



Industrial tests of co-pyrolysis solid recovered fuel (SRF) and hard coal

Michał REJDAK¹, Ryszard WASIELEWSKI²

¹ Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze, tel.: 32-27-10-041, fax: 32-27-10-809

² Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze, tel.: 32-27-10-041, fax: 32-27-10-809, e-mail: rywas@ichpw.zabrze.pl

Abstract

The results of industrial tests of co-pyrolysis solid recovered fuels and hard coal have been presented. Investigation was carried out in stamp charged coke oven battery in box scale. Three coking blends were coking: coking blend without SRF additive, coking blend with 2% of SRF and coking blend with 4% of SRF. The investigation shows that SRF additives causes deterioration of coke quality parameters, particularly the mechanical strength based on Micum method.

Keywords: co-pyrolysis, SRF, hard coal

Streszczenie

Przemysłowe testy kopirolizy stałych paliw wtórnych (SRF) z węglem kamiennym

Przedstawiono wyniki przemysłowych testów kopirolizy stałych paliw wtórnych (SRF) z węglem kamiennym. Badania przeprowadzono w skali skrzynkowej w baterii koksowniczej stosującej system wsadu ubijanego. Koksowano 3 wsady koksownicze: bez dodatku SRF oraz z 2 i 4% udziałem SRF we wsadzie. Wyniki badań wykazały, że dodatek SRF do wsadu koksowniczego powoduje istotne pogorszenie parametrów jakościowych koksu w tym szczególnie jego wytrzymałości mechanicznej określanej wg metody Micum

Słowa kluczowe: kopiroлиза, SRF, węgiel kamienny.

1. Wstęp

Przemysł koksowniczy, powszechnie postrzegany jako źródło zagrożeń ekologicznych – jest również potencjalnym partnerem działań proekologicznych. Koksowanie węgla jest typowym przykładem procesów pirolitycznych, szeroko obecnie wykorzystywanych do utylizacji odpadów [1-3].

Piroliza to proces degradacji (rozkładu) cząsteczki związku chemicznego pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury w środowisku beztlenowym [4]. Wykorzystanie komory koksowniczej jako pirolizera do termicznego rozkładu złożonych substancji organicznych jest zasadne technologicznie i z powodzeniem realizowane w koksowniach na całym świecie [5-7]. Utylizacja odpadów organicznych w komorze koksowniczej przy temperaturze powyżej 900°C i czasie procesu rzędu kilkunastu godzin pozwala na całkowitą destrukcję substancji organicznej [8]. Jednocześnie nie można zapominać o tym, że koksownia nie jest zakładem termicznej utylizacji wszelkiego rodzaju odpadów organicznych. Wymagania rynkowe dotyczące jakości koksu nakładają szereg wymagań techniczno-technologicznych dotyczących właściwości mieszanki wsadowej [8,9]. Ogranicza to znacznie rodzaj i ilość odpadów, które mogą być stosowane jako dodatek do wsadu. Każda próba przemysłowej implementacji powinna być poprzedzona szczegółowymi badaniami w mniejszej skali.

Stale paliwa wtórne (SRF) wytwarzane z odpadów są dotychczas w praktyce krajowej wykorzystywane wyłącznie w przemyśle cementowym w procesie spalania/współspalania. Podejmowane są także próby rozszerzenia stosowania SRF w innych gałęziach przemysłu, przede wszystkim w energetyce [10]. Ze względu na stosunkowo dużą zawartość węgla w SRF jest ono interesującym surowcem do wykorzystania w procesach

zgazowania lub pirolizy. Szczególnie interesującym kierunkiem badawczym jest wykorzystanie tych odpadów w istniejących instalacjach przemysłowych.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla prowadzono prace badawcze nad koprolizą odpadowych substancji organicznych z węglem kamiennym. Jednym z materiałów badawczych było stałe paliwo wtórne (SRF) wytwarzane z odpadów komunalnych.

Celem badań było określenie wpływu dodatku odpadowego na parametry jakości koksu uzyskanego w warunkach przemysłowych w baterii stosującej system wsadu ubijanego. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki tych badań.

2. Testy przemysłowe

Testy przemysłowe koprolizy SRF z węglem kamiennym przeprowadzono w koksowni eksploatującej baterię koksowniczą systemu ubijanego. Badania w skali skrzynkowej przeprowadzono jako porównawcze dla trzech wsadów koksowniczych:

Wsad I - mieszanka węglowa bez dodatku SRF,

Wsad II - mieszanka węglowa z 2% udziałem SRF,

Wsad III - mieszanka węglowa z 4% udziałem SRF.

Zakres badań obejmował charakterystykę właściwości fizykochemicznych poszczególnych mieszanek wsadowych oraz uzyskanych z nich kokсів. Wszystkie badania wykonano zgodnie z metodyką opisaną w Polskich Normach.

2.1. Charakterystyka surowców do badań

SRF (stałe paliwo wtórne) pochodziło z instalacji produkcyjnej firmy REMONDIS Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej. SRF wytwarzany jest w tej instalacji z odpadów komunalnych i zawiera głównie frakcje odpadowe: tworzyw sztucznych, papieru, tkanin i drewna. SRF posiadał formę luźnych skrawków materiału o granulacji do 25 mm. W tabeli 2.1.1 przedstawiono charakterystykę właściwości fizykochemicznych badanego SRF. Natomiast na rys. 2.1.1 przedstawiono wygląd ogólny zastosowanego dodatku odpadowego.

Tabela 2.1.1. Właściwości fizykochemiczne SRF (REMONDIS Dąbrowa Górnicza).

Parametr	Symbol	Jedn.	Wartość
Analiza techniczna			
Zawartość wilgoci całkowita	W_t^r	%	24,8
Zawartość wilgoci	W^a	%	2,5
Zawartość popiołu	A^a	%	18,5
Zawartość części lotnych	V^a	%	67,94
Zawartość części lotnych	V^{daf}	%	86,00
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	22104
Wartość opałowa	Q_i^r	kJ/kg	15369
Analiza elementarna			
Zawartość węgla	C^a	%	49,2
Zawartość wodoru	H^a	%	6,38
Zawartość siarki całkowita	S_t^a	%	0,34
Zawartość azotu	N^a	%	1,11
Zawartość chloru	Cl^a	%	0,996

Przedstawione w tabeli 2.1.1. dane wyraźnie wskazują różnice pomiędzy SRF, a typowymi składnikami węglowymi mieszanki koksowniczej. SRF cechuje się ponad dwukrotnie większą zawartością części lotnych, znacznie wyższą zawartością popiołu i wilgoci w stosunku do węgla kamiennego, a także wysoką zawartością chloru. Z przedstawionej charakterystyki wynika, że udział SRF we wsadzie koksowniczym powinien wyraźnie pogorszyć jego parametry koksotwórcze oraz parametry jakościowe koksu. Wysoka zawartość części lotnych powinna wpłynąć również na obniżenie uzysku koksu.

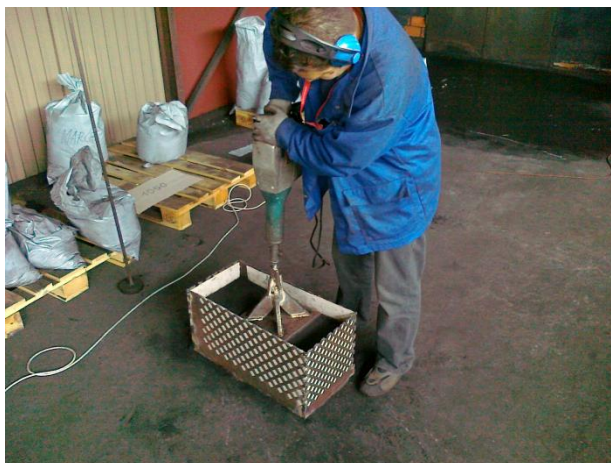
Mieszanka węglowa zawierała 4 składniki: 40% węgla typu 35 z KWK Zof-Bor, 30% węgla typu 35 z KWK Pniówek, 10% węgla typu 35 z KWK Jas-Mos i 20% węgla typu 34 z KWK Marcel. Taki skład mieszanki jest stosowany do produkcji koksu metalurgicznego.



Rys. 2.1.1. Wygląd ogólny SRF pochodzącego z REMONDIS Dąbrowa Górnicza (fot. R. Wasielewski)

2.2. Przebieg badań przemysłowych

Mieszanki węglowe o zakładanym składzie przygotowano poprzez odważenie poszczególnych składników i ich wymieszanie w mieszalniku bębnowym. Z mieszalnika pobierano również próbki mieszanek wsadowych do badań właściwości fizykochemicznych. Następnie odważoną porcję mieszanki zasypywano do skrzynek testowych wykonanych z perforowanej blachy stalowej (sita o oczkach 20 mm), wyłożonych papierem i zagęszczano warstwowo z użyciem elektromagnetycznego ubijaka (młot udarowy z dostosowaną nasadką na dłuto) (rys. 2.2.1.). Wymiary skrzynek: 580 x 280 x 280 mm pozwalały na uzyskanie wsadu o masie 40 kg. Dla każdego składu mieszanki przygotowano po 2 skrzynki testowe ze wsadem o takiej samej gęstości. Wsad ubito dwuwarstwowo (2 x 20 kg) w dwóch skrzynkach testowych dla każdego składu do gęstości ok. 1000 kg/m³.



Rys. 2.2.1. Przygotowanie skrzynek testowych (fot. R. Wasielewski).

Podczas sporządzania mieszanek wsadowych z udziałem SRF zaobserwowano zjawisko „spulchnienia” wsadu związane z dużą różnicą gęstości mieszanych materiałów. Niemniej przy wykorzystaniu ubijaka wibracyjnego udało się uzyskać nabój o zakładanej gęstości.

Przygotowane skrzynki ze wsadem umieszczano w skrzyni naboju wsadnicy w połowie wysokości wsadu koksowniczego (na 5 ubitej warstwie i przysypane 6 warstwą węgla) i umieszczano razem ze wsadem

w komorach koksowniczych baterii i poddano koksowaniu. Czas koksowania wyniósł 34 godziny. Po zakończeniu procesu koksowania wypychano z komory koks wraz ze skrzynkami testowymi i wspólnie zgaszono wodą.

Stwierdzono, że koks uzyskany z mieszanek węglowych z udziałem SRF nie różnił się wyglądem zewnętrznym ani granulacją od koksu uzyskanego z mieszanki węglowej (rys.2.2.2).



Rys. 2.2.2. Koks uzyskany z mieszanki węglowej z 4% udziałem SRF (fot. R. Wasielewski).

Następnie ze skrzynek testowych pobrano próbki kokсів uzyskanych z poszczególnych wsadów i poddano badaniom obejmującym:

- analizę techniczną, zawartość siarki i chloru, a także zawartość alkaliów w popiele,
- badania wskaźników wytrzymałości mechanicznej wg metody Micum [11].
- oznaczanie reakcyjności koksu wobec ditlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności wg testu NSC (ang. Nippon Steel Corporation) [12].

Zasada metody Micum polega na obróbce mechanicznej $50 \pm 0,5$ kg próbki koksu o określonej dolnej granicy ziaren, w bębnie obrotowym o średnicy wewnętrznej i długości wewnętrznej po 1000 ± 5 mm, w czasie wykonywania przez niego 100 obrotów w znormalizowanych warunkach (25 obr/min) i przeprowadzeniu następnie analizy bębnowanej próbki na sitach o oczkach okrągłych lub kwadratowych. Wewnątrz bębna znajdują się cztery kątowniki stalowe o wymiarach $1000 \times 50 \times 10$ mm rozmieszczone co 90° wzdłuż całej długości bębna równoległe do jego osi.

Podczas badań określono następujące wskaźniki wytrzymałości koksu:

Wskaźnik wytrzymałości M_{40} - pozostałość bębnowanego koksu po przesianiu na sicie o wymiarze oczka 40 mm, wyrażoną w procentach(m/m) próbki koksu poddanej bębnowaniu.

Wskaźnik ścieralności M_{10} - przesiew bębnowanego koksu pod sitem o wymiarze oczka 10 mm, wyrażony w procentach(m/m) próbki koksu poddanej bębnowaniu.

Wskaźnik wytrzymałości M_{40} obliczono w procentach, z dokładnością do 0,1 korzystając ze wzoru (1):

$$M_{40} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (2.2.1)$$

gdzie:

m_1 – masa odsiewu na sicie z otworami o wielkości oczek równych 40 mm, kg,

m – masa koksu załadowanego do bębna, kg.

Wskaźnik ścieralności M_{10} obliczono w procentach, z dokładnością do 0,1 korzystając ze wzoru (2):

$$M_{10} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (2.2.2)$$

gdzie:

m_1 – masa przesiewu pod sitem z otworami o wielkości oczek równych 10 mm, kg

m – masa koksu załadowanego do bębna, kg.

Wykonano po 2 oznaczenia z każdej pobranej próby koksu. Jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną, zaokrągloną do liczby całkowitej.

Z kolei zasada testu NSC polega na zgazowaniu próbki koksu (200 g o uziarnieniu powyżej 25 mm) w atmosferze ditlenku węgla (przepływ 300 l/h) w temperaturze 1100 °C (przez 2 h), obliczeniu wskaźnika reakcyjności koksu z wielkości ubytku masy, a następnie poddaniu próbki zgazowanego koksu obróbce mechanicznej w bębnie obrotowym w warunkach określonych normą (600 obrotów, 20 obr/min) i wyznaczeniu masy ziaren o wielkości powyżej 10 mm, w celu obliczenia wskaźnika wytrzymałości.

Podczas testu NSC określono następujące wskaźniki jakości koksu:

Wskaźnik reakcyjności wobec ditlenku węgla CRI (ang. Coke Reactivity Index) - wielkość ubytku masy koksu powstałego w wyniku działania ditlenku węgla na próbkę koksu w temperaturze 1100°C w ciągu 2 h, wyrażona w procentach (m/m).

Wskaźnik wytrzymałości koksu po reakcyjności CSR (ang. Coke Strength after Reaction) - masa ziaren o wielkości powyżej 10 mm pozostała po poddaniu próbki zgazowanego koksu obróbce mechanicznej (bębnowaniu), wyrażona w procentach (m/m).

Wskaźniki CRI i CSR obliczono ze wzorów (2.2.3) i (2.2.4):

$$CRI = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (2.2.3)$$

$$CSR = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2.2.4)$$

gdzie:

m_0 - masa początkowa koksu, g,

m_1 - masa koksu po reakcji z CO₂, g,

m_2 - masa frakcji >10 mm po bębnowaniu, g.

Wykonano po 2 oznaczenia z każdej pobranej próby koksu. Jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną.

2.3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 2.3.1 przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną koksowanych wsadów.

Tabela 2.3.1 Właściwości fizykochemiczne koksowanych wsadów.

Oznaczenie	Symbol	Jedn.	Wsad I	Wsad II	Wsad III
Udział SRF we wsadzie		%	0	2	4
Zawartość wilgoci całkowita	W_t^r	%	10,0	10,4	10,7
Zawartość wilgoci	W^a	%	0,8	1,0	1,1
Zawartość popiołu	A^a	%	6,5	6,6	7,0
Zawartość części lotnych	V^a	%	23,54	24,53	25,11
Zawartość części lotnych	V^{daf}	%	25,39	26,55	27,32

Wskaźnik spiekania	RI	-	69	67	63
Wskaźnik wolnego wydymania	SI	-	7,5	7,5	7
Temp. mięknięcia	t_I	°C	387	382	382
Temp. kontrakcji	t_{II}	°C	430	434	437
Temp. dylatacji	t_{III}	°C	470	462	464
Kontrakcja	a	%	23	26	22
Dylatacja	b	%	+47	+11	-3
Temp. pocz. plastyczności	t_1	°C	406	404	408
Temp. maks. plastyczności	t_{max}	°C	454	456	449
Temp. końca plastyczności	t_3	°C	490	483	479
Wskaźnik maksimum plastyczności	F_{max}	ddpm	416	98	37
Zawartość siarki	S_t^a	%	0,55	0,58	0,58
Zawartość chloru	Cl^a	%	0,141	0,172	0,175
Zawartość Na_2O w popiele	Na_2O	%	1,78	1,88	1,90
Zawartość K_2O w popiele	K_2O	%	2,14	2,20	2,22

Z danych przedstawionych w tabelicy 2.3.1 wynika, że dodatek SRF spowodował duże zmiany właściwości fizykochemicznych wsadu. We wsadach zawierających SRF nastąpiło zwiększenie zawartości popiołu oraz części lotnych oraz wzrost zawartości chloru, siarki i alkaliów. Odnotowano również pogorszenie praktycznie wszystkich parametrów koksotwórczych wsadu, w tym szczególnie wyraźne obniżenie wskaźnika maksimum plastyczności F_{max} . Dodatek SRF wpłynął na duże zmiany dylatacji wsadu, która dla 4% udziału SRF we wsadzie przyjęła wartość ujemną. Wyniki analiz mieszanek wsadowych sugerują, że w wyniku koksowania mieszanek węglowych z dodatkiem SRF uzyska się koks o znacznie obniżonej jakości w stosunku do koksu z klasycznego wsadu węglowego.

W tabeli 2.3.2 przedstawiono charakterystykę kokсів uzyskanych podczas testów skrzynkowych.

Tabela 2.3.2 Właściwości fizykochemiczne kokсів uzyskanych podczas testów skrzynkowych.

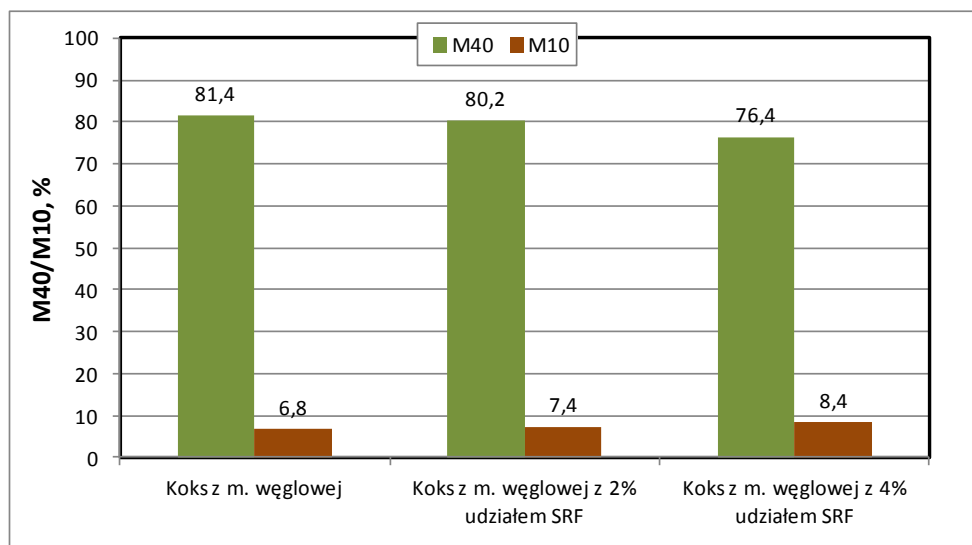
Oznaczenie	Symbol	Jedn.	Koks I	Koks II	Koks III
Udział SRF we wsadzie		%	0	2	4
Zawartość wilgoci całkowita	W_t^r	%	0,3	0,5	1,5
Zawartość wilgoci	W^a	%	0,1	0,1	0,1
Zawartość popiołu	A^a	%	9,1	9,4	9,8
Zawartość części lotnych	V^a	%	0,21	0,40	0,36
Zawartość części lotnych	V^{dal}	%	0,23	0,44	0,39
Zawartość siarki	S_t^a	%	0,45	0,46	0,47
Zawartość chloru	Cl^a	%	0,088	0,112	0,115
Zawartość Na_2O w popiele	Na_2O	%	2,18	2,66	2,81
Zawartość K_2O w popiele	K_2O	%	2,20	2,16	2,09
Wskaźnik wytrzym. mech.	M_{40}	%	81,4	80,2	76,4
Wskaźnik ścieralności	M_{10}	%	6,8	7,4	8,4
Wskaźnik reakcyjności koksu wobec CO_2	CRI	%	32,9	38,7	37,6
Wskaźnik wytrzymałości poreakcyjnej	CSR	%	63,3	54,5	55,5

Dane przedstawione w tabeli 2.3.2 wykazują, że w kokсах uzyskanych ze wsadów zawierających SRF wzrosła zawartość popiołu oraz części lotnych. Zmienił się również skład elementarny koksu. Wzrosła w nim zawartość siarki, chloru i alkaliów.

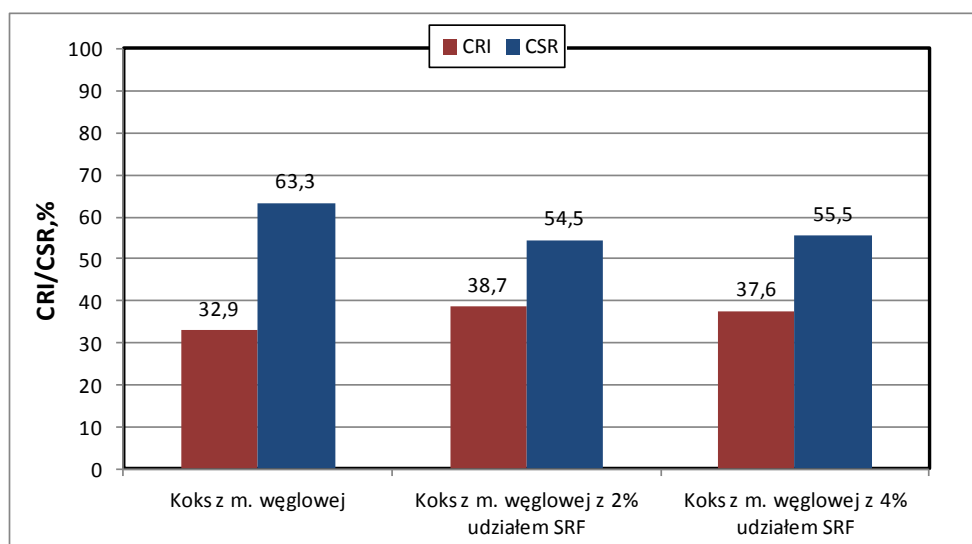
Najważniejszym elementem oceny wpływu dodatku odpadowego na jakość koksu były badania jego wytrzymałości mechanicznej przeprowadzone w bębnie obrotowym metodą Micum oraz test NSC w którym określone są wskaźniki reakcyjności koksu wobec CO_2 (CRI) i jego wytrzymałości poreakcyjnej (CSR). Wytrzymałość mechaniczna koksu oraz wskaźniki CRI/CSR są bowiem jednymi z podstawowych parametrów jego jakości określanych w kontraktach handlowych zawieranych pomiędzy koksownią i odbiorcami koksu.

Na rysunku 2.3.1 przedstawiono wykres obrazujący wpływ wielkości udziału SRF we wsadzie na parametry wytrzymałości mechanicznej M_{40} i ścieralności M_{10} koksu uzyskanego w testach skrzynkowych. Natomiast Na

rysunku 2.3.2 przedstawiono wykres obrazujący wpływ wielkości udziału SRF we wsadzie na parametry: reakcyjności koksu (CRI) wobec ditlenku węgla oraz na jego wytrzymałość poreakcyjną (CSR).



Rys. 2.3.1. Wpływ dodatku SRF do wsadu na parametry jakościowe M_{40}/M_{10} koksu.



Rys. 2.3.2. Wpływ dodatku SRF do wsadu na parametry jakościowe CRI/CSR koksu.

Dane przedstawione w tabeli 2.3.2 oraz na rys. 2.3.1 i 2.3.2 w postaci wykresów wyraźnie pokazują, że dodatek SRF do wsadu negatywnie wpływa na parametry wytrzymałości mechanicznej koksu oraz wskaźniki CRI/CSR . Przy udziale SRF we wsadzie na poziomie 4% nastąpiło obniżenie wytrzymałości mechanicznej koksu wyrażonej wskaźnikiem M_{40} o 6% oraz zwiększenie wskaźnika jego ścieralności M_{10} o 23%. Z kolei 4% udział SRF we wsadzie spowodował podwyższenie wskaźnika reakcyjności koksu (CRI) o 14% oraz obniżenie wskaźnika wytrzymałości poreakcyjnej o ponad 12%. Przy wysokich wymaganiach handlowych obowiązujących na rynku w stosunku do koksu metalurgicznego – takie pogorszenie jego parametrów jakościowych nie będzie akceptowalne.

3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że stosowanie dodatku SRF do wsadu węglowego w sposób istotny wpływa na pogorszenie parametrów jakości koksu, w tym szczególnie na obniżenie jego wytrzymałości mechanicznej.

Wyniki badań wykluczają możliwość komercyjnego zastosowania kopirolizy SRF z węglem w bateriach koksowniczych przy aktualnych wysokich wymaganiach handlowych w stosunku do jakości koksu metalurgicznego.

Literatura

1. Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S.: Procesy termiczne utylizacji odpadów. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007
2. Oleniacz R.: Zastosowanie procesów pirolizy i zgazowania do termicznej utylizacji odpadów, Ochrona Powietrza i Problemy odpadów, 3,1999, s.101-105.
3. Wielgosiński G.: Pirolityczne instalacje termicznej utylizacji odpadów komunalnych – wady i zalety. Problemy Ekologii, 3, 1999, s.177- 183
4. Chodkowski J. I in.: Mały słownik Chemiczny, Wyd. III. Wiedza Powszechna, Warszawa, 1971.
5. Alvarez R., Diez M.A., Barriocanal C., Canga C.S., Casal M.D.: „Friendly environmental utilization of waste material produced in coking plants”, 4th European Coke and Ironmaking Congress, Paris, 2000, Proceedings, CP 17
6. Okuwaki A.: Feedstock recycling of plastics in Japan, Polymer Degradation and Stability, 2004, 85, s. 981-989.
7. Żmuda W.A., Długosz A. i in.: Metoda utylizacji materiałów odpadowych pochodzenia organicznego w procesie koksowania węgla kamiennych, Gospodarka Paliwami i Energią, 1998, 3, s. 11-13.
8. Kosewska M., Wróbelka K.: Współczesne wymagania dla koksu wielkopieczowego a surowcowe uwarunkowania jego produkcji w polskich koksowniach, Karbo, 10, 2001, s.350-357.
9. Wasielewski R., Sobolewski A.: „Wykorzystanie procesu koksowania do termicznej utylizacji odpadów”, Karbo, 2, 2005, s. 107-112
10. Wasielewski R., Stelmach S., Sobolewski A.: „Wytwarzanie i wykorzystanie stałych paliw wtórnych”, Chemik, 2011, 65, 6, s.572-579
11. PN-81/C-04305: Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej koksu według metody Micum.
12. PN-C-04312:1996: Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie reakcyjności koksu wobec ditlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności.

Praca wykonana w ramach projektu kluczowego nr POIG. 01.01.02-24-017/08 „Inteligentna koksownia spełniająca wymagania najlepszej dostępnej techniki” dofinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.
