

Jerzy TOMECZEK

WPŁYW WARUNKÓW ODGAZOWANIA NA ILOŚĆ CIEKŁYCH PRODUKTÓW ROZKŁADU WĘGLA

Streszczenie. Dokonano analizy definicji masy ciekłych produktów odgazowania węgla. Porównano ilości ciekłych produktów uzyskiwanych w rezultacie czterech niezależnych eksperymentów przeprowadzonych dla jednego węgla. Stwierdzono, że ilość ciekłych produktów podczas szybkiego i wolnego odgazowania w atmosferze inertnej jest jednako-
kowa.

1. Wstęp

Odgazowanie niskotemperaturowe węgla jest rozwijane głównie dla uzyskania ciekłych produktów jego rozkładu. Rejestrowana w badaniach ilość ciekłych produktów odgazowania jest różnicą między ich generacją z ziarna węgla oraz rozkładem w czasie ich przebywania w strefie wysokich temperatur. Ogólnie zatem można stwierdzić, że rodzaj węgla, atmosfera gazowa oraz typ reaktora są podstawowymi parametrami decydującymi o ilości ciekłych produktów odprowadzanych z reaktora. Często spotyka się stwierdzenia jakoby szybkość nagrzewania ziarna węgla miała również znaczny wpływ na ilość ciekłych produktów odgazowania.

Jednoznaczne ustalenie wpływu poszczególnych parametrów na konwersję węgla jest niezwykle kłopotliwe. Już Furfari [1] wskazał na utrudnienie występujące przy porównaniu wyników badań wynikające z różnych i nie zawsze precyzyjnie podanych definicji produktów pirolizy, szczególnie w odniesieniu do pojęcia "smoła" i "ciekłe produkty". Jeżeli jeszcze uwzględnić różne gatunki węgla produkowane w badaniach, wówczas poszukiwania uogólnień są w rzeczywistości trudne. Szczęśliwie, cztery "niezależne" i budzące zaufanie badania, opublikowane dla jednego gatunku węgla "Westerholt" [2, 3, 4, 5], pozwalają na wyeliminowanie jednego z parametrów w analizie ich wpływów.

2. Definicje ilości ciekłych produktów

Bunthoff [2] zrealizował badania wolnego odgazowania za pomocą termowagi ciśnieniowej. Szybkość powstawania ciekłych produktów określił on jako różnicę szybkości ubytku masy próbki węglowej oraz szybkości generacji strumienia masy gazów, rejestrowanych za pomocą chromatografu

$$\left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{ciekłe}} = \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{próbka}} - \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{gazy}} \quad (1)$$

w której masę produktów gazowych obliczono jako sumę masy rejestrowanych związków chemicznych

$$m_{\text{gazy}} = \sum_1^7 m(\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{g})) \quad (2)$$

w atmosferze inertyjnej oraz

$$m_{\text{gazy}} = \sum_1^6 m(\text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{g})) \quad (3)$$

w atmosferze wodorowej.

Tak zdefiniowane ciekłe produkty w zamierzeniu są smołą suchą, w praktyce jednak część pary wodnej ulega wykropleniu w przyrządzie pomiarowym, zwiększając masę ciekłych produktów.

Krabiell [3] wykonujący badania za pomocą tej samej termowagi, zakładając, że część pary wodnej ulega wykropleniu, zdecydował wyznaczać sumę masy smoły suchej i wody wyzwolonej w trakcie odgazowania jako masę ciekłych produktów. Ponadto, ponieważ w trakcie odgazowania w atmosferze wodorowej część wodoru przechodzi do produktów, założył on, że masa tego wodoru jest równa masie wodoru w metanie, etanie oraz w etylenie. Tak zatem szybkość tworzenia ciekłych produktów określił on równaniem

$$\left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{ciekłe}} = \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{próbka}} - \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{gazy}} + \frac{1}{4} \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{CH}_4} + \frac{1}{7} \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{1}{5} \left. \frac{dm}{dt} \right|_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (4)$$

w którym masę gazowych produktów odgazowania próbki węgla w atmosferze wodorowej wyznaczył jako sumę masy rejestrowanych gazów

$$m_{\text{gazy}} = \sum_1^5 m(\text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4) \quad (5)$$

Kaiser [4] wyznaczył masę ciekłych produktów jako różnicę między zmierzonym ubytkiem masy próbki oraz masy produktów gazowych podczas szybkiego odgazowania węgla w reaktorze ciśnieniowym metodą punktu Curie

$$m_{\text{ciekłe}} = \Delta m_{\text{próbki}} - \sum_1^9 m(\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{H}_2\text{O} (\text{g})) \quad (6)$$

W przypadku odgazowania w wodorze pominął on masę wodoru w równaniu (6). Tak zdefiniowane ciekłe produkty oznaczają smołę suchą, jednak ze względu na możliwość wykroplenia części pary wodnej, rejestruje się zapewne większą niż smoła sucha masę ciekłych produktów.

Treuling [5] dokonał pomiaru masy ciekłych produktów wyzwolonych podczas wolnego nagrzewania próbki węglowej w reaktorze ciśnieniowym. Ponieważ produkty były chłodzone do temperatury (-30°C) przed separacją ciekłych, przeto zmierzona masa reprezentowała zapewne sumę masy smoły suchej i wody pogazowej. Należy jednak przypuszczać, że część H_2O przeszła przez separator w postaci mgły, zmniejszając tym samym masę zmierzonych produktów.

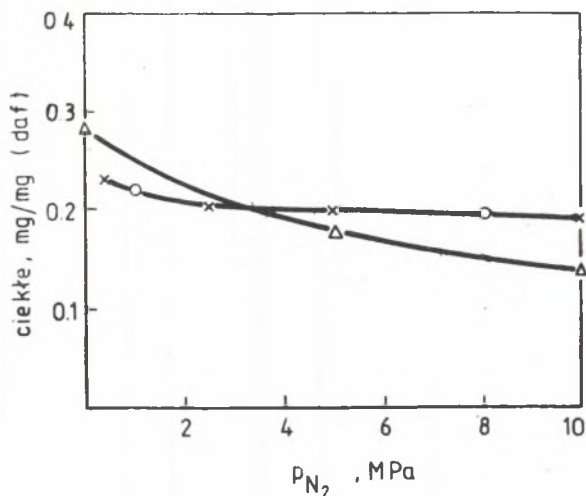
3. Porównanie masy ciekłych produktów

Analizowane eksperymenty przeprowadzono przy stosowaniu zdecydowanie różnych szybkości grzania:

- termowaga umożliwia stosowanie grzania próbki (1,5-5) g z szybkością około 0,05 K/s [2, 3],
- łożo nieruchome o masie około 500 g nagrzewane od płaszcza zewnętrznego może być nagrzewane również z szybkościami około 0,05 K/s [5],
- metoda punktu Curie pozwala uzyskać nagrzewanie próbki 5 mg z szybkością do $2 \cdot 10^4$ K/s [4].

Ponieważ masa ciekłych produktów odgazowania jest zależna od czasu rezydencji tych produktów, przeto do celów porównawczych wybierano podane przez autorów wyniki z zachowaniem konieczności minimalizacji reakcji wtórnych. Szczególnie trudne było to w przypadku badań Treulinga, który nie dla wszystkich punktów pomiarowych przeprowadził weryfikację.

Masę ciekłych produktów uzyskiwanych podczas nagrzewania liniowego do temperatury końcowej przedstawiają rysunki 1 (w atmosferze inertej) i 2 (w atmosferze wodoru). Wyraźnie widoczne jest, że w atmosferze inertej zarówno dla szybkości nagrzewania 0,05 K/s, jak i 9000 K/s uzyskuje się podobne ilości ciekłych produktów. Należy tutaj równocześnie zwrócić uwagę na fakt, że w badaniach Kaisera stosowano nieznacznie niższe temperatury końcowe (800°C zamiast 950°) oraz bardzo krótki czas przebywania próbki w tej temperaturze.

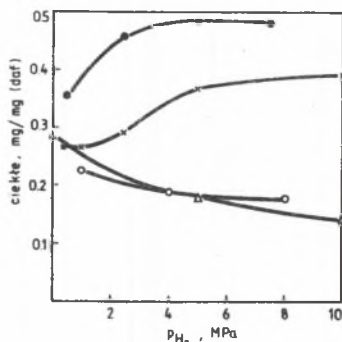


Rys. 1. Masa ciekłych produktów odgazowania w azocie jako funkcja ciśnienia dla węgla "Westerholt"

- x Bunthoff [2], 0,05 K/s do 950°C, izoterma 15 min
- Δ Kaiser [4], 9000 K/s do 800°C, izoterma 10 s.
- o Treuling [5], skorygowane, 0,07 K/s do 977°C

Fig. 1. Mass of liquid products of degassing in nitrogen as a function of pressure for "Westerholt" coal

- x Bunthoff [2], 0,05 K/s up to 950°C isotherm, 15 min
- Δ Kaiser [4], 9000 K/s up to 800°C, isotherm 10 s.
- o Treuling [5], corrected, 0,07 K/s up to 977°C



Rys. 2. Masa ciekłych produktów odgazowania w wodorze jako funkcja ciśnienia dla węgla "Westerholt"

- Krabiell [3], 0,05 K/s do 950°C, izoterma 30 min
- x Bunthoff [2], 0,05 K/s do 950°C, izoterma 15 min
- Δ Kaiser [4], 9000 K/s do 800°C, izoterma 10 s.
- o Treuling [5], skorygowane, 0,07 K/s do 977°C

Fig. 2. Mass of liquid products of degassing in hydrogen as a function of pressure for "Westerholt" coal

- Krabiell [3], 0,05 K/s up to 950°C, isotherm 30 min
- x Bunthoff [2], 0,05 K/s up to 950°C, isotherm 15 min
- Δ Kaiser [4], 9000 K/s up to 800°C, isotherm 10 s
- o Treuling [5], corrected, 0,07 K/s up to 977°C

Wylania się zatem pytanie czy mogło to spowodować niezarejestrowanie wszystkich ciekłych produktów. Po pierwsze temperatura 800°C jest dostatecznie wysoka, aby można było stwierdzić, że wszystkie reakcje prowadzące do wyzwolenia ciekłych produktów mogły zajść. W odniesieniu do krótkiego czasu eksperymentu Kaiser dostarcza dowodów rejestrując ubytek masy próbki dla czasów rezydencji od 0 do 60 s. Podczas eksperymentów w atmosferze inertnej przy ciśnieniach do 10 MPa autor nie rejestruje ubytków masy próbki dla czasów dłuższych niż około 10 s.

Ponieważ definicje masy ciekłych produktów stosowane przez Kaisera, Bunthoffa i Treulinga są bardzo zbliżone, przeto można stwierdzić niezależność masy ciekłych produktów wyzwolonych podczas odgazowania węgla przy szybkościach nagrzewania w zakresie 0,05-9000 K/s.

W atmosferze wodorowej różnice między krzywymi są zasadnicze, lecz ponownie uderzająco zbliżone są ilości ciekłych produktów rejestrowane w badaniach Kaisera i Treulinga. Jest uzasadniona zdecydowanie wyższa, otrzymana przez Krabiella ilość ciekłych produktów w porównaniu z wynikiem badań Bunthoffa. Zaskakujący jest jednak różny wpływ ciśnienia na masę ciekłych produktów. Należy tutaj zwrócić uwagę, że Suuberg i inni [6] dla amerykańskiego węgla kamiennego również zarejestrowali podobne masy smoły podczas szybkiego odgazowania w atmosferze inertnej i wodorowej.

4. Wnioski

Przeprowadzona analiza czterech niezależnych badań odgazowania węgla przy szybkości nagrzewania 0,05 i 9000 K/s nie pozwala stwierdzić, że szybkie nagrzewanie zwiększa masę ciekłych produktów zarówno w atmosferze inertnej, jak i wodorowej.

LITERATURA

- [1] Furfari S.: *Hydropyrolysis of Coal*. IEA Coal Research, London 1982.
- [2] Bunthoff D.: *Bildungskinetik der BTX-Aromaten bei der Druckpyrolyse von Steinkohlen in Stickstoff und Wasserstoffatmosphäre*. Doktor Arbeit, Essen 1982.
- [3] Krabiell K.: *Zum Ablauf der Sekundärreaktionen während der Druckpyrolyse von Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten*. Doktor Arbeit, Essen 1986.
- [4] Kaiser M.: *Primär und Sekundärreaktionen bei der Pyrolyse und Hydro-pyrolyse von Steinkohlen unter hoher Aufheizgeschwindigkeiten*. Doktor Arbeit, Essen 1986.

- [5] Treuling U.: Kohlenwerkstoffgewinnung aus Teeren der Druckpyrolyse von Steinkohlen unter inerten und reaktiven Gasen. Doktor Arbeit, Aachen 1985.
- [6] Suuberg E.M., Peters W.A., Howard J.B.: Fuel, 59 (1980) 405-412.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Leon Troniewski

Wpłynęło do redakcji w marcu 1989 r.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБЕЗГАЖИВАНИЯ НА КОЛИЧЕСТВО ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ РАСПАДА УГЛЯ

Р е з ю м е

Дан анализ определения жидких продуктов обезгаживания угля. Сравнены количества жидких продуктов полученных в результате четырех независимых экспериментов проведенных для одного типа угля. Показано, что количество жидких продуктов во время быстрого и медленного обезгаживания в инертной атмосфере является постоянным.

INFLUENCE OF DEGASSING CONDITIONS ON THE AMOUNT OF LIQUID PRODUCTS OF COAL DECOMPOSITION

S u m m a r y

A definition of the mass of liquid products of coal degassing has been analysed. The amounts of liquid products being obtained in consequence of four separate experiments carried out for one type of coal have been compared. It has been found that the amount of liquid products during quick and slow degassing in the inertial atmosphere is the same.