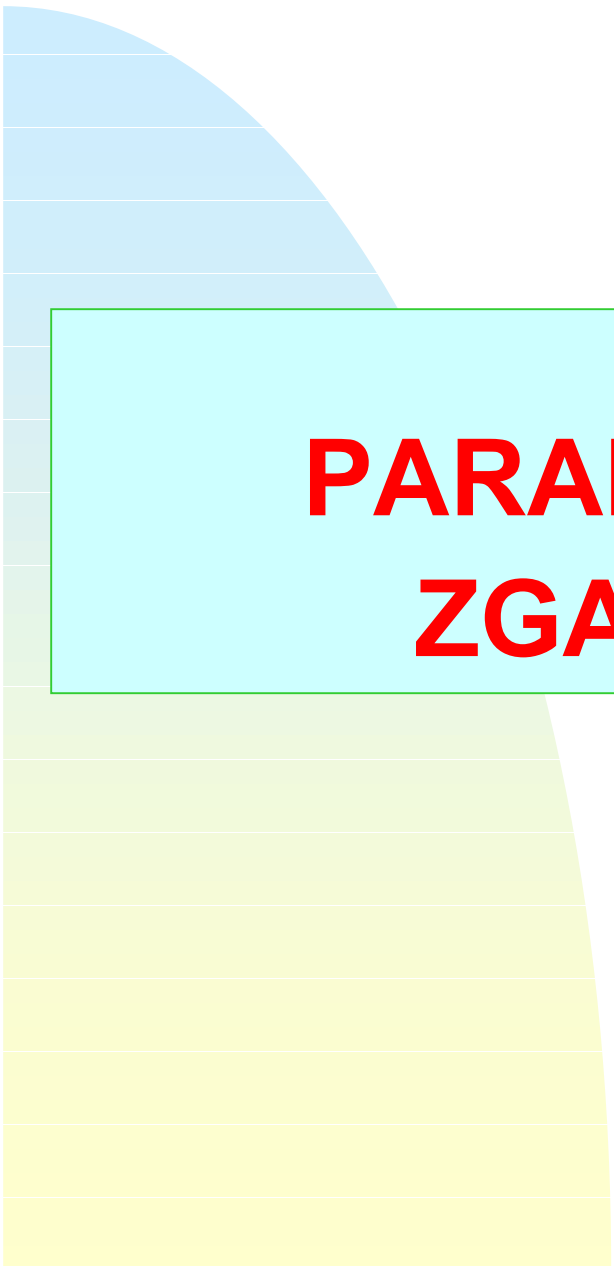
CIEKŁE FRAKCJE PIROLIZY SMOŁY

Wpływ temperatury odgazowania na wydzielanie zw. aromatycznych z węgla



Wydajność produktów ciekłych w zależności od warunków odgazowania węgla kamiennych

Proces	Temperatura, C	Uziarnienie, mm	Wydajność produktów ciekłych, %daf
Niskotemp. odgazow	600	< 50	10
Wyskotemp. odgaz.	1000	< 50	5
Lurgi-Ruhrgas	600	< 5	23
Garret	600	< 0,1	35



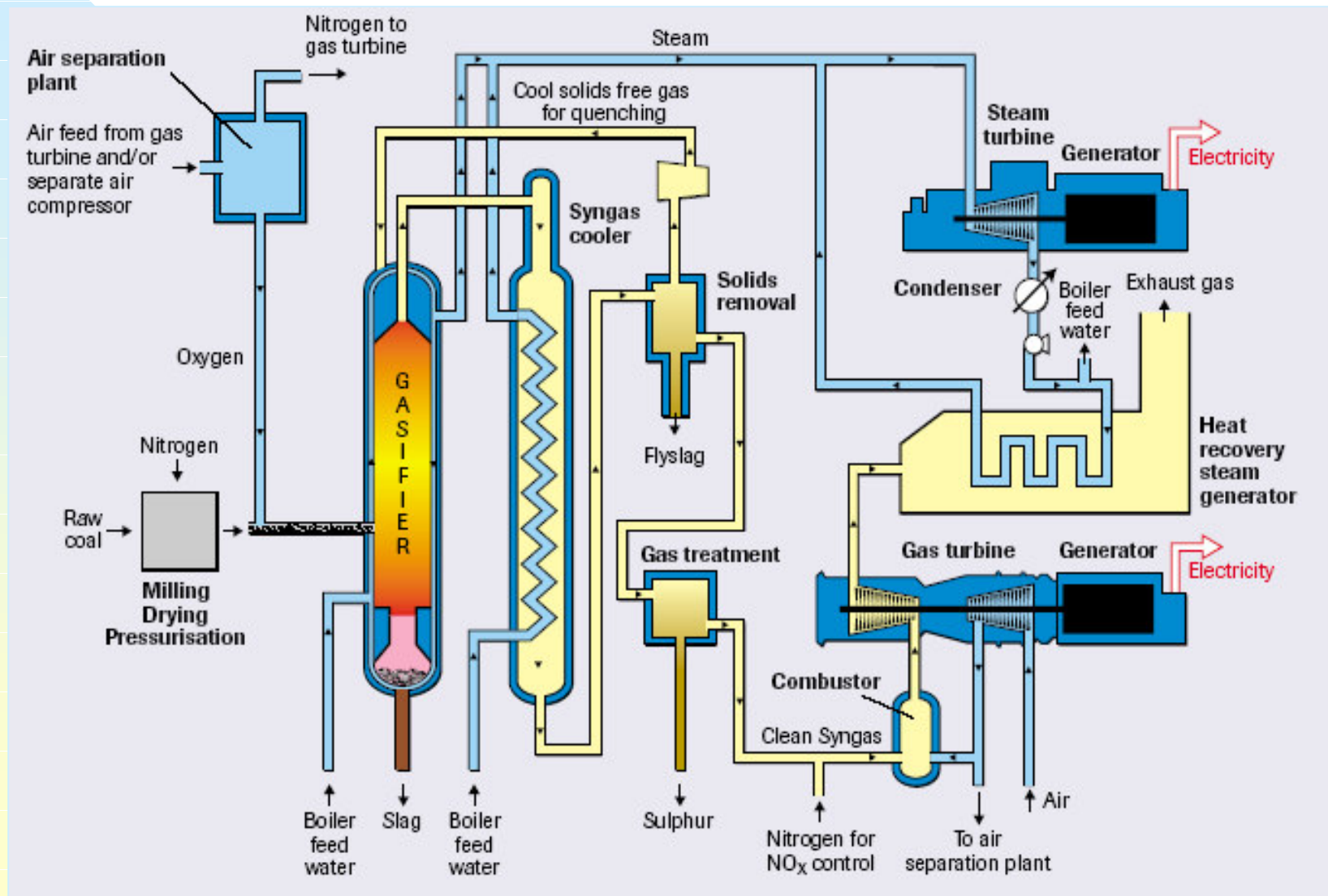
PARAMETRY PROCESÓW ZGAZOWANIA WĘGLI

Dane	Proces zgazowania (I-szej generacji)		
	Lurgi	Winklera	Koppersa–Totzka
Rodzaj węgla	Kam. i brunat.	Główn. brun.	Dowolny
Granulacja, mm	6–60	3–8	< 0,1 (pył)
Medium zgazowujące	tlen z parą wodną	tlen z parą wodną	tlen z parą wod.
Ciśnienie zgazowania, MPa	2,5–3	atmosferycz.	atmosferycz.
Temp. gazu surowego, °C	do 600	800–950	1400–1600
Skład gazu, %vol.	H₂36–40 CO18–25 CO₂27–32 CH₄9–10	35–46 30–50 13–25 1–3	21–32 55–65 7–12 0,1
Wydajność gazogen., Mg/h	30	do 30	30-35
Wartość opał. gazu, MJ/m ³	11,2–11,7	9,2–13	10,6–11,8
Efektywność zgazow., %	do 99	do 90	90–96

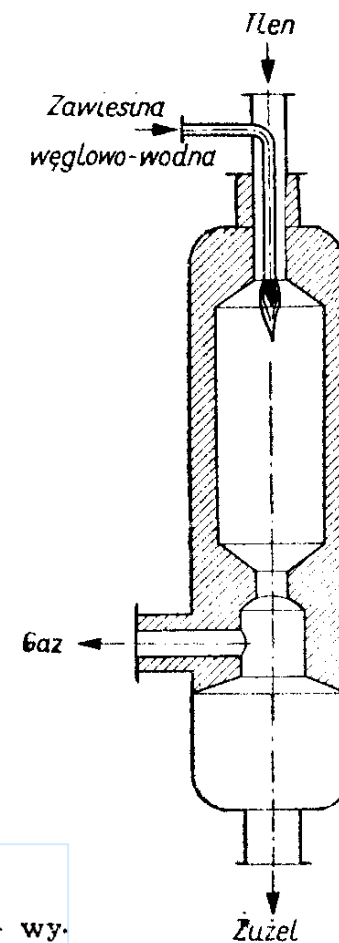
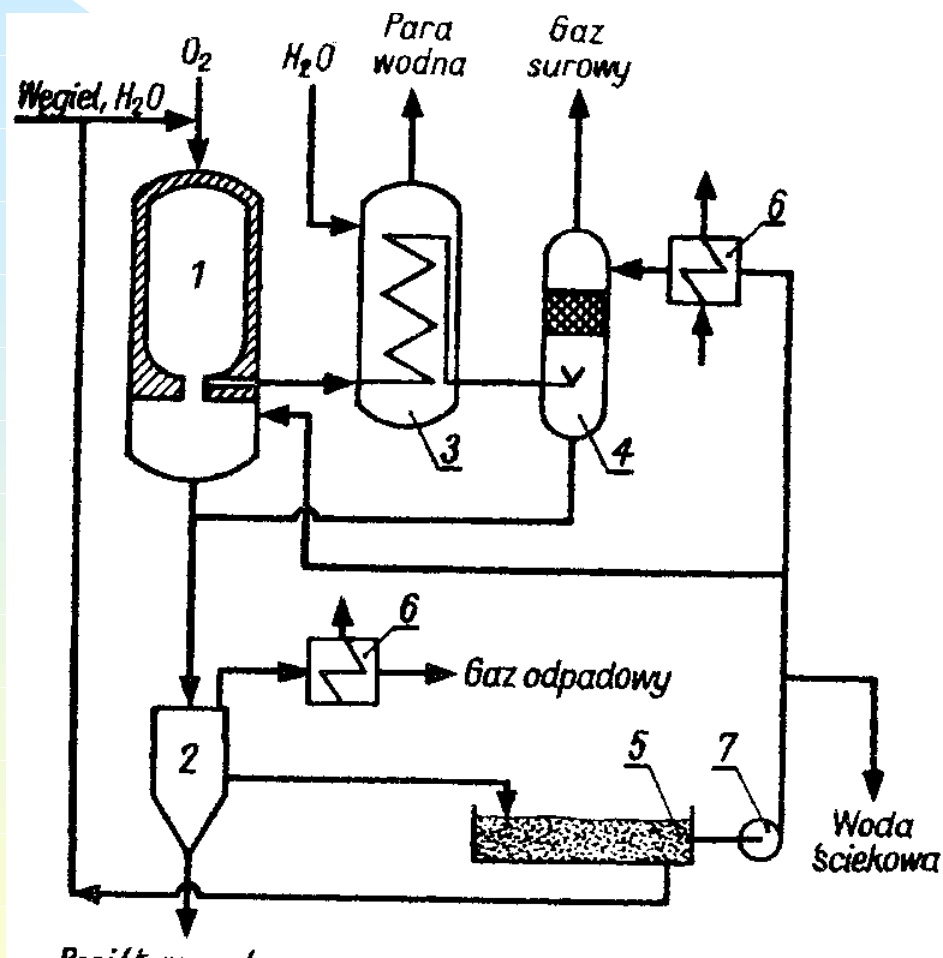
Technologie zgazowania (II-giej gen.)

Gas Dry \ Gasifier		BGL	Uhde Shell/ Prenflo	Conoco- Philips E-gas (Dow)	G.E. Texaco	GE Texaco Quench	KRW Transport
CO		54	62.7	50.3	49.6	49.6	21.1
H ₂		30	29.7	38.8	37.5	37.5	19.4
CO ₂		5	2	8.5	10.4	10.4	9.0
CH ₄		7.5	~0	0.1	0.1	0.1	2.5
N ₂ + Ar		2.9	5.3	1.9	1.9	1.9	45.4
**E _c (LHV)		47.1%	47.4%	46.7%	45.1%	39.7%	49.8%
**E _H (LHV)		51.3%	49.8%	49.4%	48.3%	41.2%	51.7%
kg coal/kg O ₂		2.0	1.35	1.52	1.26	1.26	1.79
Nm ³ syngas/Nm ³ O ₂ *		6.73	3.05	3.42	2.92	2.92	4.00
Shenhua evaluation			3.13		2.56		
Wartość opałowa, MJ/m³ 11,2 - 11,8							

Reaktor Shella w Buggenum



Schemat procesu Texaco



Rys. 3.34. (z lewej). Schemat procesu Texaco

1 — reaktor, 2 — odbieralnik żużla, 3 — chłodnica gazu, 4 — skruber, 5 — osadnik, 6 — wymienniki ciepła, 7 — pompa

Rys. 3.35 (z prawej). Schemat konstrukcyjny reaktora Texaco [122]

Wpływ czynnika zgazowującego na właściwości generatorowego

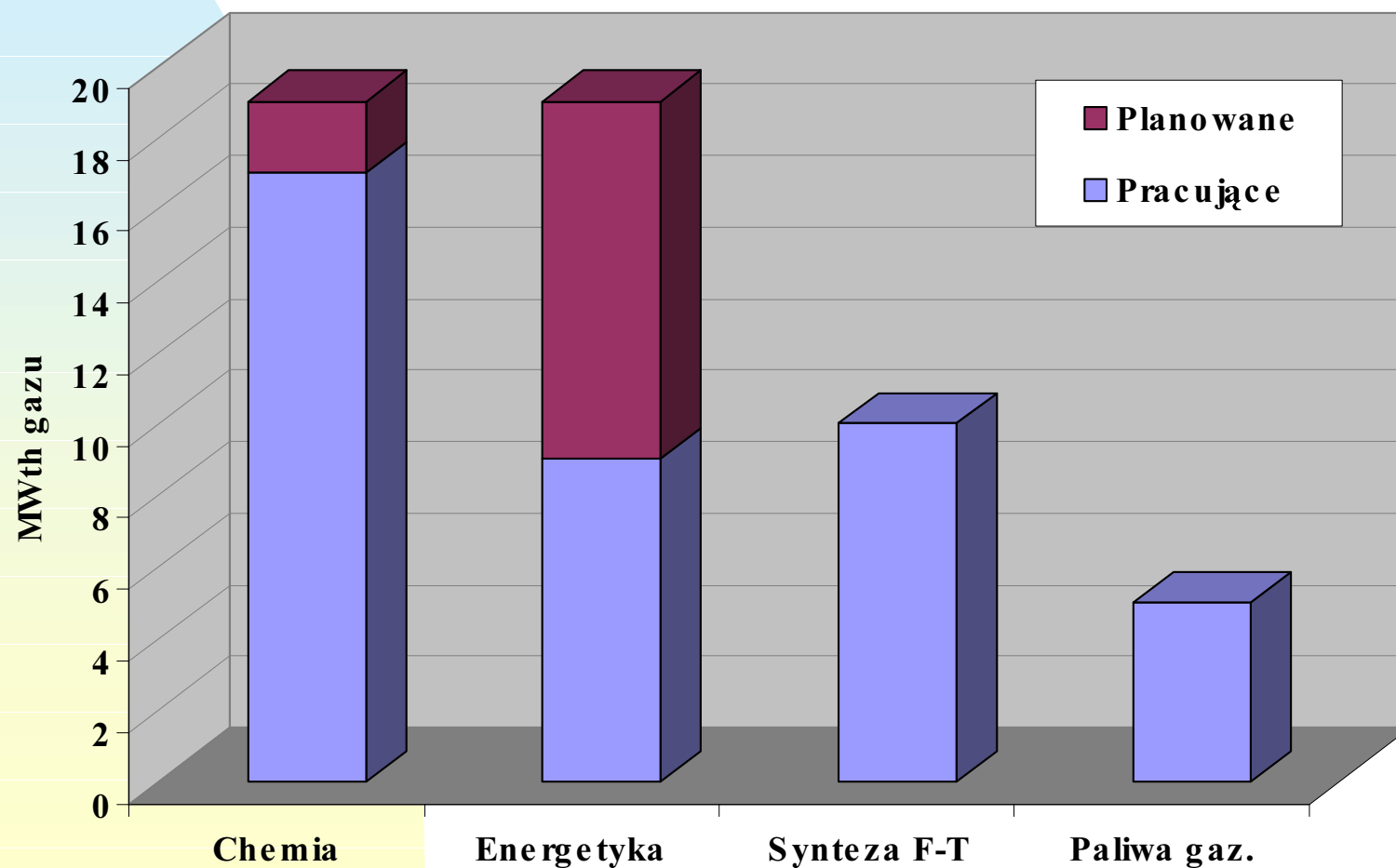
		Zgazowanie powietrzem	Zgazowanie tlenem
H ₂ ,	%	19.1	29.9
CO,	%	19.7	28.8
CO ₂ ,	%	9.6	13.3
H ₂ O		7.0	22.2
N ₂ ,	%	43.3	4.3
NH ₃ ,	%	0.8	0.9
H ₂ S,	%	0.5	0.6
H ₂ S exit reactor,	ppm	60.0	450.0
H ₂ S equilibrium,	ppm	67.0	440.0

Węgiel brunatny, T = 450°C, P = 20 bar

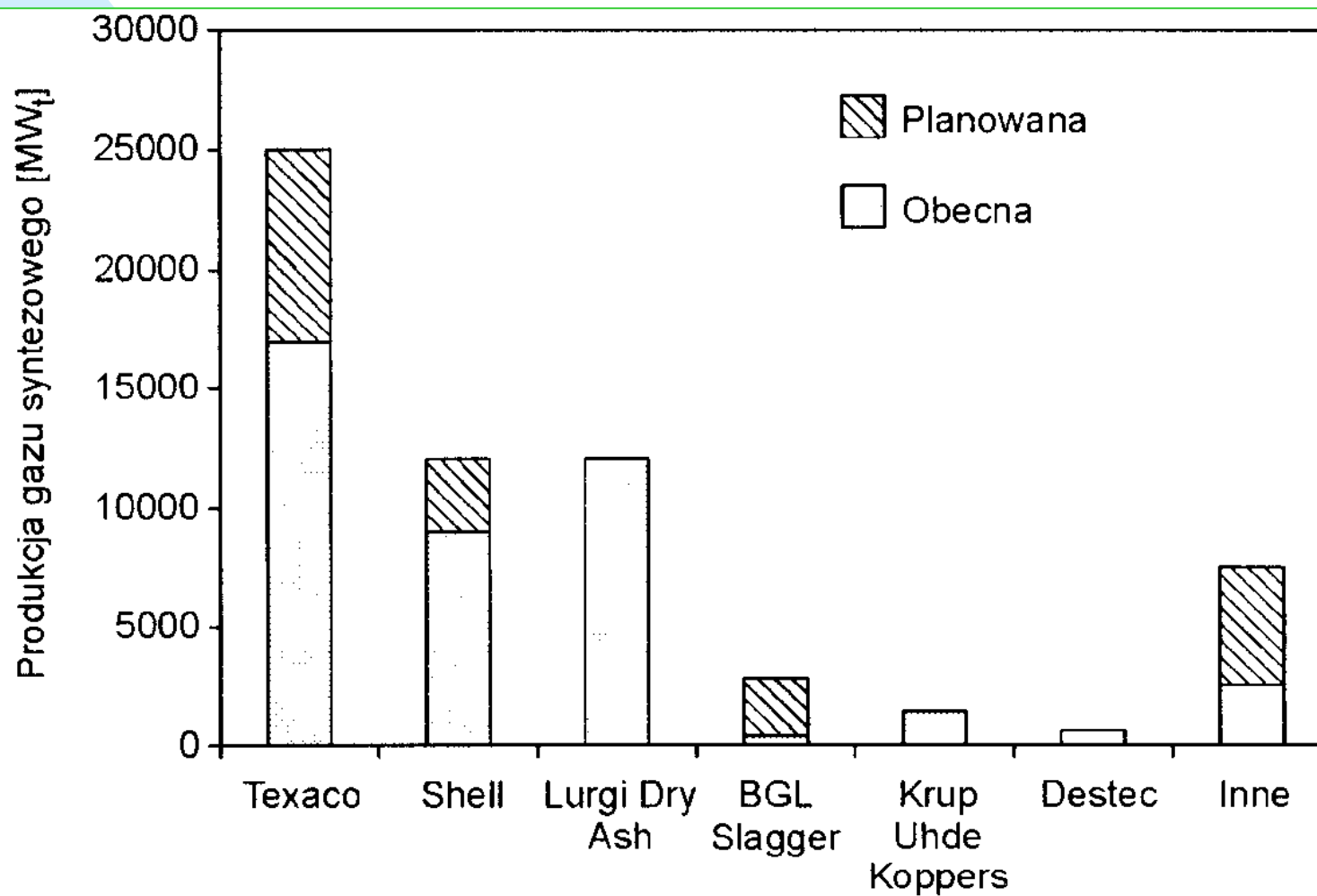


ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII ZGAZOWANIA WĘGLA

Zastosowania technologii zgazowania węgla



Wykorzystanie technologii zgazowania węgla



Przemysłowe zastosowania zgazowania węgla

- SASOL (RPA) – 24 mln ton węgla, 6 mln ton paliw ciekłych
- Dakota Gas Co. (USA) – 6 mln ton lignitu, 1.5 mld m³ SNG + sekwestracja 1 mln ton CO₂
- Polk Station (USA) – 250 MW netto
- Wabash River (USA) – 262 MW netto
- Puertollano (Hiszpania) – 318 MW netto
- Buggenum NUON (Holandia) – 253 MW netto

Zakłady Sasol w Secundzie (RPA) (reaktory Lurgi)

Główne produkty:

- oleje napędowe,
- benzyny,
- SNG



INSTALACJE DEMONSTRACYJNE W ENERGETYCE (reaktory zawieszinowe)



Puertollano (Spain)



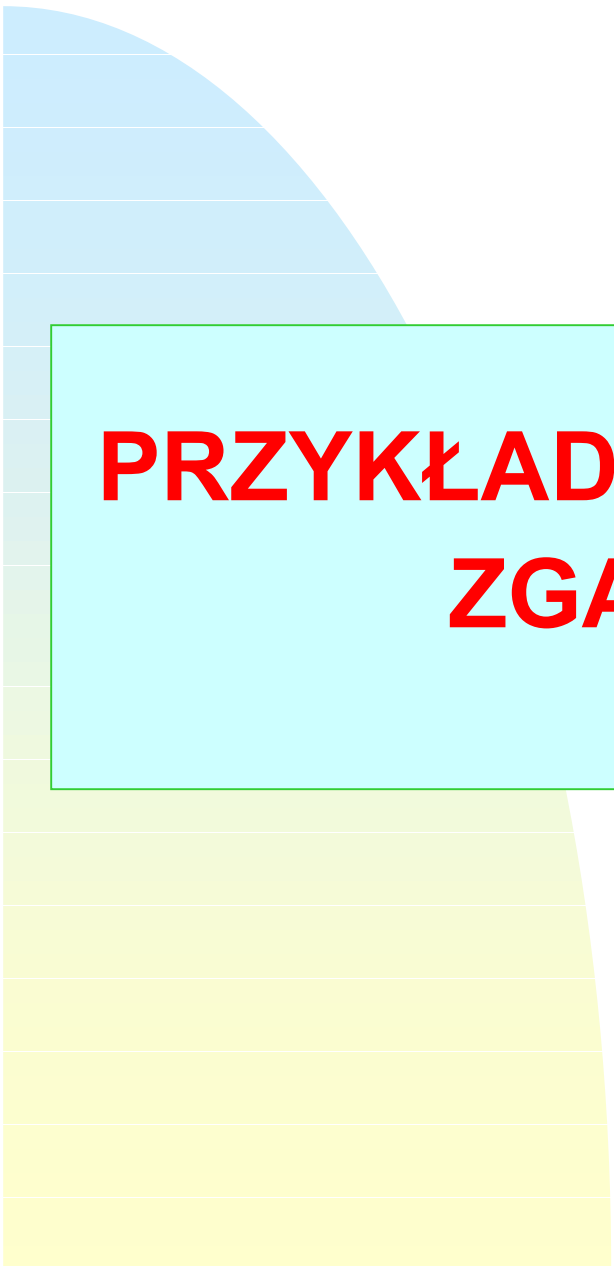
Wabash (Indiana)



Polk (Florida)



Buggenum (NL)



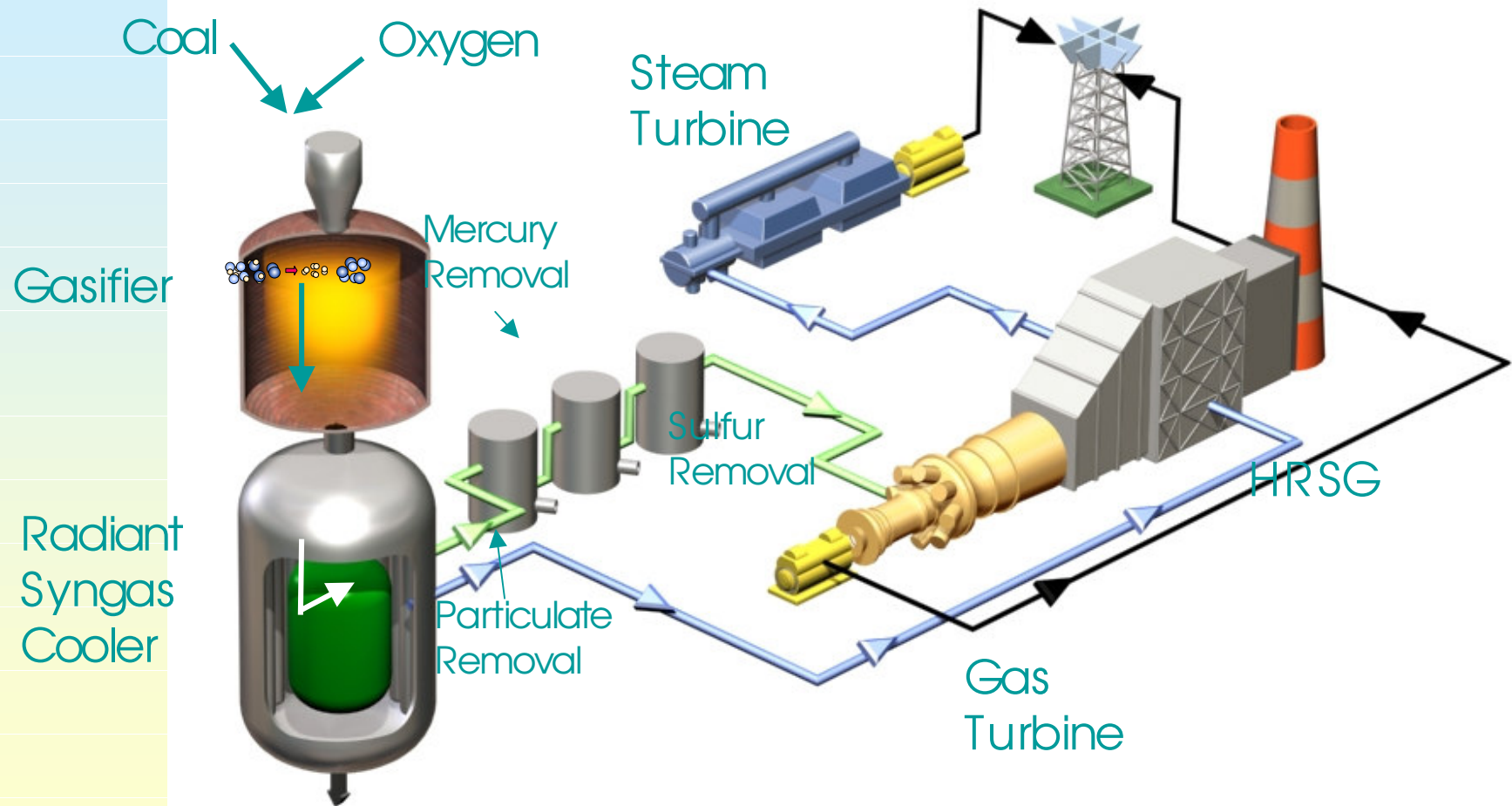
PRZYKŁAD APLIKACJI TECHNOLOGII ZGAZOWANIA WĘGLA GE-TEXACO

Tampa Electric Polk Power Station



- Mulberry, FL
- 1 x GE radiant + convective syngas cooler
- 250 MW; 1 x GE 7FA
- 1st syngas: July 1996 as DOE project
- Commercial oper: 2001
- Coal/petcoke mix to optimize fuel cost
- 2004 availability 95%
- Lowest cost power in TECO portfolio

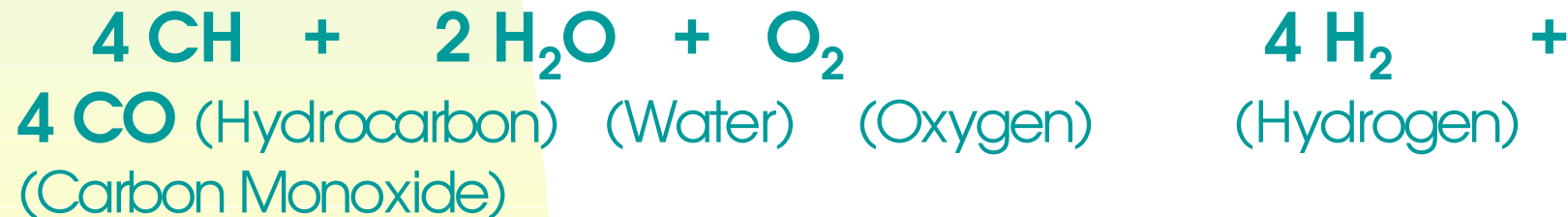
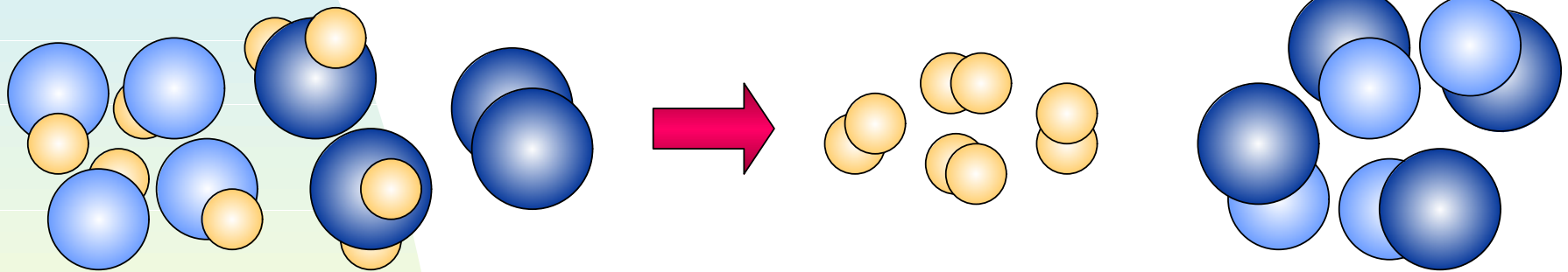
GE's IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) process



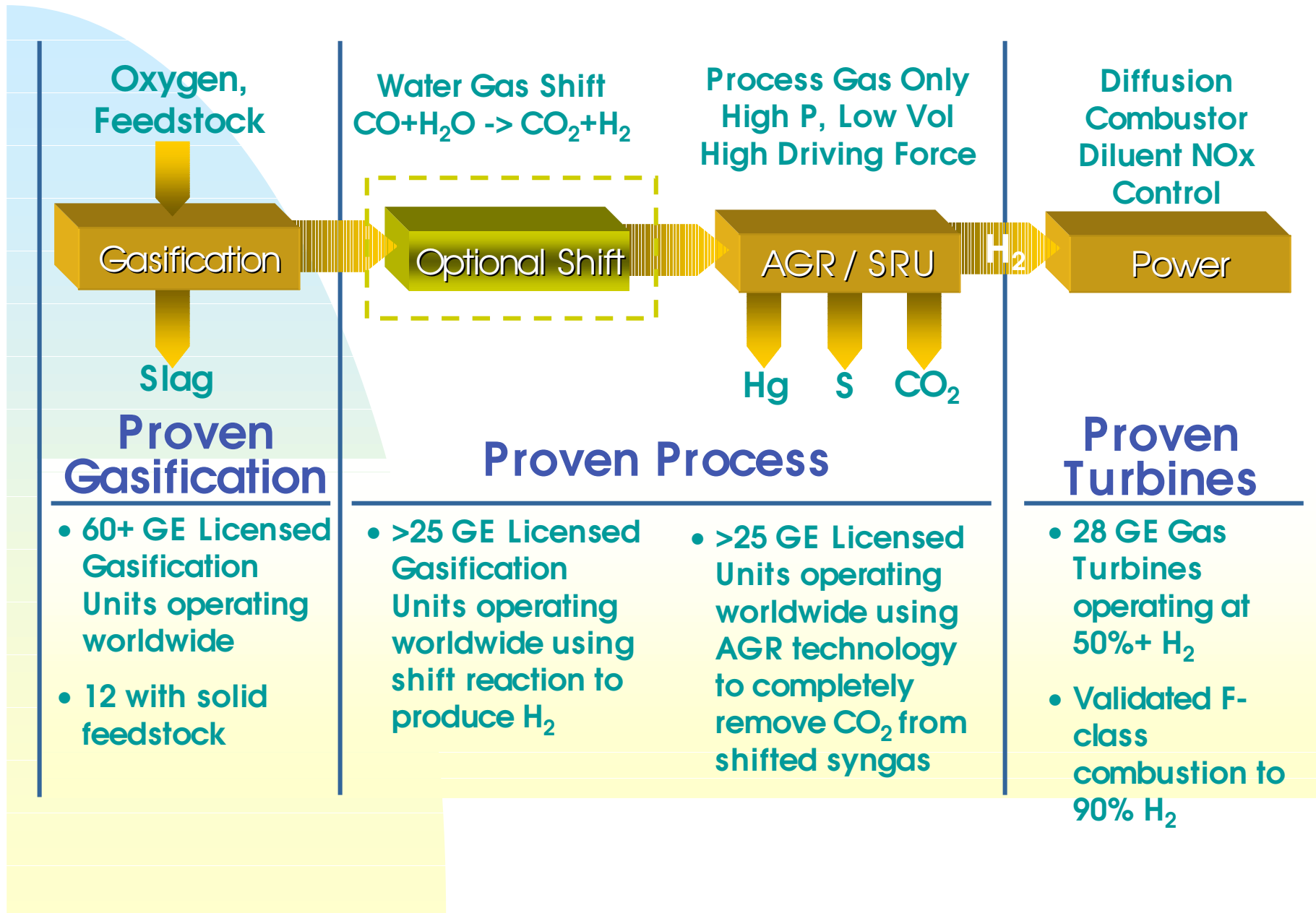
The Chemistry of Texaco method



■ For example:



IGCC CO₂ Capture Readiness



Lista instalacji referencyjnych - UE

Project	Country	Capacity (MWe)	Power plant capture technology ¹¹	Capital	Proposed start	Participants
Lacq	France	50	oxyfuel	?	2006	Total
Schwarze Pumpe	Germany	30	?	?	2008	Vattenfall
Karsto	Norway	385	NGCC	?	2009	?
Teeside	UK	800	IGCC	\$1.5bn	2009	Progressive Energy
Peterhead Miller	UK	350	NG to H ₂	\$0.6bn	2010	BP, SSE
Ferrybridge	UK	500	SCPC, retrofit	?	2011	SSE
Hatfield	UK	900	IGCC	?	2010	Powerfuel
Killingholme	UK	450	IGCC	?	2011	E.ON
Magnum	Netherlands	1200	IGCC multifuel	1 G€	2011	Nuon
Siemens	Germany	1000	IGCC	€1.7bn	2011	Siemens
Tjeldbergodden	Norway	860	NGCC	?	2011	Shell, Statoil
Mongstad	Norway	820	NGCC		2014	Statoil
RWE, Germany	Germany	450	IGCC	< €1bn	2014	RWE
RWE, Tilbury	UK	1000	SCPC	L0.8bn	2016	RWE



ZGAZOWANIE BIOMASY

Dlaczego zgazowanie biomasy ?

Zgazowanie biomasy jest uważane za obiecujący sposób jej konwersji w paliwo gazowe mogące znaleźć zastosowanie w:

- turbinach gazowych,
- tłokowych silnikach spalinowych i
- ogniwach paliwowych.

Zdolność do odgazowania biomasy ?

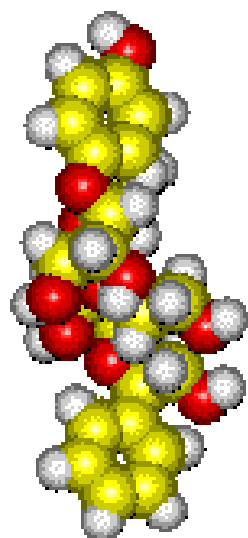
Stopień odgazowanie drewna i słomy

Rodzaj biomasy	Słoma pszeniczna	Słoma owsiana	Słoma jęczmieenna	Drewno olchy	Drewno buku	Drewno sosny
Odgazowanie, % mas.	85,9	83,7	85,1	85,2	86,1	85,7

Piroliza, rozkład termiczny - odgazowanie

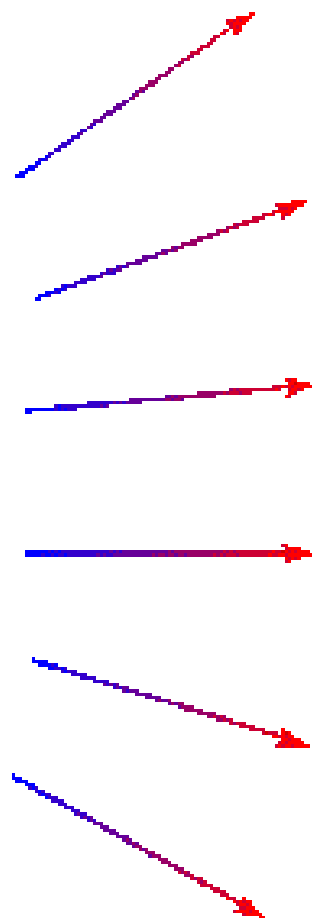
Piroliza biomasy to niekompletny rozkład termiczny, którego produktami są:

- koks,
- kondensujące składniki ciekłe,
- smoła oraz
- gazy.



Wood
(solid)

Original wood structure
(at 20 °C)



Phenol
(in the bio-oil)



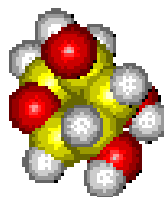
Methane
(in the gases)



Water
(in the bio-oil)



Carbon monoxide
(in the gases)



Levoglucosan
(in the bio-oil)



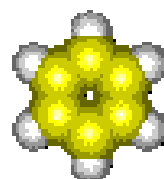
Hydroxyacetaldehyde
(in the bio-oil)



Hydrogen
(in the gases)



Carbon dioxide
(in the gases)



Aromatic ring
(in the char)

Produced fragments
(after pyrolysis at 500 °C)

Produkty rozkładu termicznego drewna

Składniki gazów pirolitycznych

Najważniejsze składniki gazów pirolitycznych:

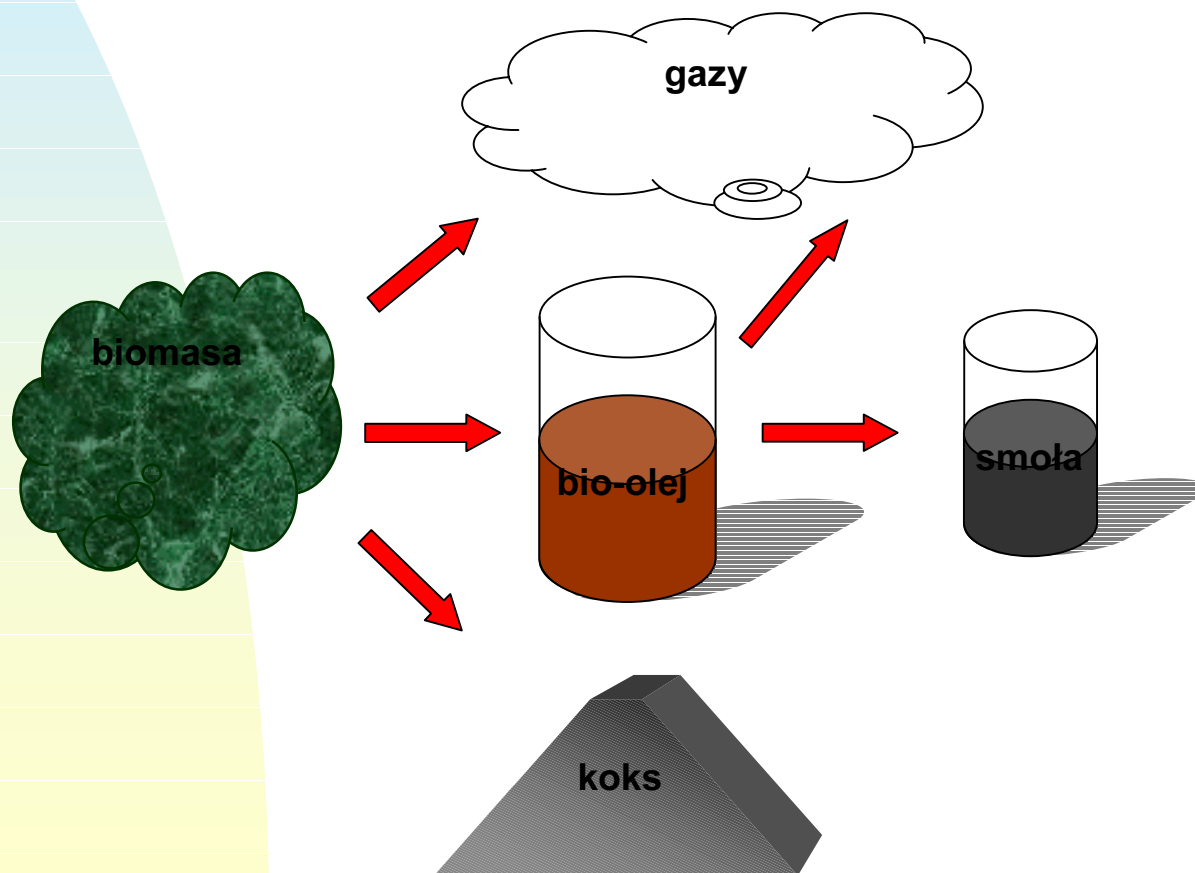
H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 i wysokouwęglone węglowodory.

Temperatura, °C	Składniki gazu, % obj.			
	H_2	CO	CO_2	HC
600	13	37	25	25
700	20	38	23	19

Wpływ warunków pirolizy na jej produkty

Rodzaj pirolizy	Szybkość nagrzewania, °C/s	Temperatura, °C	Czas trwania	Główny produkty
wolna (karbonizacja)	$\ll 1$	400	dni	węgiel drzewny
konwencjonalna	$10^2 \div 10^3$	600	5-30 min.	gaz, olej, koks
szybka (<i>flash</i>)	$10^3 - 10^6 \text{ deg/s}$	650	$< 1 \text{ s}$	bio-olej

Produkty szybkiej pirolizy biomasy



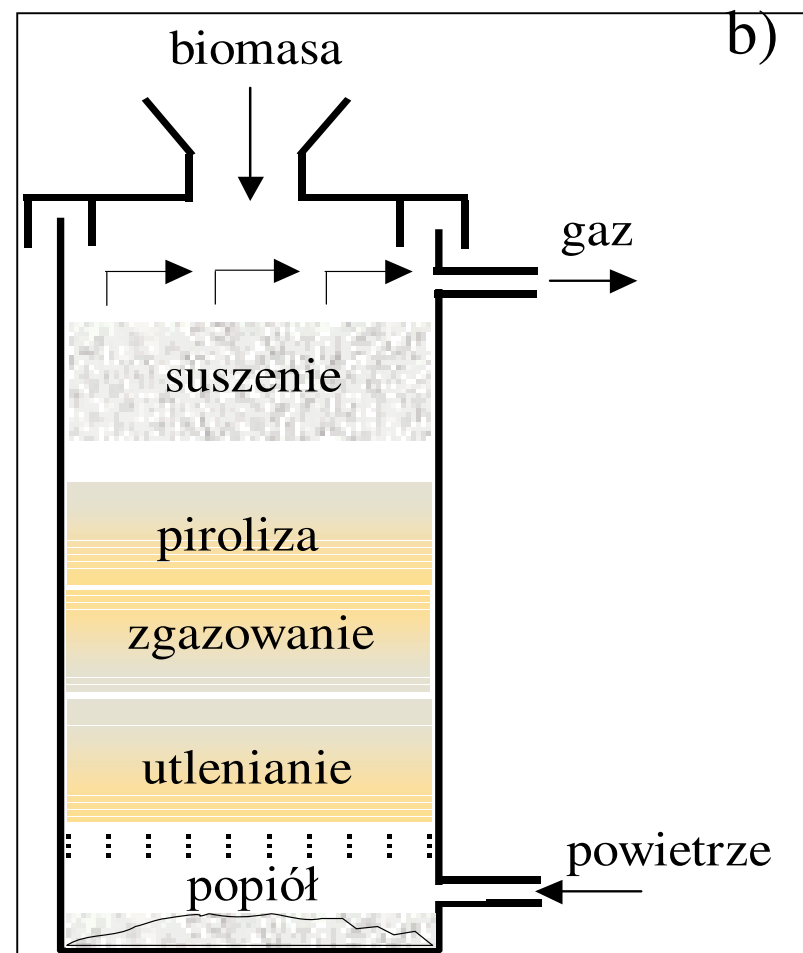
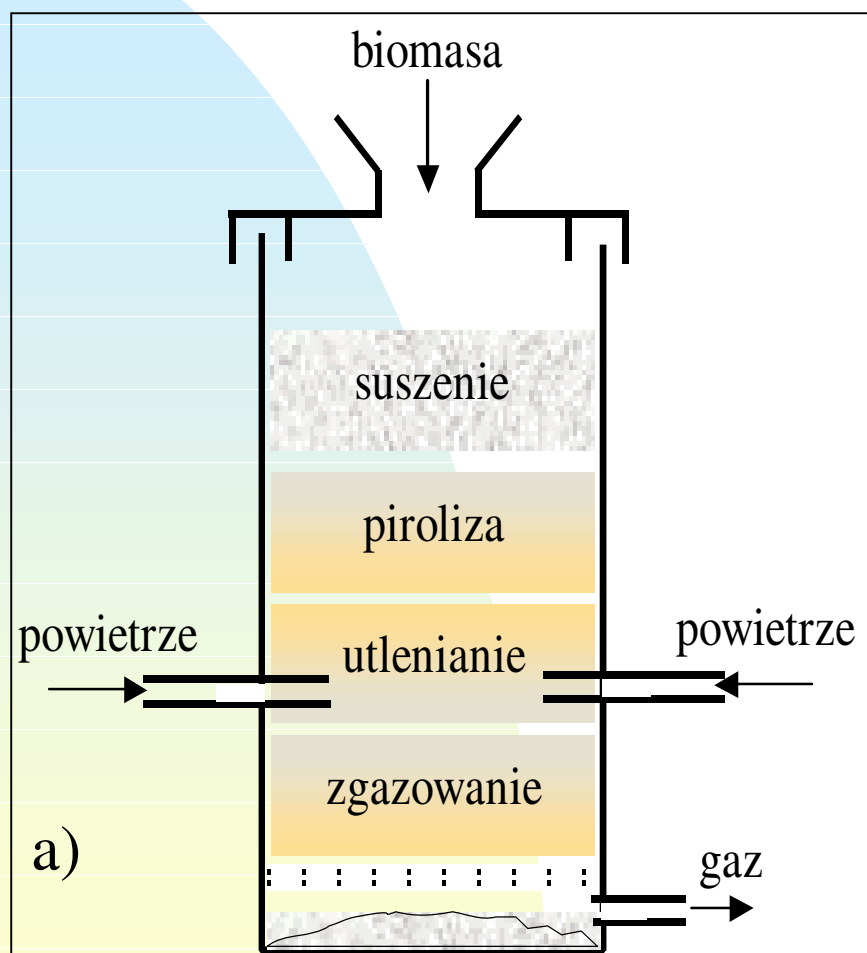
Typy gazo-generatorów „na biomase”

Wyróżnia się dwie podstawowe grupy reaktorów stosowanych do zgazowania biomasy:

1. ze złożem stałym i
2. ze złożem fluidalnym.

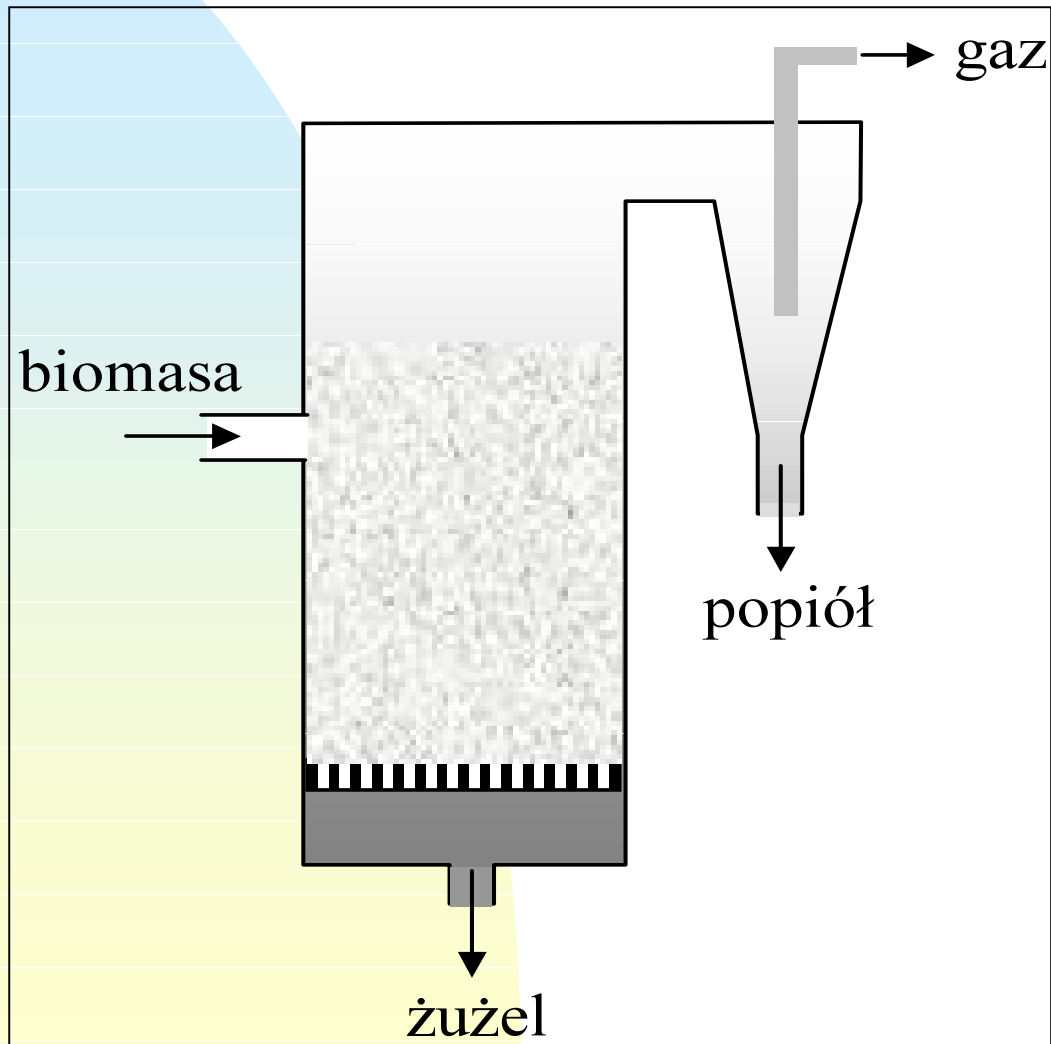
Z reguły gazogeneratory małej wydajności są reaktorami ze złożem stałym, natomiast stosowane w spalarniach odpadów i w energetyce gazyfikatory o większej wydajności są reaktorami ze złożem fluidalnym.

Reaktory typu złoż stałe do zgazowania biomasy



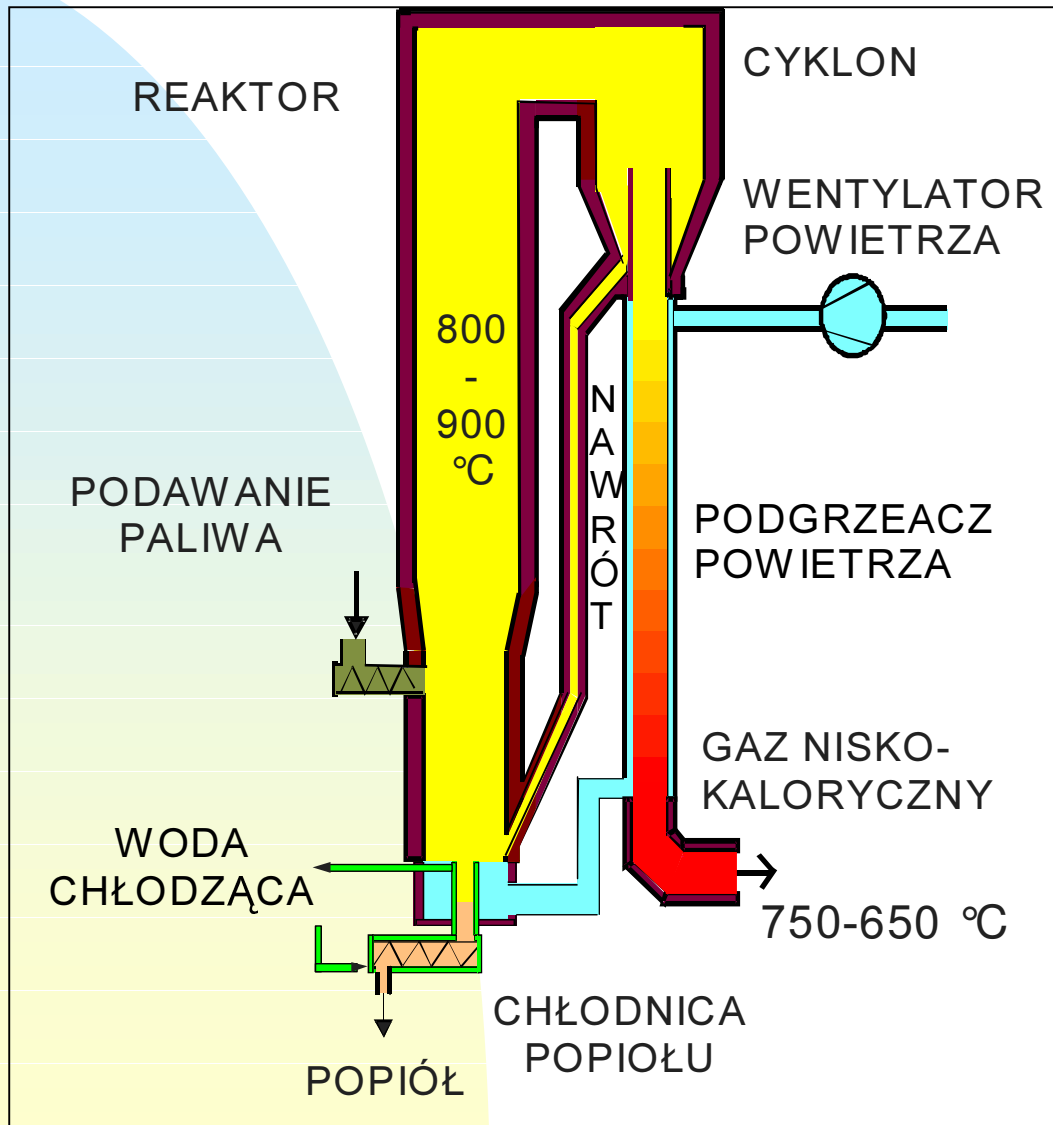
a) Współ -, b) przeciwpądowy gazogenerator ze złożem stałym

Zgazowanie biomasy w reaktorze o złożu fluidalnym



Schemat
gazogeneratorsa ze
złożem fluidalnym

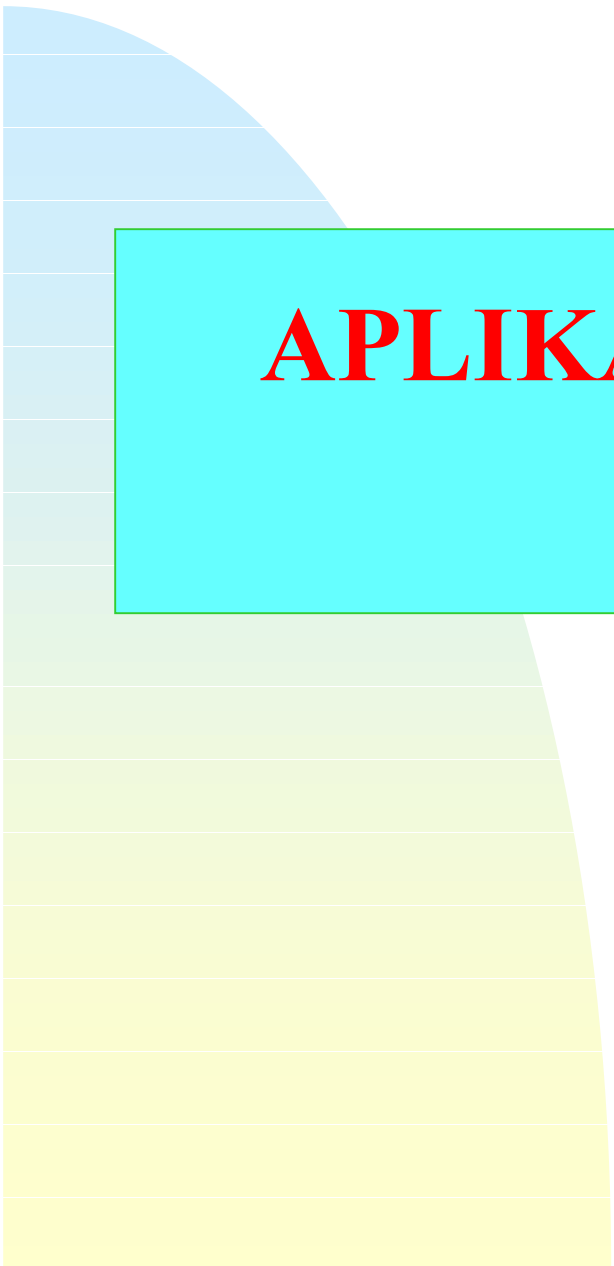
Schemat rektora fluidalnego



Schemat rektora
fluidalnego ze
złożem
cyrkującym firmy
Foster Wheeler

Ważniejsze cechy gazo-generatorów na „biomasę”

Typ gazogeneratora	Udział w gazie		Zmienność parametrów gazu	Moc maksymalna, MW _t
	smoły	pyłu		
Ze złożem stałym:				
- współprądowym	b. duży	mały	b. duża	1,5
- przeciwprądowym	mały	mały	duża	10
Ze złożem fluidaln.:				
- pęcherzykowym	średni	duży	b. mała	30
- cyrkulującym	mały	b. duży	b. mała	100

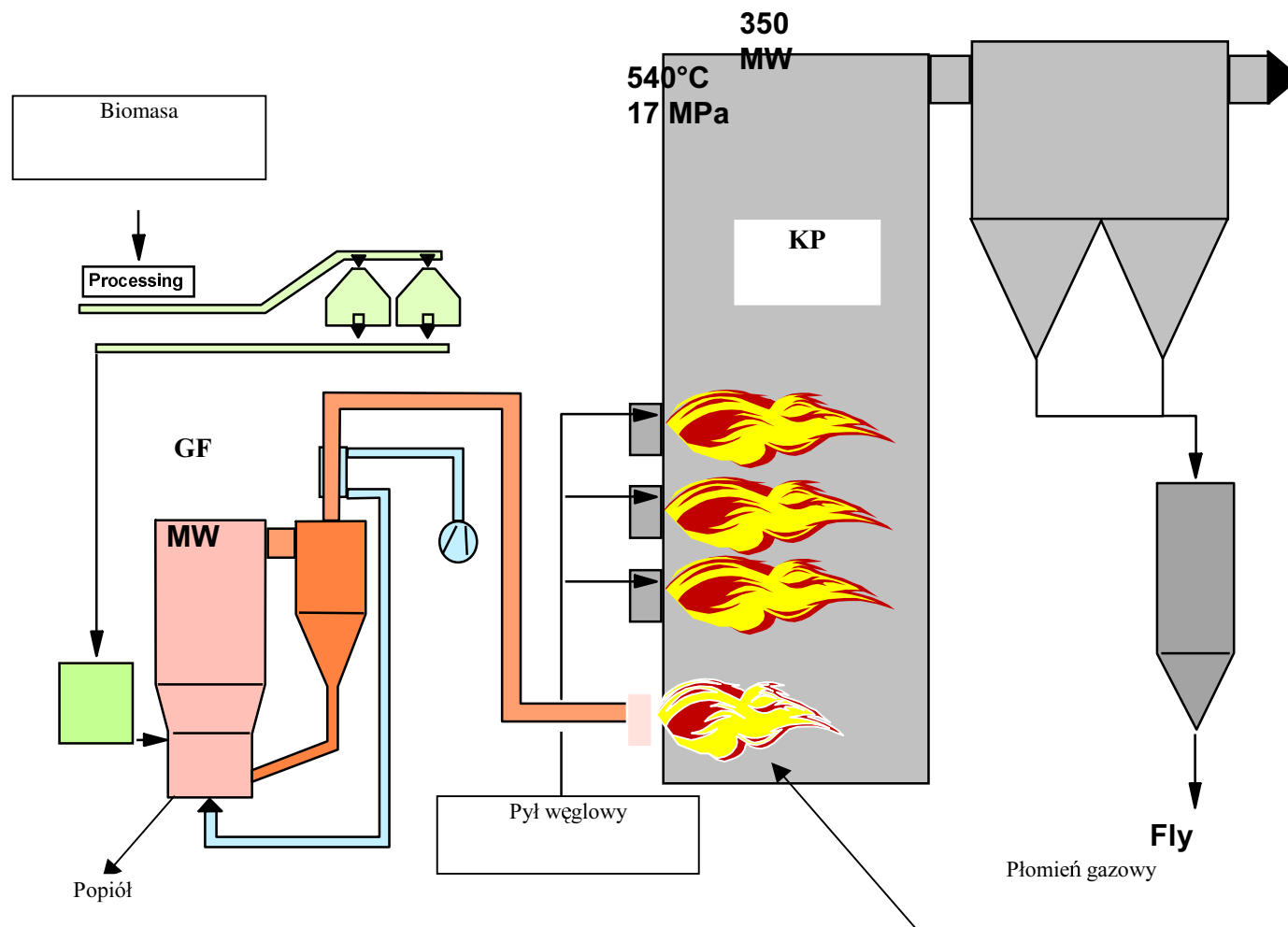


APLIKACJE ZGAZOWANIA BIOMASY

Zgazowanie w złożu fluidalnym drewna

Parametr	Jednostka	Wartość	Skład gazu, % ob.
Strumień drewna	kg/s	1,6	CO – 14,7 CO ₂ – 13,3 CH ₄ – 3,7 H ₂ – 7,3 H ₂ O – 16,1 N ₂ – 44,9
Strumień powietrza	m ³ /s	1,8	
Współczynnik nadmiaru powietrza	–	0,3	
Temperatura powietrza	°C	415	
Temperatura gazu	°C	800÷900	
Wartość opałowa drewna	MJ/kg (waf)	16,6	
Wartość opałowa gazu	MJ/m ³	4,8	
Wydajność gazu	m ³ /kg _{drewna}	2	

Współspalanie gazu generatorowego w kotle pyłowym



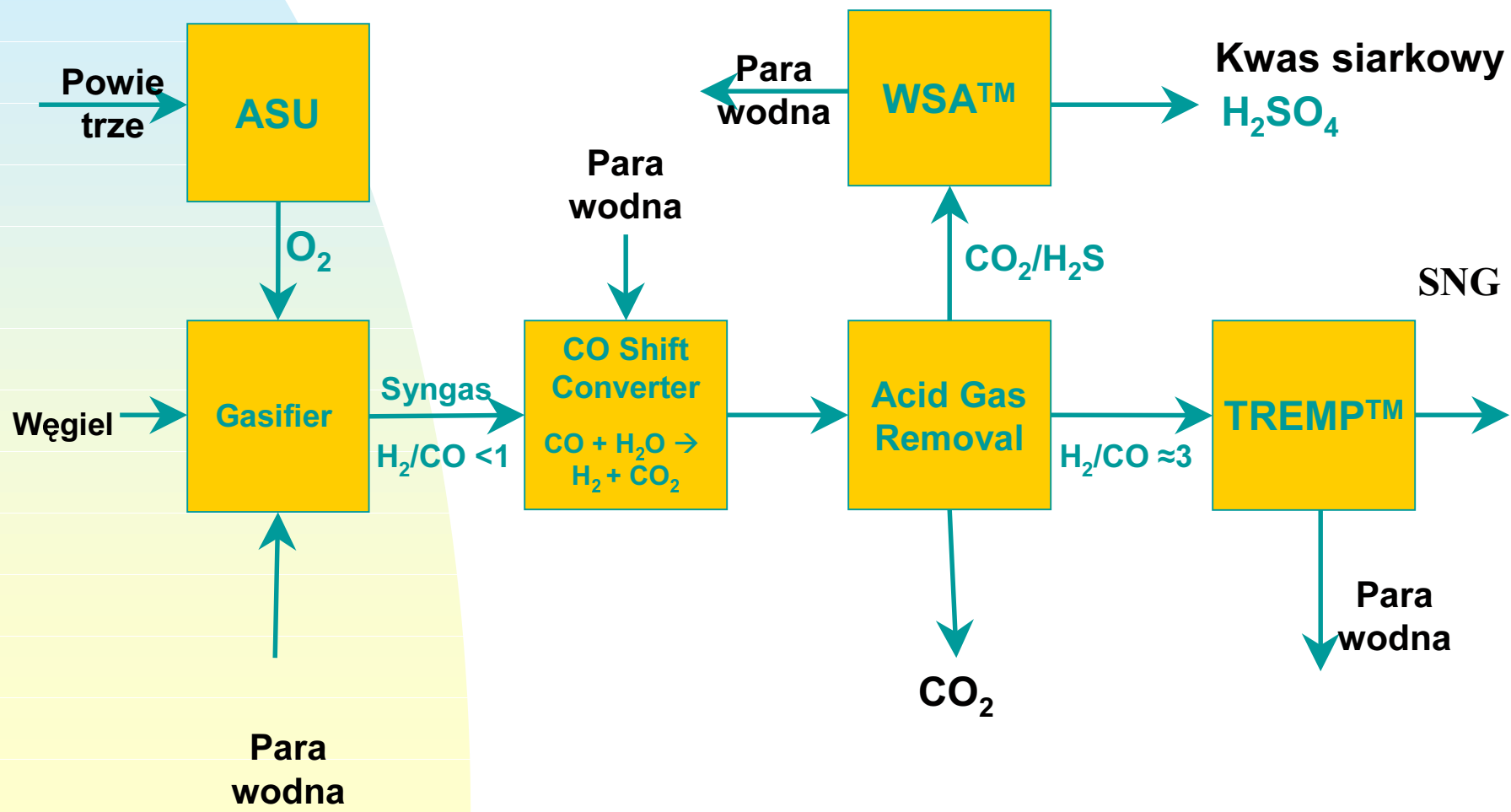


OTRZYMYWANIE SYNGAZU (SNG)

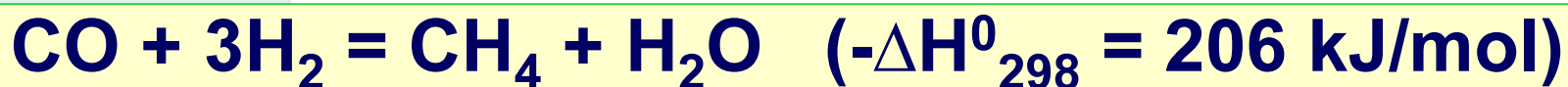
Powody zainteresowania technologią wytwarzania SNG

- Technologia otrzymywania SNG została rozwinięta w latach 70.
- Powody zainteresowania technologią SNG
 - ◆ Wysokie ceny gazu ziemnego
 - ◆ Bezpieczeństwo energetyczne państwa
 - ◆ Ulepszanie technologii.

Technologia wytwarzania SNG



Reakcje metanizacji



Uwagi:

- są egzotermiczne
- zachodzą w obecności katalizatora

Skład SNG

Składnik	Mole-%
CH ₄	94 - 96
CO ₂	0.5 - 1
H ₂	0.5 - 1
CO	nil
N ₂ + Ar	2 - 3
HHV, Kcal/Nm ³	8450 - 8675

Literatura

1. Hessley R.K., i inni, Coal Science, John Willey, 1986.
2. Tenger Sz., Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla, PWN, W-wa, 1981.
3. Kowalski J., Rosinski S., Chemia i technologia węgla brunatnego, PWN, W-wa, 1957.
4. Tomeczek J., Zgazowanie węgla, Wyd. Politechnika Śląska, Gliwice, 1991.