GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA

GIG

Optymalizacja procesów na drodze od odpadu do produktu

Narzędzia

Modelowanie

Procedury

Jacek M. Łączny

POLSKA UNIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA

Polska Unia Ubocznych Produktów Spalania

Konferencja Popioły z Energetyki

Krynica, październik 2018

Bezodpadowa Energetyka Węglowa (BEW) (T. Szczygielski, informacja prywatna)

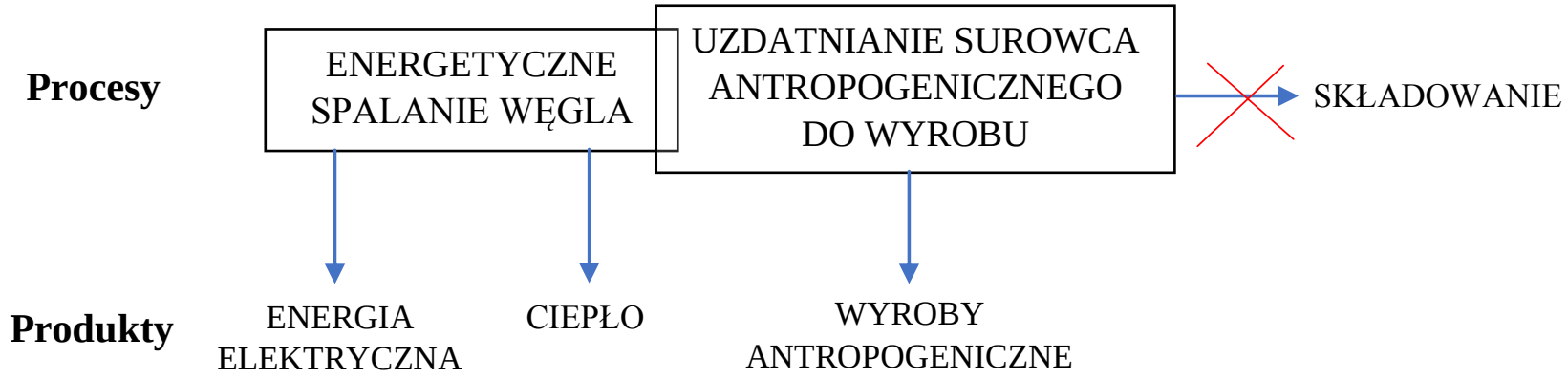
Zakłada, że poza energią elektryczną i ciepłem wytwarzać będzie także surowce i wyroby antropogeniczne.

Poprawia procesy energetyczne, aby na ich wyjściu nie było odpadów, ale surowce antropogeniczne o własnościach możliwie bliskich wymogom dla wyrobów budowlanych.

Nie posiada składowisk, ale magazyny.

W cyklu rocznym nie wytwarza odpadów.

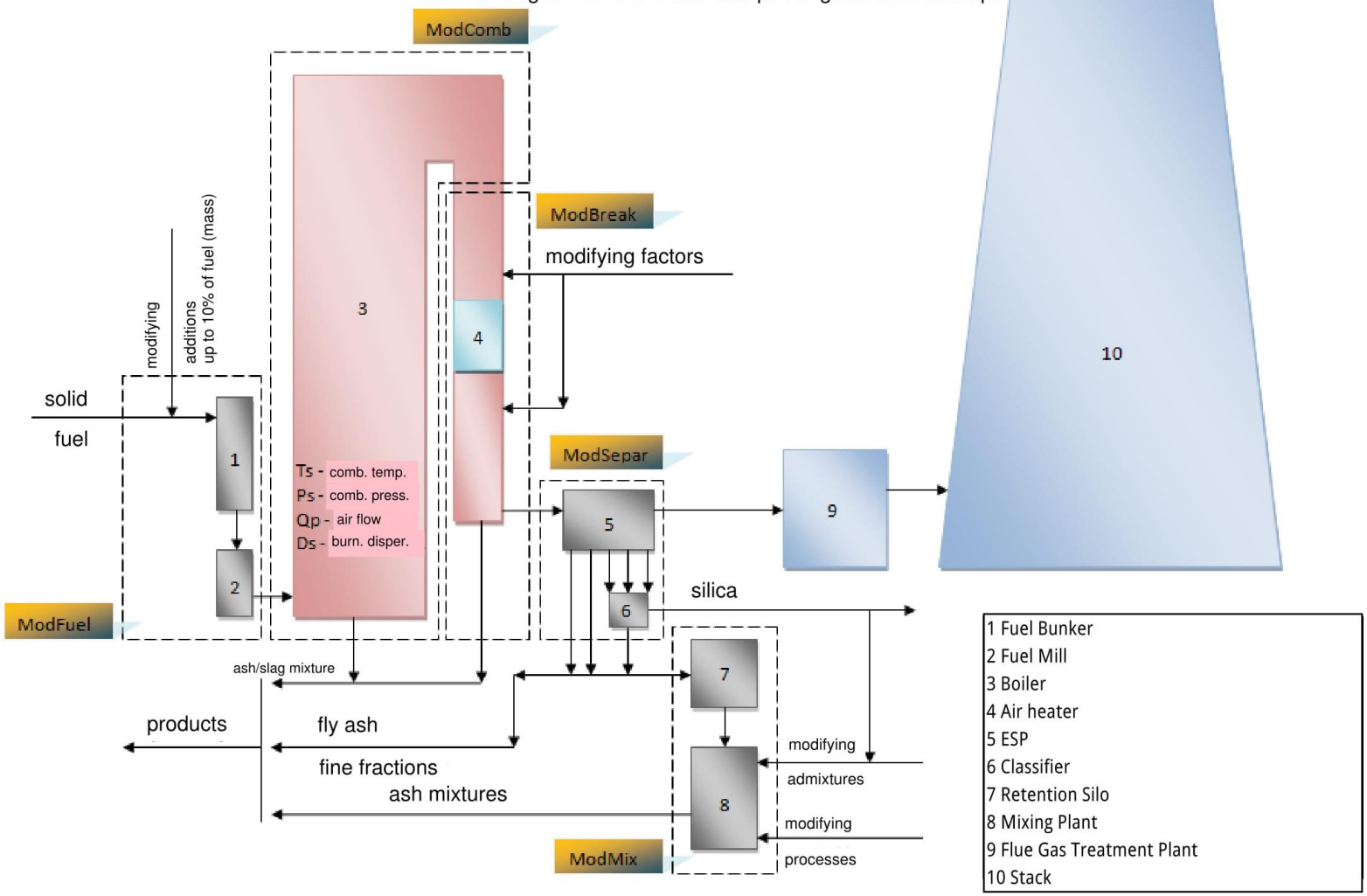
SCHEMAT BEW



ZERO WASTE COAL POWER – AREAS OF BENFICIAL

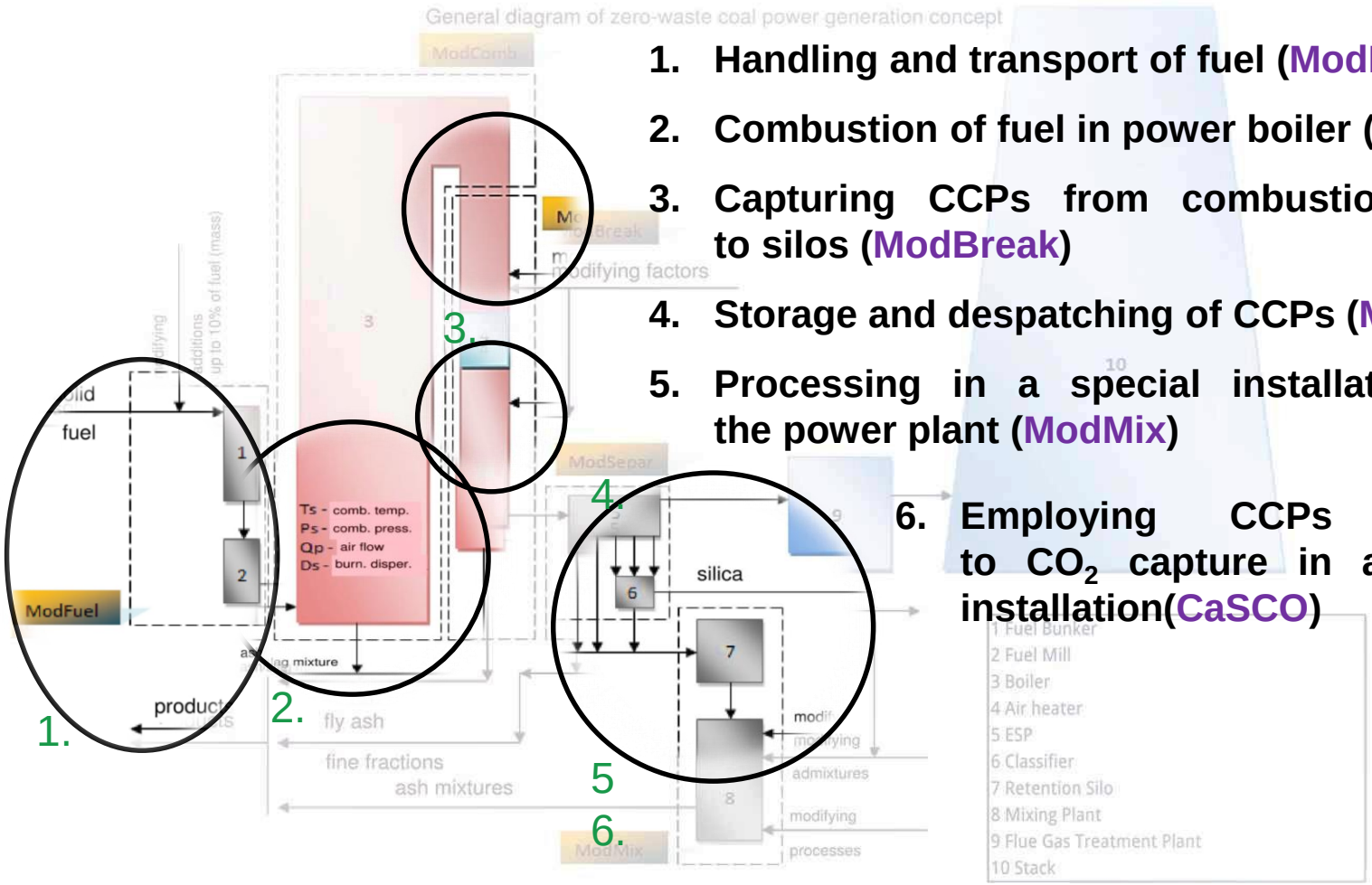
T.Szczygielski Beijing, China, July 21 – 24, 2017

General diagram of zero-waste coal power generation concept



AREAS OF OPTIMISATION OF THE ANTHROPOGENIC MINERALS TREATMENT

T.Szczygielski **Beijing, China, July 21 – 24, 2017**

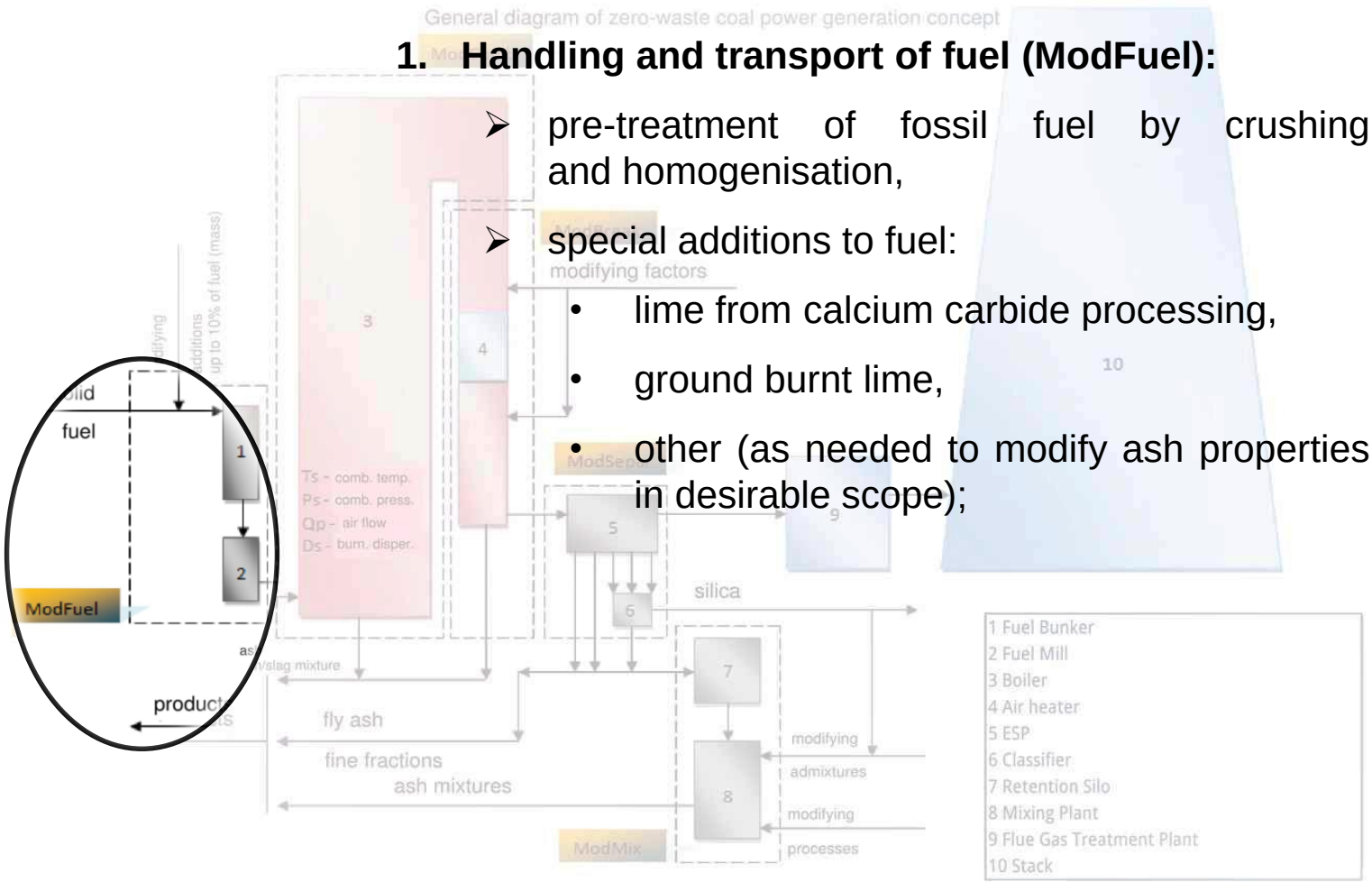


1. **Handling and transport of fuel (ModFuel)**
2. **Combustion of fuel in power boiler (ModComb)**
3. **Capturing CCPs from combustion chamber to silos (ModBreak)**
4. **Storage and despatching of CCPs (ModSepar)**
5. **Processing in a special installation nearby the power plant (ModMix)**
6. **Employing CCPs properties to CO_2 capture in a dedicated installation(CaSCO)**

GIG

1. Handling and transport of fuel (ModFuel):

- pre-treatment of fossil fuel by crushing and homogenisation,
- special additions to fuel:
  - lime from calcium carbide processing,
  - ground burnt lime,
  - other (as needed to modify ash properties in desirable scope);



GIG

UROBEK WĘGLOWY

łupek węglowy + iłowce + piaskowce

WĘGIEL ENERGETYCZNY

Qir 22 900 kJ/kg

Ar-17,9%

Str-0,64%

ODPADY GÓRNICZE

Minerały skałotwórcze (**kwarc**, skalenie, łuszczyki)

Węglany

Kaolinit

Illit

Siarczki i siarczany

Substancja organiczna

ENERGETYCZNE PROCESY SPALANIA WĘGLA

Uboczne

Produkty

Spalania

UPS są naturalną pochodną składu mineralnego węgla oraz dodatków procesowych.

Własności **UPS** są zależne od:

* temperatury spalania
* pochodzenia węgla
* rodzaju paliwa
* zmian technologii ochrony atmosfery, itd.

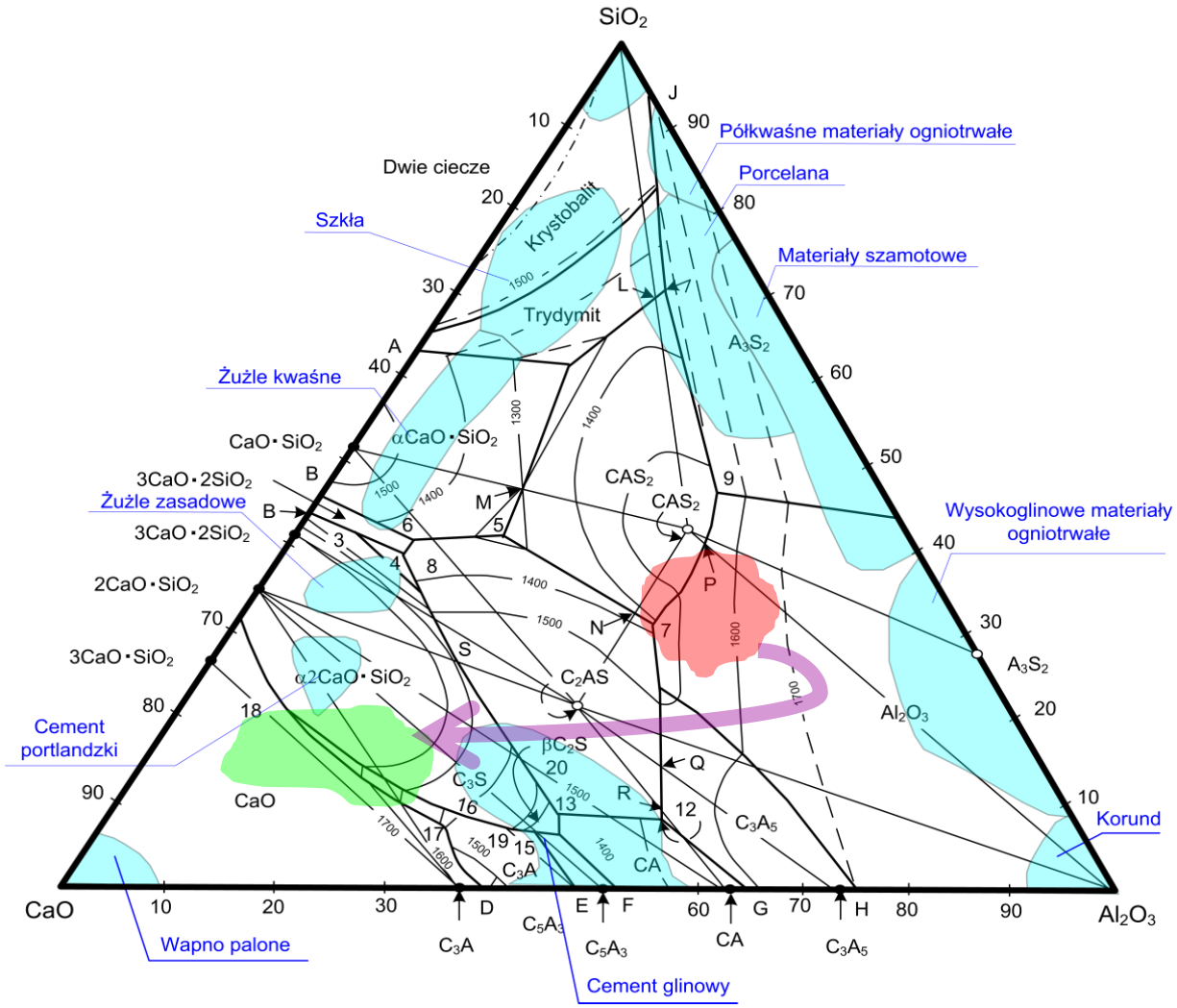
ModFuel

Składnik	warstwy (m)															
	100		200		300		400		500		600		700		800	
	Libiąskie		Łaziskie		Orzeskie		Rudzkie		Siodłowe		Porębskie		Jaklowieckie		Gruszowskie	
	v	x	v	x	v	x	v	x	v	x	v	x	v	x	v	x
SiO2	14	70,47	13	65,95	25	52,51	27	49,08	21	57,66	16	54,05	20	49,64	10	40,24
Al2O3	28	14,14	26	16,04	36	19,57	37	20,22	14	16,64	27	19,09	27	17,92	23	13,28
FeO	55	1,43	49	2,48	158	4,72	149	3,14	60	1,87	28	4,32	57	5,62	39	3,75
Fe2O3	32	2,21	46	1,36	76	1,16	60	1,03	57	1,60	67	0,18	82	0,17	63	0,12
CaO	51	0,46	55	0,55	226	0,08	355	0,54	308	0,04	200	0,06	311	0,79		
MgO	53	0,97	74	0,81	44	3,89	65	4,23	39	2,92	20	1,92	67	2,06	16	1,79
Na2O	10	0,23	49	0,22	44	0,63	63	0,39	64	0,46	53	0,55	46	0,59	25	0,61
K2O	14	2,66	25	2,02	36	2,66	41	2,32	42	2,57	22	1,88	34	1,83	27	2,66
P2O5	10	0,06	49	0,08	88	0,36	69	0,33	37	0,25	107	0,15	117	0,18		
S	92	0,10	67	0,09	180	0,65	220	0,34	99	0,37	-	0,05	419	0,41	53	0,05
C	282	1,76	113	1,84	151	2,34	124	5,40	183	6,01	66	10,22	73	13,06	63	10,59

ModFuel

konc.		Libiąskie	Łaziskie	Orzeskie	Rudzkie	Siodłowe	Porębskie	Jaklowieckie	Gruszowskie
60,00		**85,57%**	75,62%	28,41%	20,50%	42,34%	24,57%	14,84%	0,00%
15,00		41,40%	59,85%	74,17%	75,73%	75,93%	**78,63%**	72,69%	28,67%
3,00		2,30%	33,44%	59,12%	51,19%	15,69%	**86,24%**	79,33%	69,60%
2,00		**61,67%**	15,31%	17,03%	5,83%	33,05%	0,00%	0,00%	0,00%
2,00		0,00%	0,00%	0,00%	22,31%	0,00%	0,00%	**31,12%**	
1,00		47,67%	37,56%	95,43%	88,00%	95,41%	99,17%	77,88%	**99,71%**
0,20		90,39%	57,36%	93,96%	78,03%	81,14%	88,51%	92,46%	**99,64%**
3,00		18,06%	2,62%	**36,13%**	23,73%	34,52%	0,34%	3,00%	31,80%
0,10		0,00%	30,50%	79,41%	84,38%	**94,76%**	62,23%	64,80%	
0,10		50,00%	43,41%	68,09%	62,58%	**76,95%**		57,16%	2,96%
2,00		48,07%	46,93%	53,83%	69,42%	64,23%	88,85%	87,70%	**90,10%**

ModFuel


SiO2
Półkwaśne materiały ogniotrwałe
Porcelana
Materiały szamotowe
Wysokoglinowe materiały ogniotrwałe
Korund
Cement glinowy
Wapno palone
Cement portlandzki
Żużle zasadowe
Żużle kwaśne
Szkła
Dwie ciecze
Krystobalit
Trydymit
αCaO·SiO2
CaO·SiO2
3CaO·2SiO2
2CaO·SiO2
3CaO·SiO2
α2CaO·SiO2
βC2S
C3S
C2AS
CAS2
A3S2
Al2O3
C3A5
C5A3
C3A
CA
CaO
1300
1400
1500
1600
1700
1800

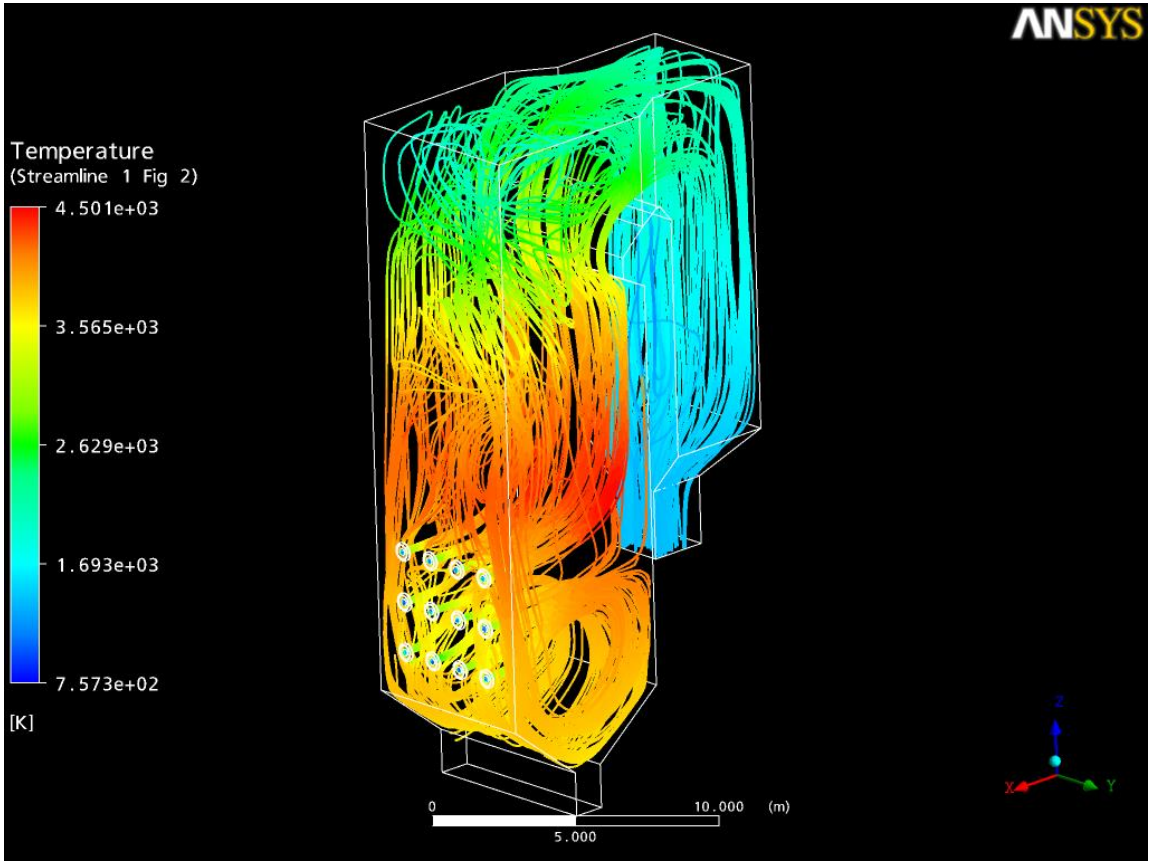
$$SR = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cdot 100$$

Moduł topliwości popiołu w węglu; Warunek dla tworzenia się amorficznej krzemionki (pucolany?)

$$M_B = \frac{Ca}{0{,}7(F+T+\bar{S}) + 0{,}55A + 1{,}87S} \cong 1$$

Moduł dla klinkieru; idealna sytuacja; Warunek dla funkcji celu!

Kocioł energetyczny jako reakror

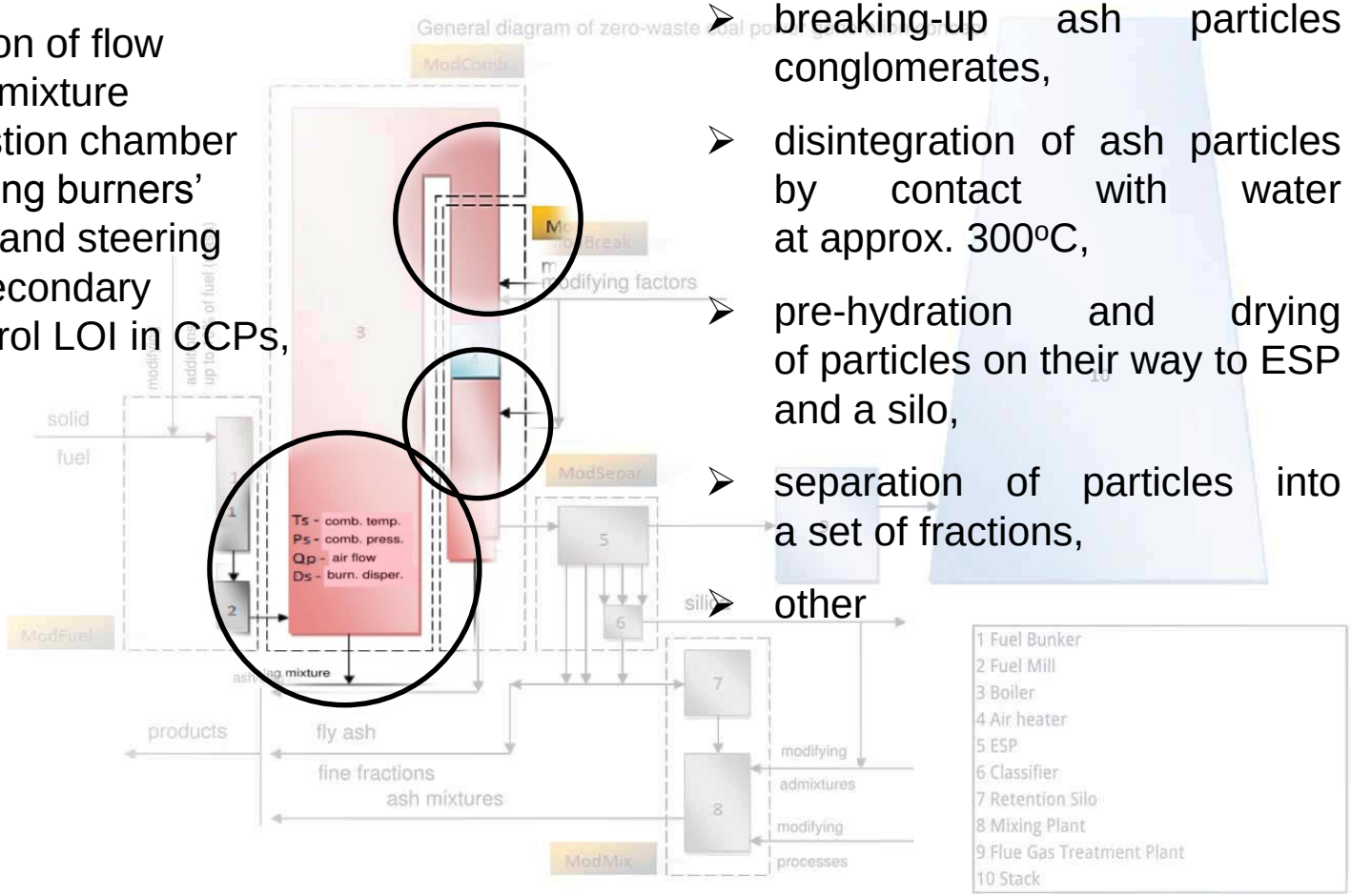


Czas przebywania cząstek popiołu w strefie wysokich temperatur rzędu kilku sekund (np. większy niż wartość optymalna dla cenosfer, tj. 200 ms).

AREAS OF OPTIMISATION OF THE ANTHROPOGENIC MINERALS TREATMENT IN POWER ENGINEERING: ModComb + ModBreak

2. Combustion of fuel in power boiler (ModComb):

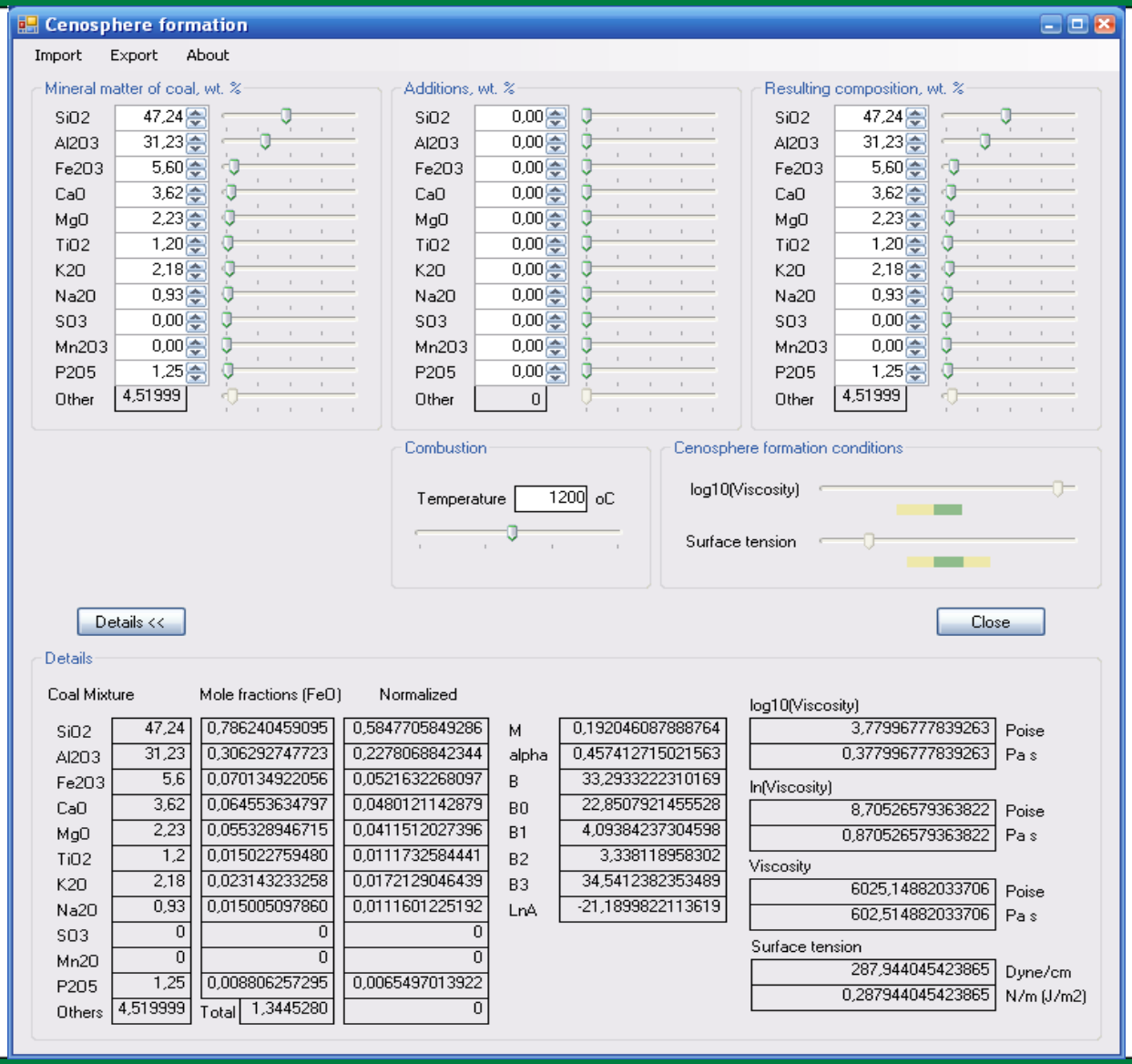
- optimisation of flow of air/fuel mixture in combustion chamber by balancing burners' operation and steering primary/secondary air to control LOI in CCPs,
- other



3. Capturing CCPs from combustion chamber to silos (ModBreak):

- breaking-up ash particles conglomerates,
- disintegration of ash particles by contact with water at approx. 300°C,
- pre-hydration and drying of particles on their way to ESP and a silo,
- separation of particles into a set of fractions,
- other

Program symulacji topliwości części mineralnej węgla



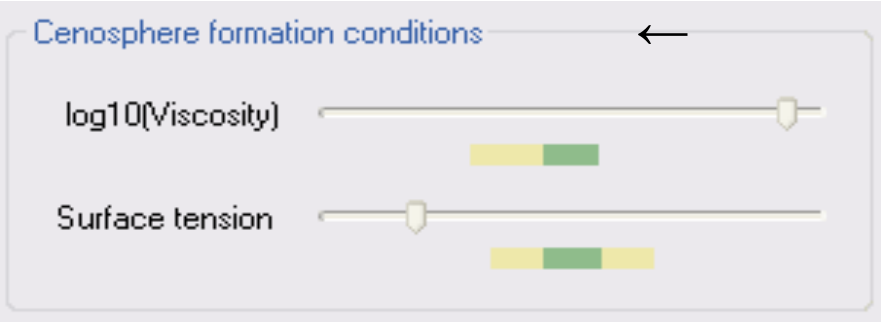
Wpływ dodatków na topliwość części mineralnej

MgO

CaO

Na_2O

Al_2O_3



Fe_2O_3

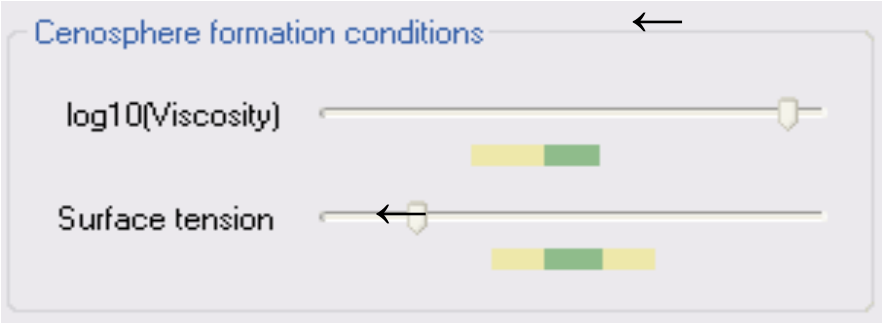
TiO_2

K_2O

SO_3

Mn_2O_3

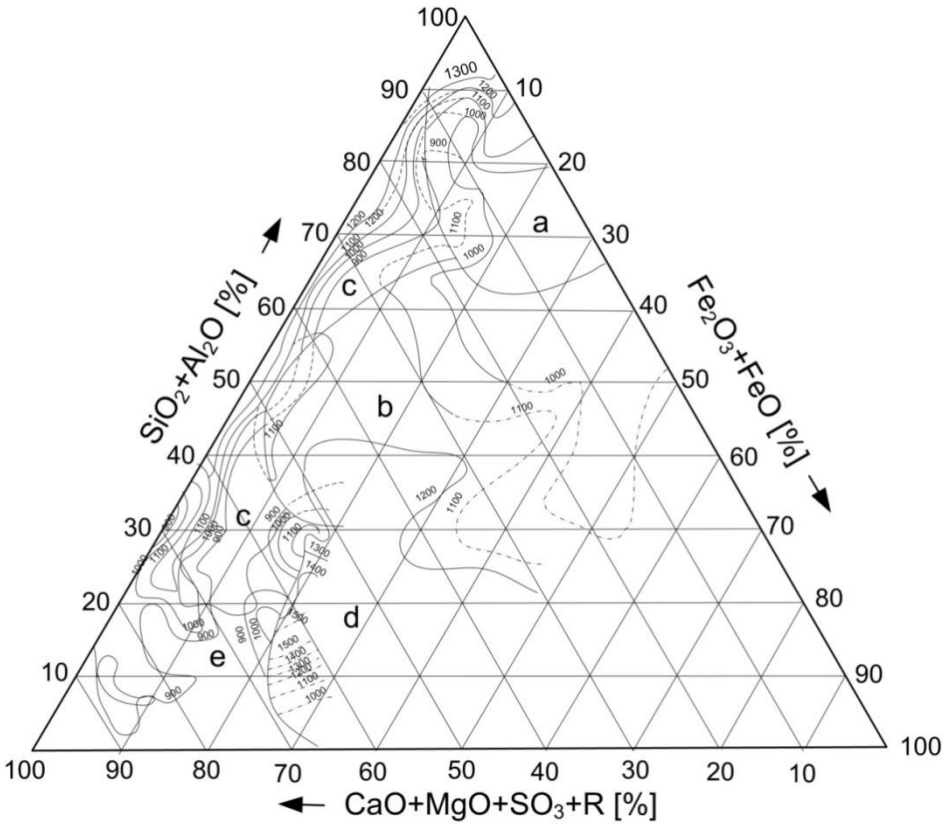
P_2O_5



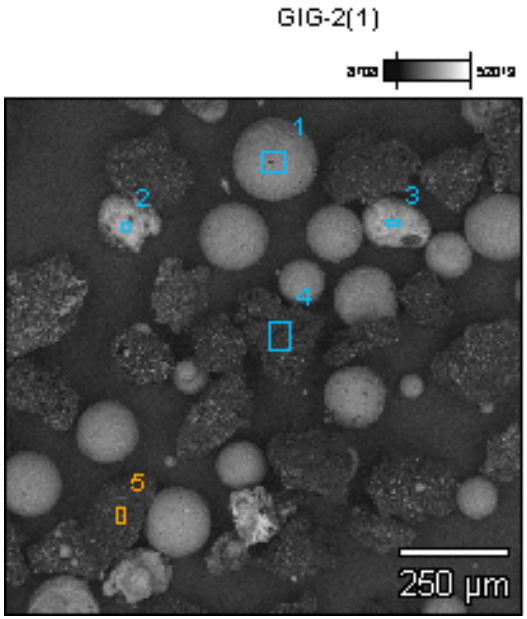
SiO_2

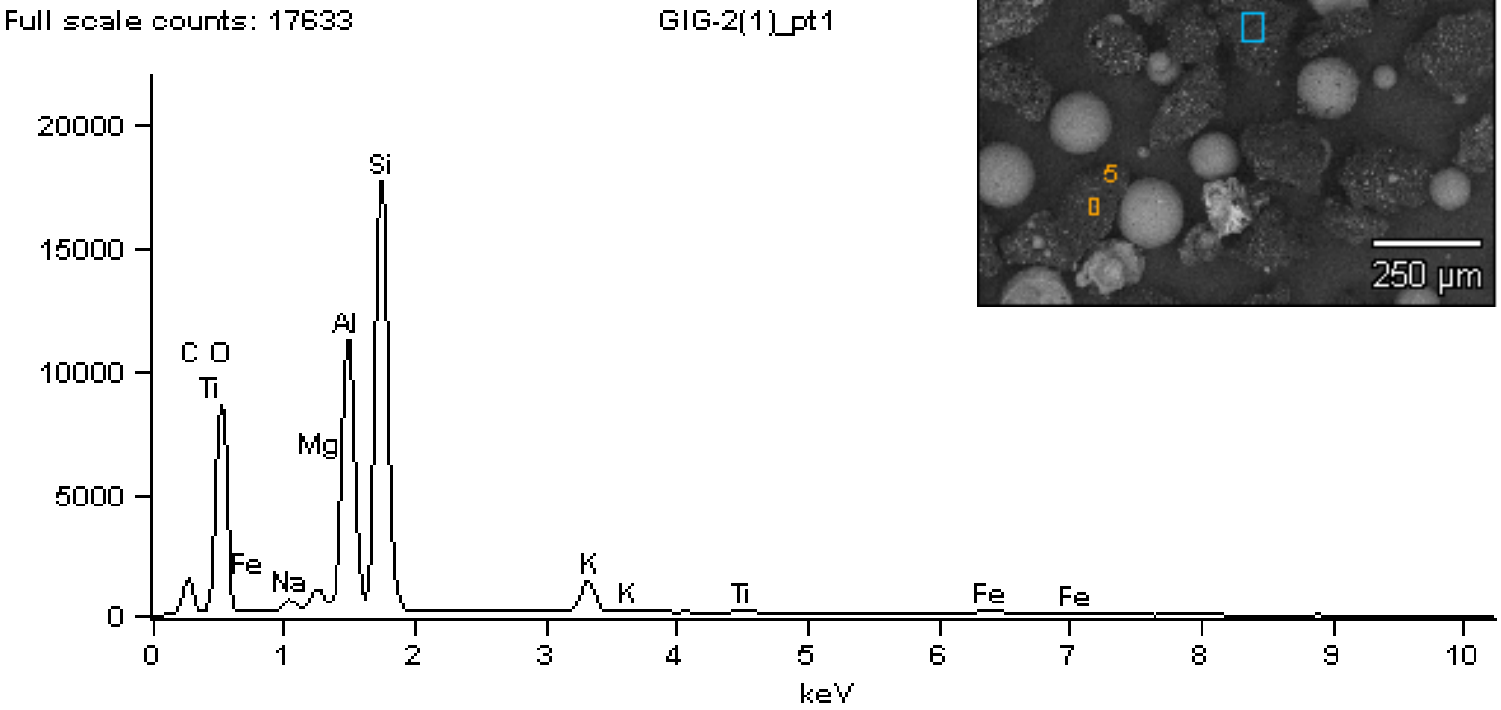
Obszar optymalizacji składu popiołów dla sztucznej pucolany

$CaO – MgO – SO_3$

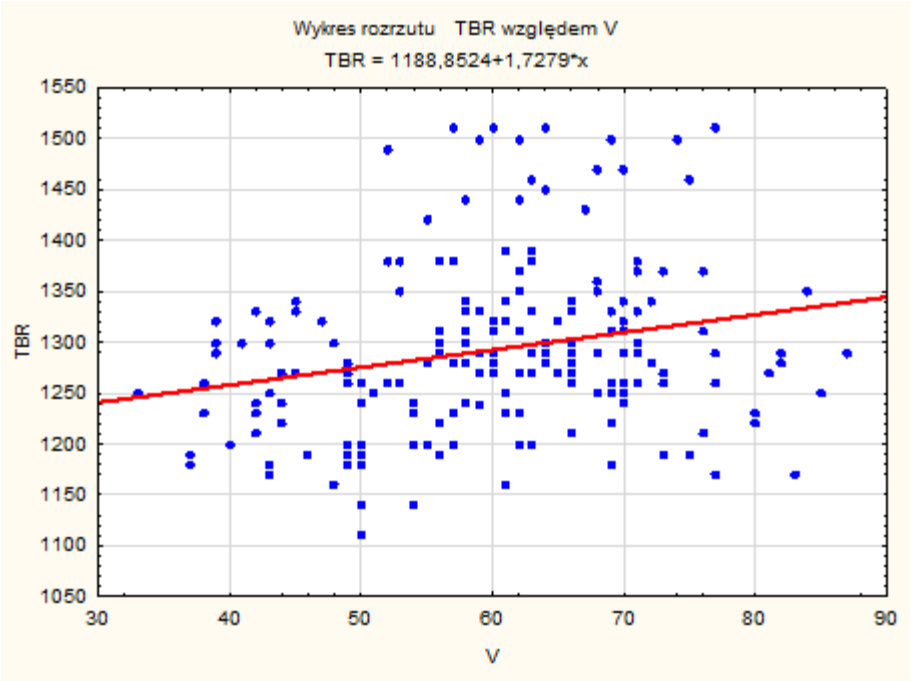


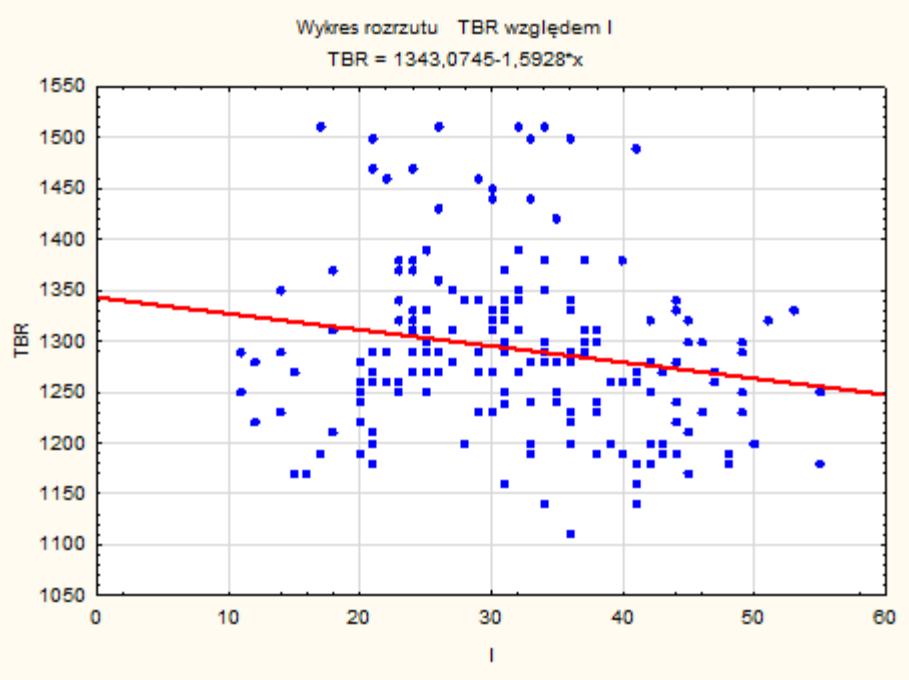
Badania rentgenograficzne cenosfer



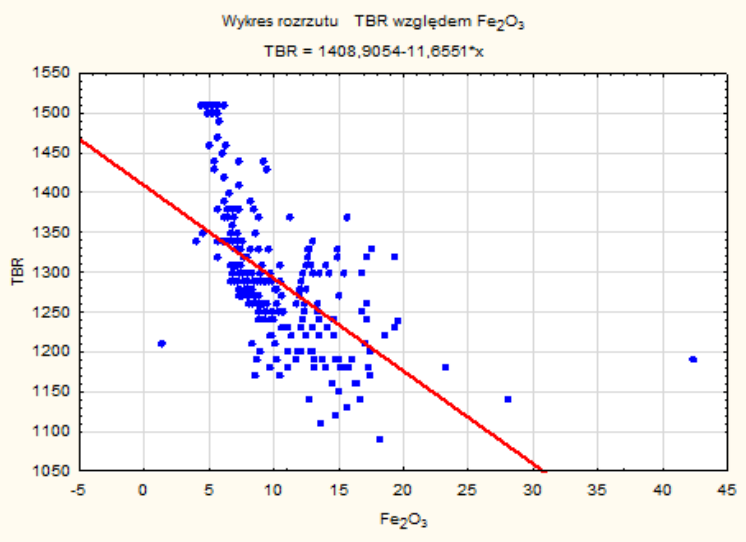


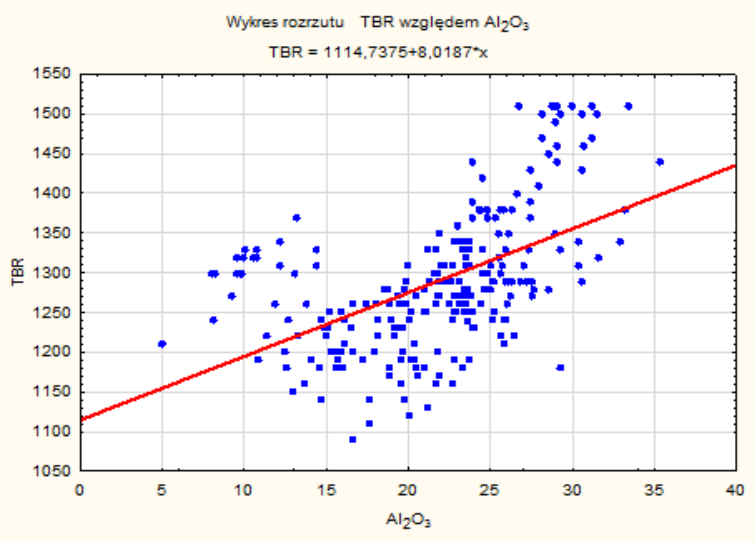
Zależność topliwości popiołu od zawartości witrynitu i inertynitu

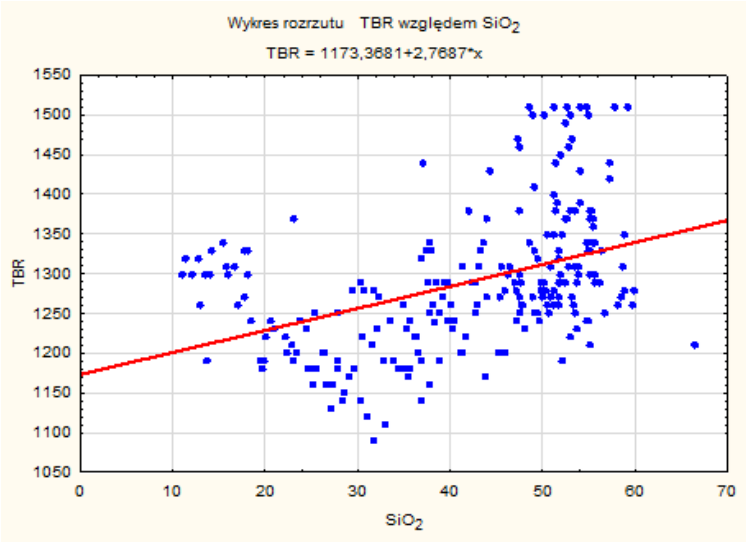


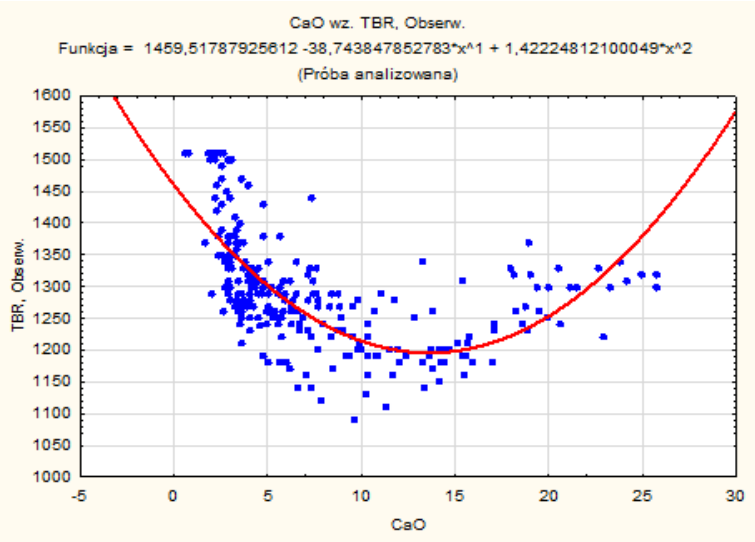


Zależność topliwości popiołu od zawartości Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; CaO









Problem optymalizacyjny

Problem ustalenia optymalnego składu dla jednej technologii:

- ✓ Mamy *n pokładów*, każdy o *zawartości* m_i składnika w i *wartości* w_i. Przygotować strumień surowców do obiektów termicznej przeróbki węgla o możliwie największej łącznej wartości.

- ✓ Przestrzeń stanów: wszystkie możliwe podzbiory warstw pokładów. Wielkość przestrzeni stanów: *2n*.

- ✓ **Funkcja celu**: Określić udziały masowe z poszczególnych kopalń dla uzyskania optymalnego składu wyjściowego **UPS** przy ograniczeniu określonej masy strumienia

Formalna postać modelu to funkcja celu o standardowej postaci:

$$\sum_{j=i}^{n} a_{ij} x_j \leq b_i \quad \text{dla} \quad i = 1, \ldots, m$$

$$x_j \geq 0 \quad \text{dla} \quad j = 1, \ldots, n$$

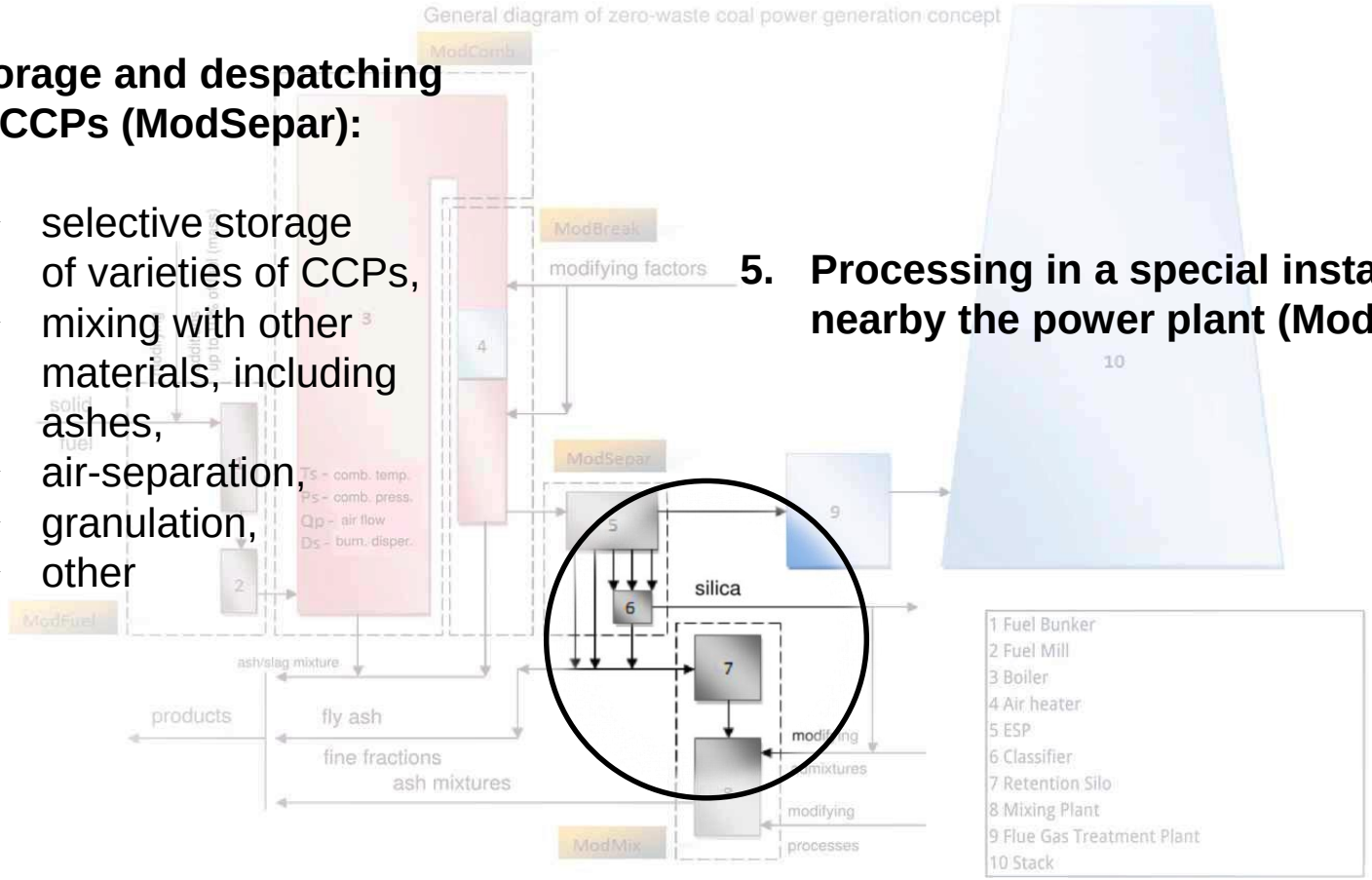
$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + \ldots a_n x_n \leq \alpha$$

GIG

4. **Storage and despatching of CCPs (ModSepar):**

- selective storage of varieties of CCPs,
- mixing with other materials, including ashes,
- air-separation,
- granulation,
- other

5. **Processing in a special installation nearby the power plant (ModMix);**



<u>Analiza egzergetyczna</u> zastosowana do oceny przydatności **ubocznych produktów spalania**, obok tradycyjnych metod, może mieć duże znaczenie przy wskazywaniu kierunków zagospodarowania i wyboru dla tego celu optymalnego procesu.

Ogólny wzór na obliczanie *egzergii chemicznej*, wg prof. J. Szarguta:

$$B_{ch} = \sum_i n_i b_{n\,i} + \frac{T_n - T_o}{T_n} \sum_i n_i (d_{n\,i} - b_{n\,i}) + R_u T_o \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

B_{ch} - egzergia chemiczna

n_i - liczba kilomoli kolejnego związku chemicznego występującego w rozpatrywanym materiale,

$b_{n\,i}$ - właściwa normalna egzergia chemiczna składnika roztworu (mieszaniny),

T_n - temperatura normalna,

T_o - temperatura bezwzględna otoczenia,

$d_{n\,i}$ - entalpia dewaluacji i-tego składnika roztworu (mieszaniny),

R_u - uniwersalna stała gazowa.

Entalpia swobodna oraz stałe równowagi wybranych reakcji karbonizacji

Równanie reakcji chemicznej		G_{298}, kJ/mol	lnK_{298}
Portlandyt	$Ca(OH)_2+CO_2(g) = CaCO_3+H_2O(c)$	-74,61	30,11
Etringit	$1/3(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O)+CO_2(g) =$ $= CaCO_3+CaSO_4{\cdot}2H_2O+2/3Al(OH)_3+23H2O(c)$	-42,96	17,34
Wollastonit	$CaO{\cdot}SiO_2+CO_2(g) = CaCO_3+SiO_2$	-41,18	16,62

Przykładowe reakcje z udziałem dwutlenku węgla

Portlandyt:

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Gips:

$2CaSO_4 + 2Na + 1/2O_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaCO_3 + Na_2SO_4$

Ettringit:

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaSO_4 \cdot 32H_2O + 3CO_2 + SiO_2 + O_2 \rightarrow 3CaCO_3 +$
$+ 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + Al_2SiO_5 + 30H_2O$

Krzemian wapnia:

$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$

Równanie kinetyczne transportu masy w układzie trójfazowym

$$\frac{dC}{dt} = k_{wm}\left(C - C_h\right)^m = \frac{D}{h}\left(C - C_R\right) = k_m \cdot C_R^n$$

a *b* *c*

gdzie poszczególne człony określają:
a - gęstość strumienia masy dopływającej do cieczy
b - gęstość strumienia masy przepływającą przez warstwę ekranującą
c - reakcja na powierzchni ciała stałego.

natomiast:
C_h - stężenie badanego związku w warstwie ekranującej (kg · m^3);
h - grubość warstwy ekranującej (m);
C_R - stężenie na powierzchni reakcji (kg·m^3);
n - współczynnik potęgowy w kinetycznym równaniu reakcji;

Równanie kinetyczne:

$$C_P = C_P^* \left(1 - e^{-\frac{n_3 A_0 C_R k}{V C_R^*} t} \right) = C_P^* \left(1 - e^{-\mathrm{K}t} \right); \qquad K = \frac{n_3 A_0 C_R k}{V C_R^*}$$

A_o - objętość ciała stałego,
V - objętość wody,
n_3 - współczynnik stechiometryczny (n=1),
CR/CR* - stosunek najniższego ciśnienia CO_2 w układzie do najwyższego

GIG

Równanie różniczkowe bilansu masy:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial C}{\partial x_j}\right) - \frac{\partial}{\partial x_i}(V_i C) - \frac{B_d}{\theta}\frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\frac{\partial C_S}{\partial t}\right)_{rxn}$$

C - stężenie danego jonu w wodach porowych
*C** - ilość jonu zaabsorbowanego na jednostkę objętości
CS - ilość fazy stałej związku chemicznego na jednostkę objętości
t - współrzędna czasowa
xi - współrzędna przestrzenna
Dij - współczynnik dyspersji hydrodynamicznej
Vi - średnia prędkość przepływu wód porowych
Bd - gęstość warstwy
θ - porowatość objętościowa warstwy
rxn - ogólny indeks oznaczający przebieg reakcji chemicznej między jonem związkiem chemicznym

Wnioski

Oczekiwania wynikające ze spełnienia postulatu gospodarki o obiegu zamkniętym w skojarzonym układzie elektrownia-kopalnia możliwe są w dużym stopniu są do zrealizowania pod następującymi warunkami:

- Starannej analizy jakości węgla uwzgledniającej, oprócz dotychczasowych analiz, także skład petrograficzny
- Organizowanie i grupowanie procesów przetwarzania UPS jest niezbędnym warunkiem ich zagospodarowania. Dotyczy to zarówno obszaru samej elektrowni jak i organizowania otoczenia zewnętrznego
- Optymalizacja przetwarzania ups wiąże się z wykorzystaniem ich potencjału egzergetycznego oraz modelowaniem procesów na każdym etapie przetwarzania

Dziękuję za uwagę