

Aleksander SOBOLEWSKI
Marek ŚCIAŻKO
Zbigniew ROBAK
Marek RUDKOWSKI
Zdzisław BOROWIEC

PTNSS–2013–SC–152

Coke oven gas as a fuel for gas engine

Coke oven gas acquired during production of coke is composed of 50% hydrogen, about 25% methane, about 6% carbon monoxide and around 2% of higher hydrocarbons and has a lower heating value about of 18 MJ/m³. Depending upon the scale of production of coke plant it is available in quantities from 5-100 thousand m³/h. Application as a fuel for gas engine, due to contaminants in its composition, mainly naphthalene and tars is difficult. An original, waste free, method was developed for additional cleaning of coke gas from naphthalene and tars on the basis of scrubbing with diesel oil, which is utilized further as an ignition injection in dual fuel engine. This solution has been applied for a patent protection.

Keywords: coke oven gas, naphthalene, gas engine

Gaz koksowniczy paliwem do silnika gazowego

Streszczenie: Gaz koksowniczy otrzymywany w koksowniach podczas produkcji koksu zawiera w swoim składzie ponad 50% wodoru, ok. 25% metanu, ok. 6% tlenku węgla oraz ok. 2% wyższych węglowodorów i posiada wartość opałową na poziomie 18 MJ/m³. W zależności od wielkości produkcji zakładu koksowniczego dostępny jest w ilościach od 5 – 100 tys. m³/h. Wykorzystanie go jako paliwa do silnika gazowego, z uwagi na zawarte w nim zanieczyszczenia, głównie naftalenu i smoły jest utrudnione. Opracowana została oryginalna, bezodpadowa metoda dodatkowego doczyszczania gazu koksowniczego z naftalenu i smół na drodze wymywania olejem napędowym, który utylizowany jest jako dawka zapłonowa w silniku dwupaliwowym. Rozwiązanie zostało zgłoszone do ochrony patentowej.

Słowa kluczowe: gaz koksowniczy, naftalen, silnik gazowy

1. Wprowadzenie

Gaz koksowniczy stanowi lotny produkt koksowania węgla, po opuszczeniu baterii koksowniczej i odbieralnika poddawany jest złożonej procedurze oczyszczania na wydziale węglopochodnych, która obejmuje:

- Wyodrębnianie smoły i wody
- Wydzielanie benzolu (mieszanina lekkich węglowodorów aromatycznych)
- Usuwanie amoniaku
- Odsiarczanie (trzy małe koksownie nie posiadają instalacji odsiarczania)

W wyniku tych operacji bardzo poważnie obniżona zostaje zawartość zanieczyszczeń jednak, w zależności od sprawności działania instalacji węglopochodnych, są one jeszcze w nim zawarte w pewnych ilościach [1]. Skala produkcji gazu koksowniczego wynikająca z wielkości produkcji koksu, dochodzącej w Polsce do 10 mln t rocznie, jest bardzo duża i kształtuje się na poziomie 4,5 mld nm³ rocznie. Przy założeniu, że ok. 50% gazu koksownia zużywa na opalanie baterii to i tak pozostaje do zagospodarowania ponad 2,2 mld nm³ gazu. Ze względu na skład gazu koksowniczego, determinowaną nim wartość opałową oraz niską emisyjność CO₂, wynikającą z wysokiej zawartości wodoru, stanowić powinien wartościowe paliwo gazowe.

Jednak nie zawsze jeszcze jest tak traktowany z różnych przyczyn, w tym głównie:

- Zawartość uciążliwych zanieczyszczeń takich jak: naftalen, smółki, amoniak, związki siarki,
- Brak dostępu do linii przesyłowych na dal-
sze odległości,
- Łatwa dostępność oraz mimo wszystko
względnie jeszcze niska cena gazu ziem-
nego.

Przeciętny zakresy zawartości podstawowych składników gazu koksowniczego oraz głównych jego zanieczyszczeń przedstawiono w tablicy 1.

Duże koksownie najczęściej rozwiązują problem zagospodarowania gazu koksowniczego poprzez wykorzystanie go do opalania tradycyjnych turbin parowych w ciepłowniach i elektrociepłowniach zlokalizowanych blisko koksowni. Jednak nie zawsze można zutilizować energetycznie cały produkowany gaz w przyjęty sposób, zależy to od aktualnego popytu na energię (zwłaszcza ciepło) oraz innych uwarunkowań rynkowych. Ponadto uzyskiwana cena gazu nie zawsze jest satysfakcjonująca w odniesieniu do jego wartości opałowej i innych wcześniej wspomnianych walorów.

Koksownia jest zakładem, który zużywa bardzo duże ilości różnego rodzaju energii, dlatego bardzo korzystnym rozwiązaniem może okazać się energe-

tyczne wykorzystanie gazu koksowniczego przez koksownię we własnym zakresie.

Tablica 1

Zakres stężeń podstawowych składników gazu koksowniczego oraz zanieczyszczeń

	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
H ₂ [%]	53,5	65,2	59,3
CO [%]	5,2	8,0	6,6
CH ₄ [%]	20,7	28,7	24,7
C ₂ – C ₅ [%]	2,2	3,9	3,0
CO ₂ [%]	1,8	3,2	2,5
O ₂ [%]	0,1	1,5	0,8
N ₂ [%]	0,7	3,2	1,9
Wartość opałowa [MJ/m ³]	17,1	18,8	17,9
Zawartość zanieczyszczeń			
H ₂ S	0,05	3	1,5
Naftalen [g/100 m ³]	4	30	17
Benzol [g/m ³]	0,4	8,5	4,5
Amoniak [g/100 m ³]	0,2	0,8	0,5

Urządzeniem, które umożliwia produkcję różnego rodzaju energii jest silnik tłokowy napędzany gazem koksowniczym. W silniku gazowym energia chemiczna paliwa gazowego (gazu koksowniczego) może zostać zamieniona w energię elektryczną i ciepło lub zimno, co jest szczególnie korzystne w okresie letnim. Ze względu na sposób zapłonu mieszaniny paliwo gazowe – powietrze silniki gazowe dzielimy na:

- silniki z zapłonem iskrowym (ZI) pracujące w systemie jednopaliwowym,
- silniki z zapłonem samoczynnym (ZS) pracujące w systemie dwupaliwowym (*dual-fuel*), przy czym podstawowym paliwem jest paliwo gazowe zaś olej napędowy (ON) jest paliwem pomocniczym, służącym do zapłonu mieszaniny paliwo gazowe – powietrze.

Jako paliwo dla silników spalinowych gaz koksowniczy (COG) charakteryzuje się stosunkowo niską wartością opałową w zakresie 17 – 18 MJ/m³, niską wartością liczby Wobbego wynoszącą około 27 MJ/m³. Jednocześnie, ze względu na dużą zawartość wodoru, liczba metanowa jest niska i wynosi około 50. Obniża to odporność na spalanie stukowe powodowane wysoką prędkością spalania wodoru (ponad 7-krotnie wyższa niż dla metanu i ponad 12-krotnie wyższa niż dla tlenku węgla). Takie właściwości powodują, że aby gaz koksowniczy mógł być wykorzystywany jako paliwo w silnikach gazowych konieczne jest podjęcie wielu zabiegów w celu uniknięcia spalania detonacyjnego

(stukowego), w tym głównie obniżanie stopnia sprężania w silnikach i stosowanie ubogich mieszanek. Według danych literaturowych [2] gaz koksowniczy spalany w małych koksowniach zachodnioeuropejskich w tłokowych silnikach gazowych z tubodoładowaniem o mocy 600–2700 KW znanych firm Deutz i Jenbacher, musi być oczyszczony do następującego poziomu [mg/Nm³]:

- smoła <0,5,
- naftalen <350,
- H₂S <155,
- NH₃ <55.

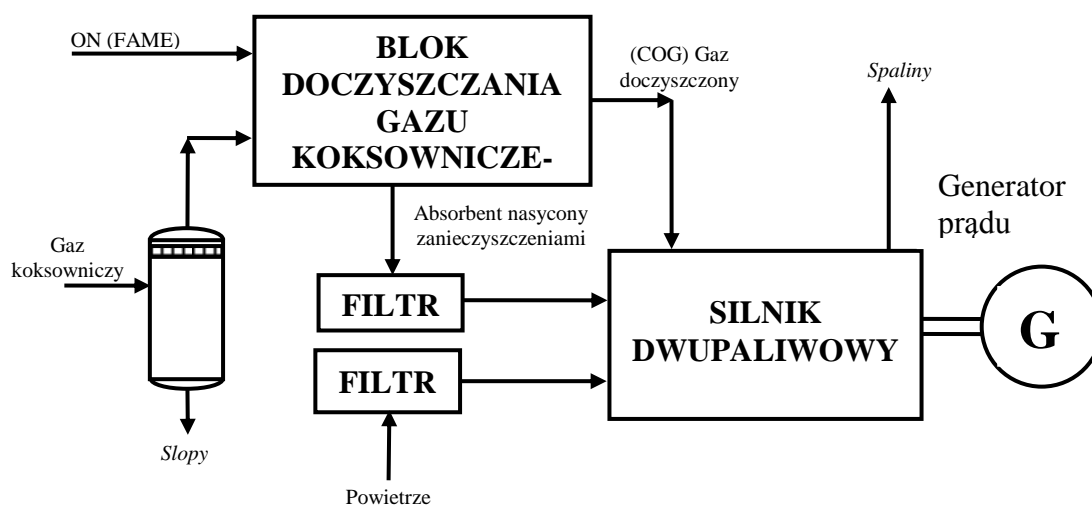
Podany poziom zawartości zanieczyszczeń jest możliwy do osiągnięcia tylko po zastosowaniu dodatkowych, kosztownych metod oczyszczania gazu. Kluczowym zagadnieniem jest podejście do problemów stwarzanych przez gaz koksowniczy jako paliwo do silników gazowych w sposób konstruktywny polegający na tym, że silnik zostaje dostosowany do realnie dostępnego na rynku paliwa. Bez kosztownych dodatkowych operacji oczyszczania lub tylko wykorzystując proste, tanie i bezodpadowe metody usuwania naftalenu, który stwarza problemy powodując zarastanie przewodów doprowadzających gaz. Stosowanie skomplikowanych, kosztownych układów dodatkowego doczyszczania gazu koksowniczego, do poziomu wymagań producentów silników, szybko zaczyna stanowić barierę powodującą, że taka droga wykorzystania gazu koksowniczego staje się ekonomicznie nieuzasadniona.

2. Przygotowanie gazu koksowniczego do spalania w silniku dwupaliwowym o zapłonie samoczynnym

Jako wariant do badań nad wykorzystaniem gazu koksowniczego jako paliwa do silnika tłokowego wytypowano silnik dwupaliwowy o zapłonie samoczynnym z dawką zapłonową oleju napędowego. Zastosowanie dwupaliwowego układu zasilania gazem (*dual-fuel*) wymaga dość istotnych modyfikacji silników z zapłonem samoczynnym [3]. Poprawna praca silnika dwupaliwowego jest uwarunkowana właściwym sterowaniem czasem wtrysku i wielkością dawki zapłonowej oleju napędowego w całym zakresie obciążeń i prędkości obrotowych silnika. Przy obecnych szerokich możliwościach elektronicznego sterowania pracą silnika, zaprogramowanie optymalnej dawki paliwa zapłonowego ze względu na osiągi silnika i spełnienie norm środowiskowych jest możliwe, jednak przy pewnych ograniczeniach. Charakterystyki spalania oleju napędowego i spalania gazu różnią się między sobą, wobec czego aby uzyskać wymagany poziom czystości spalin wybiera się kompromis pomiędzy możliwymi do uzyskania osiągnięciami silnika i emisją zanieczyszczeń. Zależność ilości oleju napędowego i gazu ze względu na utrzymanie optymalnych parametrów pracy i minimalnej emisji zanieczyszczeń spalin jest ustalana podczas badań silnika dla całego zakresu obciążeń. Dla każdego typu silnika gazowego określa się osobny program dawkowania ilości gazu i oleju napędowego. Właściwy dobór komponentów instalacji zasilania gazowego i sposobu ich zamontowania wymaga przeprowadzenia prób silnika na stanowisku badawczym.

Szczególnie niepożądanym, uciążliwym zanieczyszczeniem gazu koksowniczego jest naftalen, który stanowi główny składnik smoły koksow-

niczej wyodrębnianej z surowego gazu koksowniczego. W zależności od różnych uwarunkowań jego zawartość w gazie wynosi 0,05 – 0,3 g/m³. Będzie się on osadzał w przewodach gazowych, armaturze sterującej i w mieszalnikach do wytwarzania mieszaniny gaz koksowniczy – powietrze, powodując ograniczenie ich drożności, trudności w optymalnym sterowaniu przygotowaniem mieszanki, a w skrajnych przypadkach może nastąpić zablokowanie przepływu gazu. Pozostałe cząstki smoliste składające się z innych wyższych węglowodorów aromatycznych oraz lekkie związki aromatyczne (benzol) zawarte w gazie koksowniczym nie powinny, poza sytuacjami awaryjnymi, sprawiać problemów eksploatacyjnych gdyż podane z gazem do silnika ulegną spaleni. Opracowana we współpracy Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla z firmą NGV Autogas sp. z o.o. koncepcja zasilania silnika dwupaliwowego gazem koksowniczym obejmuje także doczyszczanie gazu koksowniczego za pomocą absorpcji naftalenu (i innych węglowodorów aromatycznych) w oleju napędowym (ON) lub w estrach kwasów tłuszczowych tzw. biodiesel (FAME), a także ich mieszaninach. Zanieczyszczony absorbent (olej napędowy) nasycony rozpuszczonymi w nim zanieczyszczeniami takimi jak naftalen oraz lekkie węglowodory aromatyczne wykorzystany jest jako dawka zapłonowa w silniku dwupaliwowym zasilanym także doczyszczonym w ten sposób gazem koksowniczym. Taka metoda doczyszczania gazu koksowniczego dla silnika gazowego została zgłoszona do opatentowania we wspólnym zgłoszeniu NGV Autogas oraz ICHPW. Schematycznie koncepcję silnika dwupaliwowego napędzanego gazem koksowniczym przedstawiono na rys. 1.

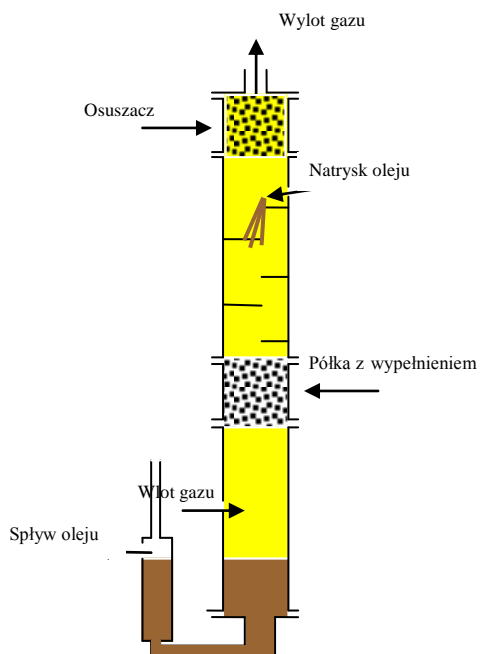


Rys. 1. Schemat układu zasilania silnika dwupaliwowego gazem koksowniczym

Ta metoda oczyszczania gazu koksowniczego do poziomu wymaganego dla zasilania silnika spalinowego służy tylko i wyłącznie do usunięcia z gazu koksowniczego zanieczyszczeń typu naftalen i pochodne, cząstki smoliste i ewentualnie cząstki stałe. Nie będą natomiast usuwane zanieczyszczenia typu: siarkowodór, amoniak, cyjanowodór i będą one spalane w silniku powodując równoważną emisję tlenków siarki i azotu w spalinach. Metoda ta spełnia kryteria taniej i bezodpadowej i przy założeniu, że pozostałe w/w zanieczyszczenia w gazie zostaną spalane przy emisji tlenków, które emitowane są w każdym przypadku spalania gazu, pozwala stosować gaz o poziomie zanieczyszczeń dopuszczonych odpowiednimi Rozporządzeniami., w tym także gaz nieodsiarczony. Konieczne jest tylko, dla uniknięcia korozyjnego oddziaływania kwasów powstałych z tlenków siarki i azotu oraz kondensatów wody, przed zatrzymaniem silnika zmiana paliwa na czyste, bez zanieczyszczeń tj. gaz ziemny + olej napędowy lub sam olej napędowy.

Koncepcja technologiczna oczyszczania polega na wymywaniu zanieczyszczeń w specjalnie zaprojektowanym skruberze za pomocą absorbenta, którym najczęściej jest olej napędowy, jego zamiennik (biodiesel) lub ich mieszanina. Przed skruberem można jeszcze umieścić inne potencjalnie przydatne, proste elementy do wstępnego usuwania naftalenu z gazu wykorzystując:

- celowe umieszczanie elementów powodujących resublimację naftalenu (kolumna, zwężki, przegrody),



elementy te są okresowo myte parą technologiczną a naftalen odzyskiwany jest do układu smołowego,

- filtr ze złożem koksiku lub węgla, zużyty adsorbent utylizowany jest w mieszance wsadowej,
- filtr mechaniczny z metalowymi elementami (siatki, przegrody, pierścienie itp.) przemywany okresowo parą wodną lub płukany olejem napędowym ze skrubera,
- wykorzystanie produkowanego „zimna” do dodatkowego schładzania gazu i tym samym skuteczniejszego usuwania naftalenu,
- wykorzystanie koncepcji rurek wirowych.

3. Wyniki badań skuteczności układu usuwania naftalenu z gazu koksowniczego

Dla przebadania zaproponowanej koncepcji zbudowano układ badawczy skrubera na koksowni posiadającej tradycyjny układ węglowodnorodnych o stosunkowo niskiej sprawności, bez instalacji odsiarczania. Układ zawierał skruber do wymywania naftalenu z gazu olejem napędowym oraz dwa mechaniczne filtry wstępne z wypełnieniem z siatek metalowych połączone szeregowo - równoległe. Schemat skrubera oraz jego widok z filtrami wstępnymi przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat skrubera do wymywania naftalenu oraz widok całego układu

Przeprowadzono badania wstępne działania samego skrubera bez filtrów wstępnych oraz w następnej kolejności całego układu skrubera wraz mechanicznymi filtrami wstępnymi. Wyniki wstępnych testów przedstawiono w tabelicy 2, w tabelicy 3 podano wyniki badań z wykorzystaniem całego układu obejmującego wstępne filtry mechaniczne oraz skruber.

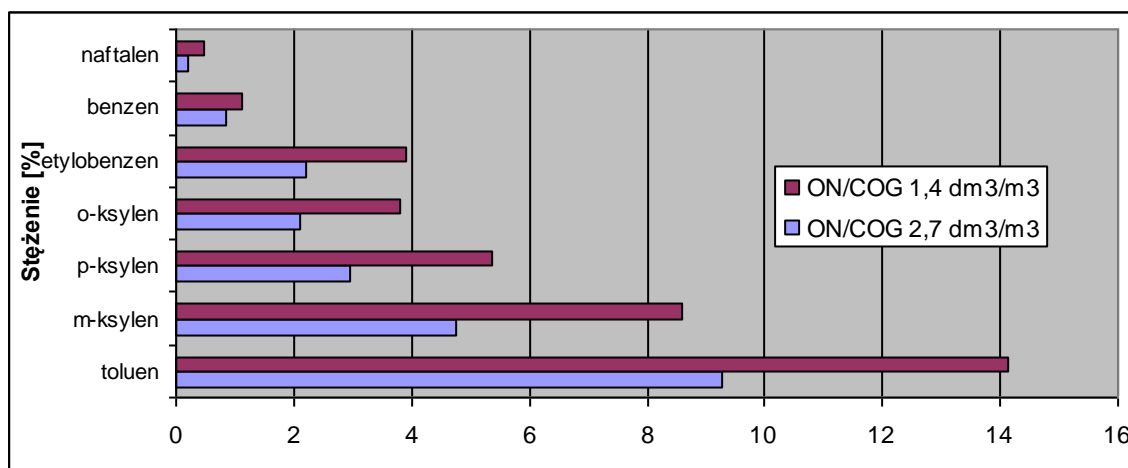
Analizom poddawano także olej napędowy stosowany do wmywania naftalenu, w którym oznaczono zawartość wszystkich węglowodorów aromatycznych wmywanych z gazu koksowniczego. Zawartość aromatów, w tym naftalenu w oleju napędowym po procesie absorpcji przedstawia rysunek 3.

Tablica 2
Wyniki wstępnych testów usuwania naftalenu z gazu koksowniczego

	Test 1	Test 2	Test 3
Przepływ gazu [m ³ /h]	40	50	60
Zaw. naftalenu przed testem [g/100 m ³]	23,56	24,91	22,13
Zaw. naftalenu po teście [g/100 m ³]	5,98	5,46	6,04

Tablica 3
Wyniki badań usuwania naftalenu z gazu koksowniczego przy pomocy opracowanego układu

	Test 4	Test 5	Test 6
Przepływ gazu [m ³ /h]	20	15	10
Zaw. naftalenu przed testem [g/100 m ³]	22,16	19,14	29,36
Zaw. naftalenu po separatorze [g/100 m ³]	7,45	6,12	8,25
Zaw. naftalenu po skruberze [g/100 m ³]	0,4	0,8	1,1



Rys. 3. Stężenia węglowodorów w oleju napędowym po absorpcji naftalenu w skruberze

Po przeprowadzonej serii testów wstępnych dalsze badania prowadzono równolegle z testami pilotażowymi dwupaliwowego silnika o zapłonie samoczynnym, w których wykorzystywany był gaz koksowniczy po usunięciu naftalenu opisaną metodą.

4. Omówienie wyników i podsumowanie

Usuwanie naftalenu poprzez wmywanie go olejem napędowym w skruberze stanowi skuteczną metodę uzdatniania gazu koksowniczego stosowanego jako paliwo do silnika gazowego, zarówno o zapłonie

iskrowym jak i samoczynnym. Wstępne testy usuwania naftalenu w skruberze wykazały, że możliwe jest tylko na drodze absorpcji w olejem napędowym w przybliżeniu czterokrotne obniżenie zawartości naftalenu w gazie koksowniczym z zawartości ponad 0,2 g/m³ do poziomu 0,06 g/m³. Taka wartość może już być akceptowana dla gazu jako paliwa w silniku gazowym. Jeszcze wyższą skuteczność obserwuje się w przypadku wykorzystania mechanicznego filtra wstępnego, który przed wlotem do skrubera obniża zawartość naftalenu w

gazie około trzykrotnie. W gazie z obniżoną w ten sposób zawartością naftalenu po absorpcji w skuberze zawartość naftalenu spada do poziomu 0,01 g/m³ i poniżej w zależności od początkowej zawartości w gazi koksowniczym. Na końcową zawartość naftalenu w gazie ma wpływ także czas kontaktu gazu z olejem napędowym, na który możemy wpływać zmieniając natężenie przepływu gazu. Przepływ oleju napędowego przez skuber utrzymywane jest na stałym poziomie.

Przedstawiona metoda doczyszczania gazu koksowniczego poprzez usuwanie naftalenu okazała się bardzo skuteczna pozwalającą wielokrotnie obniżyć jego zawartość w gazie koksowniczym i przez to uniknąć wielu kłopotów eksploatacyjnych. Dodatkową zaletą metody jest jej bezodpadowy charakter.

Nomenclature/Skróty i oznaczenia

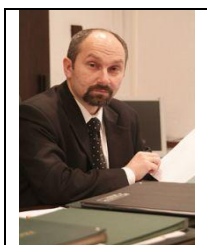
COG Coke Oven Gas /gaz koksowniczy
ON Diesel Oil/ olej napędowy
ZI Spark Ignition/ zapłon iskrowy

ZS Compression Ignition/ zapłon samoczynny
FAME Fatty Acid methyl Esters/ biodiesel

Bibliography/Literatura

1. Z. Robak, T. Kordas, A. Sobolewski, R. Muzyka, M. Pogoda, „Badania właściwości produktów węglowodnorodnych otrzymywanych w krajowych koksowniach”, *Przemysł Chemiczny*, 2010, 89, 824
2. Freimuth B., i inni, - Use of coke oven gas for generating electrical energy with the help of gas engines. 30th International Cokemaking Conference; Malanowice 2004 - Czech Republic, s. 71.
3. S.Luft, "A dual - fuel compression ignition engine - distinctive features", *Combustion Engines*, 2010, 2(141), 33 - 39

Dr inż. Aleksander Sobolewski –
Instytut Chemicznej Przeróbki
Węgla w Zabrze, Zastępca Dyrektora ds Badań i Rozwoju



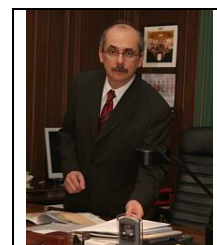
Dr inż. Zbigniew Robak – adiunkt
w Instytucie Chemicznej Przeróbki
Węgla w Zabrze



Dr inż. Zdzisław Borowiec –
NGV AUTOGAS Sp. z o.o.
Kraków



Prof. dr hab. inż. Marek Ściążko –
Dyrektor Instytutu Chemicznej
Przeróbki Węgla w Zabrze



Dr inż. Marek Rudkowski – NGV
AUTOGAS Sp. z o.o. Kraków

