

Aleksander KARCZ*

Problemy zagospodarowania gazu koksowniczego

STRESZCZENIE. Przedstawiono ilościową i jakościową charakterystykę gazu koksowniczego oraz potencjalne kierunki jego użytkowania. Omówiono zastosowanie gazu jako paliwa: komunalnego (gaz miejski), przemysłowego (piece hutnicze, ciepłownie i elektrociepłownie) oraz przyszłościowego źródła wodoru dla ogniw paliwowych. Zasygnalizowano realizowane już w skali przemysłowej koncepcje koksowni dwuproduktowej typu Heat Recovery, w której cały surowy gaz koksowniczy jest spalany i służy do produkcji energii elektrycznej. Zwrócono uwagę, że pomimo zachęcającego składu chemicznego, a w szczególności bardzo dużej zawartości wodoru (do 60%) i CO (do 10%) gaz koksowniczy w niewielkim stopniu jest wykorzystywany w syntezie chemicznej lub jako gaz redukcyjny w metalurgii. Przedstawiono bilans gazu polskich koksowni oraz ich zamierzenia inwestycyjne w zakresie zagospodarowania nadmiarowego gazu koksowniczego, ograniczające się jedynie do wykorzystania go jako paliwa w elektrociepłowniach.

SŁOWA KLUCZOWE: gaz koksowniczy, kierunki zagospodarowania

Gaz koksowniczy — pozyskiwanie, właściwości i główne kierunki użytkowania

W procesie koksowania drugim produktem obok koksu jest tzw. surowy gaz koksowniczy, którego uzysk zależy przede wszystkim od jakości surowca węglowego, a konkretnie

* Prof. dr hab. inż. — Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, Katedra Technologii Paliw, Kraków; e-mail: akarcz@agh.edu.pl

Recenzent: prof. dr hab. inż. Eugeniusz MOKRZYCKI

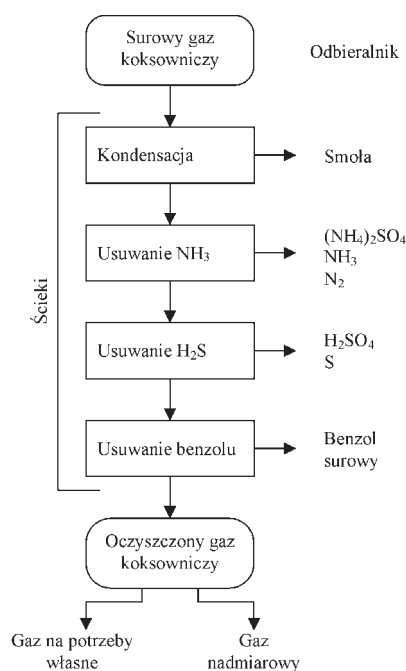
zawartości części lotnych. Dla warunków polskich do wyznaczenia tego uzysku można posłużyć się następującym wzorem empirycznym:

$$G_S = 0,37 \cdot V^a + 13,61$$

w którym: G_S — uzysk surowego gazu koksowniczego [%],
 V^a — zawartość części lotnych w koksowniczej mieszance węglowej [%].

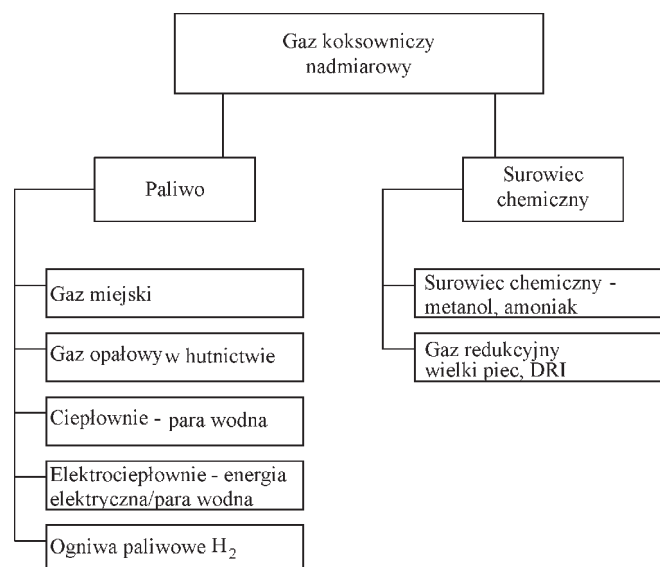
Surowy gaz koksowniczy zawiera między innymi: smołę (80–120 g/m³_N), węglowodory benzolowe (30–40 g/m³_N), amoniak (6–10 g/m³_N) i siarkowodór (6–9 g/m³_N), które to składniki są z niego usuwane podczas chłodzenia i wielostopniowego oczyszczenia. Uproszczony schemat tych procesów przedstawia rysunek 1. Po tych operacjach uzyskuje się gaz oczyszczony w ilości od 310 do 350 m³ w przeliczeniu na 1 tonę skoksowanego węgla, a jego skład chemiczny wyrażony w procentach objętościowych kształtuje się następująco:

- H₂ — 53–60
- CH₄ — 3–28
- C_nH_m — 2–4
- CO — 6–10
- CO₂ — 2–4
- N₂ — 3–8
- O₂ — 0,2–0,8



Rys. 1. Ideowy schemat oczyszczania gazu koksowniczego

Fig. 1. Schematic diagram representing the purification of coke oven gas



Rys. 2. Potencjalne kierunki użytkowania nadmiarowego gazu koksowniczego

Fig. 2. Potential possibilities of utilising surplus coke oven gas

Wartość opałowa rzędu $16\text{--}18 \text{ MJ/m}_N^3$ lokuje go wśród gazów średniokalorycznych. Z reguły około połowy oczyszczonego gazu koksownie zużywają na potrzeby własne do opalania baterii koksowniczych. Niektóre zakłady przeznaczają część gazu do wytwarzania pary technologicznej i energii elektrycznej zużywanych w koksowni. Nadmiarowy gaz zbywany na zewnątrz w warunkach przymusu jego zagospodarowania stanowi w praktyce nieopłacalny produkt uboczny. Potencjalne kierunki zagospodarowania tego gazu przedstawia rysunek 2.

Gaz koksowniczy jako surowiec energetyczny

Jak wynika z rysunku 2, istnieje kilka wariantów użytkowania nadmiarowego gazu koksowniczego jako paliwa.

Przez wiele dziesięcioleci gaz koksowniczy był używany jako gaz miejski służąc początkowo do oświetlania miast, a następnie jako paliwo w urządzeniach gazowych (kuchnie, piecyki łazienkowe, kotły, ogrzewacze pomieszczeń itd.). Przed skierowaniem do sieci gazu miejskiego, musiał być głęboko oczyszczony, a w przypadku transportu do odległych aglomeracji dodatkowo sprężony. Szczególnie niepożądanymi składnikami gazu były: smoła i naftalen, które osadzając się w gazociągach, armaturze i urządzeniach gazowych ograniczały ich drożność oraz siarkowodór i amoniak powodujące wzmożoną korozję sieci gazowej i emisję szkodliwych dla środowiska tlenków azotu i siarki powstających przy spa-

laniu. Stąd na przykład ograniczano dopuszczalną zawartość siarkowodoru do $0,02 \text{ g/m}_N^3$ a amoniaku nawet do poniżej $0,003 \text{ g/m}_N^3$, co oczywiście wiązało się z koniecznością wielostopniowego oczyszczania gazu koksowniczego i odpowiednio wysokim kosztem tych operacji. Głęboko oczyszczony i często dodatkowo sprężony nadmiarowy gaz koksowniczy, stosowany jako substytut gazu miejskiego, został w tej sytuacji w drugiej połowie ubiegłego wieku skutecznie wyparty z sektora gazowniczego, przez gaz ziemny. Dodatkowym argumentem przemawiającym za eliminacją tego gazu z gospodarki komunalnej była znacząca ilość (do 10% obj.) zawartego w nim toksycznego tlenku węgla.

Drugim wariantem zagospodarowania nadmiarowego gazu koksowniczego powszechnie stosowanym w przypadku koksowni zlokalizowanych przy hutach żelaza jest wykorzystanie go jako paliwa w wydziałach walcowni czy wielkich pieców. Przy prowadzeniu zintegrowanej gospodarki energetycznej, pewne ilości niskokalorycznych gazów odpadowych z procesów hutniczych np. gazu wielkopiecowego, mogą być z kolei stosowane do opalania baterii koksowniczych dwugrzewnych, tj. przystosowanych do opalania gazem koksowniczym lub niskokalorycznym (słabym).

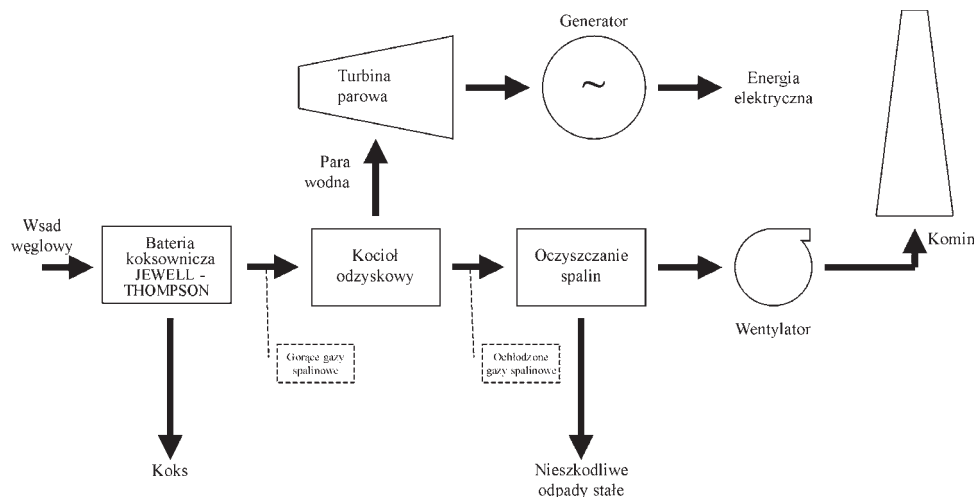
Trzecim, klasycznym i często stosowanym wariantem zagospodarowania gazu koksowniczego jako surowca energetycznego jest wykorzystanie go jako paliwa w kotłowniach własnych lub zewnętrznych zlokalizowanych w pobliżu koksowni, wytwarzających parę wodną stosowaną do celów technologicznych lub grzewczych.

W następnym — czwartym wariantcie nadmiarowy gaz koksowniczy jest wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej w układach: kocioł–turbina parowa–generator lub silnik gazowy–generator. Pierwszy układ od wielu lat jest stosowany w energetyce przemysłowej i zawodowej. Natomiast drugi wdrażany w małych koksowniach zachodnioeuropejskich stosujących gazowe silniki tłokowe z tubodoładowaniem o mocy 600–2700 KW, znanych firm Deutz i Jenbacher [1]. Gaz koksowniczy spalany w tych silnikach musi być oczyszczony do następującego poziomu [mg/m_N^3]:

- ✧ smoła <0,5,
- ✧ naftalen <350,
- ✧ H_2S <155,
- ✧ NH_3 <55.

Poprawa sprawności energetycznej tego wariantu utylizacji gazu koksowniczego, tj. wytwarzania energii elektrycznej może nastąpić po wdrożeniu zintegrowanych układów gazowo-parowych.

Radykalną koncepcję produkcji energii elektrycznej z gazu koksowniczego reprezentuje tzw. koksownia dwuproduktowa typu Heat–Recovery wyposażona w baterie zasadniczo różniące się budową i zasadą działania od klasycznych baterii koksowniczych. Istota tego rozwiązania polega na kontrolowanym spalaniu całości tworzącego się surowego gazu w komorach koksowniczych (powietrze dostarczone jest w takiej ilości aby spalał się tylko gaz a nie koks) oraz w przyległym do nich układzie grzewczym. W efekcie uzyskuje się dwa produkty: stały karbonizat czyli koks oraz gorące spaliny kierowane do kotła odzyskowego. Wyprodukowana w nim para napędza układ turbina–generator (rys. 3). Pierwsza tego typu koksownia Indiana Harbor o wydajności rocznej 1,2 mln ton koksu, wyposażona w baterie pieców koksowniczych typu Jewell–Thompson i generator o mocy 94 MW została



Rys. 3. Główne urządzenia i produkty koksowni dwuproduktowej

Fig. 3. Basic equipment and main products of the non-recovery coking plant

uruchomiona w USA w 1998 roku [2]. Oczywiście w tej wersji procesu nie prowadzi się żadnego oczyszczania gazu koksowniczego, a jedynie oczyszczanie spalin.

Koncepcja koksowni dwuproduktowej tj. wytwarzającej koks i energię elektryczną, przy zachowaniu jednakże obecnej konstrukcji baterii koksowniczej była przedmiotem analiz prowadzonych w Niemczech [3]. Gorący surowy gaz opuszczający komory koksownicze w analizowanym wariantcie procesu nie podlegałyby chłodzeniu i oczyszczaniu, lecz bezpośrednio spalaniu w pobliżu baterii, a powstałe gorące spaliny byłyby wykorzystane do produkcji energii elektrycznej w układzie: kocioł odzyskowy–turbina parowa–generator. Bateria byłaby opalana gazem wielkopieczowym lub mieszanką gazu ziemnego i spalin. Wspomniane analizy techniczno-ekonomiczne wykonano dla koksowni produkującej 1,5 mln ton koksu rocznie zakładając trzy warianty:

- ✧ tradycyjną koksownię z oczyszczaniem gazu koksowniczego i spalaniem całości oczyszczonego gazu w konwencjonalnej elektrowni,
- ✧ tradycyjną koksownię z oczyszczaniem i sprężaniem gazu z następną jego konwersją na energię elektryczną w zintegrowanym układzie gazowo-parowym,
- ✧ wyżej wymienioną koksownię dwuproduktową.

Uzyskane z obliczeń moce elektryczne netto wynosiły w kolejności: 122, 160 i 167 MW, a więc największą moc otrzymano dla wersji koksowni dwuproduktowej. Oszacowano również koszt tak wyprodukowanej energii elektrycznej (w cenach roku 2002) przy założonej cenie gazu przeliczonej na jednostkę energii. Przy założeniu ceny obrachunkowej gazu koksowniczego 0,5 Euro/GJ gazu surowego, uzyskiwano cenę energii elektrycznej 3–4 centy/kW·h, a przy cenie 1,5 Euro/GJ odpowiednio 4–5 centy/kW·h. Oprócz analiz studialnych podjęto również działania badawcze nad możliwością transportu gorącego, surowego gazu koksowniczego, które jak dotychczas nie zakończyły się powodzeniem [4].

Ostatni potencjalny kierunek wykorzystania nadmiarowego gazu koksowniczego, zaznaczony na rysunku 2 zakłada potraktowanie go jako źródła pozyskiwania wodoru dla ogniwi paliwowych.

Gaz koksowniczy jako surowiec chemiczny

Skład chemiczny gazu koksowniczego predysponuje go do roli surowca w syntezie chemicznej, gdyż suma udziału objętościowego H_2+CO stanowi w nim 65 do 70%. Stąd też począwszy od lat dwudziestych minionego stulecia wykorzystywano oczyszczony gaz koksowniczy w procesach syntezy. Jeszcze w latach siedemdziesiątych u głównych producentów koksu ZSRR i RFN około 15% produkowanego gazu było zużywane w przemyśle chemicznym [5]. Oczyszczony gaz koksowniczy był najczęściej źródłem wodoru przeznaczonego do syntezy amoniaku, ale również: metanolu, paliw silnikowych otrzymywanych metodą Fischera–Tropscha czy też służył do uwodornienia: węgla, ciężkich olei, prasmół itp. Szerszy przegląd tych zagadnień jest zawarty w monografii [6]. Analizowane i badane były również koncepcje wytwarzania substytutu gazu ziemnego — SNG na bazie gazu koksowniczego [7].

Drugim potencjalnym kierunkiem użytkowania gazu koksowniczego jako reagenta chemicznego jest redukcja rud metali, a w szczególności rud żelaza. Gaz koksowniczy zawierający H_2 i CO może służyć jako reduktor w klasycznej technologii wielkopicowej, ale przede wszystkim może być wykorzystany do otrzymywania żelaza w reaktorach redukcji bezpośredniej — DRI. Należy wspomnieć, że gaz koksowniczy lub smoła są od wielu lat stosowane w niektórych hutach jako substytuty koksu w wielkim piecu pełniąc w nim funkcje reduktora i paliwa.

Analizy techniczno-ekonomiczne różnych wariantów wykorzystywania gazu koksowniczego surowego i oczyszczonego, używanego zarówno jako paliwa jak i surowca chemicznego, zawierają publikacje [8, 9].

Przy prowadzeniu konwersji gazu koksowniczego do: wodoru, gazu syntezowego czy redukcyjnego można stosować metody:

- ✧ półspalania w tlenie przy temperaturze około $1400^\circ C$,
- ✧ katalitycznego półspalania tlenem w temperaturach $1000\text{--}1050^\circ C$.

W tym drugim przypadku, jak wykazały badania laboratoryjne [10, 11], wystarczająco wysoki stopień przemiany węglowodorów zawartych w surowym gazie koksowniczym można osiągnąć nawet w temperaturze rzędu $800^\circ C$, stosując katalizator niklowy.

Klasycznym aparatem w którym w skali przemysłowej zastosowano metodę wysokotemperaturowego półspalania gazu koksowniczego jest znany dwuszybowy reaktor Linde-Karwata. Interesującym rozwiązaniem, badanym w skali półtechnicznej jest proces półspalania gazu koksowniczego w reaktorze pulsacyjnym [12]. W ostatnich latach prowadzone są prace studialne nad wykorzystaniem entalpii fizycznej gorącego koksu do rozkładu gazu koksowniczego na gaz redukcyjny w zmodyfikowanej instalacji suchego chłodzenia koksu [13].

Do wydzielania wodoru z odpowiednio oczyszczonego gazu koksowniczego lub z produktu jego konwersji prowadzonej wymienionymi wyżej metodami, stosowano dotychczas niskotemperaturowe rozfrakcjonowanie. Wysoka energochłonność tej technologii spowodowała poszukiwanie innych metod rozdziału, opartych na wykorzystaniu procesów adsorpcji bądź dyfuzji (metody: PSA czy membranowa).

Zagospodarowanie gazu z polskich koksowni

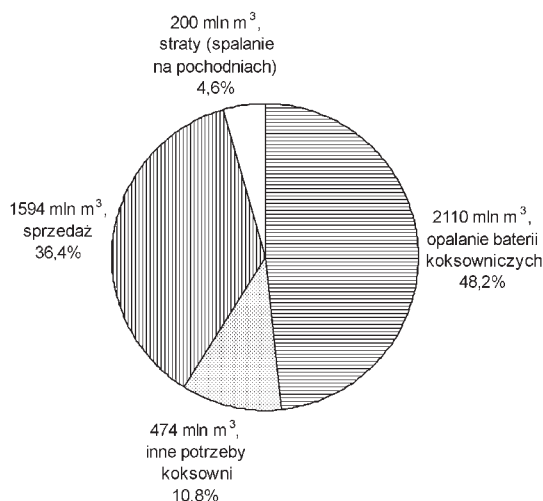
Sposób zagospodarowania nadmiarowego gazu koksowniczego zależy w znacznej mierze od tego, czy mamy do czynienia z koksownią przyhutniczą czy też stanowiącą samodzielny zakład. W koksowniach przyhutniczych gaz koksowniczy jest używany jako paliwo w wydziałach hutniczych (spiekalnie, wielkie piece, stalownie, walcownie), a w pewnych przypadkach jest wdmuchiwany do wielkiego pieca, jako zamiennik koksu pełniąc funkcję paliwa i reduktora. Stosowanie gazu koksowniczego jako substytutu koksu w wielkich piecach ma np. miejsce w Hucie Katowice, korzystającej z gazu dostarczanego przez Koksownię Przyjaźń.

Do lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia odpowiednio oczyszczony gaz koksowniczy stosowany był na dużą skalę jako gaz miejski szczególnie w rejonie Górnego i Dolnego Śląska, ale również w Krakowie, Częstochowie czy Łodzi.

Gaz koksowniczy wykorzystywany był również do roku 1990 jak surowiec chemiczny. Z ZK Zdzeszowice był kierowany do Zakładów Azotowych w Kędzierzynie i w instalacji do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania rozdzielany na: wodór do produkcji amoniaku, gaz metanowy poddawany następnie procesowi niskociśnieniowego półspalania oraz frakcję etenową zużywaną w Zakładach Chemicznych w Błachowni. W ZA Kędzierzyn pracowały dwa ciągi rozfrakcjonowania przerabiające do 30 tys. m^3_N gazu koksowniczego na godzinę.

Jak wynika z danych statystycznych za rok 2004 [14], w polskich koksowniach wyprodukowano łącznie 4,378 mld m^3_N . Dystrybucję tej puli gazu przedstawia rysunek 4. Jak z niego wynika, ilość gazu zbywanego na zewnątrz koksowni wynosiła 1,9 mld m^3_N . Należy nadmienić, że w koksowniach przyhutniczych czyli ZK HTS i ZK Częstochowa gaz nadmiarowy w całości zagospodarowano w wydziałach hutniczych lub pracujących na rzecz tych hut. Gaz nadmiarowy z ZK Przyjaźń był kierowany do Huty Katowice. Nieliczne koksownie wykorzystywały część gazu do wytwarzania energii elektrycznej. Jak wynika z zamierzeń największych polskich koksowni [15, 16] w najbliższym czasie zostaną w nich zabudowane nowe jednostki produkujące energię elektryczną w oparciu o własny gaz nadmiarowy, pracujące w układzie: kocioł–turbina–generator. W efekcie tych działań elektrociepłownie poszczególnych koksowni osiągną następującą moc elektryczną:

- ✧ Koksownia Zdzeszowice — 93 MW,
- ✧ Koksownia Przyjaźń — 19 MW (plus 18 MW z Instalacji Suchego Chłodzenia Koksu),
- ✧ Koksownia Victoria — 8 MW.



Rys. 4. Dystrybucja gazu wyprodukowanego w polskich koksowniach w roku 2004

Fig. 4. Distribution of gas produced in Polish coking plants in 2004

Jak wynika z rysunku 4 i zamierzeń inwestycyjnych, prawie cała ilość nadmiarowego gazu koksowniczego jest i w najbliższym czasie będzie wykorzystywana jako paliwo. Można mieć jednak nadzieję, że w przyszłości zostaną dostrzeżone i wykorzystane specyficzne właściwości gazu koksowniczego, predysponujące go do roli surowca chemicznego.

Podsumowanie

Właściwości gazu koksowniczego umożliwiają stosowanie go jako paliwa lub surowca chemicznego. W przypadku opalania baterii koksowniczych własnym gazem, jak to ma miejsce we wszystkich polskich koksowniach, przeznaczają się na ten cel około połowy wyprodukowanego gazu koksowniczego. Zagospodarowanie pozostałej ilości nie stwarza problemu w przypadku koksowni przyhutniczych (lokalizacyjnie i organizacyjnie zintegrowanych z hutą) dominujących w koksownictwie światowym. Nadmiarowy gaz koksowniczy jest wówczas w całości wykorzystywany w pozostałych wydziałach produkcyjnych huty, najczęściej jako paliwo, ale także jako reduktor. Koksownie nie zintegrowane z hutami muszą poszukiwać zewnętrznych odbiorców gazu lub przejmować rolę producentów energii elektrycznej i pary wodnej pozyskiwanych ze spalania nadwyżek gazu. Taka sytuacja dotyczy części polskich koksowni w tym dwóch największych, tj. Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej i Koksowni w Zdziechowicach. Jak wynika z ubiegłorocznego bilansu są to znaczące ilości gazu koksowniczego sięgające w krajowym koksownictwie około 1,8 mld m³_N (wliczając w to straty gazu na pochodniach), czyli odpowiadające

kalorycznie bez mała jednemu mld m³ gazu ziemnego. Podjęte przez krajowe koksownie działania inwestycyjne zakładają wykorzystanie nadmiarowego gazu koksowniczego wyłącznie jako paliwa. Specyficzny skład chemiczny gazu koksowniczego w którym dominuje wodór, wskazuje jednak na potrzebę podjęcia odpowiednich analiz i badań nad wykorzystaniem tegoż gazu jako surowca do syntez chemicznych oraz źródła wodoru dla ogniw paliwowych.

Artykuł przygotowano w ramach pracy statutowej 11.11.210.62

Literatura

- [1] FREIMUTH B., FREIMUTH K., SCHULTE H., KOCHANSKI U., 2004 — Use of coke oven gas for generating electrical energy with the help of gas engines. 30th International Cokemaking Conference. Malanowice — Czech Republic, s. 71.
- [2] WALKER D., BARKDOLL M.P., 2002 — Sun Coke Company's Heat Recovery Cokemaking Technology. An overview — Cokemaking International nr 1, s. 51.
- [3] DIEMER P., TOLL H., WORBERG R., 2002 — Technologische Entwicklungsrichtungen in der Kokereitechnik. Vortragsveröffentlichungen Kokerei Technik. Essen.
- [4] REINKE M., SCHUMACHER R., 2003 — Versuchsergebnisse zur Heissvorlage Vortragsveröffentlichungen Kokereitechnik. Essen.
- [5] IWANOW B. V., 1989 — O racjonainom ispolzowani koksovogo gaza. Koks i Chimia nr 2, s. 32.
- [6] KAR CZ A., TRAMER A., 2003 — Rozdz. 7. Wykorzystanie gazu koksowniczego w syntezie chemicznej. Praca zbiorowa — Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Wyd. ICHPW, Instytut Gosp. Surowcami Mineralnymi i Energią PAN. Zabrze — Kraków, s. 125.
- [7] MECKEL J.F., FLOCKENHAUS C., 1984 — Umwandlungsverfahren für Koksofengas Vortragsveröffentlichungen Kokereitechnik, Heft 485. Essen, s. 19.
- [8] DIEMER P.E., SCHÜPPHAUS K., 2000 — Coke oven gas treatment. State of the art and future Prospects — Cokemaking International nr 1, s. 76.
- [9] DIEMER P.E., KILLICH H.J., KNOP K., LÜNGEN H.B., REINKE M., SCHMÖLE P., 2004 — Potentials for utilisation of coke oven gas in integrated iron and steel works. Stahl u Eisen nr 7, s. 21.
- [10] JESS A., 1996 — Mechanismus and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. Fuel nr 12, s. 76.
- [11] JESS A., DEPNER M., 1997 — Thermische und katalytische Aufarbeitung von Rohgasen der Vergasung und Verkokung fester Brennstoffe. Chem-Ing Tech. nr 7, s. 970.
- [12] WÜRNENBERG W., GEORGE D., HABERMEHL D., ROHDE W., 1994 — Umsetzung von unreinigtem Koksofengas zu Synthese — oder Reduktionsgas durch partielle Oxidation im Schwinngrohr. Kokereitechnik Vortragsveröffentlichungen nr 485, s. 3.
- [13] ZUBLIN I.G., RUDYKA W.I., PINCZUK S.I., 2004 — Potuczeinije iz uglej energowosstanowitieliej dla bazowych otraslej promysliennosti. Charkow, s. 168.
- [14] Dane statystyczne udostępnione przez BP Koksoprojekt (niepublikowane).
- [15] LEWANDOWSKI L., 2005 — Gospodarka energetyczna gazem koksowniczym w koksowni Przyjaźń w świetle planowanych projektów inwestycyjnych, praca niepublikowana. Seminarium Koksownicze ICHPW. Zabrze.

- [16] LATOCHA W., 2005 — Stan aktualny i perspektywy zagospodarowania gazu koksowniczego w Zakładach Koksowniczych Zdzeszowice, praca niepublikowana, Seminarium Koksownicze ICHPW. Zabrze.

Aleksander KARCZ

Problems connected with the utilisation of coke oven gas

Abstract

In the paper, both qualitative and quantitative characteristics of coke oven gas are presented along with possibilities of its utilisation. Different uses of the gas are discussed: as the fuel for residential and commercial customers (town gas), as the fuel for industrial purposes (metallurgical furnaces, heat-generating plants, thermal-electric power stations), as well as a potential source of hydrogen for fuel cells. The author hints at concepts of the non-recovery coking plant already being implemented on an industrial scale, where all the raw coke oven gas is used to produce electricity. It is stressed in the paper that, despite its interesting chemical composition, and particularly the high content of hydrogen (up to 60%) and CO (up to 10%), coke oven gas is utilised in chemical synthesis or as a gas reducer only to a small extent. The paper presents the gas balance of Polish coking plants and their investment projects as regards the utilisation of surplus coke oven gas which are restricted to its use as fuel in thermal-electric power stations.

KEY WORDS: coke oven gas, utilisation of the surplus coke oven gas