

VÝVOJ A TESTOVÁNÍ POLOPROVOZNÍ KOKSOVACÍ JEDNOTKY

Jaroslav Kusý^a, Lukáš Anděl^a, Karel Ciahotný^b, Marcela Šafářová^a

^aVýzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; ^bVysoká škola chemicko-technologická v Praze
e-mail: kusy@vuhu.cz; andel@vuhu.cz; Karel.Ciahotny@vscht.cz; safarova@vuhu.cz

V článku je popsána konstrukce a funkce poloprovozní koksovací jednotky určené ke koksování uhlí a alternativně také k pyrolýze biomasy. Funkce jednotky byla testována při koksování směsi černých koksovatelných uhlí. Na základě získaných výsledků byla provedena látková bilance získaných produktů – kapalné organické fáze, vody, pyrolýzních plynů a vzniklého koksu. Bylo také sledováno složení plynu produkovaného v průběhu koksovacího procesu. Dále byly testovány některé vlastnosti vyrobeného koksu a tyto vlastnosti byly porovnány s vlastnostmi koksu vyrobeného v provozní koksovací baterii.

Došlo 16. 11. 2011, přijato 19. 12. 2011

1. Úvod

V rámci řešení výzkumného úkolu FR-TI 1/170 - „Výzkum a vývoj možnosti použití hnědého uhlí pro výrobu vysokopečnického koksu“ (poskytovatelem finančních prostředků pro řešení tohoto úkolu je MPO ČR) byla navržena a zkonstruována poloprovozní koksovací jednotka určená primárně ke koksování uhelných směsí a alternativně také k pyrolýze biomasy. Při konstrukci jednotky, zejména při návrhu rozměrů koksovacích retort, se vycházelo z rozměrů a konfigurace skutečných koksovacích komor používaných v průmyslovém měřítku k výrobě vysokopečnického koksu. Cílem bylo dodržení vzájemného poměru stran pilotních pyrolýzních retort a průmyslově používaných koksovacích komor a dodržení teplotních podmínek běžně používaných při koksovacím procesu výroby koksu z černého uhlí. Konstrukce a konfigurace koksovací jednotky je chráněna Úřadem průmyslového vlastnictví jako užitečný vzor číslo 22452 – „Poloprovozní pyrolýzní nebo koksovací vsázková jednotka“[1].

2. Experimentální část

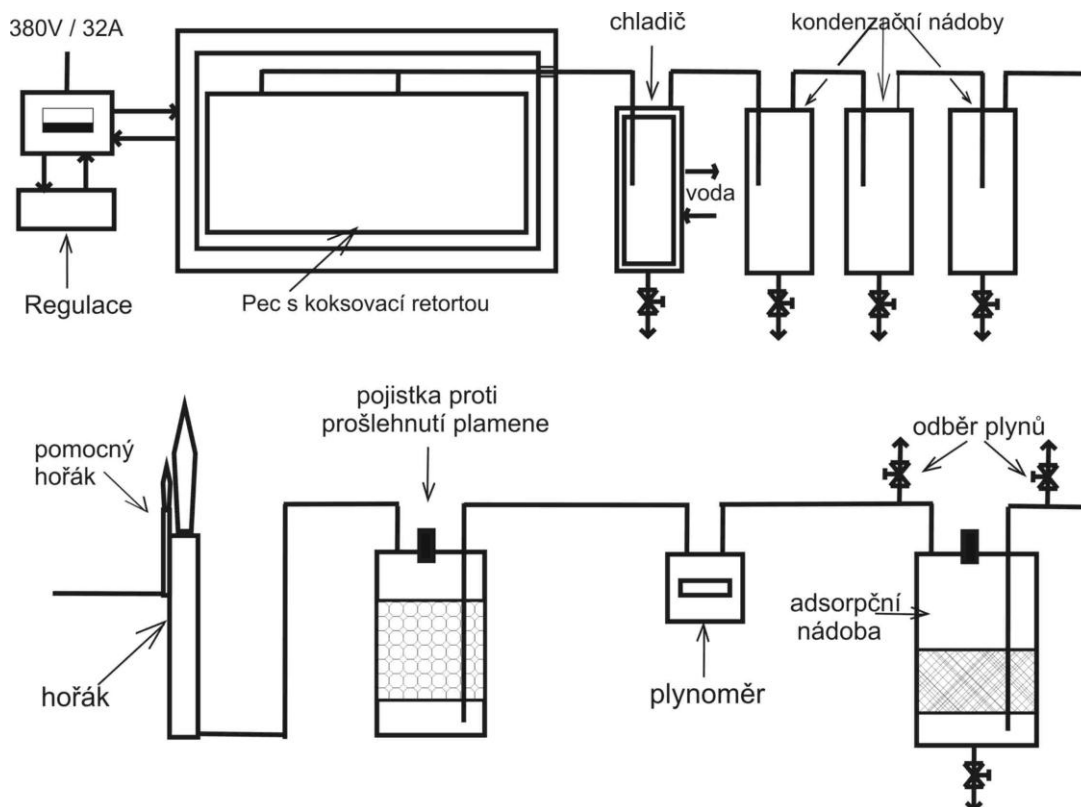
Poloprovozní koksovací vsázková jednotka je navržena primárně ke koksovacím testům směsí různých druhů uhlí. Jednotka má tyto vnější rozměry: šířka 91 cm, výška 76 cm a hloubka 59 cm; vnitřní keramická vyzdívka jednotky má tloušťku 15 až 18 cm. Celkový objem vnitřního prostoru jednotky je cca 63 dm³. Jednotka má dvě vestavěné keramické topné desky a jednu vyjímatelnou topnou desku vkládanou do vnitřního prostoru jednotky. Všechny topné desky jsou vybaveny elektrickým odporovým topením. Topení v topných deskách má programovatelnou teplotu v rozsahu 20 °C až 1200 °C s volitelnou rychlostí nárůstu teploty v rozsahu 0,1 °C.min⁻¹ až 20 °C.min⁻¹. Programování a záznam teploty v peci jsou prováděny softwarově a řízeny připojeným PC s možností nastavení různých teplotních programů.

Koksování probíhá ve dvou retortách shodných rozměrů ve tvaru kvádry o délce 51 cm, výšce 41 cm a šířce 6 cm. Retorty jsou vyrobeny z tepelně stálé nerezové oceli (do teploty 1200 °C) o síle stěny 3 mm. Jedna koksovací retorta má objem cca 12,5 dm³.

Retorty se během koksování nacházejí ve vnitřním prostoru jednotky umístěné vedle sebe. Každá retorta je otápěna ze dvou stran keramickými topnými deskami – vždy jednou pevně umístěnou deskou a jednou vyjímatelnou topnou deskou společnou pro obě retorty. Systém otopu koksovacích retort (jen ze dvou stran) je tak svým uspořádáním velmi podobný systému otopu provozních koksovacích komor v koksovací baterii.

Každá retorta je shora uzavřena odnímatelnou přírubou tvořící strop retorty. V přírubě je potrubí pro odvod těkavých produktů koksování mimo retortu a dále také vstup pro termočlánek, který prochází přírubou a zasahuje dovnitř uhelného hranolu. Příruba je plynotěsně spojena s retortou pomocí řady šroubů. Těsnost mezi tělem retorty a přírubou zajišťuje těsnění z keramického materiálu stálého do teploty 1200 °C.

Výstup těkavých produktů z obou retort je následně sveden do jednoho potrubí. Karbonizační plyn odcházející z koksovacích retort vstupuje do kondenzačního systému, který je tvořen jedním nepřímým vodním spirálovým chladičem a třemi následně zařazenými kondenzačními nádobami. Vodní spirálový chladič je vyroben z nerezové oceli o rozměrech: výška 73 cm, průměr 9 cm se zapuštěnou vnitřní trubicí do hloubky 64 cm. V kónickém dně je ventil pro vypouštění zkonzenzované kapalné fáze, tvořené pyrogenickou vodou a kapalnou organickou fází. Výstup plynu je umístěn v horní části chladiče, ze kterého je plyn dále veden do první kondenzační nádoby. Kondenzační nádoba je vyrobena z nerezové oceli o rozměrech: výška 55 cm, průměr 16 cm a zapuštěnou vnitřní trubicí do hloubky 47 cm. V kónickém dně je ventil pro vypouštění zkonzenzované kapalné fáze. Další dvě kondenzační nádoby jsou identické konstrukce. Plyn zbavený kapalnou fází je dále veden pružným potrubím přes vzorkovací ventil pro odběr vzorků plynu k analýzám do adsorpční nádoby pro čištění plynu. Adsorpční nádoba je vyrobena z nerezové oceli o rozměrech: výška 55 cm, průměr 16 cm se zapuštěnou vnitřní trubicí do hloubky 47 cm a je vybavena tlakovou pojistkou. V adsorpční nádobě je ve výšce cca 14 cm ode dna vestavba tvořená sítím o velikosti ok 5 mm. Na síto je volně nasypáný granulovaný adsorpční materiál (aktivní uhlí) o celkové výšce vrstvy cca 20 cm a specifickém povrchu S-BET



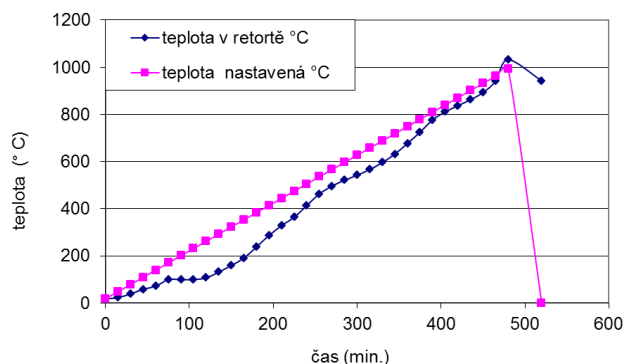
Obr. 1 Blokové schéma poloprovozní koksovací vsázkové jednotky

cca 400 až 800 m².g⁻¹. Adsorpční nádoba slouží k odstranění nežádoucích látek, např. sirných sloučenin a k zachycení zbytkového obsahu dehtu. V kónickém dně nádoby je ventil pro vypouštění zkondenzované kapalné fáze. Plyn je pomocí pružného potrubí veden přes další vzorkovací ventil pro odběr vzorků plynů do plynoměru typ BK – G4 a přes bezpečnostní uzávěr do hořáku, kde je spalován. Bezpečnostní uzávěr je vyroben z nerezové oceli válcového tvaru o rozměrech: výška 35 cm, průměr 16 cm se zapuštěnou boční přívodní trubicí sahající na dno nádoby. Výstup plynů je v horní části nádoby. Bezpečnostní uzávěr je plněn do výšky 15 cm kamenivem (vápenec) o zrnitosti 2 až 4 cm a je opatřen tlakovou pojistkou. Hořák je vybaven přídatným zapalovacím propan-butanovým hořáčkem a pojistkou proti zpětnému prošlehnutí plamene. Celá jednotka je schematicky znázorněna na obr. 1.

3. Podmínky a průběh koksování směsi černých uhlí

Koksovací proces v koksovací jednotce byl optimalizován na základě řady zkušebních testů. Optimální ohřev koksovacích retort byl stanoven pro nárůst teploty v retortě na konečnou teplotu 1000 °C během 8 hodin (480 minut), čemuž odpovídá teplotní gradient 2,03 °C.min⁻¹. Poté je topení vypnuto a zařízení se volně chladí zpět na teplotu okolí. V průběhu koksování je

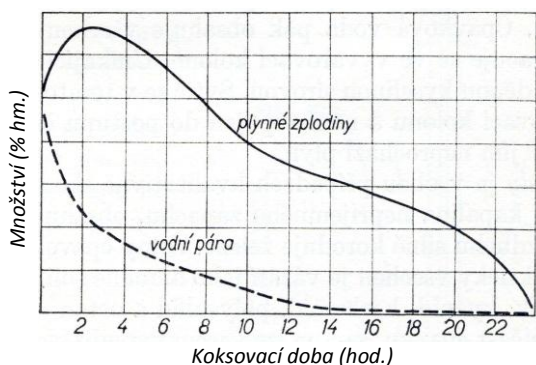
sledována skutečná teplota v koksovací retortě. Obr. 2 vyjadřuje skutečný průběh teploty v koksovací retortě v závislosti na čase ve srovnání s teplotou naprogramovanou.



Obr. 2 Skutečný teplotní průběh v závislosti na čase v koksovací baterii

Produkce plyných produktů v průběhu koksování uhlí uváděná v literatuře [9] je znázorněna na obrázku 3 a jejich složení je uvedeno v tabulce 1.

Na základě těchto poznatků bylo rozhodnuto, že při koksování uhlí v poloprovozní koksovací jednotce budou sledovány také objem a složení vznikajících plynů v závislosti na čase.



Obr. 3 Vývoj plynů v čase během koksovacího procesu [9]

Tab. 1 Průměrné složení plynů opouštějících koksovací prostor [9]

Složka	Podíl
CO ₂	2 - 4 %
C _n H _m *	1 - 3 %
CO	6 - 9 %
H ₂	45 - 60 %
CH ₄	20 - 30 %
N ₂	4 - 8 %
Sulfan	5 - 10 g/m ³
Amoniak	6 - 10 g/m ³
Dehet	60 - 130 g/m ³
Z toho naftalen	8 - 12 g/m ³

* - převážně ethen

Správná funkce koksovací jednotky byla ověřena při koksování zásypané směsi uhlí používaných pro výrobu vysokopečnického koku, která byla poskytnuta pracovníky Koksovy Třineckých železáren. Směs různých druhů černých uhlí byla před koksováním mechanicky hutněna pěchováním v koksovacích retortách na specifickou hustotu 970 kg.m⁻³. Kvalitativní parametry koksovací směsi černého uhlí a vyrobeného černouhelného koku jsou uvedeny v tabulce 2. K analýzám byly použity normované analytické postupy [2 až 7].

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní karbonizační zkoušce směsi černého uhlí [8]. Toto stanovení bylo provedeno jako orientační (platí pouze pro hnědá uhlí a lignity, karbonizační teplota je pouze 520 °C) pro zjištění možných objemů vznikajících produktů.

Výsledky bilance produktů vzniklých při koksování směsi černého uhlí v poloprovozní jednotce jsou shrnuty v tabulce 4.

Na obrázku 4 je fotografie koku vyrobeného v poloprovozní koksovací jednotce a na obr. 5 je znázorněn vývoj plynů v průběhu koksování černého uhlí v této jednotce.

Tab. 2 Kvalitativní parametry vstupní směsi černého uhlí a koku

Parametr	Uhelná směs	Koks	
		Retorta I	Retorta II
W ^a	10,0	0,3	0,3
A ^d	9,1	12,9	12,6
S _t ^d	0,6	0,4	0,4
S ^{daf}	0,7	0,5	0,5
C ^d	79,1	85,9	85,8
C ^{daf}	87,0	98,7	98,1
H ^d	4,9	0,5	0,4
H ^{daf}	5,4	0,5	0,4
N ^d	1,5	0,9	0,9
N ^{daf}	1,6	1,1	1,0
O ^d	4,8	<0,01	<0,01
O ^{daf}	5,3	<0,01	<0,01
V ^d	26,0	1,3	1,3
V ^{daf}	28,7	1,4	1,5
Q _s ^d	--	29,3	29,4
Q _s ^{daf}	--	33,6	33,6
Q _i ^d	--	29,2	29,3
Q _i ^{daf}	--	33,5	33,5

Tab. 3 Výsledky stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci směsi černého uhlí

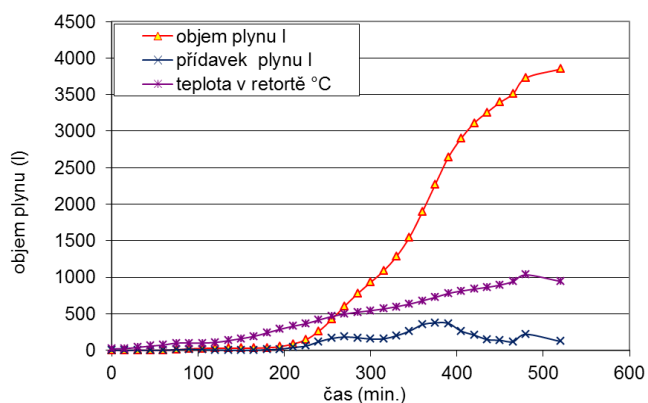
Para-metr	T _{SK} ^d	T _{SK} ^d	W _{SK} ^d	G _{SK} ^d	T _{SK} ^{daf}	T _{SK} ^{daf}	W _{SK} ^{daf}	G _{SK} ^{daf}
	%	%	%	%	%	%	%	%
Koksovací směs	8,75	83,57	1,02	6,66	9,64	81,93	1,13	7,3

Tab. 4 Výsledky bilance produktů vyrobených v poloprovozní koksovací jednotce (koncová teplota koksování 950 °C)

Komponenta	Výtěžek	
	g	% hm.
Černouh.koksovací směs	15 000	100
Černouhelný koks	10 450	69,7
Pův. a pyrogenetická voda	947	6,3
Černouhelný dehet	1532	10,2
Plyn	3369	22,5
Ztráty		2,3



Obr. 4 Černouhelný koks vyrobený v poloprovozní koksovací jednotce



Obr. 5 Skutečný vývoj plynů v závislosti na čase v poloprovozní koksovací baterii

4. Rozbor plynů vznikající v průběhu koksování v poloprovozní koksovací jednotce

Odběr vzorků plynů byl prováděn v různých časových intervalech od začátku pokusu do antidifúzních vaků dle AO č. 245959 [10]. Následně byly odebrané pyrolyzní plyny analyzovány metodou plynové chromatografie (GC) na plynovém chromatografu GC 82TT Labio Praha s dvojitým tepelněvodivostním detektorem (TCD). Vyhodnocení chromatogramů bylo prováděno pomocí softwaru ChromeleonTM na kalibrační směs Mix GSP B.TTE 5.086 Siad obsahující kyslíku pomocí kalibrace na odezvu kyslíku ze vzduchu. Jako standard pro určení elučních časů uhlíkových dioksidů byla použita kalibrační směs Gas Campione Ricarda B.LE 3.641 Siad.

Výsledky rozborů plynů vznikajících při procesu koksování černých uhlí včetně objemu plynů, času odběru a aktuální teploty v retortě jsou uvedeny v následující tabulce 5.

Tab. 5 Výsledky rozborů plynů vznikající při procesu koksování černých uhlí

Složka	po 4 hod.	po 5 hod.	po 6 hod.	po 7 hod.	po 8 hod.
	414 °C	542 °C	677 °C	837 °C	1032 °C
	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.
Vodík	26,7	37,1	59,6	68,3	74,0
Kyslík	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dusík	0,5	0,4	1,1	2,4	3,2
Oxid uhelnatý	2,0	2,9	4,7	3,4	2,9
Methan	47,7	46,1	21,5	9,9	1,7
Oxid uhličitý	4,1	2,9	1,0	0,3	0,1
Ethen	0,5	0,2	0,01	<0,01	<0,01
Ethan	5,7	2,5	0,2	0,01	<0,01
Propen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Propan	2,3	1,0	0,04	0,04	0,04

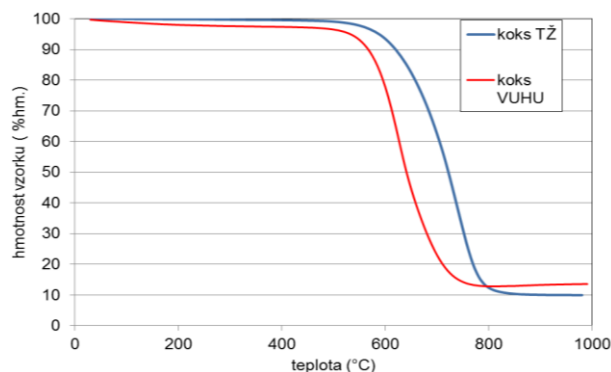
5. Hodnocení některých vlastností koku vyrobeného v poloprovozní koksovací jednotce

Některé vlastnosti koku vyrobeného v poloprovozní koksovací jednotce byly porovnány s vlastnostmi koku vyrobeného na Koksovně Třineckých železáren z běžně používané zásypné směsi černých uhlí. U obou koksů byla sledována jejich reaktivita za tepla pomocí proměření termogravimetrické křivky při zahřívání na vzduchu za srovnatelných podmínek. Z průběhu daných křivek je možné odečíst zápalnou teplotu koku a teplotu, při které je dosaženo největší rychlosti hoření (maximum TG křivky převedené do diferenciální podoby). Dále byly v obou případech provedeny také rozbor elementárního složení koksů. Výsledky provedených analýz jsou porovnány v tabulce 6.

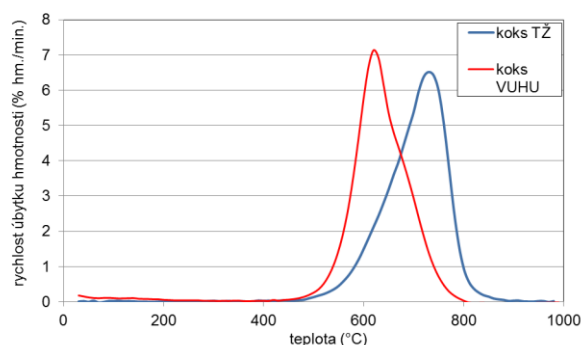
Tabulka 6 Některé vlastnosti koku vyrobeného v pilotní koksovací jednotce a koku vyrobeného na Koksovně Třineckých železáren

Parametr	koks VÚHU	koks TŽ
Zápalná teplota (°C)	579	644
Teplota největší rychlosti hoření (°C)	629	731
C ^d (% hm.)	84,1	85,3
H ^d (% hm.)	0,8	0,4
N ^d (% hm.)	0,9	0,7
S ^d (% hm.)	0,5	0,5

Na obr. 6 je znázorněn průběh termogravimetrických křivek oxidační reakce obou koksů. Obr. 7 pak zobrazuje diferenciální průběh těchto závislostí, z čehož je možné odečíst teploty, při kterých koks hoří maximální rychlostí.



Obr. 6 Termogravimetrické křivky koksů z TŽ a VÚHU



Obr. 7 Diferenciální termogravimetrické křivky koksů z TŽ a VÚHU

6. Diskuse a závěr

Testy vysokoteplotní karbonizace směsi černých koksovateľných uhlí provedené na pilotní koksovací jednotce prokázaly dobrou funkci této jednotky a její dobrou využitelnost pro testování koksovacích vlastností směsí různých druhů černých uhlí. V jednotce je možné získat kvalitní černouhelný koks a je možné provádět bilance všech základních produktů koksování a také odebírat vzorky těchto produktů pro analytické rozbor. Bilance jednotlivých produktů koksování (koks, pyrogenická voda, dehet, plyn) provedené po koksování směsi černých uhlí v pilotní koksovací jednotce jsou v souladu s poznatky uváděnými v literatuře [9]. Také zjištěné složení karbonizačního plynu odebraného v různých fázích koksovacího procesu odpovídá tomu, co je uváděno v literatuře [11].

Reaktivita koksů vyrobeného ze směsi černých uhlí v pilotní jednotce testovaná metodou termické analýzy na vzduchu je vyšší, než reaktivita koksů vyrobeného v provozní koksovací baterii na Koksovně TŽ. Koks z pilotní jednotky má ve srovnání s koksem z provozní baterie nižší zápalnou teplotu a nižší teplotu max. rychlosti hoření (tedy vyšší reaktivitu). Je to patrně způsobeno určitými rozdíly v elementárním složení obou koksů, zejména v obsahu reaktivního vodíku, který je v koksů z pilotní jednotky o něco vyšší. Složení koksů patrně ovlivňuje kratší koksovací doba v pilotní jednotce (8 hod.) ve srovnání s koksovací dobou v provozní

baterii, která se blíží až 24 hodinám. Kratší koksovací doba v pilotní jednotce byla zvolena v souvislosti s nižší tloušťkou koksovaneého hranolu uhlí v pilotní jednotce (6 cm) ve srovnání s provozní koksovací pecí (cca 40 cm). Výsledky testů však ukázaly, že pro dokonalé prokoksování uhelného hranolu je směřodatná nejen rychlost jeho ohřevu na konečnou teplotu, nýbrž i koksovací doba. Odplyňování koksů je velice pomalým procesem, kterým lze patrně jen málo ovlivnit vyšší teploty v koksovací retortě.

Rozdílná reaktivita koksů v obou případech může být způsobena také rozdílnými metodami chlazení koksů po ukončení koksování. Koks z provozní baterie je chlazen sprchováním vodou, přičemž nejreaktivnější uhlíkové částice za vysoké teploty v první fázi chlazení mají možnost reagovat s vodní parou; tím dojde ke snížení reaktivity koksů. Koks z pilotní koksovací jednotky byl chlazen samovolně, a proto zde nedošlo k otupení reaktivity nejreaktivnějších uhlíkových částic. Tyto poznatky jsou v souladu s informacemi uváděnými v literatuře, kdy koks ze suchého chlazení mívá vyšší reaktivitu, než koks hašený vodou.

Poděkování

Daná práce je součástí řešení výzkumného úkolu FR-TI 1/170 - „Výzkum a vývoj možnosti použití hnědého uhlí pro výrobu vysokopecního koksů“. Autoři příspěvku děkují MPO ČR za poskytnutí finančních prostředků pro řešení tohoto projektu.

Literatura

1. Poloprovozní pyrolýzní nebo koksovací vsázková jednotka Užiténý vzor 22452
2. ČSN ISO 562 (441366) Černá uhlí a koks - Stanovení prchavé hořlaviny, Český normalizační institut, 2001
3. ČSN ISO 1928 (441352) Tuhá paliva - Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti, Český normalizační institut, 2010
4. ČSN ISO 687 (441384) - Tuhá paliva - Koks - Stanovení vody v analytickém vzorku pro obecný rozbor, Český normalizační institut, 2008
5. ČSN 44 1385 (441385) - Černouhelný koks. Stanovení popela spálením na vzduchu, Český normalizační institut, 1992
6. ČSN ISO 609 (441354) - Tuhá paliva - Stanovení uhlíku a vodíku - Vysokoteplotní spalovací metoda, Český normalizační institut, 2001
7. ČSN ISO 351 (441353) - Tuhá paliva - Stanovení obsahu veškeré síry - Vysokoteplotní spalovací metoda, Český normalizační institut, 2001
8. ČSN ISO 647 (441371) - Hnědá uhlí a lignity. Stanovení výtěžku dehtu, vody, plynu a koksového zbytku při nízkoteplotní destilaci, Český normalizační institut, 1995
9. Riedl R., Veselý V.: Technologie paliv, SNTL Praha 1962, str. 109 a 110

10. Kusý J., Brejcha J., Hautke P.: Antidifuzní vak pro odběr a uchování plynů a vzdušnin, autorské osvědčení č. 245959, Česká republika 1988.
11. Kozina A., Piša M., Šplíchal B.: Koksárenství, SNTL/ALFA, Praha 1973

Seznam symbolů

W^a	Obsah analytické vody
A^d	Obsah popela v sušině
S_t^d	Celkový obsah síry v sušině
C^d	Obsah uhlíku v sušině
H^d	Obsah vodíku v sušině
N^d	Obsah dusíku v sušině
V^d	Obsah prchavé hořlaviny v sušině
Q_s^d	Spalné teplo v sušině
Q_s^r	Spalné teplo v původním materiálu
Q_i^d	Výhřevnost v sušině
Q_i^r	Výhřevnost v původním materiálu
T_{sk}^d	množství dehtu v sušině
G_{sk}^d	množství plynu v sušině
W_{sk}^d	množství vody v sušině
d_{daf}^d	množství polokoksu v sušině v horním indexu - výsledky přepočtené na obsah hořlaviny

Summary

Jaroslav Kusý^a, Lukáš Anděl^a, Karel Ciahotný^b,
Marcela Šafářová^a

^a Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most ^b; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Development and testing of the pilot coke-making unit

In this article, construction and function of the new semi scale pilot coke-making unit is described. This unit was built for the testing of coking process and the pyrolysis of various materials. Functionality of this unit was tested by the coking process of hard coal mixtures. Mass balance of coke, pyrolysis water, organic phase and gaseous products was completed. Composition of the pyrolysis gas during the coking process was determined. Some parameters of produced coke were tested and compared to common coke made in the coking plant.