

Kazimierz WALECZEK

Zakład Urządzeń Chemicznych Energetycznego Wykorzystania Odpadów

Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej w Gliwicach

BADANIA KINETYKI REAKCJI WĘGLA DRZEWNEGO Z DWUTLENKIEM WĘGLA POD KĄTEM
PROCESU ZGAZOWANIA ODPADÓW

Streszczenie. W pracy przeanalizowano zastosowaną metodę wyznaczenia stałej szybkości reakcji węgla drzewnego z dwutlenkiem węgla dla reaktora przepływowego. Zaprezentowano uzyskane wyniki oraz wnioski z przeprowadzonych badań.

OZNACZENIA

- A - współczynnik częstości reakcji, $m^3/kg \cdot s$,
C - koncentracja, $kmol/m^3$,
E - energia aktywacji, $J/kmol$,
k - stała szybkość reakcji, $m^3/kg \cdot s$,
m - masa próbki, kg ,
/MR/ - uniwersalna stała gazowa, $J/kmol \cdot K$,
n - ilość substancji, $kmol$,
p - ciśnienie, N/m^2 ,
T - temperatura, K ,
 \dot{V} - strumień objętościowy gazu, m^3/s ,
[CO₂] - udział molowy CO₂ w gazie,
τ - czas, s .

INDEKSY

- CO₂ - dwutlenek węgla,
d - dolot,
o - indeks wekaźnikowy,

- p - pomiar,
R - stan równowagi,
w - wylot.

1. WPROWADZENIE

Za względu na specyfikę materiałów odpadowych zarówno poprodukcyjnych jak i komunalnych ich utylizacja przez zgazowanie wymaga jeszcze ciągle prowadzenia badań o charakterze podstawowym. Zazwyczaj wysoka zawartość części lotnych w odpadach, częstokroć niska gęstość nasypowa i duża zawartość wilgoci sprawiają, że proces zgazowania odpadów różni się znacznie od procesu zgazowania węgla, różna jest wielkość i znaczenie poszczególnych stref oraz postać konstrukcyjna stosowanych urządzeń [3]. Dla procesu prowadzonego z odbiorem ciekłego żużla ze strefy spalania wykonanie odpowiednich badań bez wybudowania obiektu o rzeczywistych wymiarach jest praktycznie niemożliwe ze względu na złożony charakter zjawisk fizykochemicznych zachodzących w tzw. obszarze dyfuzyjnym. Przy niższych temperaturach dla procesu prowadzonego z odbiorem niestopnionego popiołu można założyć, że w strefie redukcji zjawiska zachodzą w obszarze kinetycznym, czyli takim, w którym o szybkości całego procesu decyduje głównie szybkość reakcji chemicznej. Znajomość parametrów strefy redukcji w procesie zgazowania ma istotne znaczenie przy badaniu strefy odgazowania, zwłaszcza w urządzeniach z podwójnym odbiorem gazu. W temperaturze poniżej 1100°C można pokusić się o określenie parametrów strefy redukcji na drodze badań kinetyki reakcji dwutlenku węgla i pary wodnej z koksikami stanowiącymi pozostałość procesu odgazowania odpadów. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań kinetyki reakcji węgla drzewnego sosnowego o różnej granulacji /jako przedstawiciela odgazowanego materiału odpadowego/ z dwutlenkiem węgla, w zakresie temperatury $700 + 1100^{\circ}\text{C}$, przy założeniu że reakcja biegnie w obszarze kinetycznym.

2. OPIS METOD BADAWCZYCH

W Polsce opracowano na potrzeby hutnictwa normę branżową określającą sposób wyznaczania stałej szybkości reakcji /reakcyjności/ koksu z CO_2 [1]. Norma opiera się na tzw. metodzie "genewskiej", precyzującej ściśle warunki pomiaru i sposób obliczania wyników. Metoda polega na przepuszczaniu czystego CO_2 w ilości $9 \text{ dm}^3/\text{godz.}$ przez próbkę koksu o masie 7 g i uziarnieniu $1 + 3 \text{ mm}$ w temperaturze 1000°C w ciągu 15 minut i oznaczaniu udziałów objętościowych nieprzereagowanego CO_2 . Średnica kwarcowej rury pomiarowej wynosi 16 mm . Normę oraz odpowiednią aparaturę opracowano w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu.

Dla badań materiałów o większym wymiarze ziarna w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach zestawiono aparaturę o średnicy rury pomiarowej wynoszącej ok. 100 mm , działającą również na podstawie warunków specyfikowanych w metodzie "genewskiej". Maksymalny wymiar ziarna materiału badanego wynosi tu ok. 40 mm .

Według metody "genewskiej" stałą szybkości reakcji, czyli reakcyjność badanego materiału wyznacza się z zależności:

$$k_{\text{CO}_2} = -(\dot{V}_{\text{do}} T_p / m T_o) \{ 2 \ln [2[\text{CO}_2]_w / (1 + [\text{CO}_2]_w)] + (1 - [\text{CO}_2]_w) / (1 + [\text{CO}_2]_w) \}, \quad \text{m}^3/\text{kg s} \quad (1)$$

Wzór ten został opracowany jako rozwiązanie równania różniczkowego:

$$- (1/m) (dn_{\text{CO}_2} / dt) = k_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2}, \quad \text{kmol/kg s} \quad (2)$$

Równanie /1/ uzyskuje się przy założeniu, że udział CO_2 w gazie na dolocie do próbki jest równy 1.

Przyjęta w metodzie "genewskiej" temperatura pomiaru wynosi 1000°C . W temperaturze tej można pominąć równowagowy udział CO_2 w gazie wylotowym, jak to uczyniono w równaniu /2/. Dla niższych temperatur należy uwzględnić fakt, że o szybkości reakcji decyduje odległość od stanu równowagi, czyli człon $/C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2R}/$. Przy przepływie czystego CO_2 przez próbkę węglową równowagowy udział CO_2 w gazie w temperaturze 1000°C

wynosi zaledwie $[CO_2]_R = 0,0066$, w temperaturze $800^\circ C$ $[CO_2]_R = 0,1057$, natomiast w temperaturze $600^\circ C$ $[CO_2]_R = 0,731$. Tak więc wzór /1/ nadaje się jedynie do obliczania stałej szybkości reakcji k_{CO_2} dla temperatur, dla których z dobrym przybliżeniem można przyjąć zerową równowagową koncentrację CO_2 w gazie. W przypadku badania koksików z materiałów o wysokiej zawartości części lotnych, posiadających wysoką reakcyjność i małą gęstość nasypową /np. węgiel drzewny/, metoda "genewska" stwarza trudności wynikające z szybkiego przereagowania próbki o niewielkiej masie. Problem ten można rozwiązać stosując znacznie niższe udziały CO_2 w gazie dolotowym. Również w tym przypadku podobnie jak przy niższych temperaturach wzór /1/ nie ma zastosowania.

Niewątpliwą wadą metody "genewskiej" jest badanie szybkości reakcji w warunkach daleko odbiegających od rzeczywistych procesów przemysłowych. Zarówno w wielkim piecu jak i w generatorach gazu prędkości przepływu gazów są zdecydowanie wyższe niż w metodzie "genewskiej", natomiast udziały CO_2 wielokrotnie niższe. Może to uniemożliwić wykorzystanie uzyskanych wyników do rzeczywistych procesów, w przypadku gdy zjawiska dyfuzji mają pewien wpływ na przebieg procesu redukcji.

Dla wyeliminowania opisanych niedogodności metody "genewskiej" uniemożliwiających badanie różnych materiałów w szerokim zakresie parametrów opracowano nową postać równania /1/ [2], wychodząc z równania kinetycznego o następującej postaci:

$$-(1/m) (dn_{CO_2} / dt) = k_{CO_2} (C_{CO_2} - C_{CO_2}^R) \quad (3)$$

Traktując reaktor przepływowy jak periodyczny, w którym ilość substancji CO_2 dolotowa reaguje z całą masą próbki przy zmieniającej się koncentracji CO_2 w gazie i uwzględniając, że:

$$C_{CO_2} = p_p [CO_2] / (MR) T_p \quad \text{kmol/m}^3 \quad (4)$$

oraz

$$[CO_2] = n_{CO_2} / (n_d + n_d [CO_2]_d - n_{CO_2}) , \quad (5)$$

można po scałkowaniu równania (3) uzyskać następującą postać równania na stałą szybkości reakcji :

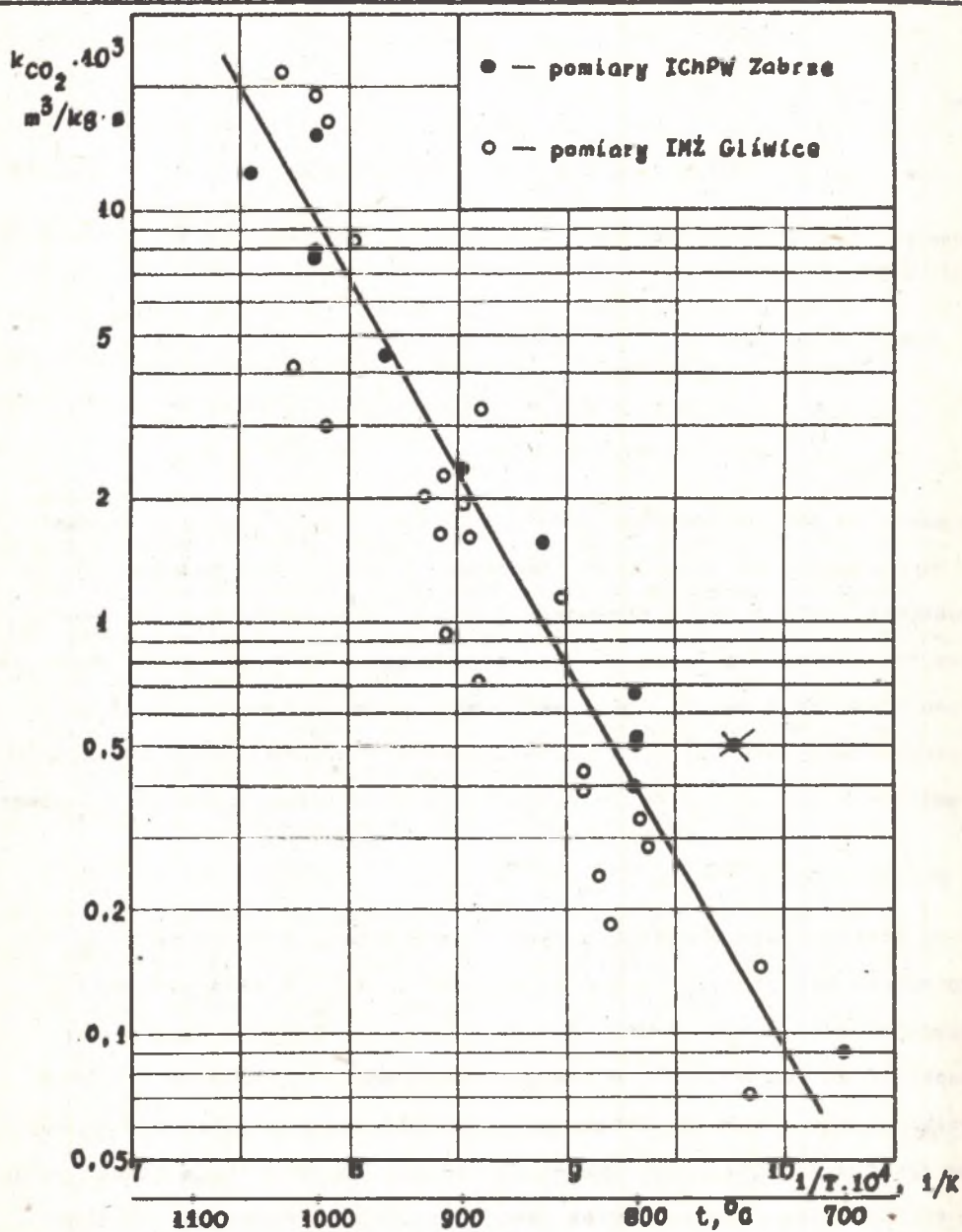
$$k_{CO_2} = -(\dot{V}_{d0} T_P / m T_d) \{ (1 + [CO_2]_d) / (1 + [CO_2]_R)^2 \ln [([CO_2]_w - [CO_2]_R) (1 + [CO_2]_d) / (1 + [CO_2]_w) ([CO_2]_d - [CO_2]_R)] + ([CO_2]_d - [CO_2]_w) / (1 + [CO_2]_R) (1 + [CO_2]_w) \} , \quad m^3/kg \cdot s \quad (6)$$

Równanie to po podstawieniu $[CO_2]_d = 1$ oraz $[CO_2]_R = 0$ daje równanie /1/.

Na podstawie uniwersalnego równania /6/ prowadzono badania stałej szybkości reakcji węgla drzewnego z CO_2 na stanowiskach ChPW Zabrze [4] oraz IMŻ Gliwice [5] w różnych temperaturach oraz przy parametrach przepływu zgodnych z metodą "genewską". Następnie wykonano badania na własnym stanowisku [2] przy jednostkowym strumieniu gazu i udziale CO_2 w gazie w przybliżeniu odpowiadającym rzeczywistemu procesowi zgazowania.

3. WYNIKI BADAŃ

Na stanowiskach doświadczalnych IChPW Zabrze i IMŻ Gliwice przeprowadzono badania stałej szybkości reakcji k_{CO_2} dla parametrów przepływu stosowanych w metodzie "genewskiej". Badania wykonano w temperaturze $700 + 1100^\circ C$ dla węgla drzewnego o granulacji $2 + 30$ mm. Wyniki uzyskane w IChPW Zabrze oraz IMŻ Gliwice przedstawiono na wspólnym rysunku 1. Korzystając ze wzoru /6/ posługiwano się w czasie pomiaru średnią masę próbki. Ubytek masy obliczono na podstawie analizy składu gazu za próbkę. Rozrzut uzyskanych punktów pomiarowych jest znaczny, co wynika głównie z opisanych niedogodności metody "genewskiej" w zastosowaniu do materiałów o wysokiej reakcyjności i małej gęstości nasypowej. W badaniach tych nie stwierdzono widocznego wpływu wielkości cząstek na wyniki pomiarów.



Rys. 1. Stała szybkości reakcji węgla drzewnego z CO₂ /k_{CO₂}/ wyznaczona wg metody "genewskiej"

Fig. 1. Rate constant /k_{CO₂}/ of the charcoal - CO₂ reaction evaluated by "Geneva method"

Zależność wyznaczonej stałej szybkości reakcji od temperatury opisano za pomocą wzorów Arrheniusa:

$$k_{CO_2} = A \exp [-E/(RT)], \quad m^3/kg \cdot s \quad (7)$$

Stosując metodę najmniejszych kwadratów uzyskano następujące wartości współczynników: $A = 130360 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}$,

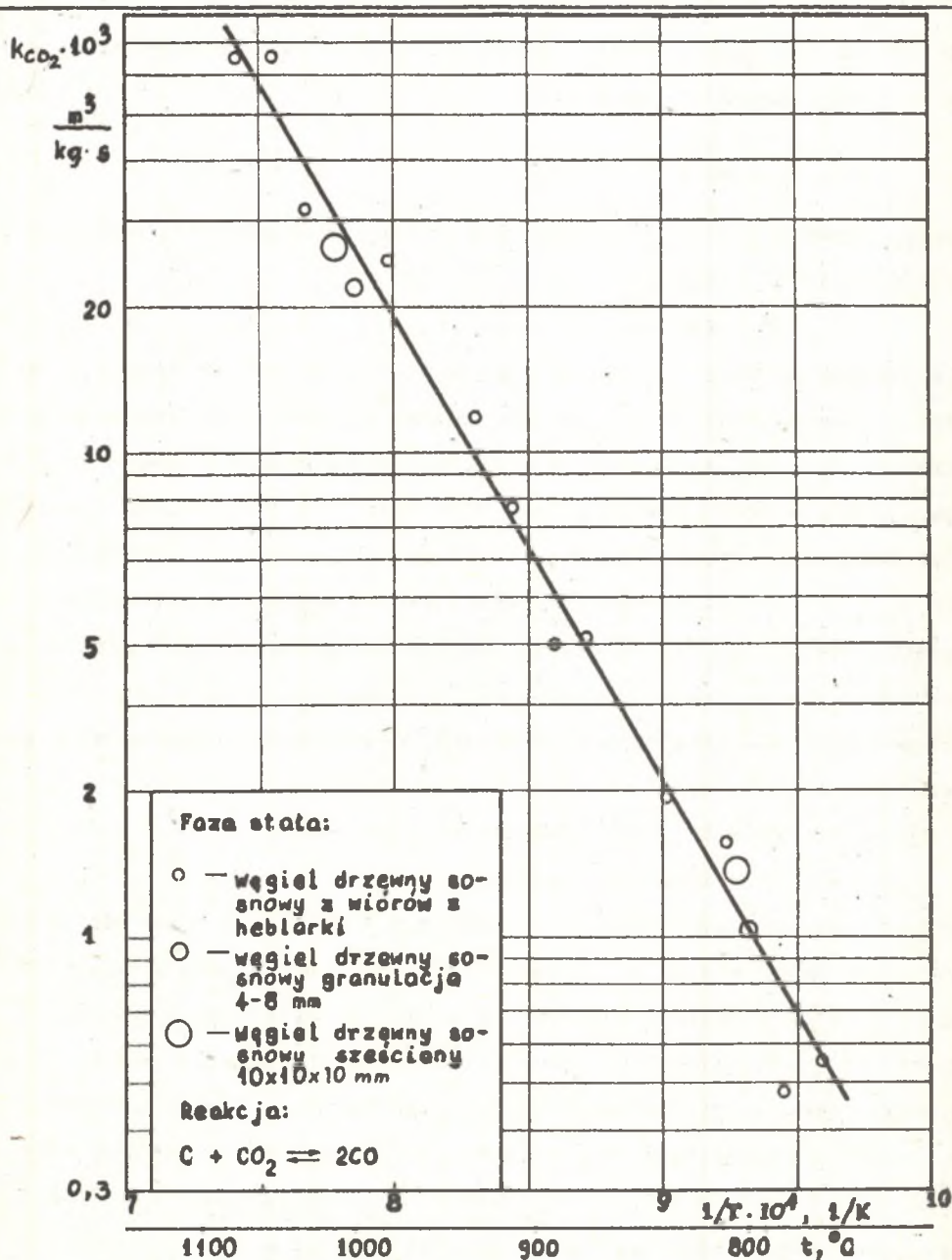
$$E = 175750000 \text{ J/kmol}.$$

Za względu na duży rozrzut punktów pomiarowych przeprowadzono badania stałej szybkości reakcji k_{CO_2} na stanowisko własnym, przy zastosowaniu mieszaniny N_2 i CO_2 o składzie i prędkości przepływu zbliżonych do występujących w rzeczywistym generatorze gazu. Materiał badany stanowił węgiel drzewny z trocin /wióry z heblarki/ oraz cząstki o granulacji $4 + 8 \text{ mm}$ i ok. 10 mm . Uzyskane wartości stałej szybkości reakcji k_{CO_2} przedstawiono na rys. 2. Położenie punktów pomiarowych potwierdza wniosek o braku wpływu wymiaru cząstek węgla drzewnego na wartość stałej szybkości reakcji. Obliczone współczynniki równania Arrheniusa mają wartości:

$$A = 1007600 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s},$$

$$E = 184650000 \text{ J/kmol},$$

Analiza wyników zebranych na rysunkach 1 i 2 pozwala stwierdzić, że w przypadku badań własnych uzyskano około trzykrotnie wyższe wartości stałych szybkości reakcji niż przy parametrach przepływu wg metody "genewskiej", stosowanych w badaniach IChPW Zabrze i IMŻ Gliwice. Nasuwa to wniosek, iż reakcja $C + CO_2$ w badanym zakresie temperatury nie biegnie w czystym obszarze kinetycznym. Dla sprawdzenia tego wniosku przeprowadzono badania dodatkowe na dobrze już poznanym materiale, jakim jest koks. W szerokim zakresie zmieniano udział CO_2 w gazie doprowadzanym do próbki oraz strumień gazu. Uzyskane wyniki zebrane w tabelicy 1 potwierdzają wpływ zjawisk dyfuzji na szybkość procesu.



Rys. 2. Stała szybkości reakcji węgla drzewnego z CO_2 / k_{CO_2} / uzyskana przy parametrach przepływu gazu zbliżonych do rzeczywistych procesów przemysłowych

Fig. 2. Rate constant $/k_{CO_2}/$ of the charcoal - CO_2 reaction evaluated for gas flow parameters approximating actual industry processes

Tablica 1

Stała szybkości reakcji koksu z CO_2 / k_{CO_2} / dla zmiennego składu i strumienia gazu dolotowego.

Rodzaj bada- nego materiału	Temp. pomiaru t_p $^{\circ}\text{C}$	Strumień gazu dolotowego $\dot{V}_d \cdot 10^3$ $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$	Udział CO_2 w gazie dolotowym $[\text{CO}_2]_d$	Stała szybkości reakcji $k_{\text{CO}_2} \cdot 10^3$ $\text{m}^3/\text{kg s}$
Koks granulacja 3 + 8 mm	1000	8,2	1,0	0,63
	1000	8,6	1,0	0,60
	1000	37,8	0,29	1,44
	1000	45,9	0,137	2,25
	1000	42,8	0,076	2,75
	1000	19,4	0,149	1,67
	1000	59,1	0,144	2,29
	1000	58,2	0,138	2,56

4. WNIOSKI

W wyniku badań stwierdzono, że reakcja węgla drzewnego z CO_2 biegnie w obszarze kinetyczno-dyfuzyjnym, stąd doświadczalna wyznaczenie parametrów kinetyki reakcji powinno się prowadzić w warunkach możliwie zbliżonych do rzeczywistego przemysłowego procesu zgazowania. Z tego względu stosowana w kraju i objęta normą metoda wyznaczenia stałej szybkości reakcji koksu z CO_2 /tzw. metoda "genewska"/ nie nadaje się do badania procesu zgazowania odpadów /np. węgla drzewnego/ o dużej zazwyczaj zawartości części lotnych. Metoda ta nie uwzględnia ponadto koncentracji równowagowej CO_2 w gazie, co przy badaniu reakcji w temperaturach wyraźnie niższych od 1000°C jest niemożliwym do przyjęcia uproszczeniem.

Badania prowadzona własną metodą przy parametrach przepływu zbliżonych do występujących w przemysłowym procesie zgazowania pozwoliły wyznaczyć współczynniki w równaniu Arrheniusa, opisującym wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji.

Nie stwierdzono wyraźnego wpływu wielkości cząstek węgla drzewnego na wartości stałej szybkości reakcji.

LITERATURA

1. Koks, Oznaczanie wskaźnika reakcyjności wobec dwutlenku węgla, Norma Branżowa BN-78/0511-31.
2. Waleczek K.: Określenie parametrów strefy redukcji w procesie zgazowania odpadów stałych. Praca doktorska, Gliwice 1986 /praca nie publikowana/.
3. Wandrasz J. i inni: Zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych. Sprawozdanie z pracy badawczej, ITC Politechnika Śląska, Gliwice 1980 /praca nie publikowana/.
4. "Wpływ uziarnienia i temperatury zgazowania na wielkości wskaźnika reakcyjności wobec CO_2 koksiaków uzyskanych z różnych odpadów". Sprawozdanie z pracy badawczej, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 1986 /praca nie publikowana/.
5. "Wyniki oznaczeń składu chemicznego gazów odlotowych podczas badań reakcyjności dostarczonych próbek węgla drzewnego oraz parametry procesu oznaczeń". Sprawozdanie z pracy badawczej, Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice 1986 /praca nie publikowana/.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc. dr hab.inż. Leon Troniewski

RESEARCH WORKS ON REACTION KINETICS OF CHARCOAL WITH CARBON DIOXIDE IN THE WASTE GASIFICATION PROCESS

Summary

The paper presents research works on reaction kinetics of charcoal with carbon dioxide in the bearing of waste gasification process. A method of measurements using a tubular reactor is described. The research results show that in a temperature range of 700 - 1100 °C the reaction goes in a kinetic diffusive area and the charcoal particle diameter brings no effect on the rate constant. Coefficients in Arrhenius equation are evaluated.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ С CO_2 С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ОТХОДОВ

Резюме

В работе представлены исследования кинетики реакции древесного угля с точки зрения процесса газификации отходов. Проанализирован применённый измерительный метод с применением трубчатого реактора. В результате исследований подтверждено, что в пределе температур 700 - 1100°C реакция происходит в кинетико-диффузном пространстве, причём диаметр молекул древесного угля не имеет существенного влияния на число постоянной скорости реакции.