

Olbracht ZBRANIBORSKI, Andrzej CZAPLICKI, Wojciech SMOŁKA

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

WYTWARZANIE KARBONIZATÓW Z WĘGLI KAMIENNYCH, BRUNATNYCH I ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH DO PRODUKCJI PALIW EKOLOGICZNYCH

Streszczenie. W referacie przedstawiono możliwości otrzymywania ekologicznych paliw uzyskiwanych z karbonizatów węgla kamiennego brunatnego i niektórych odpadów przemysłowych.

CARBONIZATES FROM HARD COAL, LIGNITE AND INDUSTRIAL WASTES FOR ECOLOGICAL FUELS PRODUCTION

Summary. The presented paper refers to production of special ecological fuel which can replace the worst type of coal. The method of obtaining is described as well as an usefulness of other types of coal.

1. Wstęp

Stosowanie paliw ekologicznych do opalania palenisk komunalnych i indywidualnych jest w obecnych warunkach jedynym racjonalnym sposobem ograniczenia zanieczyszczenia środowiska z sektora komunalnego. Produkcja takich paliw polega na brykietowaniu na zimno odgazowanego koksiku z lepszczami ekologicznymi. Jednym z głównych elementów technologii jest wytwarzanie karbonizatu na drodze wysokotemperaturowej pirolizy węgla. Proces prowadzony jest w temperaturze 750 - 950°C w reaktorze fluidalnym. Przydatność karbonizatu do produkcji paliw ekologicznych zależy od wielu jego własności, takich jak reaktywność, zawartość części lotnych, zawartość popiołu, uziarnienie i inne. Na nie z kolei wpływają własności materiału wyjściowego użytego do wytworzenia karbonizatu oraz typ i parametry procesu, w jakim został wytworzony.

Ten sam węgiel, karbonizowany w tym samym aparacie i procesie, ale w różnych warunkach temperaturowych lub przepływowych, daje produkt o różnych własnościach, co odbija się na jego jakości i przydatności do produkcji paliw ekologicznych.

Jako podstawowy surowiec do wytwarzania karbonizatów stosowano dobry jakościowo miał węgla energetycznego. Proces pirolizy zmodyfikowano w sposób umożliwiający kokarbonizację węgla kamiennego z brunatnym oraz z palnymi odpadami przemysłowymi. Celem tak szerokiego rozpoznania bazy surowcowej do produkcji karbonizatu, jako półproduktu technologii paliwa ekologicznego, było dostosowanie różnych wariantów technologii do dostępności surowców w warunkach lokalnych.

Badania obejmowały określenie przydatności węgla różnej jakości do produkcji karbonizatu oraz przetestowanie szerokiego zakresu temperatur odgazowania węgla (w zależności od wymaganej zawartości części lotnych w otrzymanym koksiku).

2. Kryteria doboru karbonizatów do produkcji paliw ekologicznych

Karbonizaty do produkcji dobrych jakościowo paliw ekologicznych (w różnych wariantach technologicznych) powinny spełniać następujące kryteria:

1. Niska zawartość popiołu.
2. Zawartość części lotnych w granicach 4 - 10% mas.
3. Niska zawartość siarki.
4. Wysoka wydajność produkcji karbonizatu w przeliczeniu na jednostkę węgla.

Wysoka zawartość popiołu w karbonizacie, będącego składnikiem balastowym, obniża ciepło spalania jednostki masy samego karbonizatu oraz w konsekwencji i otrzymanego z niego paliwa ekologicznego. Jest ona również przyczyną powstawania dużej ilości odpadów paleniskowych w procesie spalania.

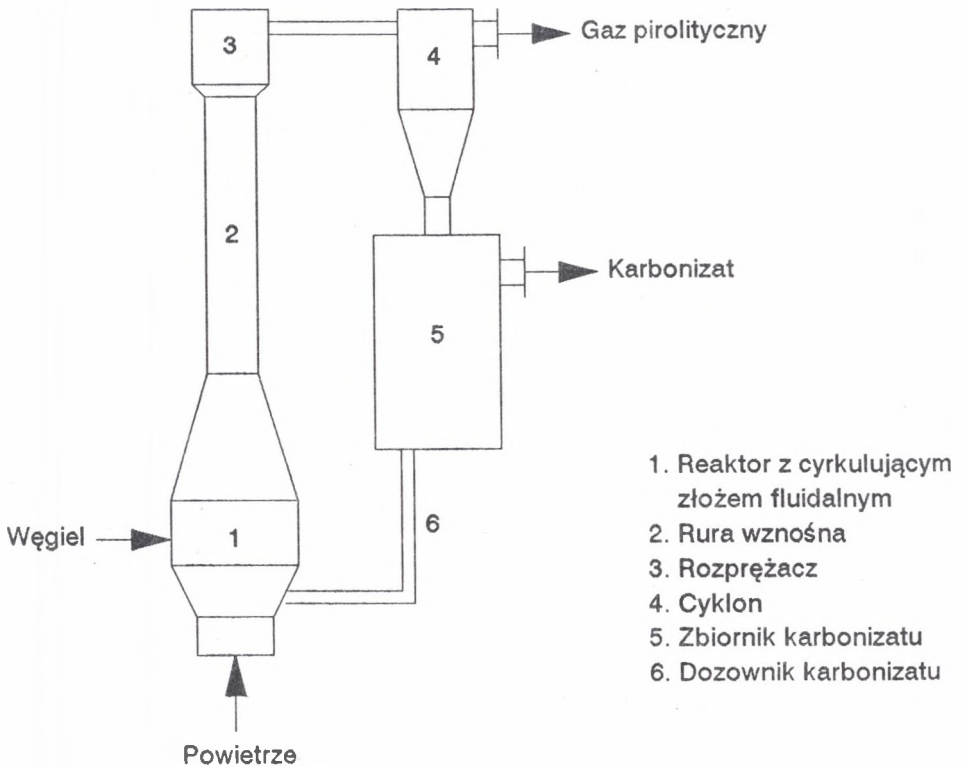
Zawartość części lotnych w granicach 4 - 10% zapewnia z jednej strony właściwą reakcyjność paliwa, a z drugiej ogranicza emisję węglowodorów w trakcie spalania paliwa ekologicznego.

Wzrost zawartości siarki w karbonizacie (a więc i w paliwie ekologicznym) wiąże się ze wzrostem emisji dwutlenku siarki podczas spalania paliwa, co jest zjawiskiem niepożądanym i sprzecznym z ideą paliwa ekologicznego.

Wysoka wydajność produkcji karbonizatu w przeliczeniu na jednostkę węgla podwyższa sprawność energetyczną procesu i wpływa dodatnio na obniżenie kosztów produkcji karbonizatu.

3. Opis instalacji doświadczalnej

Schemat instalacji doświadczalnej, na której prowadzono eksperymenty, przedstawiono na rys. 1.



Rys.1. Schemat instalacji pirolizy autotermicznej węgla

Instalacja składa się z następujących głównych sekcji:

- zasilania węglem,
- reaktora pirolizy z cyrkulującym złożem fluidalnym,
- separacji cząstek stałych.

Całkowita wysokość reaktora pirolizy węgla wynosi 5500 mm. Średnica wewnętrzna rury wznosnej wynosi 140 mm, średnica części cylindrycznej w dolnej strefie reaktora - 380 mm. Reaktor wymurowany jest ceramiczną wykładziną żaroodporną, odporną także na ścieranie. Wydajność reaktora wynosi 250 kg_{węgla}/h.

Węgiel o uziarnieniu poniżej 6 mm wprowadzany jest do dolnej części reaktora za pomocą dozownika ślimakowego. Od dołu reaktora doprowadzane jest powietrze jako medium zgazowujące i transportujące strumień wytworzonego karbonizatu. W fazie rozruchu reaktor wygrzewany jest gazami spalinowymi ze spalania gazu ziemnego w komorze spalania.

Proces pirolizy autotermicznej polega na częściowym zgazowaniu wprowadzonego węgla oraz na termicznym rozkładzie wydzielonych węglowodorów ciężkich. W wyniku zachodzących reakcji powstają dwa główne produkty - karbonizat i gaz niskokaloryczny. Karbonizat transportowany jest rurą wznosną, przez rozprężacz i cyklon wstępny do zbiornika buforowego, skąd jego nadmiar odprowadzany jest na zewnątrz, natomiast określona jego część może być dozowana do reaktora jako recykl. Gaz surowy po odpyleniu kierowany jest do spalania.

4. Opis eksperymentów

Wykonano 35 kilkunastogodzinnych prób karbonizacji węgli kamiennych, węgla brunatnego, mieszanin węgla kamiennego z węglem brunatnym oraz mieszanin węgla kamiennego z wybranymi odpadami przemysłowymi. Badano węgle z KWK "Mysłowice", "Staszic", "Siemianowice", "Janina", "Moszczenica", "Wieczorek", słowacki węgiel brunatny z rejonu Previdza oraz odpady papierowo-fenolowe i polipropylenowe. Własności węgla przedstawiono w tabelicy 1.

W testach zmieniano następujące parametry technologiczne:

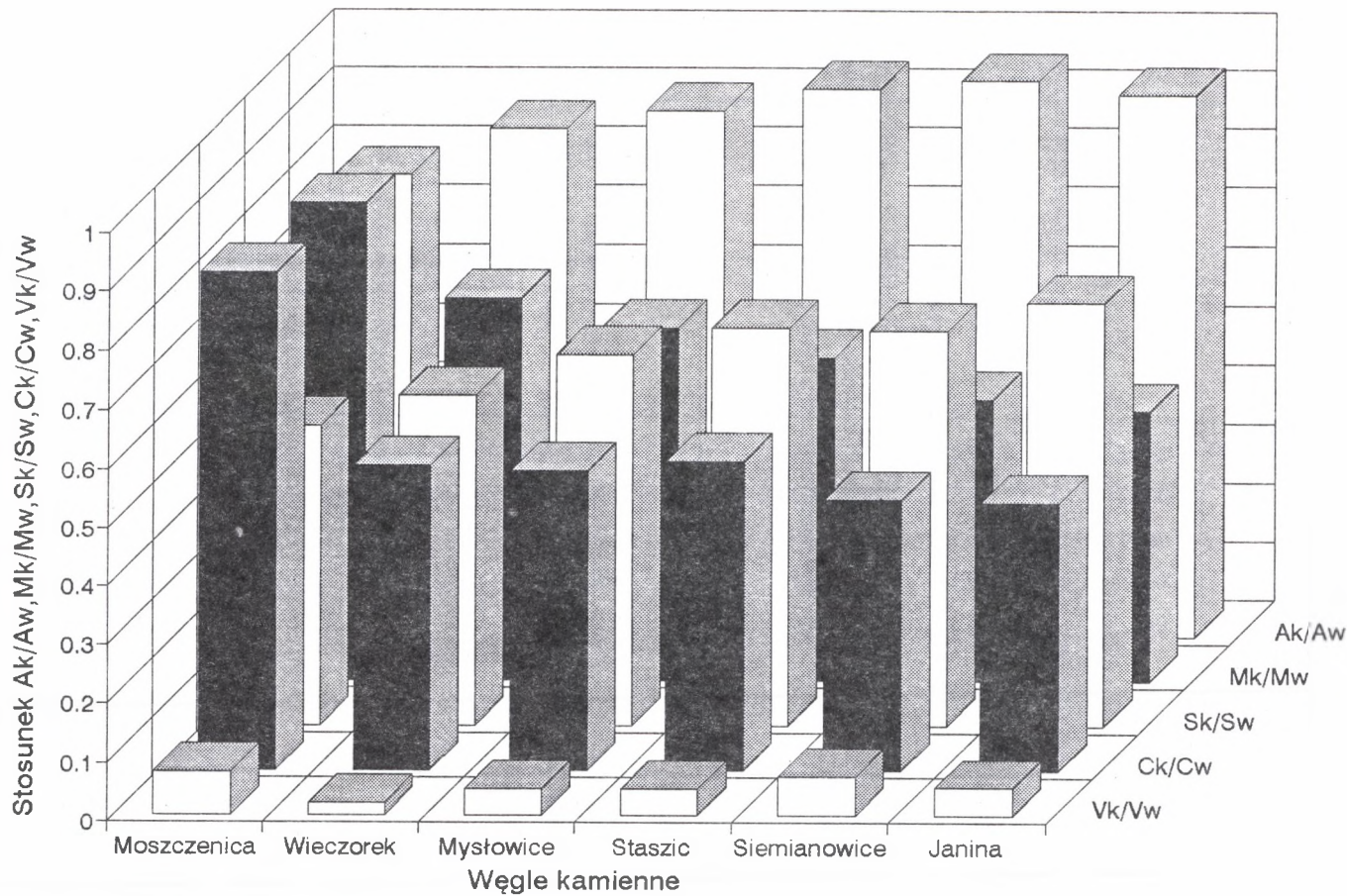
- masowe natężenie przepływu węgla (140 - 300 kg/h),
- objętościowe natężenie przepływu powietrza (125 - 230 Nm³/h),
- temperaturę pirolizy (720 - 920°C).

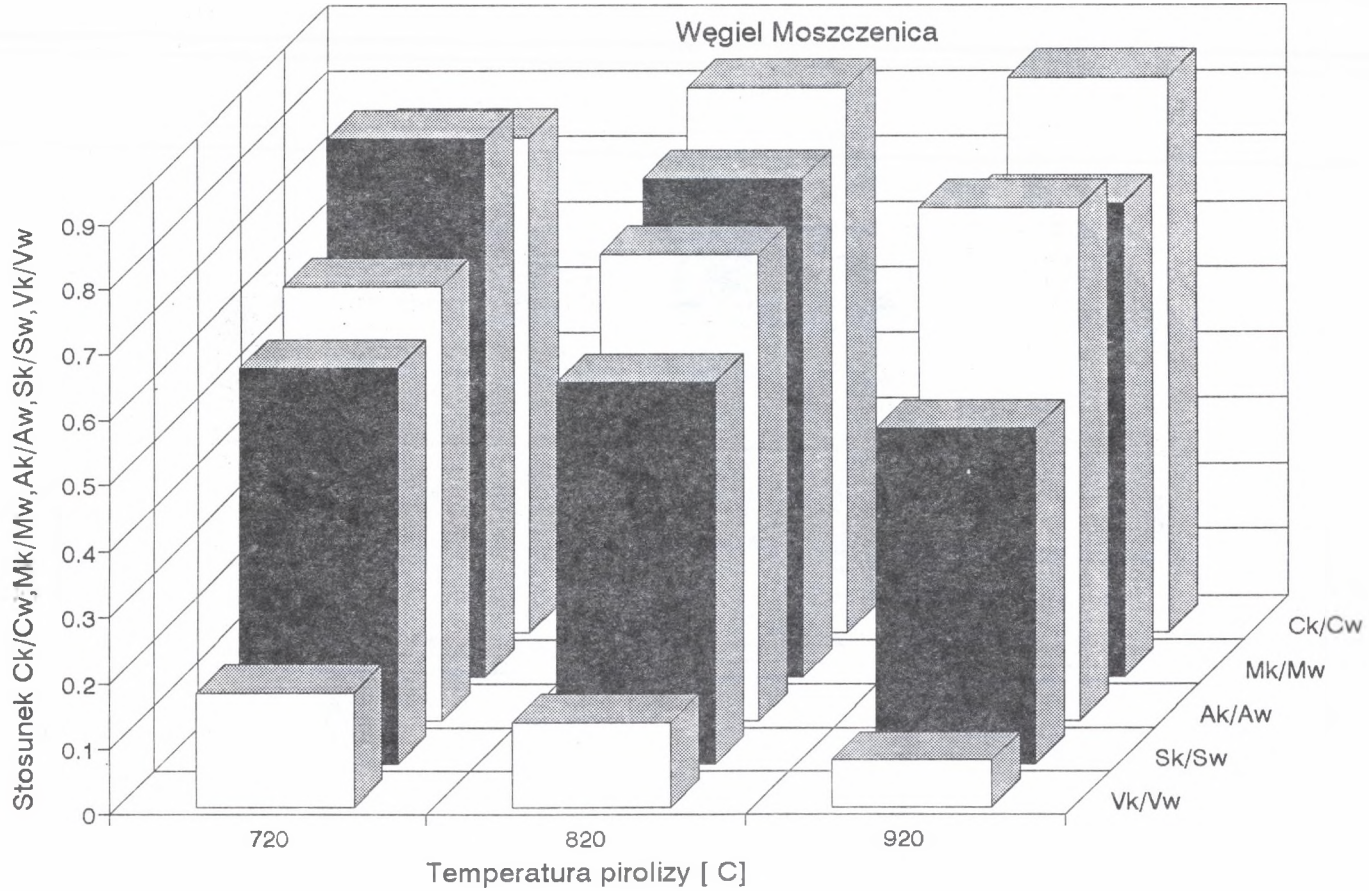
Podczas prób rejestrowano parametry przepływowo - temperaturowe procesu, pobierano do analizy próbki węgla oraz stałych i gazowych produktów pirolizy.

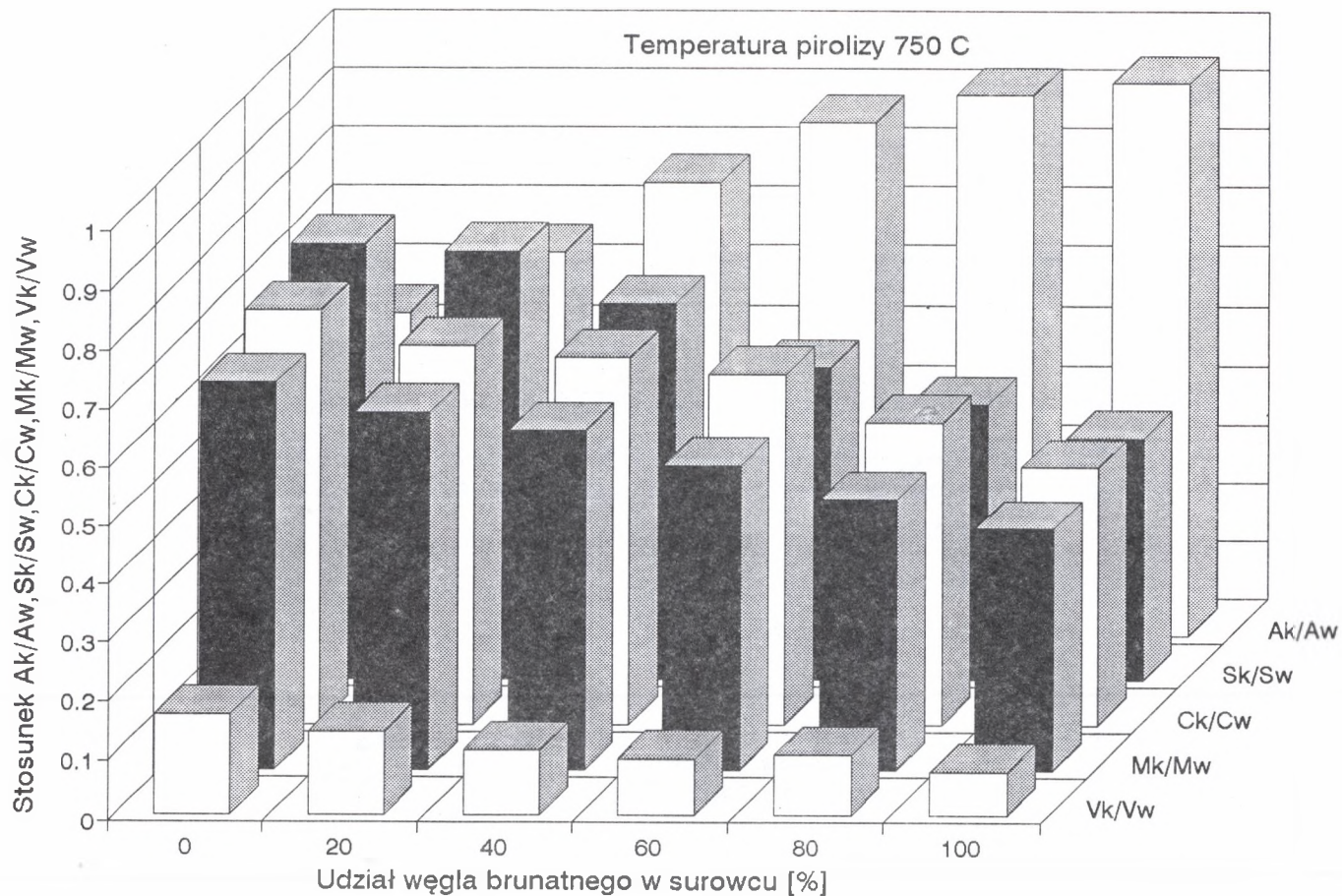
Tablica 1

Własności węgla użytych do badań

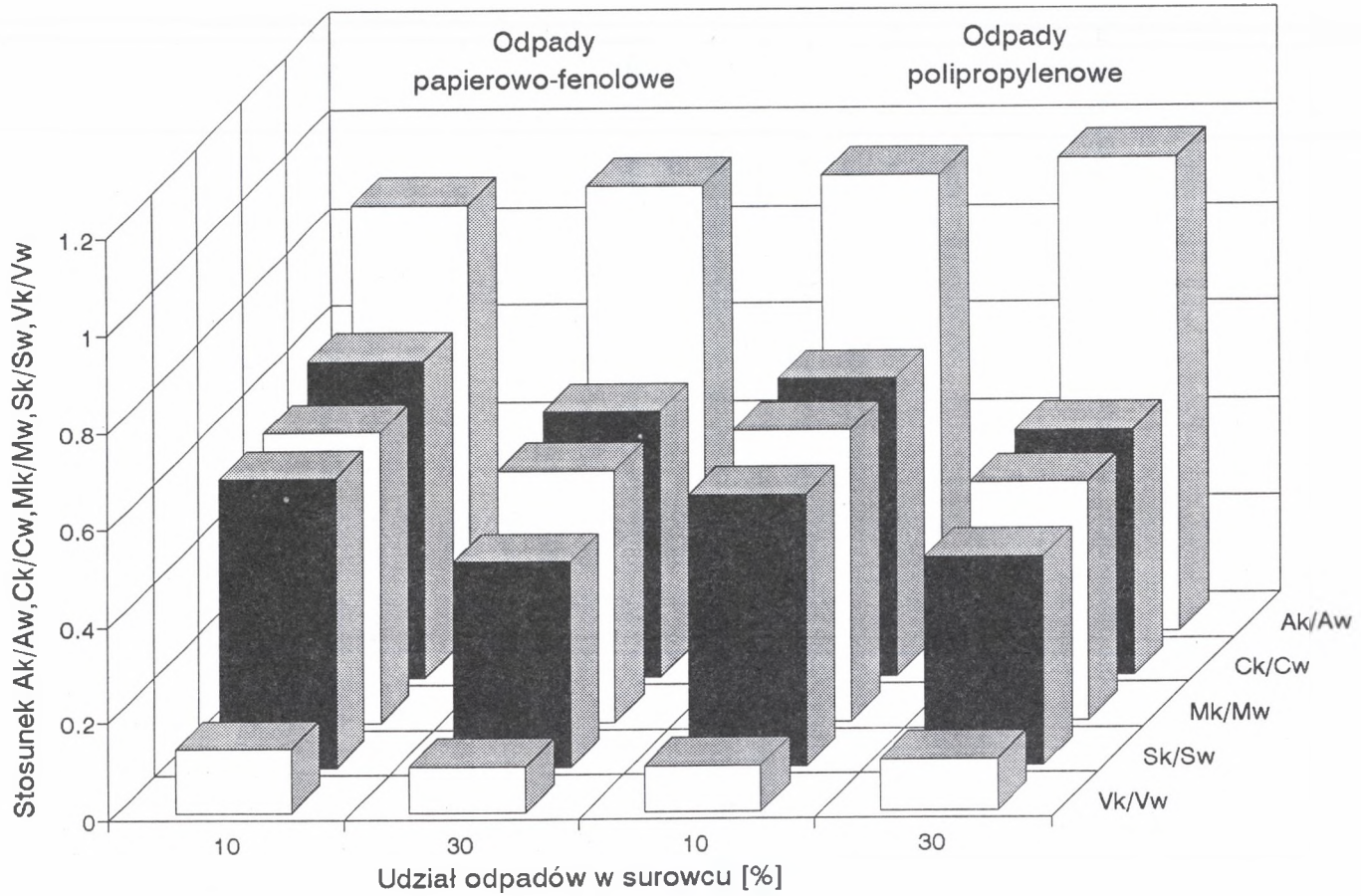
Węgiel	Mysłowice	Staszic	Siemianowice	Janina	Moszczenica	Wieczorek	Previdza
Analiza techniczna [% mas.]							
W_t^r	4.20	3.90	5.30	5.90	5.20	7.30	28.10
W^a	2.40	2.10	3.80	4.40	3.60	5.10	21.50
A^a	13.20	7.20	10.40	9.60	5.90	14.30	10.40
V^a	31.60	34.20	32.50	34.00	15.40	28.00	36.60
V^{daf}	37.40	37.70	37.90	39.50	17.00	34.70	53.70
Analiza elementarna [% mas.]							
C^a	68.09	74.10	69.55	63.88	81.26	64.55	46.10
H^a	4.17	4.61	3.88	3.95	3.21	3.70	3.40
N^a	1.07	1.13	1.38	2.60	1.29	1.24	0.70
S_t	0.51	0.65	0.87	1.32	0.33	0.56	1.40

Rys.2. Stosunki $Ak/Aw, Mk/Mw, Sk/Sw, Ck/Cw, Vk/Vw$

Rys.3. Zależność stosunków $C_k/C_w, M_k/M_w, A_k/A_w, S_k/S_w, V_k/V_w$ od temperatury



Rys.4. Zależność stosunków Ak/Aw, Sk/Sw, Ck/Cw, Mk/Mw, Vk/Vw od udziału węgla brunatnego w surowcu



Rys.5. Zależność A_k/A_w , C_k/C_w , M_k/M_w , S_k/S_w , V_k/V_w od udziału odpadów w surowcu

Opracowano matematyczny model procesu pirolizy autotermicznej w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym. Zebrane dane procesowe stanowiły podstawę dla przeprowadzenia obliczeń bilansowych i weryfikacji modelu pirolizy oraz do obliczeń reaktora w różnych skalach.

Na rys. 2 przedstawiono stosunki masowej zawartości w karbonizatach do masowej zawartości w wyjściowych węglach: popiołu (A_k/A_w), siarki całkowitej (S_k/S_w), części lotnych (V_k/V_w) oraz uzysk karbonizatu (M_k/M_w) dla węgla kamiennych w wybranej temperaturze pirolizy. Na rys. 3-5 zobrazowano zależność tych stosunków od temperatury oraz od udziału węgla brunatnego i odpadów przemysłowych w surowcu.

5. Omówienie wyników

Procesowi karbonizacji w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym poddano ponad 120 ton węgla kamiennych i brunatnych, mieszanin węgla kamiennego z węglem brunatnym oraz mieszanin węgla kamiennego z odpadami przemysłowymi. Reaktor przepracował łącznie ponad 500 godzin w warunkach pewności eksploatacyjnej, łatwości kontroli i odtwarzania parametrów prowadzenia procesu.

Analiza wyników prób karbonizacji sześciu węgla kamiennych pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- dla identycznych temperaturowo warunków procesu pirolizy najlepsze rezultaty (duży uzysk karbonizatu, wysoka zawartość pierwiastka węgla oraz niskie zawartości popiołu i siarki w karbonizacie) uzyskuje się dla węgla jakościowo dobrych, o wysokim stopniu uwęglenia (rys. 2, tablica 1),

- zwiększanie temperatury pirolizy tego samego rodzaju węgla, obniża uzysk karbonizatu oraz zawartość siarki i części lotnych w karbonizacie, zwiększa natomiast zawartość popiołu i pierwiastka węgla w karbonizacie (rys. 3),

- ciepła spalania gazów pirolitycznych osiągały wartości od 3500 do 6200 kJ/Nm³ i zależały od rodzaju węgla oraz od czasu przebywania gazu w strefie reakcji; wpływ średniego czasu przebywania jest szczególnie widoczny w składzie otrzymanego gazu - przy krótkich czasach przebywania (dużych wartościach objętościowego natężenia przepływu powietrza) gaz opuszczający reaktor zawiera głównie pierwotne części lotne z nieznaczną ilością pochodzących z reakcji wtórnego rozkładu; reakcje wtórne wymagają dłuższych czasów, sprzyjając podwyższeniu koncentracji metanu, lekkich węglowodorów oraz frakcji benzenu, toluenu i ksylenu (tablica 3).

Tablica 2

Zasadnicze wymiary reaktora pirolizy w różnych skalach

Skala reaktora	Wydajność [t/h]	Średnica strefy pirolizy [m]	Średnica strefy transportu [m]	Wysokość całkowita [m]
Badawcza	0.25	0.14	0.38	3.20
Pilotowa	12.00	0.50	1.40	8.86
Demonstracyjna	60.00	0.85	2.30	12.76
Przemysłowa	120.00	1.20	3.25	16.26

W procesie produkcji karbonizatu do wytwarzania paliw ekologicznych nie jest konieczne głębokie odgazowanie węgla. Istotne jest, aby produkt pirolizy węgla posiadał niską zawartość popiołu i heteroatomów (zwłaszcza siarki), a proces prowadzony był stabilnie i z dużą wydajnością. Zdecydowanie najlepsze rezultaty uzyskano w niskotemperaturowych próbach pirolizy węgla antracytowego z KWK "Moszczenica". Ze względu na fakt, że wydobycie węgla antracytowego jest niewielkie, a wkrótce zostanie całkowicie wstrzymane, do badania karbonizacji mieszanek węgla kamiennego z węglem brunatnym i odpadami przemysłowymi wybrano węgiel z KWK "Wieczorek".

W badaniach karbonizacji mieszanek węgla kamiennego z węglem brunatnym skoncentrowano się na wpływie zawartości węgla brunatnego w mieszance na wydajność procesu i własności otrzymywanego karbonizatu. Analiza wyników prób prowadzi do wniosków:

- uzysk karbonizatu maleje praktycznie liniowo ze wzrostem ilości węgla brunatnego w mieszance węglowej (rys. 4),
- zawartość popiołu w karbonizacie wzrasta ze wzrostem udziału węgla brunatnego w surowcu, natomiast zawartości w karbonizacie siarki, pierwiastka węgla i części lotnych ze wzrostem tego udziału zmniejszają się (rys. 4).

Przetwórstwo węgla brunatnego w procesie pirolizy w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym jest problemem optymalizacyjnym. Parametry prowadzenia procesu są wynikiem założonego kompromisu pomiędzy uzyskiem karbonizatu i jego własnościami. Dla mieszanek

Tablica 3

Składy gazów pirolitycznych otrzymanych z węgla kamiennych w temperaturze 920°C

Węgiel	Mysłowice	Staszic	Siemianowice	Janina	Moszczenica	Wieczorek
Zawartość w gazie [% obj.]						
Azot	64.6	60.0	65.0	61.5	60.7	56.0
Tlen	0.8	1.6	2.8	0.1	0.7	1.0
Wodór	5.2	3.7	4.7	6.7	10.7	15.3
Tlenek węgla	6.8	6.2	7.0	9.8	6.1	5.5
Dwutlenek węgla	14.0	18.9	13.2	14.2	12.8	16.8
Węglowodory	5.9	5.4	5.2	2.7	6.7	4.1
w tym:						
metan [% wzg.]	56.8	59.6	62.5	59.7	86.0	76.2
eten [% wzg.]	25.8	27.9	25.0	28.4	7.5	22.6
benzen [g/m ³]	4.2	4.6	7.0	2.5	1.6	0.8
Ciepło spalania [kJ/m ³]	4291.0	4529.0	4349.0	3440.0	6231.0	5137.0

węgla z KWK "Wieczorek" z węglem brunatnym z rejonu Previdza najlepsze rezultaty osiągnięto w temperaturze pirolizy 750°C, z mieszanek zawierających od 40 do 60% węgla brunatnego.

Wykonane próby karbonizacji mieszanek węgla kamiennego z KWK "Wieczorek" z odpadami papierowo - fenolowymi i polipropylenowymi wykazały, że dodanie do węgla odpadów w ilości nie przekraczającej 30% nie zaburza stabilności procesu. Dodanie odpadów do węgla powoduje:

- zmniejszenie uzysku karbonizatu (rys. 5),
- obniżenie zawartości siarki i pierwiastka węgla oraz nieznaczne zwiększenie zawartości popiołu w karbonizacie (rys. 5),
- zwiększenie uzysku gazu pirolitycznego i wzrost jego kaloryczności.

Wyniki przeprowadzonych prób karbonizacji węgla kamiennego z dodatkiem palnych odpadów przemysłowych w reaktorze z cyrkulującym złożem fluidalnym potwierdziły przydatność tego procesu do utylizacji palnych odpadów przemysłowych, bez istotnego obniżenia jakości otrzymywanych produktów.

Wyniki obliczeń modelowych reaktora pirolizy z cyrkulującym złożem fluidalnym wskazują, że, podobnie jak w przypadku reaktorów katalitycznego krakingu oraz spalania fluidalnego, 2,5-krotne zwiększenie powierzchni przekroju poprzecznego powoduje 3,5-krotne zwiększenie zdolności przerobowej. Osiągnięcie docelowej instalacji przemysłowej o zdolności przerobowej równej 120 t/h wymaga przejścia poprzez dwie kolejne skale rozwojowe, to znaczy skalę pilotową i demonstracyjną. Założono, że bezpieczne jest 4-krotne powiększenie wymiaru poprzecznego przy przejściu z instalacji doświadczalnej do pilotowej oraz 1,5-krotne przy kolejnym powiększeniu skali. Zasadnicze wymiary reaktora pirolizy w różnych skalach zamieszczono w tablicy 2.

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślącza
Profesor Politechniki Śląskiej

Wpłynęło do Redakcji 29.08.1996 r.

Oznaczenia

Litery rzymskie:

W - zawartość wilgoci [% mas.],

A - zawartość popiołu [% mas.],

V - zawartość części lotnych [% mas.],

- C - zawartość węgla [% mas.],
H - zawartość wodoru [% mas.],
N - zawartość azotu [% mas.],
S - zawartość siarki całkowitej [% mas.],
M - masowe natężenie przepływu [kg/h].

Indeksy:

- k - karbonizat,
w - węgiel,
r - w stanie roboczym,
t - w stanie technicznym,
a - w stanie analitycznym,
daf - w stanie suchym, bezpopiołowym.

Abstract

The presented abstract refers to production of special ecological fuel which can replace the worst type of coal.

This fuel is obtained by partly carbonization of hard, brown coal and industrial wastes. The method of obtaining is described as well as an usefulness of other types of coal. One of the main step of this technology is a high temperature coal pirolysis. The process was carried out using the fluidized bed reactor in the temperature range of 750 - 950 °C.