

PROCESY KOKSOWNICZE

Koksowanie węgla to proces termicznego odgazowania węgla lub mieszanki węglowej w wysokiej temperaturze (450-1000°C) bez dostępu powietrza. Głównym produktem tego procesu jest stała pozostałość (koks, karbonizat) o dużej wytrzymałości mechanicznej i dużej reaktywności chemicznej. Ponadto w procesie tym powstają produkty ciekłe (smoła węglowa) oraz gaz.

Koksowanie jest znanym i stosowanym od bardzo dawna procesem chemicznej obróbki paliw stałych o największym, oprócz spalania, znaczeniu praktycznym. Najstarszą technologią karbochemiczną było wytłewanie czyli niskotemperaturowe (500°C) odgazowanie węgla. Proces ten nazywany suchą destylacją stosowano już 6000 lat p.n.e. w celu otrzymania półkoku do procesu metalurgicznego. Początki wysokotemperaturowego (ok.1000°C) odgazowania węgla, w celu wytworzenia koksu o odpowiedniej wytrzymałości do procesów metalurgicznych, sięgają XVIII w. Wiek XIX –XX to rozwój gazownictwa –procesów odgazowania węgla nastawionych na wytworzenie dużych ilości gazu palnego na potrzeby przemysłu i gospodarki komunalnej.

Wydajność procesów koksowania w przeliczeniu na suchą masę węgla wynosi (%):

Koks	70-80
Smoła	2,5-4,5
Woda pogazowa	3-5
Amoniak	0,2-0,4
Benzol	0,8-1,4
Gaz koksowniczy	12-18

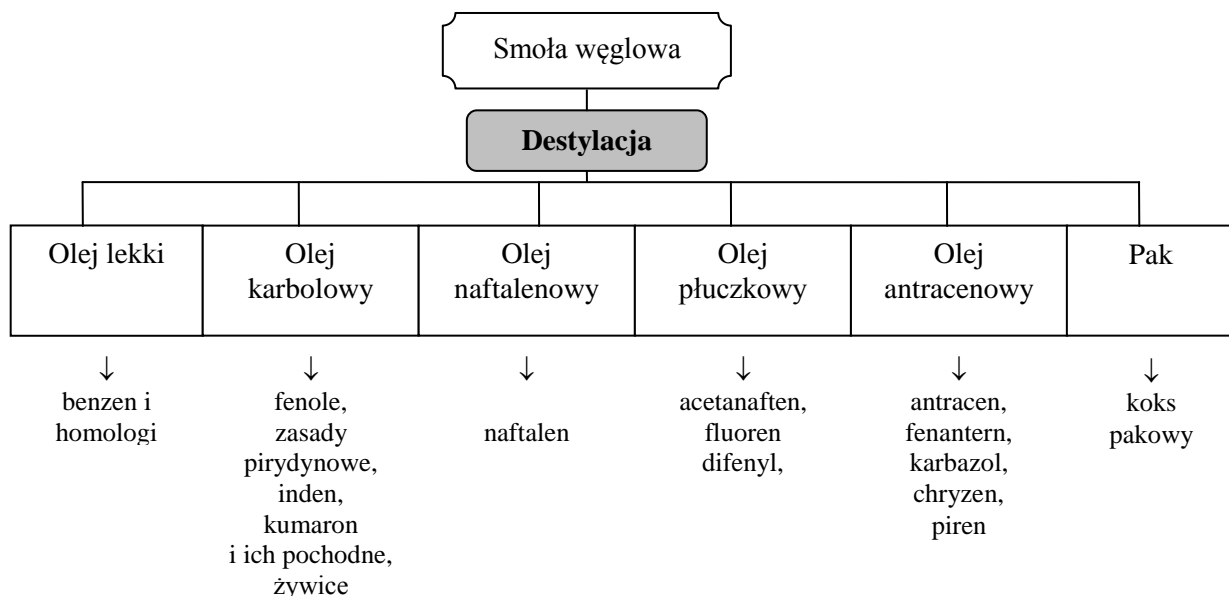
Otrzymanie koksu kawałkowego o dobrej wytrzymałości mechanicznej i odpowiedniej reaktywności chemicznej wymaga użycia do procesu koksowania węgli charakteryzujących się zdolnością przechodzenia w stan plastyczny podczas ogrzewania bez dostępu powietrza w temp. 350-500°C. W praktyce surowcem do otrzymywania koksu jest mieszanka kilku typów węgli koksujących. Również wysokouwęglone węgle kamienne oraz miał koksowy mogą być dodawane do mieszanki koksowniczej jako tzw. **składniki schudzające**.

Zastosowanie koksu:

- ✓ koks wielkopieczowy-paliwo, reduktor, czynnik zapewniający gazoprzepuszczalność wsadu
- ✓ koks do produkcji żelazostopów (Fe+Si, Mn, Cr)
- ✓ koks odlewniczy (paliwo, czynnik zapewniający gazoprzepuszczalność wsadu)
- ✓ koks do wytopu metali nieżelaznych Zn, Pb, Cu (paliwo, reduktor, czynnik zapewniający gazoprzepuszczalność wsadu)
- ✓ koks opałowy
- ✓ koks do produkcji karbidu
- ✓ koks do produkcji wapna palonego

Smoła koksownicza stanowi bardzo złożoną mieszaninę wielu tysięcy związków organicznych, głównie węglowodorów aromatycznych i związków heterocyklicznych, a także związki zawierające azot (pirydyna, akrydyna), tlen (głównie fenole) czy siarkę (siarkowodór, tiofeny, tiofenole). W tabeli 1

przedstawiono najważniejsze związki chemiczne zidentyfikowane w smołach koksowniczych. Stosując procesy rektyfikacji, krystalizacji, ekstrakcji, polimeryzacji, pirolizy można uzyskać ze smoły szereg cennych produktów takich jak: benzen i jego pochodne, zasady pirydynowe, naftalen, antracen, oleje smołowe, smoły preparowane czy koks pakowy. Klasycznym sposobem przerobu smoły jest proces destylacji smoły węglowej (Rysunek 1).



Rys. 1. Schemat otrzymywania produktów destylacji smoły koksowniczej

Zastosowanie smoły:

- ✓ wytwarzanie sadzy 30 %
- ✓ olej impregacyjny drewna 25%
- ✓ wytwarzanie plastyfikatorów i tworzyw 15%
- ✓ wytwarzanie barwników 10%
- ✓ wytwarzanie rozpuszczalników 10%
- ✓ inne 10%



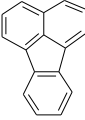
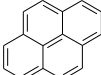

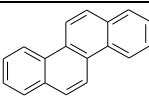
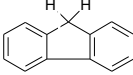
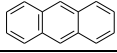
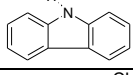
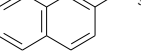
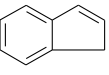

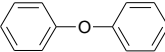

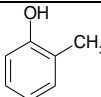
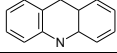


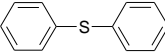
W 1m^3 surowego gazu koksowniczego, oprócz wodoru, metanu, tlenku węgla, ditlenku węgla węglowodorów wyższych, azotu i tlenu znajdują się również NH_3 , HCN , pirydyna i homologii, fenol i homologii, H_2S i inne związki siarki (CS_2 , COS , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Głównymi składnikami oczyszczonego gazu koksowniczego, który może być stosowany jak źródło energii cieplnej w przemyśle i w gospodarstwach domowych są: H_2 (53-59 % obj.), CH_4 (23-28 %), CO (6-10 %), C_nH_m (2-4 %), CO_2 (2-4%), N_2 (3-8 %), O_2 (0,2-0,8 %).

Amoniak, występujący w formie lotnej i związanej, jest przetwarzany najczęściej w siarczan amonu, wykorzystywany jako nawóz sztuczny.

Benzol, czyli mieszanina benzenu i jego homologów, stanowi cenny surowiec dla organicznego przemysłu chemicznego.

Woda pogazowa jest uciążliwym produktem odpadowym koksowni. Przed odprowadzeniem do ścieków jest poddawana odfenolowaniu.

Tabela 1. Najważniejsze związki chemiczne zidentyfikowane w smole koksowniczej

Nazwa związku	Wzór strukturalny	Średnia zawartość [%]
naftalen		10
fenantren		5
fluoranten		3,3
piren		2,1
acenaftylen		2,0
chryzen		2,0
fluoren		2,0
antracen		1,8
karbazol		1,5
2-metylnaftalen		1,5
inden		1,0
m-ksylen		0,2
Przykładowe związki zawierające tlen		
Tlenek dwufenylu		0,3
fenol		0,4
o-krezol		0,2
Przykładowe związki zawierające azot		
akrydyna		0,6
pirydyna		0,02
Przykładowe związki zawierające siarkę		
benzotiofen		0,3
Siarczek dwufenylu		0,3

Uwaga!

Dodatkowo **zaleca** się powtórzenie wiedzy z laboratorium „Technologia chemiczna-surowce i nośniki energii”, ćwiczenie: Koksowanie węgla (Instrukcja dostępna na stronie <http://www.polymer-carbon.ch.pwr.wroc.pl>) oraz z wykładu Technologia chemiczna-surowce i procesu przemysłu organicznego prof. G.Gryglewicz.

Należy znać:

Klasyfikację węgla (wiedzieć, które węgle przechodzą przez stan plastyczny)

Metody oznaczania własności koksowniczych.

Przemiany zachodzące podczas ogrzewania węgla bez dostępu tlenu.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest:

- przeprowadzenie koksowania węgla w warunkach laboratoryjnych i określenie typu koksu metodą Gray-Kinga, zgodnie z normą (norma dostępna na zajęciach)
- określenie wydajności produktów koksowania
- zbadanie właściwości otrzymanego koksu: oznaczenie zawartości wilgoci, popiołu, części lotnych oraz wytrzymałości mechanicznej metodą bębnowania w bębnie Rogi.

1. Koksowanie i oznaczenie typu koksu metodą Gray-Kinga

Odważkę 20 g próbki węgla o uziarnieniu 0,2 mm przenieść do retorty w taki sposób, żeby węgiel nie dostał się do bocznego odprowadzenia. Do retorty włożyć pręt zakończony krążkiem umieszczając go tak, żeby krążek znajdował się w odległości 150 mm, od dna retorty. Następnie węgiel rozprowadzić równą warstwą w części retorty ograniczonej krążkiem pręta, po czym za pomocą przechyleń lekko wstrząsnąć kilka razy. Ostrożnie wyjąć pręt. Boczne odprowadzenie retorty połączyć z odbieralnikiem ciekłych produktów koksowania, połączonym uprzednio z rurką do odprowadzania gazów. Retortę w pozycji poziomej włożyć do pieca ogrzanego uprzednio do temperatury 325°C i ogrzewać z szybkością 5°C/min do temperatury 600°C w tej temperaturze trzymać przez 15 minut. Zdolność do koksowania określa się porównując kształt otrzymanego koksu z fotografiami kokсів wzorcowych oznaczonych literami od A do G. Norma PN-84/G-04519.

2. Określenie wydajności produktów koksowania

Należy oznaczyć wydajność produktów koksowania badanego węgla: koksu, smoły, wody rozkładowej i gazu w stosunku do masy węgla. W tym celu przed procesem koksowania należy zważyć węgiel oraz odbieralnik produktów ciekłych. Po zakończeniu procesu należy zważyć ostudzony koks i odbieralnik zawierający smołę i wodę. Następnie zawartość odbieralnika przenieść ilościowo za pomocą małych porcji ksylenu do połowy objętości kolby. Kolbę umieścić w koszu grzewczym, połączyć z chłodnicą zwrotną i odbieralnikiem i ogrzewać w celu oddestylowania wody. Po zakończeniu skraplania wody prowadzić destylację jeszcze przez 10 minut, a po ochłodzeniu destylatu odczytać objętość wody w odbieralniku.

Obliczenia

Wydajność koksu (K_a) z analitycznej próby węgla, w%:

$$K_a = \frac{m_k}{m_w} \times 100 \quad (\%), \text{ gdzie: } m_w - \text{masa węgla poddanego karbonizacji (g); } m_k - \text{masa koksu (g).}$$

Wydajność wody rozkładowej (W_{rk}^a), w %

$W_{rk}^a = \frac{V \times \gamma}{m_w} \times 100\% - W^a$ (%), gdzie V-objętość wody oznaczonej metodą destylacji z ksylenem (cm³); γ -gęstość wody (g/cm³); W^a - wilgoć w próbce węgla (%)-podaje prowadzący

Wydajność smoły (T^a), w %

$T^a = \frac{m_{o2} - m_{o1} - (V \times \gamma)}{m_w} \times 100$ (%), gdzie m_{o1} - masa odbieralnika produktów ciekłych (g), m_{o2} - masa odbieralnik ze skroplonym produktem ciekłym (g).

3.Badanie właściwości koksu

Badania właściwości koksu obejmują analizę techniczną oraz określenie wytrzymałości mechanicznej metodą bębnowania. Koks (otrzymany od prowadzącego) należy podzielić na dwie części- jedną przeznaczyc do określenia wytrzymałości, drugą do analizy technicznej.

Analiza techniczna koksu

Próbę koksu rozdrobnić do ziarna poniżej 0,2 mm. Następnie wykonać oznaczenie zawartości wilgoci metodą suszarkową, popiołu metodą szybkiego spopielania i części lotnych.

Zarówno woda jak i popiół zawarte w koksie stanowią balast obniżający wartość opalową koksu. Ponadto wilgoć w koksie może wpłynąć na pomiar własności mechanicznych. Wzrost zawilgocenia powoduje pozorną poprawę odporności koksu na ścieranie (część powstałego ścieru oblepia duże kawałki koksu). Zawartość popiołu w koksie oraz jego skład chemiczny zależą od ilości i charakteru chemicznego substancji mineralnej mieszanki węglowej. Nadmierna zawartość substancji mineralnej osłabia strukturę koksu i może pogorszyć jego własności wytrzymałościowe. Zawartość części lotnych w koksie wynosi od 1 do 5 %. Wartość ta uzależniona jest od warunków procesu karbonizacji (temperatura, czas) i w warunkach laboratoryjnych może być stosowana jako miernik stopnia odgazowania koksu.

Oznaczanie wilgoci (W^a):PN-80/G-04511, pkt 2.4.2.

Puste szklane naczynia wagowe zważyć wraz z pokrywkami na wadze analitycznej. Do każdego naczynka wsypać 1 g \pm 0,01 koksu, rozprowadzić go równą warstwą na dnie naczynka, przykryć naczynko pokrywką i zważyć. Następnie włożyć naczynko do suszarki ogrzanej do temperatury 140°C. Podczas suszenia pokrywka naczynka powinna być położona obok. Suszenie odważki powinno trwać 60 minut. Po upływie tego czasu naczynko przykryć pokrywką, wyjąć z suszarki i włożyć do eksykatora. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć. Wszystkie ważenia należy wykonywać na wadze z dokładnością 0,0001g.

$$W^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100$$
 (%),

gdzie m_1 -masa naczynka z odważką paliwa przed suszeniem (g), m_2 -masa naczynka z odważką paliwa po suszeniu (g), m_3 -masa pustego naczynka (g).

Oznaczanie popiołu (A^a) metodą szybkiego spopielania : PN-80/G-04512 pkt 2.4.2.

Prostokątne naczynia porcelanowe zważyć puste na wadze analitycznej (dokładność 0,0001g). Do każdego naczynka wsypać 1 g \pm 0,01 koksu, rozprowadzić go równą warstwą na dnie naczynka, zważyć. Naczynka z koksem umieścić na brzegu komory pieca ogrzanego do 815°C i stopniowo z prędkością około 2cm/min przesuwając do strefy właściwego żarzenia pieca, przez około 10 minut. Gdy wszystkie naczynka znajdują się w strefie żarzenia, piec zamknąć i po ponownym osiągnięciu temperatury 815°C pozostawić w tej temperaturze przez 90 minut. Po zakończeniu prażenia naczynka wyjąć z pieca, pozostawić przez około 5 minut na powietrzu, wstawić do eksykatora i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć.

$$A^a = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} \times 100$$
 (%),

gdzie m_1 -masa naczynka z próbką paliwa stałego (g), m_2 -masa naczynka z pozostałością po spopieleniu próbki koksu (g), m_3 -masa pustego naczynka (g)

Obliczenia na zawartość popiołu w przeliczeniu na stan suchy (A^d)

$$A^d = \frac{A^a \times 100}{100 - W^a} (\%).$$

Oznaczanie zawartości części lotnych (V^a) metodą wagową : PN-81/G-04516

Puste porcelanowe tygły z przykrywkami zważyć na wadze analitycznej. Do każdego tygla wsypać 1 g ± 0,01 koksu, rozprowadzić go równą warstwą na dnie naczynka, postukując lekko dnem tygla o twardą powierzchnię. Tygły przykryć wstawić do podstawki i umieścić w piecu ogrzonym do temperatury 850°C w strefie jednostajnego żarzenia i natychmiast zamknąć piec. Po włożeniu podstawki z tyglami piec powinien osiągnąć temperaturę 850°C w ciągu 3-4 minut i utrzymać ją do końca prażenia. Jeżeli piec nie osiągnie wymaganej temperatury w ciągu 4 minut, oznaczenie należy powtórzyć. **Tygły prażyć przez 7 minut , licząc od chwili zamknięcia pieca.** Wyjąć podstawkę z pieca, pozostawić do przestygnięcia, po czym tygły przenieść do eksykatora i pozostawić do ochłodzenia do temperatury pokojowej po czym zważyć.

$$V^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 - W^a (\%),$$

gdzie m_1 -masa naczynka z odważką paliwa przed prażeniem (g), m_2 -masa naczynka z odważką paliwa po prażeniu (g), m_3 -masa pustego naczynka (g).

Obliczenia na zawartość części lotnych w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy (V^{daf})

$$V^{daf} = \frac{V^a \times 100}{100 - (W^a + A^a)} (\%)$$

Dla oznaczeń W^a , A^a , V^a za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń spełniających wymagania co do różnicy między wynikami zaokrąglonymi do 0,1 %.

Oznaczanie wytrzymałości mechanicznej (WM) koksu

Wytrzymałość mechaniczną koksu określa się metodą bębnowania w bębnie Rogi. Dwa kawałki otrzymanego koksu (po około 2,5-3 g każdy) należy poddać trzykrotnemu bębnowaniu przez 5 minut a następnie po każdym bębnowaniu odsiać podziarno na sicie o oczkach 1 mm i zważyć otrzymany odsiew. Wytrzymałość mechaniczną koksu obliczyć według wzoru

$$WM = \frac{100}{3m} \times \left(\frac{m_1 + m_4}{2} + m_2 + m_3 \right),$$

gdzie m -masa koksu (g), m_1 -masa odsiewu przed pierwszym bębnowaniem (g), m_2 , m_3 , m_4 -masa odsiewu kolejno po pierwszym, drugim i trzecim bębnowaniem (g). Wyniki podajemy jako liczbę całkowitą. Dwa równoległe pomiary nie mogą różnić się więcej niż 5 jednostek. Wynik końcowy to średnia arytmetyczna.

Sprawozdanie wykonywane w trakcie ćwiczeń jedno na grupę.