

Piotr BABIŃSKI*, Zbigniew ROBAK**, Grzegorz ŁABOJKO**,
Zbigniew FIGIEL***, Krzysztof KALINOWSKI***

Przystosowanie gazu koksowniczego do wykorzystania w energetyce i chemii

STRESZCZENIE. Gaz koksowniczy jest ubocznym produktem procesu koksowania węgla. Jego wielkość produkcji (wydajność w procesie koksowania ok. 17%) i skład (ponad 50% H₂, około 25% CH₄, około 10% CO, około 3–4% lekkich węglowodorów alifatycznych) sprawia, iż posiada on cechy, aby stanowić istotny surowiec energetyczny. Możliwości jego wykorzystania można poszerzyć o wykorzystanie w przemysłowej syntezie chemicznej (metanol, synteza OXO, amoniak), do produkcji wodoru lub też wykorzystać jako paliwo do zasilania silnika spalinowego. Wykorzystanie gazu koksowniczego jest jednak ograniczone obecnością zanieczyszczeń takich jak związki siarki (H₂S, COS, merkaptany i in.) jak i naftalenu. W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki badań głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego oraz usuwania naftalenu. Badania głębokiego odsiarczania polegały na wykorzystaniu bezodpadowej, ciśnieniowej absorpcji w roztworze NaOH w temperaturze otoczenia. Przeprowadzone eksperymenty wykazały możliwość pełnego usunięcia H₂S jak i CH₃SH. Metodą tą nie są usuwane z gazu koksowniczego pozostałe związki siarki, głównie COS i CS₂. Fakt ten sprawia, że metoda może być wykorzystana jako przygotowanie gazu koksowniczego do produkcji gazu syntezowego w połączeniu z dodatkową metodą odsiarczania adsorpcyjnego. Absorpcji ulegał także obecny w niewielkim stężeniu CO₂, co dodatkowo obniżało pojemność sorpcyjną układu. Energetyczne wykorzystanie gazu koksowniczego jako paliwa do silników tłokowych jest ograniczone obecnością naftalenu w gazie. Sam naftalen nie stanowi problemu podczas

* Mgr inż., ** Dr inż. – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze;
e-mail: pbabinski@ichpw.zabrze.pl, zrobak@ichpw.zabrze.pl, labojko@ichpw.zabrze.pl
*** Mgr inż. – Biuro Projektów Koksoprojekt sp. zo.o. w Zabrze, Oddział Kraków, Kraków;
e-mail: zbnigiew.figiel@koksoprojekt.pl, krzysztof.kalinowski@koksoprojekt.pl

spalania paliwa gazowego, natomiast jest szkodliwy dla układu zasilania silnika, gdzie może się odkładać w przewodach powodując niestabilną pracę lub wręcz ją uniemożliwiając. Przedstawiono koncepcję usuwania naftalenu z gazu koksowniczego poprzez jego absorpcyjne usuwanie w skruberze zraszany olejem napędowym. Zużyty w procesie olej napędowy może zostać wykorzystany jako paliwo do napędzania silników wysokoprężnych. Badania wykazały możliwość usuwania naftalenu na drodze absorpcji w oleju napędowym do poziomu pozwalającego na wykorzystanie gazu koksowniczego do napędzania silnika spalinowego.

SŁOWA KLUCZOWE: gaz koksowniczy, związki siarki, naftalen

Wprowadzenie

Wysokotemperaturowa piroliza węgla kamiennego prowadzona w komorach koksowniczych daje w efekcie koks stanowiący około 75% wydajności wszystkich produktów koksowni oraz surowy gaz koksowniczy. Surowy gaz koksowniczy oprócz podstawowych składników gazowych zawiera różne zanieczyszczenia, w tym wyższe węglowodory ciekłe i wodę, a także związki siarki i azotu. W celu otrzymania czystego gazu koksowniczego z gazu surowego, podczas procesu wielostopniowego oczyszczania usuwa się produkty będące zanieczyszczeniami. Proces ten obejmuje (Sobolewski, Ściążko, red. 2006; Zieliński, red. 1986):

- ✧ kondensację w odbieralniku dla wydzielenia smoły ciężkiej i wody,
- ✧ chłodzenie w chłodnicach w celu oddzielenia smoły lekkiej i wody,
- ✧ oczyszczenie ze związków siarki w procesie odsiarczania, stosownie do przyjętej technologii,
- ✧ usuwanie amoniaku na drodze katalitycznego rozkładu lub absorpcji w kwasie siarkowym,
- ✧ wyodrębnienie benzolu na drodze absorpcji w oleju płuczkowym.

Surowy gaz opuszczający komory koksownicze jest chłodzony w odbieralnikach do temperatury około 70°C za pomocą natrysku wody amoniakalnej. W odbieralniku kondensuje się około 50–60% całkowitej ilości smoły zawartej w gazie oraz następuje wydzielenie pyłów koksu i węgla. Gaz jest następnie kierowany do chłodnic wstępnych, gdzie następuje jego dalsze ochłodzenie do temperatury około 25–30°C i kondensacja pozostałej części smoły oraz pary wodnej; następuje także wydzielenie i rozpuszczenie naftalenu w smole. Gaz po chłodnicach wstępnych jest kierowany do ssawy, której zadaniem jest zassanie gazu z komory koksowniczey i jednocześnie wytworzenie nadciśnienia niezbędnego do przetłoczenia gazu przez kolejne aparaty oczyszczania gazu koksowniczego. Za ssawą gaz jest tłoczony do absorpcji amoniaku w skruberze za pomocą przemywania wodą amoniakalną lub kwasem siarkowym w celu wytworzenia siarczamu amonu. Jeżeli absorpcja amoniaku odbywa się za pomocą wody amoniakalnej w roztworze absorbują się również H₂S, CO₂, HCN, fenole. Taki roztwór kieruje się do odkwaszenia, w wyniku którego wydzielony amoniak w kolumnie odpędowej kieruje do katalitycznego rozkładu, a siarkowodor do produkcji siarki (kwasu siarkowego) w instalacji Clausa. Tak oczyszczony gaz koksowniczy

kieruje się do instalacji absorpcji benzolu. Do jego wydzielenia powszechnie stosuje się płuczki benzolowe, w których zasada polega na absorpcji benzolu w oleju płuczkowym, a następnie na jego odpędzeniu za pomocą pary wodnej. W koksownictwie alternatywne zastosowanie znalazły także inne mokre metody odsiarczania gazu należą do nich:

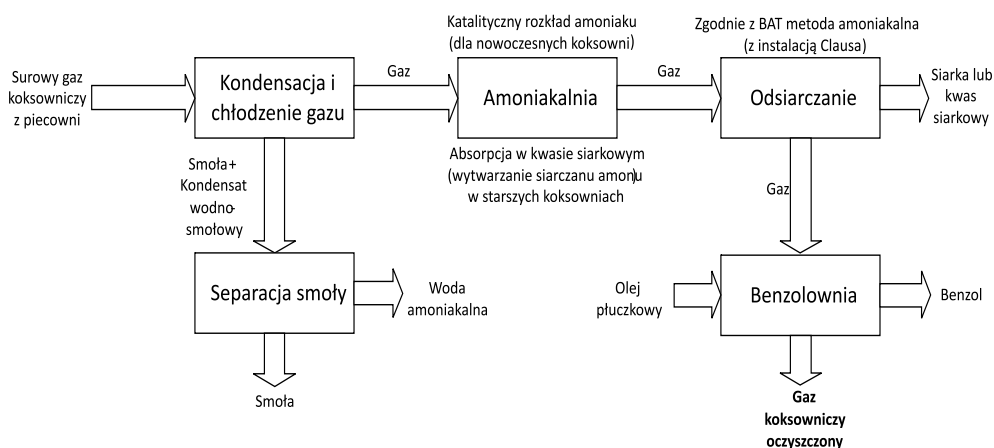
- ❖ katalityczno-sodowa metoda odsiarczania gazu z produkcją siarki,
- ❖ węglanowo-próżniowa metoda odsiarczania gazu z produkcją kwasu siarkowego (VI).

Schemat oczyszczania surowego gazu koksowniczego, zgodny ze wstępną wersją zweryfikowanych wymogów BAT (BAT *Reference Document for Iron and Steel Production*, Draft Version 2011) przedstawiono na rysunku 1.

Gaz koksowniczy jest jednym z najważniejszych produktów ubocznych koksowania węgla, jego wydajność w procesie koksowania wynosi około 16,5–17,5% m/m (Robak i in. 2010). Stosowane aktualnie technologie oczyszczania gazu koksowniczego pozwalają na otrzymanie gazu zawierającego ślady naftalenu, amoniaku, benzolu oraz związków siarki. Zawartość tych zanieczyszczeń jest zgodna z wymaganiami BAT (Sobolewski, Ściążko, red., 2006) i w zależności od konfiguracji układu węglpochodnych w koksowni kształtuje się na poziomie:

- ❖ naftalen: 0,04–0,4 g/m³,
- ❖ benzol: 3 g/m³,
- ❖ amoniak: 0,03 g/m³,
- ❖ siarkowodor: do 0,5 g/m³ oraz do 3 g/m³ dla małych koksowni bez instalacji odsiarczania gazu,
- ❖ inne związki siarki (tlenosiarczki węgla, disiarczki węgla merkaptan, tiofen) około 100 ppm.

Skład gazu koksowniczego (ponad 50% v/v H₂, około 25% v/v CH₄, około 10% v/v CO, około 3–4% v/v lekkich węglowodorów alifatycznych) zwłaszcza wysoka zawartość wodoru predysponuje go do wykorzystania jako ekologiczne paliwo o niskiej emisji CO₂ lub surowiec do otrzymywania gazu syntezowego dla przemysłu chemicznego. Energetyczne



Rys. 1. Schemat oczyszczania gazu koksowniczego

Fig. 1. Scheme of purification of coke oven gas

wykorzystanie gazu koksowniczego sprowadza się głównie do ogrzewania baterii koksowniczych (ok. 50% produkcji) oraz do produkcji użytecznej energii cieplnej jak również elektrycznej. Istniejące jeszcze pewne nadwyżki gazu spalane są okresowo na pochodni. Możliwość wykorzystania tego gazu w przemyśle chemicznym jest warunkowana przede wszystkim odpowiednio głębokim usunięciem związków siarki. Wynika to z faktu, że katalizatory stosowane do konwersji metanu, do procesu konwersji CO z parą wodną, jak i wszelkie katalizatory do syntezy amoniaku lub metanolu są niezwykle wrażliwe na obecność związków siarki (Karcz 2009) powodując ich dezaktywację. Wymagania zawartości związków siarki oraz innych zanieczyszczeń w przypadku zastosowań energetycznych są zdecydowanie mniej restrykcyjne niż dla wykorzystania gazu koksowniczego do syntez chemicznych.

Celem prowadzonych badań było:

- ✧ opracowanie bezodpadowej metody głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego do wykorzystania w przemyśle chemicznym,
- ✧ opracowanie technologii usuwania naftalenu z gazu koksowniczego w celu przystosowania go jako wartościowego paliwa do napędu silnika gazowego.

Oczekiwana zawartość związków siarki w gazach syntezowych w technologii chemicznej wynosi poniżej 0,5 ppm natomiast zawartość naftalenu w gazie koksowniczym – paliwie do silnika gazowego – nie powinna przekraczać 5 g/100 m³.

1. Badania procesu głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego

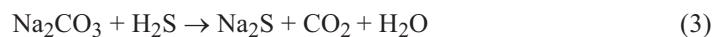
Z uwagi na aspekty środowiskowe najistotniejsze jest głębokie oczyszczanie gazu koksowniczego ze związków siarki. Głębokie odsiarczanie gazu można prowadzić w układzie suchego adsorbenta lub mokrego absorbenta połączonego z reakcją chemiczną. Usuwanie związków siarki na drodze suchej adsorpcji połączone jest zwykle z emisją uciążliwych odpadów stanowiących problem z ich utylizacją. Zastosowana w badaniach idea polega na chemisorpcji H₂S w roztworze ługu sodowego o stężeniu 5% i wykorzystanie następnie roztworu po adsorpcji do rozkładu amoniaku związanego. Jednak w tym układzie adsorpcji i reakcji z NaOH ulega nie tylko H₂S, ale również inne składniki kwaśne gazu koksowniczego, przede wszystkim CO₂.

Podstawowa reakcja odsiarczania

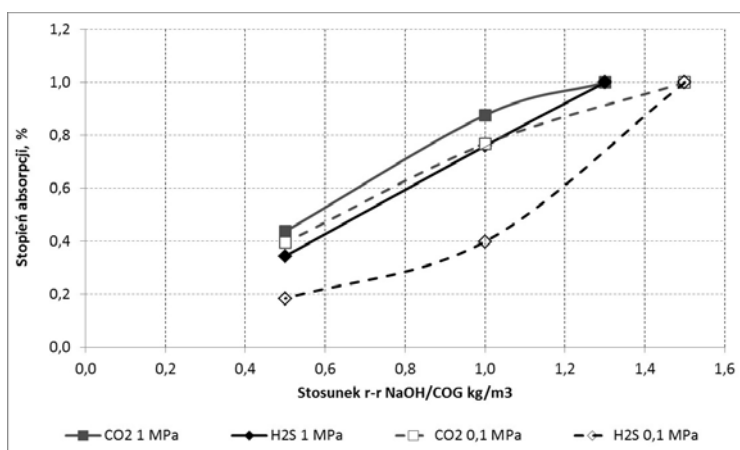


Reakcje uboczne





W celu określenia możliwości absorpcyjnych układu przeprowadzono obliczenia symulacyjne za pomocą programu ChemCad, które pozwoliły oszacować wpływ podstawowych parametrów procesu absorpcji siarkowodoru w ługu sodowym na wynik reakcji usuwania H_2S z gazu koksowniczego w obecności CO_2 . Wykonane obliczenia modelowe pozwoliły określić korzystny nadmiar stechiometryczny NaOH w stosunku do siarkowodoru oraz wykazały przewagę procesu prowadzonego pod zwiększonym ciśnieniem dla uzyskania korzystnego stopnia absorpcji H_2S w porównaniu do CO_2 . Wpływ ciśnienia procesu oraz stosunku zawartości NaOH do H_2S przedstawiono graficznie na rysunku 2. Badania przeprowadzono w instalacji ciśnieniowej, umożliwiającej przeciwwądowną absorpcję siarkowodoru w skruberze wypełnionym pierścieniami Raschiga.



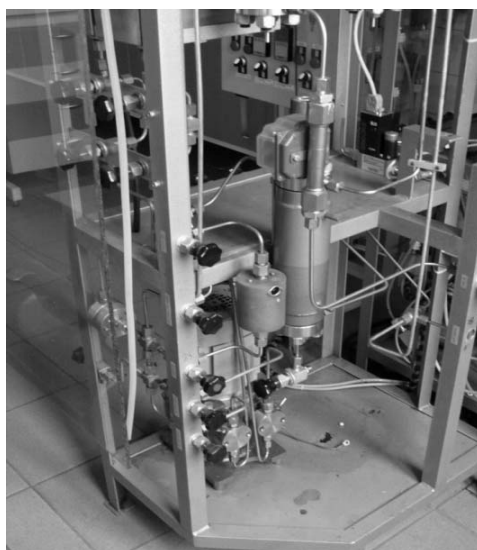
Rys. 2. Zależność stopnia absorpcji H_2S i CO_2 w 5% roztworze ługu sodowego od przyjętego stosunku r-r NaOH/COG [kg/m³]

Fig. 2. Plot of H_2S and CO_2 absorption degree in 5% NaOH solution for ratio of NaOH solution/ COG [kg/m³]

Instalacja umiejscowiona została w zakładzie koksowniczym. Badania przeprowadzono na rzeczywistym gazie koksowniczym na strumieniu gazu sprężonego po procesie odsiarczania metoda amoniakalną. Widok instalacji przedstawiono na zdjęciu (rys. 3).

Podstawowe dane procesowe instalacji:

- ✧ całkowita objętość absorbera: 150 cm³,
- ✧ czynna objętość absorbera: 120 cm³,
- ✧ objętość przy wypełnieniu pierścieniami Raschiga 85 cm³ (przy założeniu $\epsilon = 0,7$),
- ✧ czas przebywania gazu koksowniczego (przyjęty dla suchego absorbera wypełnionego pierścieniami Raschiga) przy różnych prędkościach przepływu gazu koksowniczego: 0,2–1,5 s.



Rys. 3. Widok instalacji badawczej do absorpcji siarkowodoru

Fig. 3. View of the investigation plant for hydrogen sulphide absorption

Przeprowadzono trzy serie testów głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego. Temperatura testów oraz ciśnienie nie były zmieniane, przyjmowano je na poziomie wynikającym z warunków zewnętrznych (temperatura) oraz warunków technologicznych w zakładzie koksowniczym (ciśnienie ok. 1 MPa). Podstawowymi zmiennymi parametrami, determinującymi wzajemny czas kontaktu roztworu ługu i siarkowodoru podczas poszczególnych testów, była ilość podawanego do skrubera roztworu NaOH oraz przepływ sprężonego gazu koksowniczego. Ponadto zmiana warunków procesu polegała także na zmianie stężenia NaOH oraz ponowne wykorzystanie roztworu NaOH do absorpcji dla symulacji używania r-ru NaOH w warunkach przemysłowych w układzie recyrkulacji.

Gaz koksowniczy przed i po procesie odsiarczania poddawany był analizie na zawartość związków siarki. Wykonano także analizę składu podstawowego w celu określenia zmian zawartości ditlenku węgla. Dane poszczególnych testów i wyniki analiz gazu zestawiono w tabeli 1 dla I i II serii testów oraz w tabeli 2 dla III serii testów.

Uzyskane wyniki wskazują na wysoką skuteczność metody usuwania H_2S , natomiast zgodnie z przewidywaniami stosownie do posiadanej wiedzy, inne związki siarki nie są w ten sposób eliminowane z gazu lub ich stężenie może zostać obniżone nieznacznie (merkaptan). W I i II serii testów, kiedy stosowano świeży roztwór 5% ługu oraz stosunek przepływu ługu do gazu, który determinował stosunkowo długi czas wzajemnego kontaktu obserwowano 100% usunięcie siarkowodoru. W serii III zwiększono ilość gazu w stosunku do ługu oraz stosowano ług zawracany po procesie jak również ług o niższym stężeniu. Warunki testów spowodowały, że siarkowódór nie był całkowicie usuwany. Tak dobrane parametry procesu pozwoliły zbliżyć się do zasymulowania warunków zbliżonych do rzeczywistych. W serii III testów siarkowódór usuwany był z gazu znacząco, jednak nie w 100%. Można stwierdzić, że uzyskano prawie czterokrotne obniżenie stężenia siarko-

TABELA 1. Wyniki analiz gazu koksowniczego podczas I i II serii testów głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego

TABLE 1. Results of coke oven gas composition during 1st and 2nd series of COG deep desulphurisation experiments

I seria testów				II seria testów				
	wlot	test 1	test 2	wlot	test 3	test 4	test 5	test 6
Przepływ gazu [dm ³ /min]	–	4,32	1,84	–	5,79	7,40	7,25	6,85
Stosunek gaz/roztwór NaOH [dm ³ /cm ³]	–	0,86	0,35	–	1,69	1,74	1,71	2,49
Skład gazu	[% v/v]	[%v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]
H ₂	57,59	58,04	58,22	55,59	57,09	58,05	57,30	57,06
CO ₂	2,04	1,12	0,34	2,19	1,38	1,45	1,46	1,78
O ₂	0,33	0,44	0,46	0,58	0,58	0,42	0,34	0,48
N ₂	6,13	7,16	7,81	9,21	7,83	6,82	6,58	7,24
CO	5,63	5,73	5,87	5,89	6,01	5,91	5,87	6,00
CH ₄	24,34	25,06	24,53	24,09	24,53	24,51	23,88	23,09
C ₂ H ₄	1,52	1,65	1,56	1,62	1,68	1,68	1,63	1,58
C ₂ H ₆	0,57	0,61	0,58	0,54	0,55	0,57	0,55	0,53
C ₃ H ₆	0,11	0,11	0,11	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09
C ₃ H ₈	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
H ₂ S	0,0315	–	–	0,0267	–	–	–	–
COS	0,0095	0,0097	0,0089	0,0086	0,0089	0,0087	0,0080	0,0080
CH ₃ SH	0,0002	–	–	0,0002	–	–	–	–
CS ₂	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0007	0,0003	0,0003
Suma S	0,0414	0,0099	0,0092	0,0358	0,0092	0,0094	0,0083	0,0083

wodoru w gazie. Po procesie dodatkowego odsiarczania poprzez absorpcje H₂S w ługu nawet przy całkowitym usunięciu tego związku pozostaje jeszcze około 100 ppm siarki całkowitej w gazie, która – jeśli chcemy gaz wykorzystać do syntez chemicznych – musi być usunięta innymi metodami, najlepiej adsorpcyjnymi.

Dla energetycznego wykorzystania gazu koksowniczego zupełnie wystarczający jest poziom odsiarczania osiągnięty w stosowanej, zgodnej z wymaganiami BAT metodzie amoniakalnej. Głębokie odsiarczania gazu ma sens wyłącznie wtedy, kiedy usunięte zostaną wszystkie związki siarki, a nie tylko siarkowodor i gaz przystosowany zostanie do

TABELA 2. Wyniki analiz gazu koksowniczego podczas III serii testów głębokiego odsiarczania gazu koksowniczego

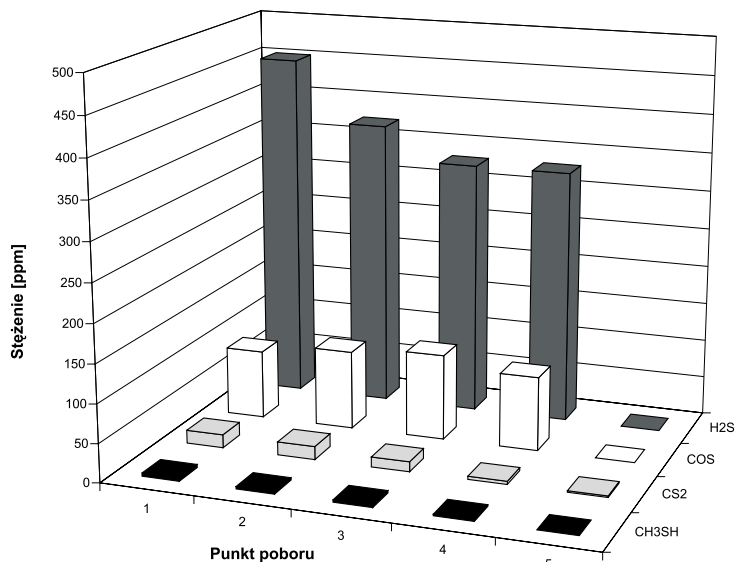
TABLE 2. Results of coke oven gas composition during the 3rd series of COG deep desulphurisation experiments

III seria testów							
	wlot	test 7	test 8	test 9	test 10	test 11	test 12
Przepływ gazu [dm ³ /min]	–	17,20	24,30	26,00	38,00	37,20	23,93
Stosunek gaz/roztwór NaOH [dm ³ /cm ³]	–	2,37	4,42	1,04 (ług zawracany)	1,38 (ług zawracany)	1,35 (ług 2x zawracany)	0,92 (ług 1%)
Skład gazu	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]	[% v/v]
H ₂	57,71	57,41	57,34	55,88	57,28	57,22	58,01
CO ₂	2,07	1,70	1,87	1,88	1,97	1,96	1,82
O ₂	0,33	0,38	0,36	0,81	0,41	0,46	0,28
N ₂	6,70	7,44	7,70	8,70	6,94	6,70	5,93
CO	5,60	5,61	5,58	5,44	5,62	5,60	5,79
CH ₄	25,44	24,27	25,33	23,92	24,89	24,68	25,60
C ₂ H ₄	1,86	1,79	1,92	1,76	1,83	1,80	1,89
C ₂ H ₆	0,67	0,65	0,69	0,65	0,68	0,67	0,69
C ₃ H ₆	0,12	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,13
C ₃ H ₈	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
H ₂ S	0,0404	0,0064	0,0121	0,0085	0,0094	0,0134	0,0109
COS	0,0107	0,0114	0,0107	0,0099	0,0100	0,0103	0,0114
CH ₃ SH	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002
CS ₂	0,0006	0,0006	0,0005	0,0004	0,0004	0,0006	0,0006
Suma S	0,0520	0,0186	0,0235	0,0190	0,0201	0,0248	0,0231

wykorzystania w syntezach chemicznych. Realizacja prac badawczych nad doбором optymalnej metody pełnego odsiarczania gazu koksowniczego jest uzasadniona tylko w przypadku rzeczywistego zainteresowania jego wykorzystaniem do otrzymywania gazu syntezowego w przemyśle chemicznym.

Dodatkowo podczas prowadzenia niniejszych badań eksperymentalnych przeprowadzono analizy zawartości siarki w różnych węzłach technologicznych układu węglowodnorodnych. Badania miały na celu określenie wpływu różnych procesów zachodzących

podczas oczyszczania gazu koksowniczego, (odsiarczanie, usuwanie benzolu) na rozkład zawartości związków siarki w gazie koksowniczym. Wyniki analiz przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zawartość związków siarki w różnych punktach technologicznych procesu oczyszczania gazu w koksowni

Fig. 4. Content of sulphur components in different technological points of the coke oven gas purification process

Wykaz punktów poboru gazu do analizy:

- ✧ 1 – gaz po absorpcji amoniaku i siarkowodoru, przed benzolownią,
- ✧ 2 – gaz po chłodzeniu sprężonego gazu przed ciśnieniowym odbenzolowaniem,
- ✧ 3 – gaz po odbenzolowaniu bezciśnieniowym,
- ✧ 4 – gaz końcowy po oczyszczeniu (na zbyt),
- ✧ 5 – gaz po głębokim odsiarczaniu.

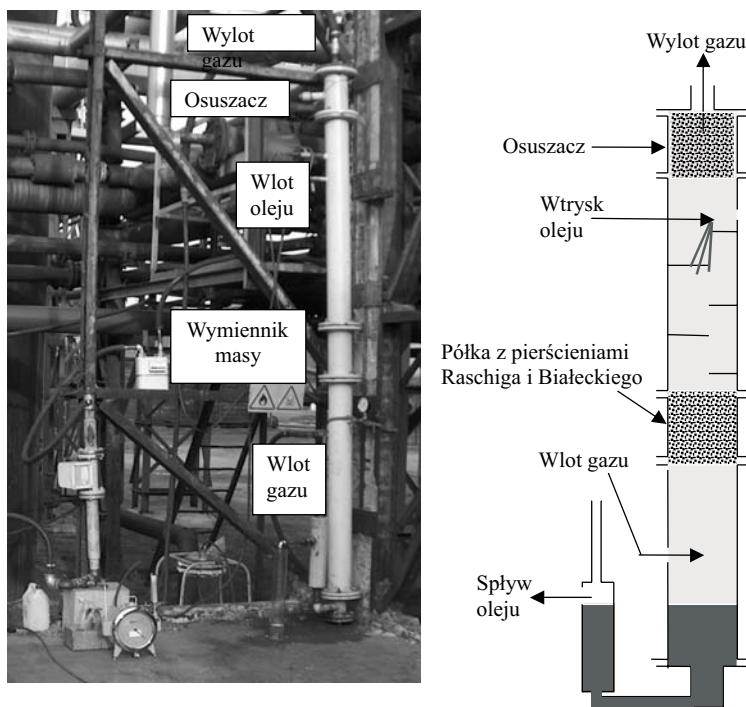
2. Badania procesu usuwania naftalenu z gazu koksowniczego

Gaz koksowniczy zawsze zanieczyszczony jest naftalenem i w zależności od konfiguracji układu węglowodórnych jego zawartość w gazie kształtuje się na poziomie:

- ✧ 0,03–0,06 g/m³ dla nowoczesnych układów węglowodórnych (z ciśnieniową instalacją usuwania benzolu),
- ✧ 0,2–0,5 g/m³ dla wydziału węglowodórnych o tradycyjnej konfiguracji.

Naftalen zawarty w gazie koksowniczym stanowi problem w głównej mierze w układzie zasilania silnika w gaz na skutek zarastania przewodów gazowych. Może to doprowadzić do całkowitej utraty drożności układu zasilania i w efekcie do przerw w doprowadzaniu paliwa do silnika. Opracowana została koncepcja usuwania naftalenu z gazu koksowniczego na drodze absorpcji olejem napędowym. Przygotowano instalację badawczą pracującą na gazie rzeczywistym, na której przeprowadzone zostały wstępne badania skuteczności metody, która jest przedmiotem zgłoszenia patentowego (*P 397 803*). W skład stanowiska badawczego według opracowanej koncepcji wchodzi skruber o średnicy $\phi 150$ mm wraz z niezbędnym osprzętem m.in.: pompą dozującą (cyrkulującą) olej napędowy, licznikiem gazu, zbiornikiem na olej. Widok skrubera wykorzystanego do badań oraz jego schemat przedstawiono na rysunku 5.

Skruber stanowi czterosekcyjny aparat obejmujący: zbiornik oleju napędowego po absorpcji, wymiennik masy z wypełnieniem, półkowy wymiennik masy oraz osuszacz. Dolna część skrubera stanowi zbiornik oleju po absorpcji z przelewem, którym olej przepływa do zewnętrznego szklanego zbiornika. Ze zbiornika zewnętrznego olej pompowany jest do górnej strefy skrubera pod osuszacz gazu po absorpcji. Gaz koksowniczy podawany jest do skrubera od dołu i w pierwszej kolejności przechodzi przez wymiennik masy



Widok stanowiska

Schemat skrubera

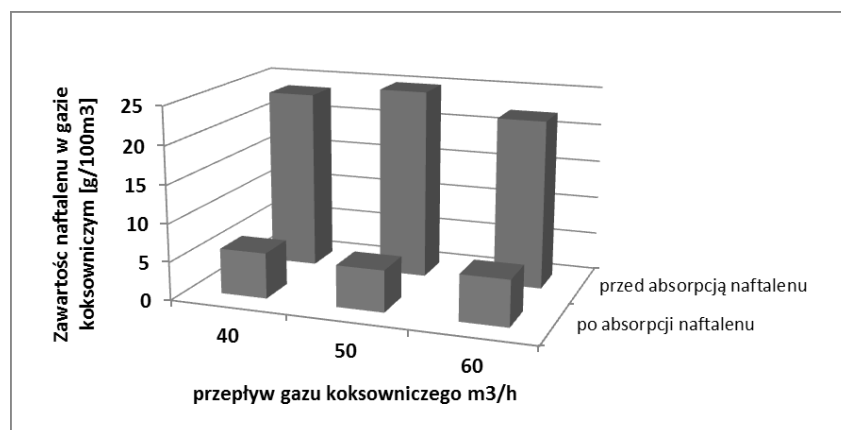
Rys. 5. Widok instalacji absorpcyjnego usuwania naftalenu z gazu koksowniczego oraz schemat skrubera

Fig. 5. View of the plant for naphthalene removal from coke oven gas by absorption method and scrubbers

o wysokości 300 mm, w którym następuje wymywanie zasadniczej części naftalenu. Następnie gaz przechodzi przez górną część skrubera, w której umieszczonych jest sześć półek w kształcie półkola (naprzemiennie po przeciwnych stronach skrubera) wykonanych z siatki metalowej o oczkach 10 mm, gdzie następuje dodatkowe wymywanie naftalenu oraz wstępny rozdział gazu od oleju. Przed opuszczeniem skrubera gaz przechodzi przez osuszacz o wysokości 30 mm wypełniony trzema warstwami pierścieni Raschiga o średnicy $\phi 50$ mm. Olej po absorpcji sływa do naczynia przejściowego, z którego pompowany jest ponownie do górnej strefy skrubera. Olej napędowy stosowany do absorpcji jest okresowo odświeżany dodatkiem czystego oleju, a olej napędowy nasycony naftalenem wykorzystuje się jako dawkę zapłonową w dwupaliwowym silniku o zapłonie samoczynnym lub utylizuje się w innych silnikach Diesla eksploatowanych w koksowni. Zakres eksperymentalny obejmował trzy testy absorpcji różnych ilości podawanego gazu przy zachowaniu we wszystkich testach tej samej ilości podawanego oleju. Warunki testów podano poniżej:

- ✧ przepływ gazu 40, 50 i 60 m³/h,
- ✧ przepływ oleju napędowego: 5 dm³/h,
- ✧ ciśnienie gazu w sieci na poziomie 3,2 kPa.

Wyniki testów usuwania naftalenu przedstawiono graficznie na rysunku 6.



Rys. 6. Wyniki testów usuwania naftalenu z gazu koksowniczego

Fig. 6. Results of the tests of naphthalene removal from coke oven gas

Badania nad wymywaniem naftalenu z gazu koksowniczego przeprowadzono na gazie rzeczywistym o relatywnie wysokiej zawartości naftalenu. Podczas wykonanych eksperymentów uzyskano średnio ponad pięciokrotne obniżenie zawartości naftalenu, osiągając poziom jego zawartości na tyle niski, aby gaz koksowniczy mógł być stosowany jako paliwo do silnika gazowego.

Podsumowanie wyników badań

Przeprowadzone badania stanowią podstawę do opracowania założeń przemysłowych metod rewaloryzacji gazu koksowniczego pod kątem jego zaawansowanego wykorzystania energetycznego. Metody te są skuteczne w przypadku usuwania siarkowodoru i naftalenu oraz likwidują największe uciążliwości związane z wykorzystaniem gazu koksowniczego w energetyce: emisja ditlenku siarki oraz zatykanie przewodów doprowadzających gaz koksowniczy do agregatu energetycznego. Wnioski wynikające z badań przedstawiono poniżej.

1. Absorpcja siarkowodoru w roztworze ługu sodowego stanowi skuteczną bezodpadową metodę jego usuwania z gazu koksowniczego, pozwalającą na praktycznie całkowite uwolnienie gazu od tego zanieczyszczenia. Efektem jest znaczące obniżenie emisji ditlenku siarki do środowiska podczas spalania gazu. Stopień emisji ditlenku siarki wynika jedynie z zawartych innych związków siarki w gazie na poziomie 100 ppm.
2. W przypadku przeznaczenia gazu koksowniczego do produkcji gazu syntezowego dla chemii niezbędne jest dodatkowe odsiarczanie metodami adsorpcyjnymi. Korzyści z wstępnego usuwania siarkowodoru metodą absorpcji w NaOH polegają w głównej mierze na istotnym obniżeniu zapotrzebowania na stosowany adsorbent i tym samym zmniejszeniu ilości uciążliwego odpadu.
3. Absorpcja naftalenu z gazu koksowniczego olejem napędowym pozwala obniżyć jego zawartość do tego stopnia, że problem „zarastania” orurowania układu zasilania silnika gazowego (lub innego agregatu) jest zminimalizowane.

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

Literatura

- Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), Draft Version, 2011.
- KARCZ A., 2009 – Gaz koksowniczy jako surowiec do produkcji wodoru. *Polityka Energetyczna* t. 12, s. 111–117.
- KARCZ i in, 2009 – KARCZ A., CHMIELNIAK T., ŚCIAŻKO M., STRUGAŁA A., 2009 – Porównanie emisji CO₂ związanej z wytwarzaniem wodoru na drodze zgazowania i pirolizy węgla, *Polityka Energetyczna* t. 12, s. 243–261.
- Praca zbiorowa pod red. Sobolewskiego A. i Ściażko M., *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla branży koksowniczej*. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2006.
- Praca zbiorowa pod red. Zielińskiego H., *Koksownictwo*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1986.

ROBAK i in. 2010 – ROBAK Z., KORDAS T., SOBOLEWSKI A., MUZYKA R., POGODA M., 2010 –
Badania właściwości produktów węglpochodnych otrzymywanych w krajowych koksowniach.
Przemysł Chemiczny nr 6, t. 89, s. 824–829,.
Zgłoszenie patentowe P 397803.

Piotr BABIŃSKI, Zbigniew ROBAK, Grzegorz ŁABOJKO,
Zbigniew FIGIEL, Krzysztof KALINOWSKI

Purification of coke oven gas for application in the energy and chemical industries

Abstract

Coke oven gas is a by-product of coal coking. Its yield in the coking process of around 17% and composition (on average 50% H₂, 25% CH₄, 10% CO, 3–4% light aliphatic hydrocarbons) makes it a very important energy source. Moreover, the possibility of its application can be extended to the petrochemical and fertilizer industries (synthesis of methanol, ammonia, OXO synthesis) to produce hydrogen or even for use as a fuel to power internal combustion engines. The presence of components such as sulfur compounds (H₂S, COS, mercaptans, etc.) and naphthalene limit the application of coke oven gas.

This paper presents the results of deep desulphurisation and naphthalene removal from coke oven gas. The studies of deep desulphurisation consisted of wasteless, pressurized absorption in an NaOH solution at ambient temperature. Experimentation showed the possibility of complete removal of H₂S and CH₃SH. However, it was impossible to remove other sulfur impurities (COS, CS₂). This method, combined with an additional adsorption method of desulphurisation, can be applied to COG purification for its conversion to synthesis gas. Carbon dioxide present in coke oven gas at low concentrations would also cause the decrease of sorption capacity.

The utilization of coke oven gas as a fuel for internal combustion engines is limited by the presence of naphthalene in the coke oven gas. Naphthalene itself is not a problem during the combustion of gaseous fuel, but it is harmful to the engine supply system. It can accumulate in pipes causing unstable engine operation. The paper presents the concept of deep naphthalene removal from coke oven gas through its absorption in diesel fuel. Diesel oil with absorbed naphthalene can be used as a feedstock for diesel engines. The studies showed the ability to remove naphthalene from COG by absorption in diesel fuel to a level enabling the use of the gas as a feedstock for internal combustion engines.

KEY WORDS: Coke oven gas (COG), sulphur compounds, naphthalene