



INSTYTUT CHEMICZNEJ  
PRZERÓBKI WĘGLA



1955-2016

# Wyznaczenie udziału energii chemicznej z procesu koksowania w entalpii fizycznej gorącego koksu

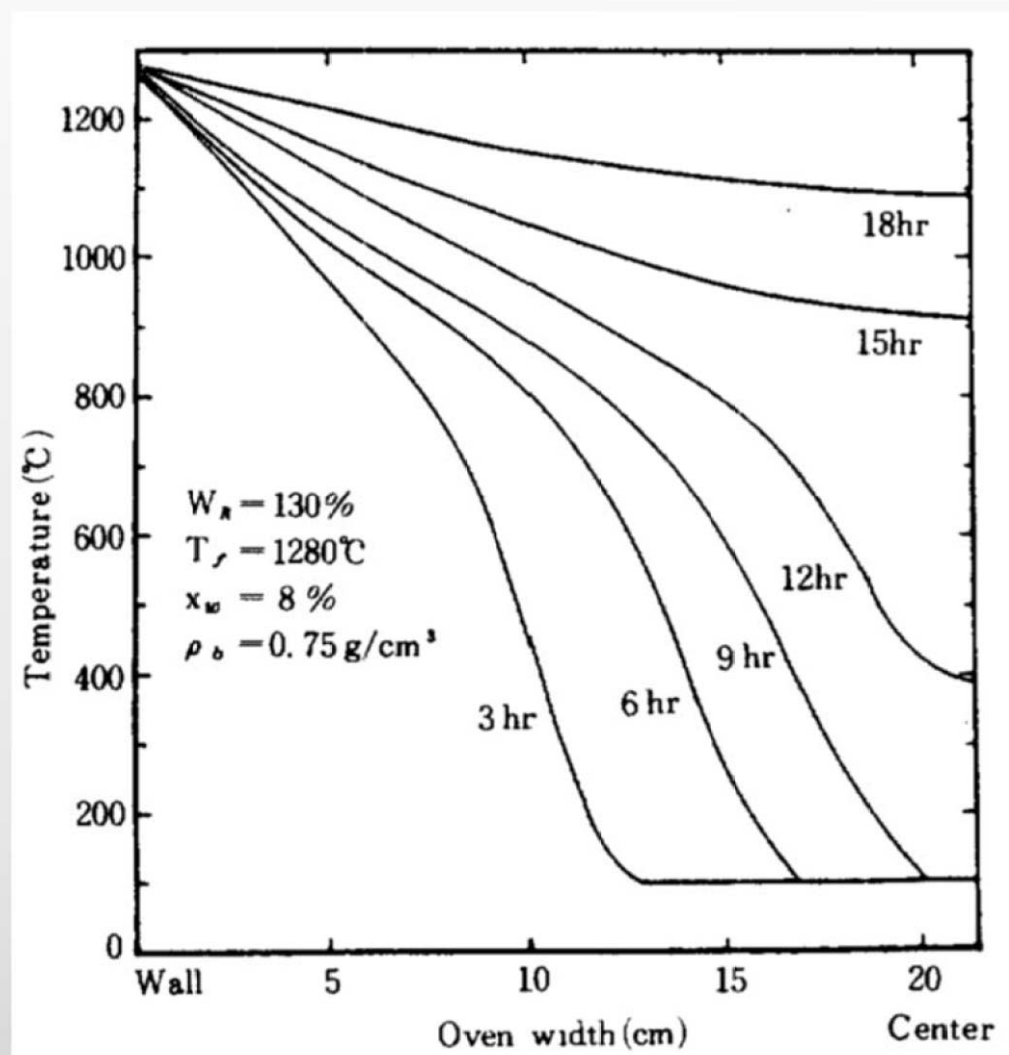
M. Ściążko, B. Mertas, L. Kosyrczyk  
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

# Zakres prezentacji

---

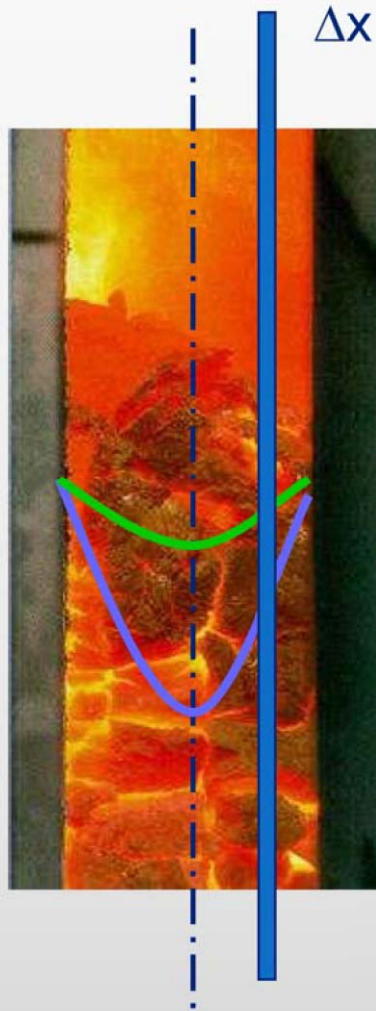
1. Wstęp teoretyczny
2. Opis problemu
3. Algorytm postępowania
4. Model PIROKIN
5. Efekty badań
6. Podsumowanie

# Profile temperatur w komorze koksoowniczej





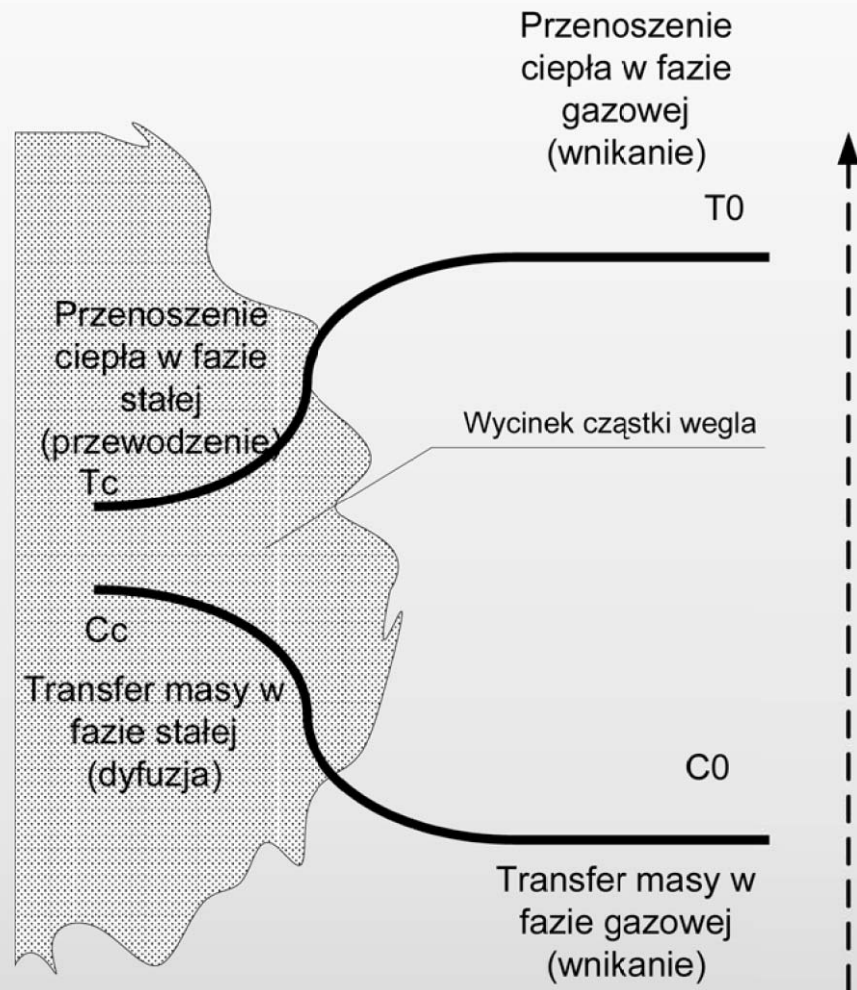
# Pseudo kinetyczny model pirolizy węgla



- grubość warstwy jest pomijalna w stosunku do szerokości komory
- temperatura w elemencie jest stała w danym czasie
- opory dyfuzyjne i cieplne są pomijalne
- piroliza w warstwie jest opisana równaniem pierwszorzędowym i ujmuje ewentualne efekty oporów
- stosowane równania pseudo kinetyczne są otrzymane w retorcie o niewielkiej średnicy w porównaniu do skali przemysłowego reaktora
- wyznaczanie parametrów równania sprowadza się do określenia stanów pseudo równowagowych w danej temperaturze reakcji



# Schemat ruchu ciepła i masy



- ▶ Transport ciepła do powierzchni ziarna
- ▶ Transport ciepła w ziarnie
- ▶ Powierzchnia rozkładu węgla (kinetyka)
- ▶ Uwolnienie części lotnych
- ▶ Transport części lotnych do powierzchni
- ▶ Transport części lotnych do rdzenia przepływu
- ▶ Piroliza zachodzi warstwowo ze względu na  $T_x$
- ▶ Zmiany strukturalne w czasie reakcji
- ▶ Proces dla analizy makro opisany równaniami pseudo kinetycznymi ujmującymi wpływ rozkładu koncentracji i temperatury

# Problem

---

Wyznaczenie udziału energii chemicznej z procesu koksowania w entalpii fizycznej gorącego koksu

# Wskaźnik przemiany

---

$$\frac{\Delta_p H^0}{\Delta_{fiz} h_{prod} + Q_{str}} = \alpha$$

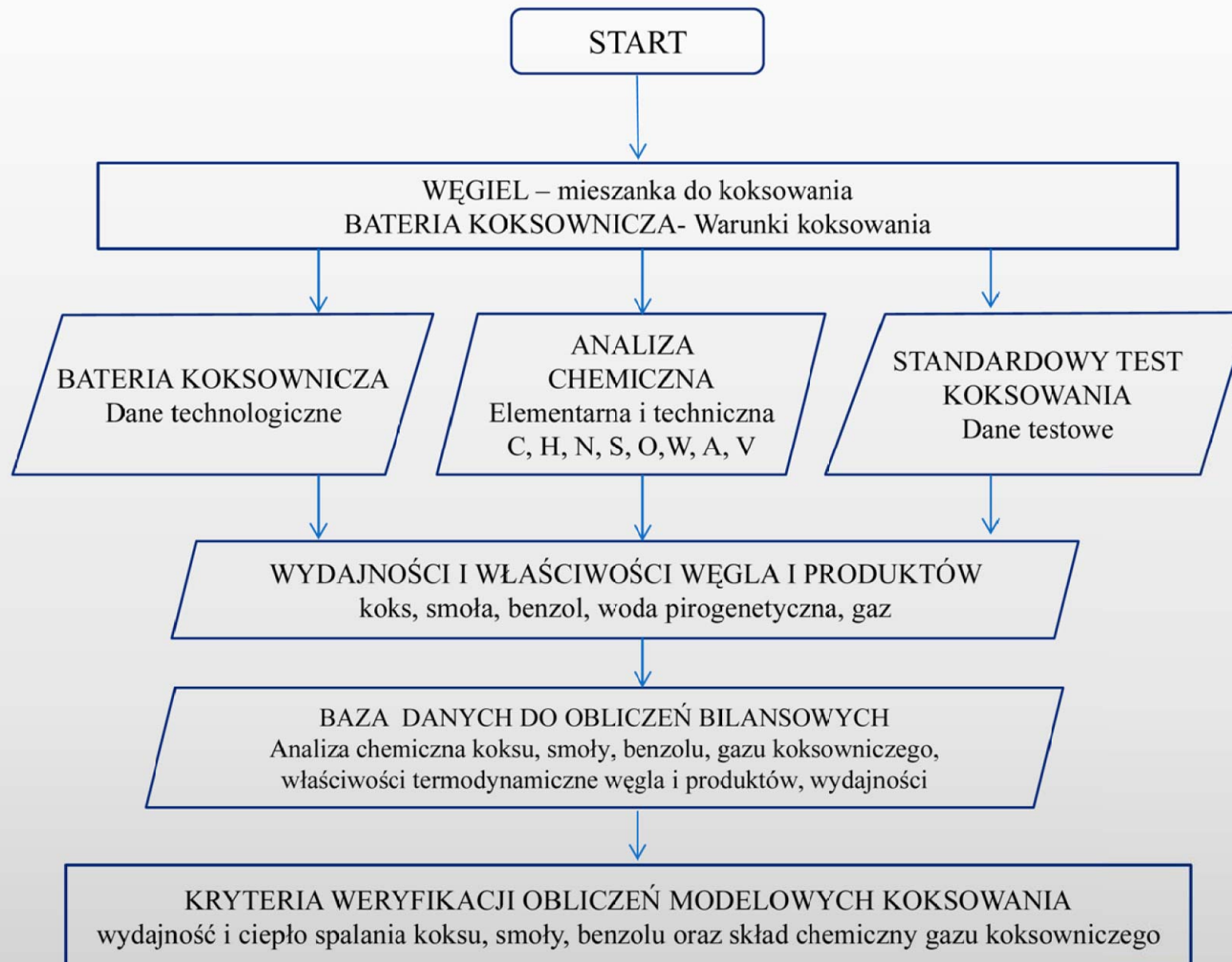
$$Q_p = (1 + \alpha)(\Delta_{fiz} h_k + \Delta_{fiz} h_w + Q_{str})$$

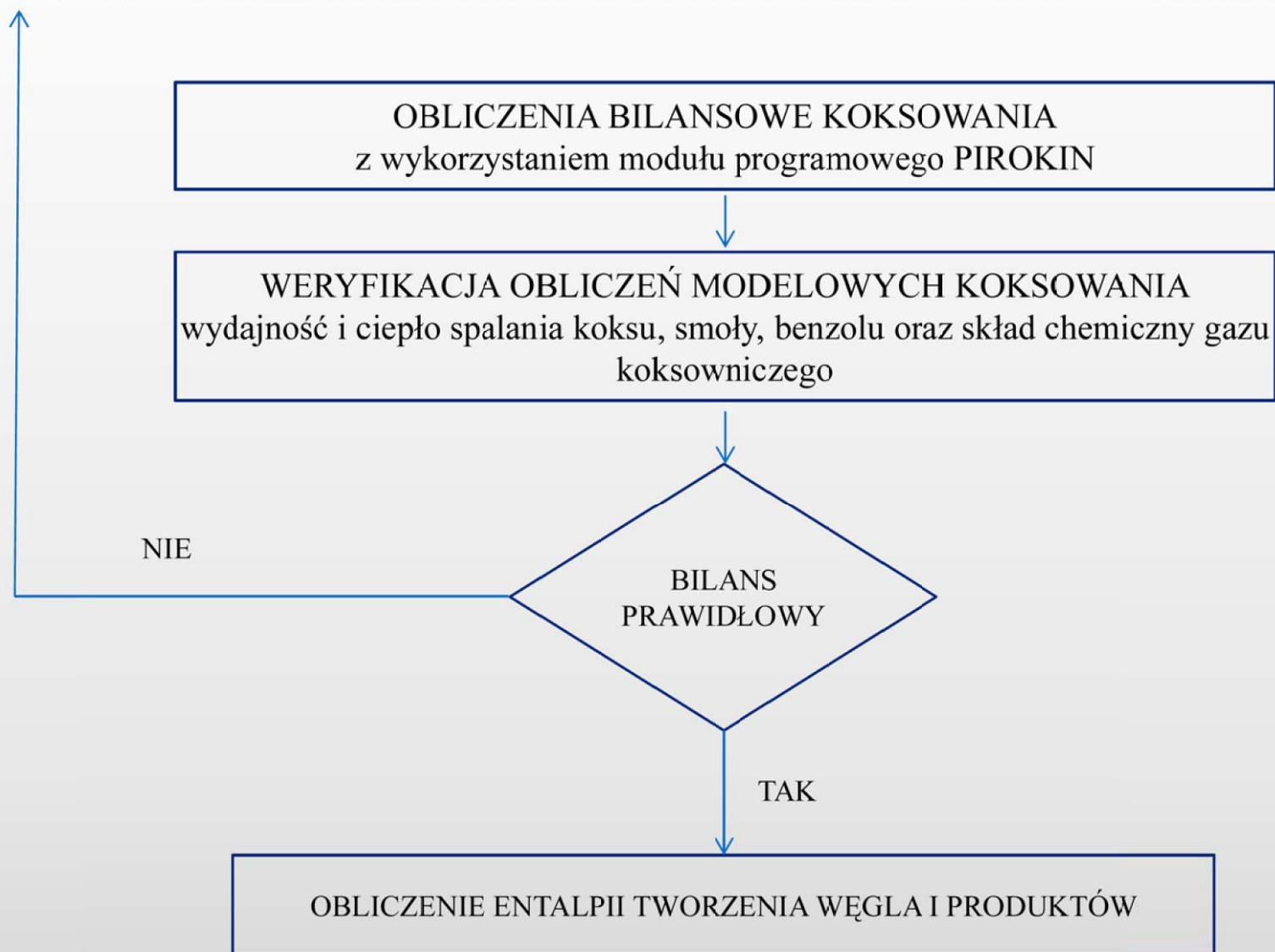
$$(1 + \alpha)\Delta_{fiz} h_k = \Delta_{fiz} h_k + \Delta_p H^0 \frac{\Delta_{fiz} h_k}{\Delta_{fiz} h_{prod} + Q_{str}}$$

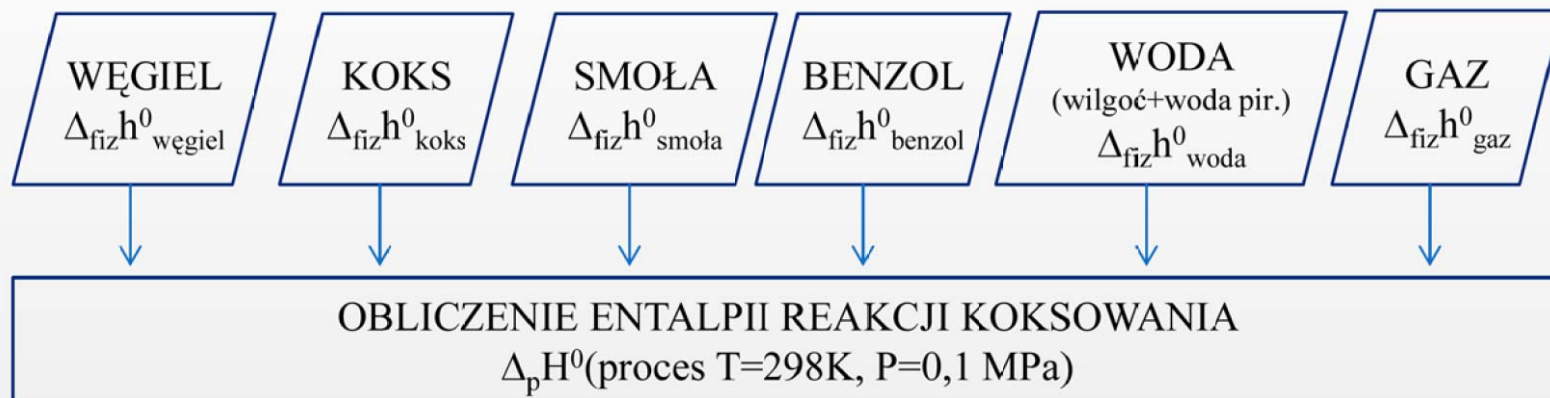
$$R_g = \frac{\Delta_{fiz} h_k + \left( \Delta_p H^0 \cdot \frac{\Delta_{fiz} h_k}{\Delta_{fiz} h_p + Q_{str}} \right)}{\Delta_{fiz} h_k}$$



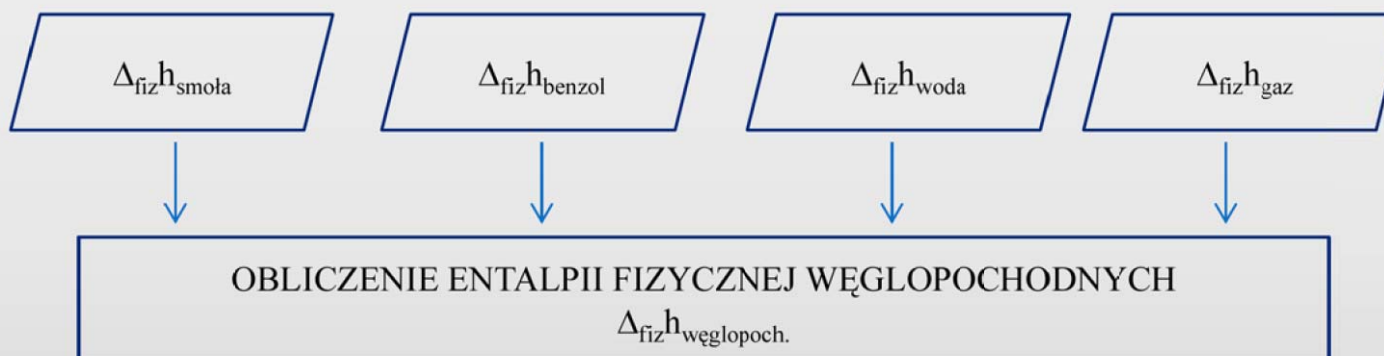
# Algorytm postępowania

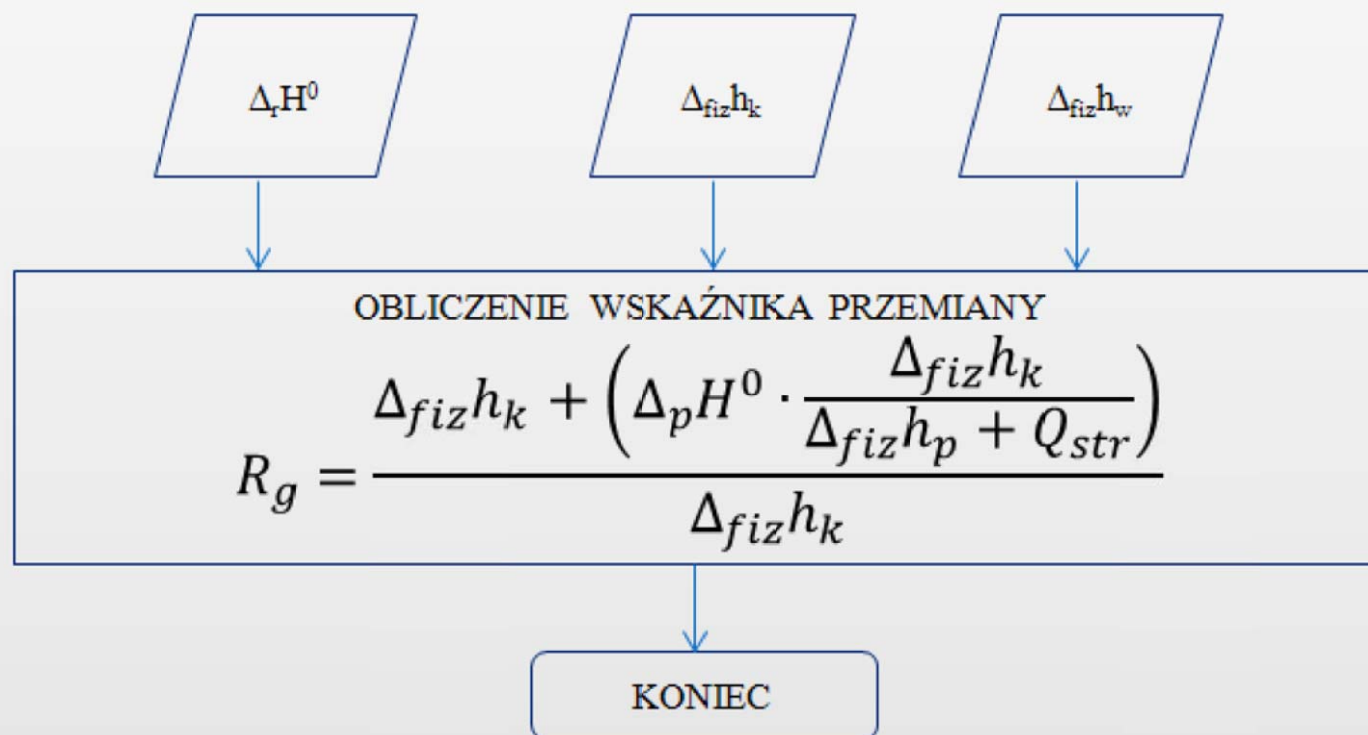












# Model pirolizy węgla

---

- ▶ Kluczowym założeniem modelu jest przyjęcie, że rozkład termiczny substancji węglowej zachodzi zgodnie z następującym równaniem kinetycznym:

$$\frac{dV}{d\tau} = k(V^0 - V)$$

gdzie:  $V \rightarrow V^0$  jeżeli  $\tau \rightarrow$  nieskończoności

Nieznane parametry:  $k$  – stała szybkości reakcji oraz wydzielona ilość części lotnych  $V$  są zazwyczaj przedmiotem badań eksperymentalnych.



# Model pirolizy węgla

---

- ▶ Przyjmując, że koksovanie jest procesem wolnego ogrzewania ziaren węglowych, które ogrzewają się równomiernie w całej objętości można założyć stałość wzrostu temperatury układu  $m$  [K/s]. Zatem:

$$m = idem = \frac{dT}{d\tau}$$

Wstawiając tą zależność do rów.(1) oraz uwzględniając wcześniejsze równanie Arrheniusa uzyskujemy:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{m} k_0 \exp\left(\frac{-E}{(MR)T}\right) (V^0 - V)$$

# Model pirolizy węgla

Zakładając, że proces pirolizy węgla można opisać układem równoległych reakcji rozkładu dla wszystkich podstawowych produktów końcowych, tzn.: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, BTX, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> to równ.(7) słuszne jest dla każdego składnika oddzielnie, przy czym zarówno  $Vx^0$  jak i  $kx_0$  odnoszą się do danego składnika.

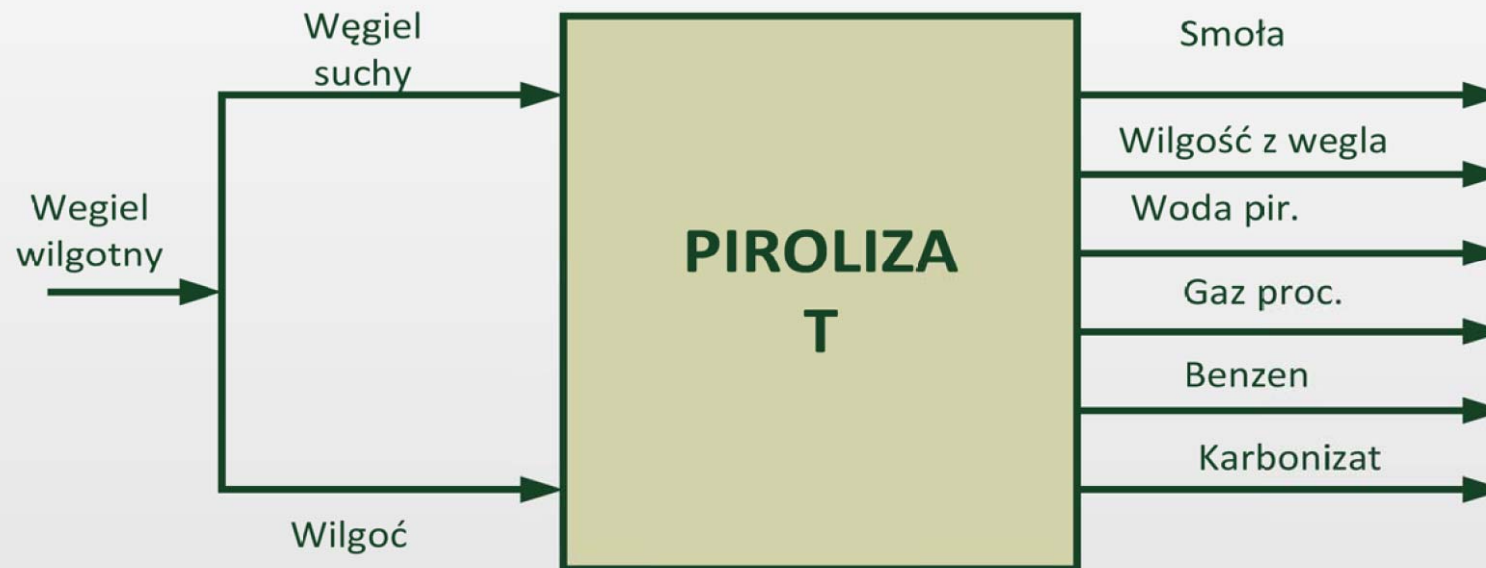
$$Vx = Vx^0 \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-1}{m} kx_0 \int_{T_{ot}}^T \exp \left( \frac{-Ex}{(MR)T} \right) dT \right] \right\}$$

Dla każdej temperatury końcowej pirolizy  $T$  winien spełniony być warunek:

$$\sum_i Vx_i + S_p = V_t$$

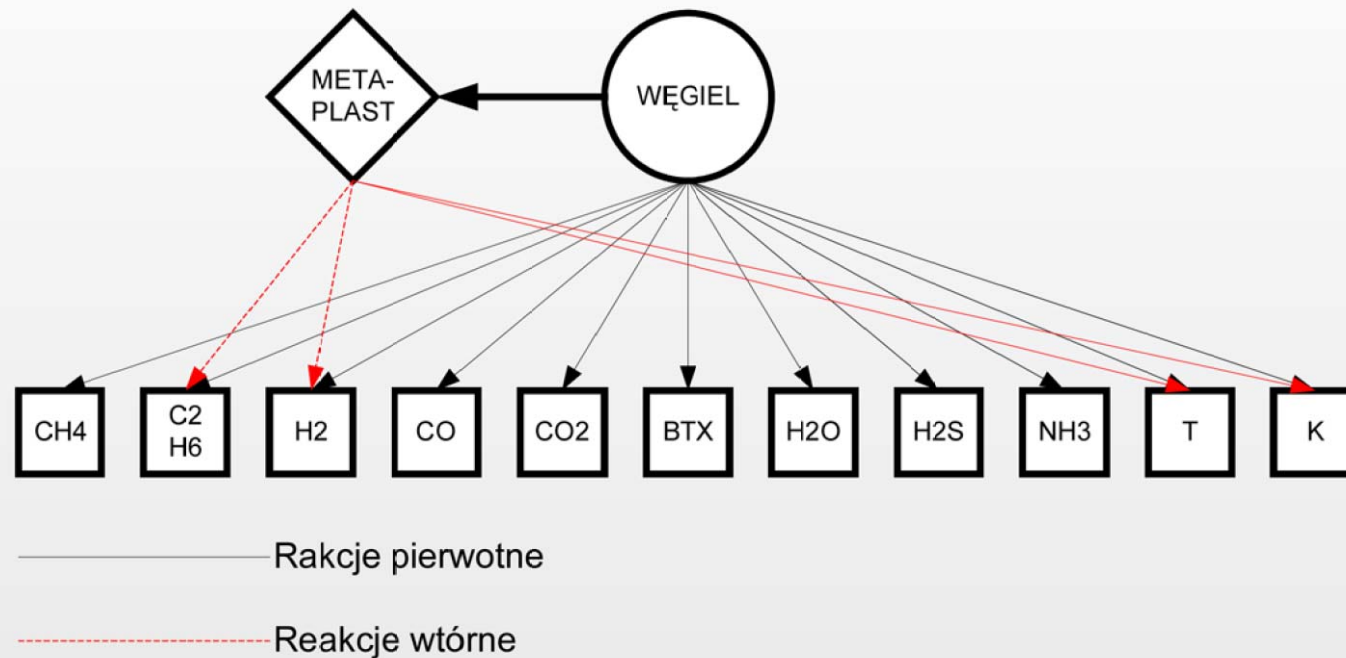
wynikający z prawa zachowania materii, który mówi, że suma wydzielonych substancji lotnych oraz powstałej smoły pierwotnej wytworzonego w reakcji pirolizy równa jest efektywnej ilości części lotnych podlegających reakcji rozkładu.

# Schemat bilansowy pirolizy





# Mechanizm pirolizy



W pierwszej fazie pirolizy tworzy się niestabilna faza przejściowa zwana „metaplastem” oraz uwalniane są bezpośrednio ze struktury węgla stabilne cząsteczki wymienionych wyżej związków chemicznych. Metaplast – pierwotna smoła węglowa ulega następnie przemianom wtórnym z wytworzeniem składników lotnych oraz koksu. Przemiany metaplastu można zamodelować podobnie jak reakcje główne. Zasadniczym problemem jest jednak brak odpowiednich danych eksperymentalnych.

# Rozkład wtórny smoły pierwotnej

---

Dla uproszczenia rozwiązania zagadnienia rozkładu smoły pierwotnej można przyjąć modelowy związek chemiczny reprezentujący skład smoły, który w części ulega wtórnemu rozkładowi na prostsze substancje. W rozważanym przypadku jako związek referencyjny dla smoły przyjęto naftalen o wzorze sumarycznym  $C_{10}H_8$ , który ulega następującej reakcji:



gdzie:  $a_1 = 0,3$ ;  $a_2 = 0,1$ ;  $a_3 = 2,8$ ;  $a_4 = 8$

Współczynniki  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$  zostały wyznaczone przy przyjęciu, że w temp. 600K ulega reakcji wtórnej 10% wydzielonej smoły pierwotnej, a w temp. 1300K 70%. Zmiana ilości smoły ulegającej wtórnemu rozkładowi zachodzi wg zależności liniowej w podanym zakresie.

$$\omega(T) = A \cdot T + B$$

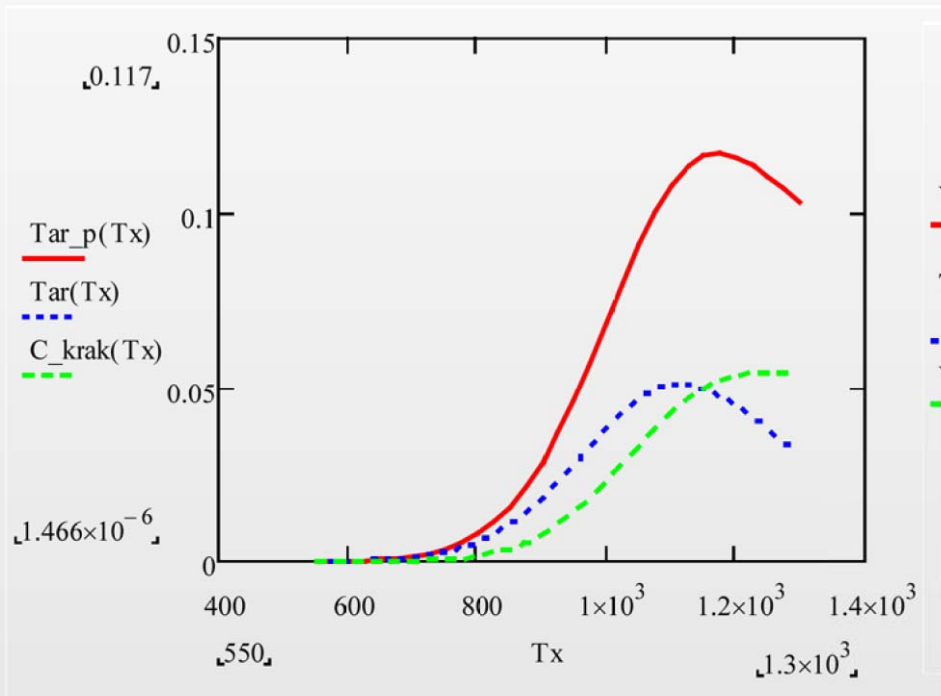
---

# Wyniki obliczeń kinetycznych

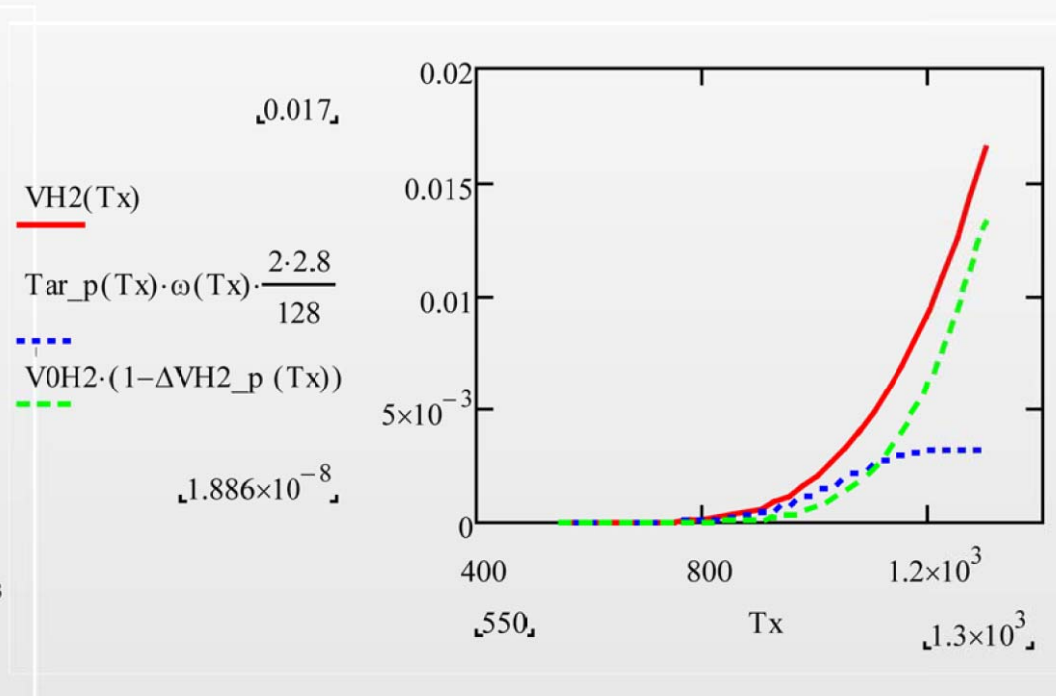


# Rozkład smoły pierwotnej

## Koks wtórny



## Wodór

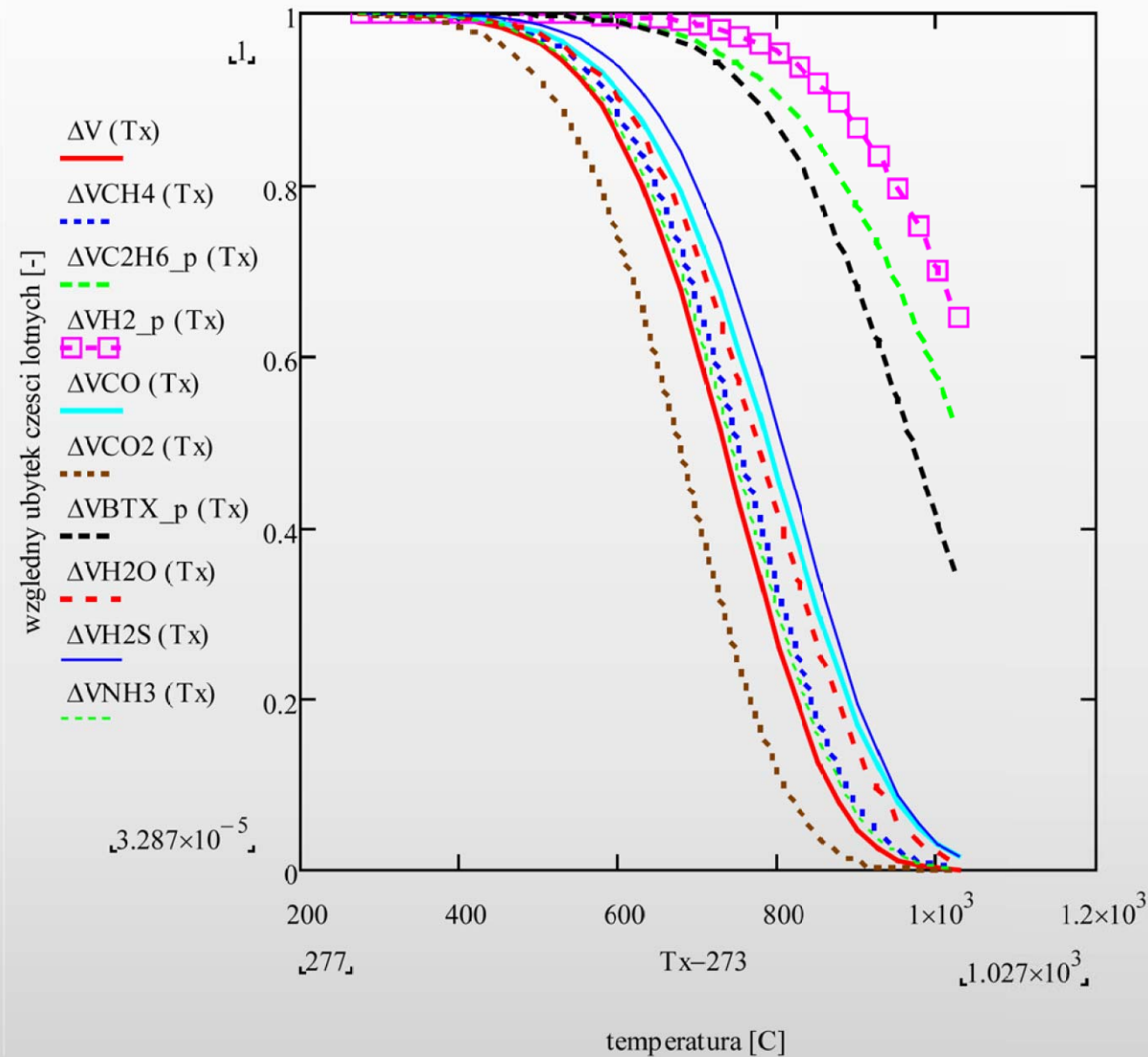


- Wydajność smoły pierwotnej
- Wydajność smoły końcowa
- Wydajność koksu wtórnego

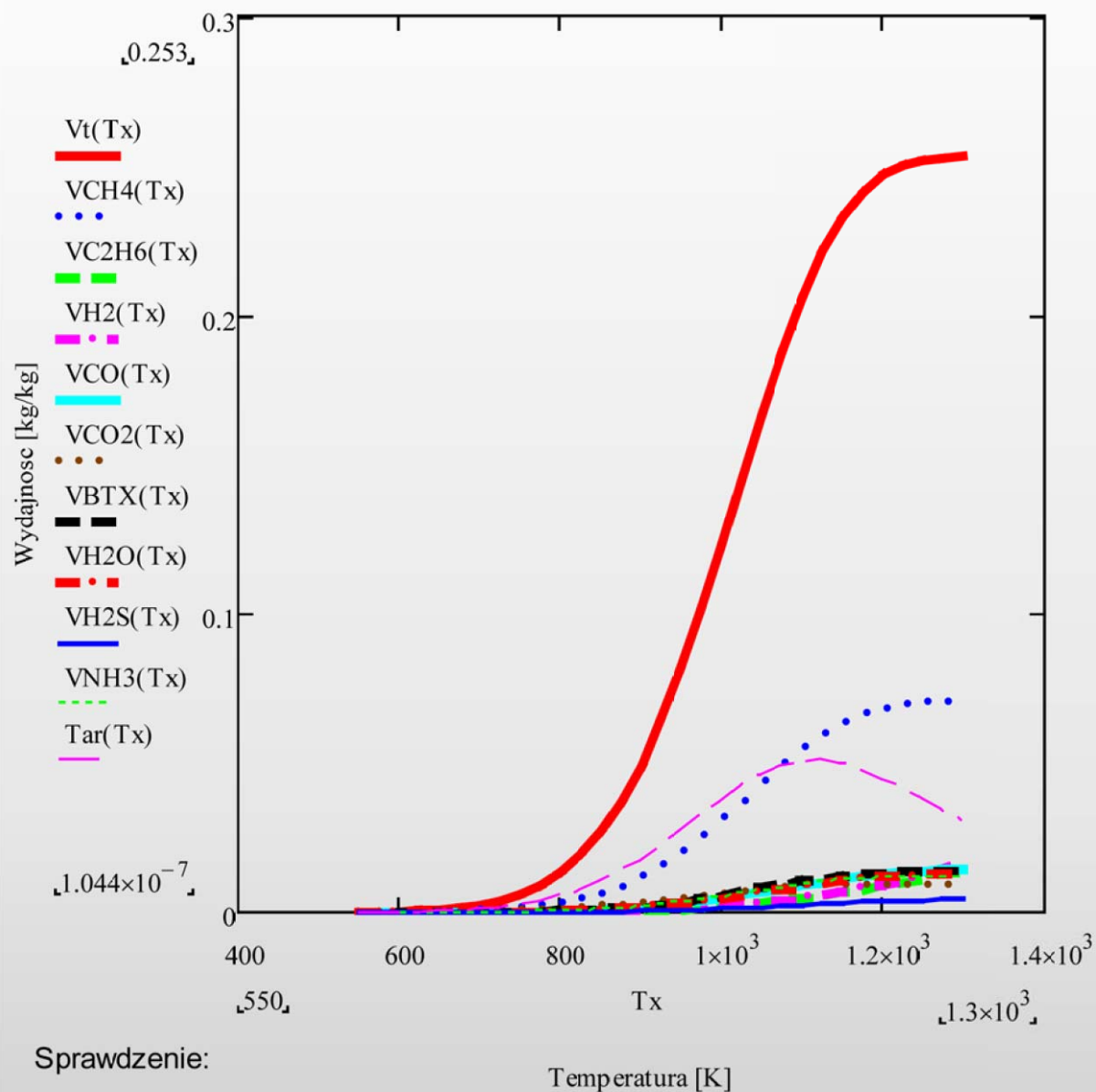
- Wydajność wodoru pierwotnego
- Wydajność wodoru z rozkładu smoły
- Wydajność końcowa wodoru



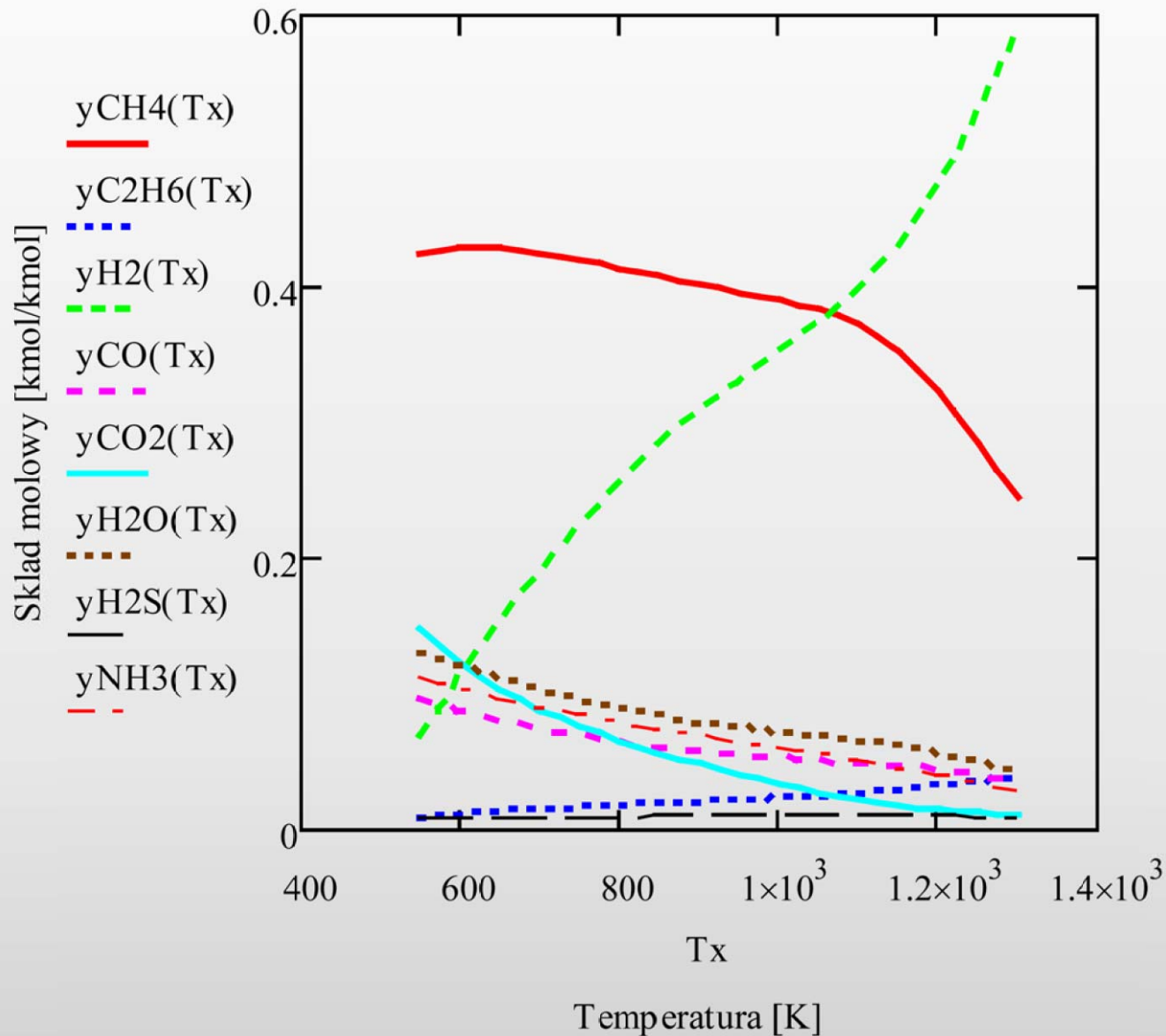
# Względny ubytek części lotnych



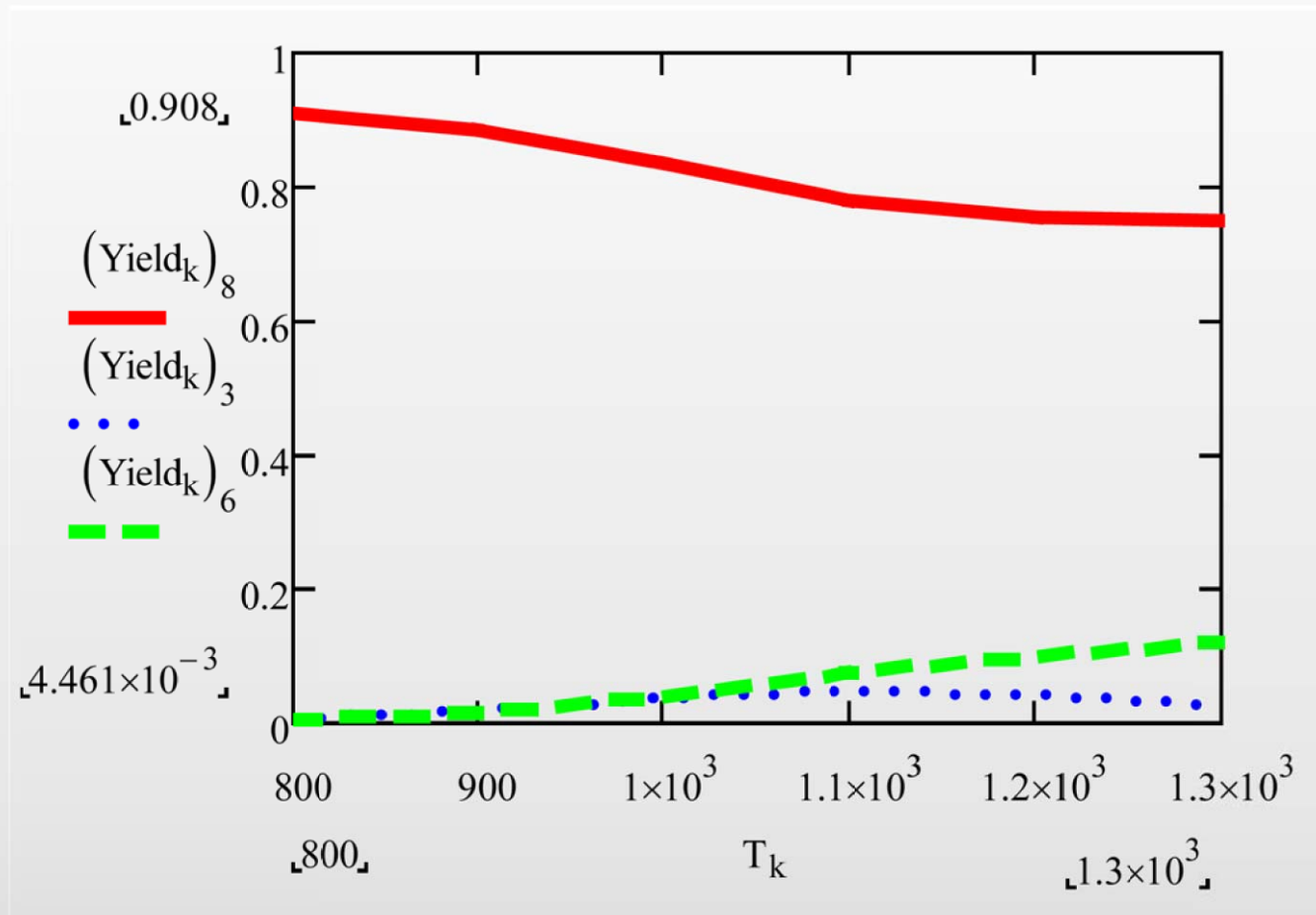
# Wydajność produktów



# Skład gazu po pirolizie



# Wydajność produktów [kg/kg]



— Koks

— Smoła

— Gaz



# Bilans pierwiastkowy pirolizy 1kg węgla, T=1300K

	Węgiel	Woda	smola	wodopir	woda	gaz	BTX	karbo	
Mz =	0.774	0	0.0294	0	0	0.0553	0.0134	0.6759	C
	0.042	0.0091	0.0019	0.0011	0.0091	0.0313	0.0011	0.0066	H
	0.024	0.0729	0	0.0087	0.0729	0.0113	0	0.004	O
	0.005	0	0	0	0	0.0034	0	0.0016	S
	0.012	0	0	0	0	0.0051	0	0.0069	N
	0.061	0	0	0	0	0	0	0.061	A

Węgiel
Produkty

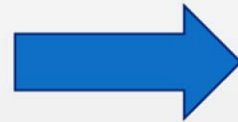
# Wskaźniki bilansu masowego

## T=1300 K

### Węgiel – 1 kg

Pierwiastek	Udział[%]
C	77.4
H	4.2
O	2.4
S	0.5
N	1.2
A	6.1
W	8.2

Cz. lotne	Udział[%]
Vt	21.7
Vdaf	25.3



### Produkty

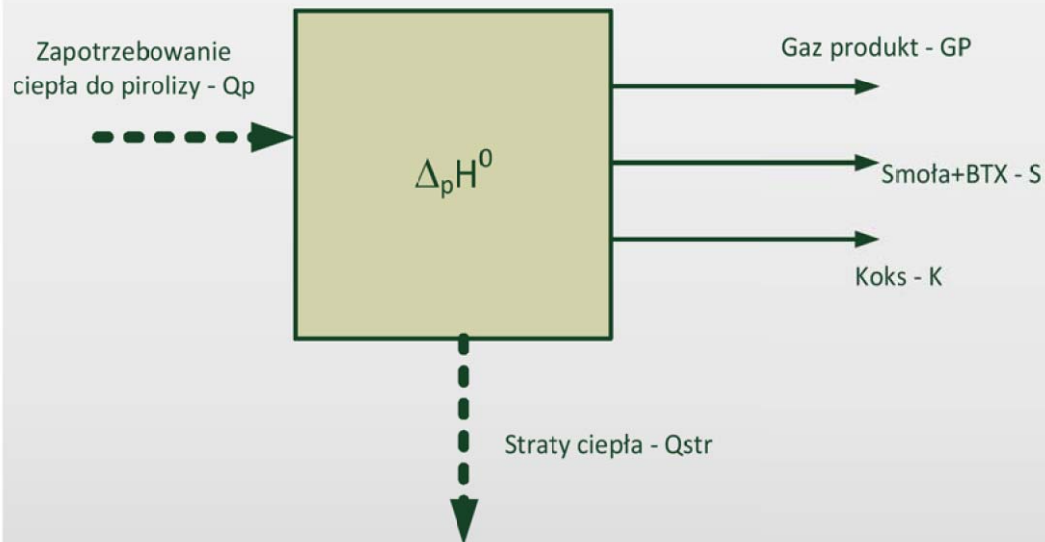
Strumień	Wydajność [kg]
Koks	0.756
Gaz suchy	0.106
Para wodna	0.092
Benzen	0.014
Smoła	0.032

Składnik	Udział[%]
H <sub>2</sub>	61.6
CO	3.6
CH <sub>4</sub>	25.7
CO <sub>2</sub>	1.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.0
H <sub>2</sub> S	0.9
NH <sub>3</sub>	3.0

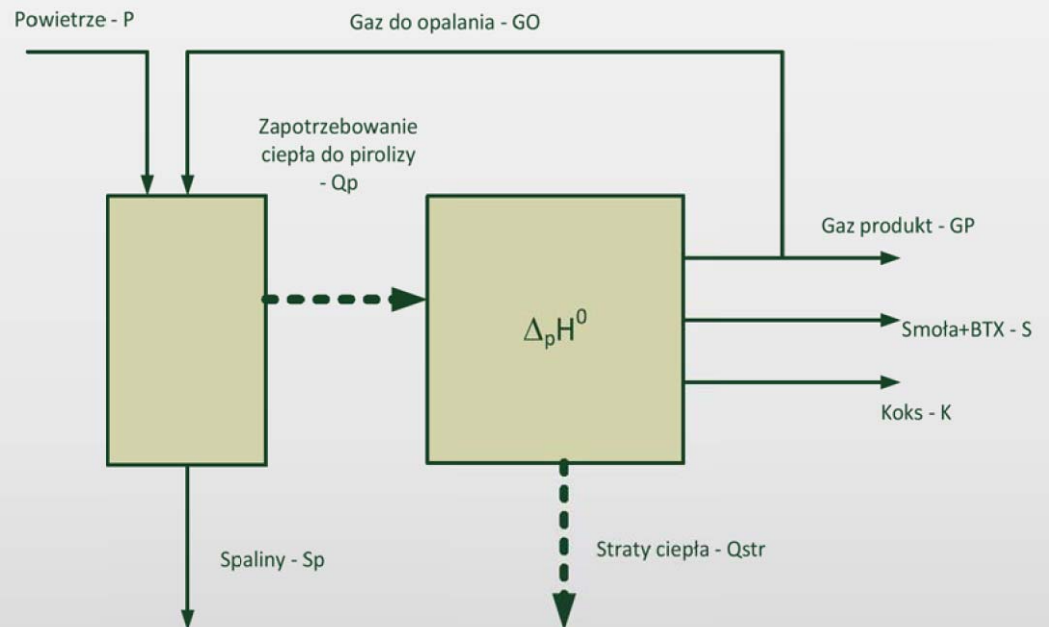
$V_g = 0.283 \text{ m}^3/\text{kg}$  (suchy)  
( $T = 288\text{K}$ ,  $P = 1.013 \text{ bar}$ )

# Schemat bilansowy koksovania

- ▶ Komora koksoownicza – proces koksovania – układ A



- ▶ Komora koksoownicza z układem opalania – układ B



# Entalpia reakcji - literatura

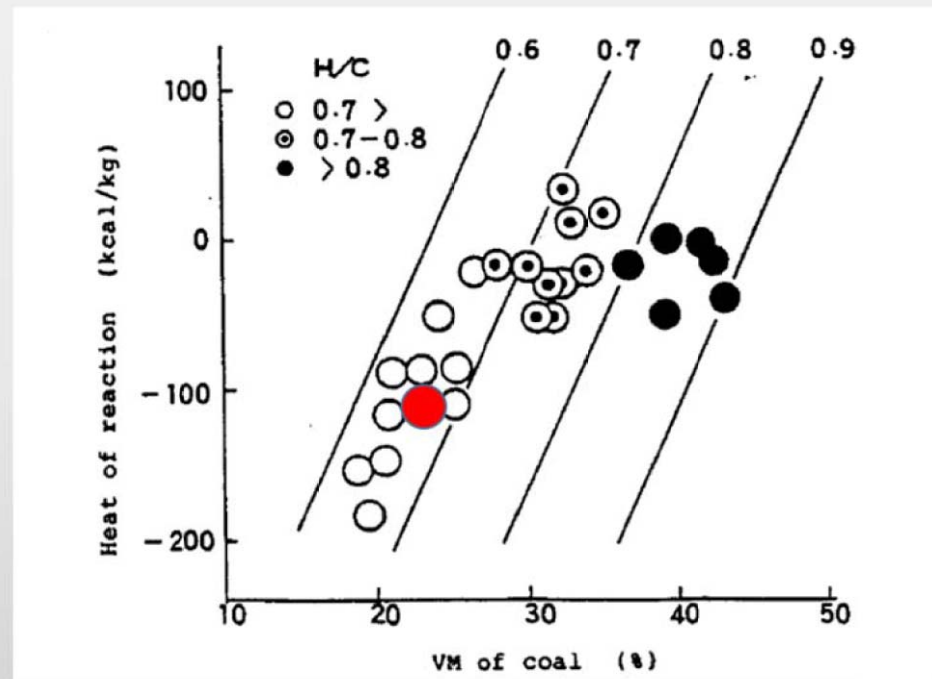
---

- ▶ Według Merrick'a Całkowite ciepło reakcji pirolizy dla węgli o zawartości części lotnych 15, 25 i 35% wynosi odpowiednio 465, 616 i 653 kJ/kg węgla (daf).
- ▶ Wartości te są nieco większe niż zaprezentowane przez Kasperczyka i Simonisa oraz Agroskina, którzy ocenili tę wartość na poziomie 424 kJ/kg (daf) i 299 kJ/kg (daf).



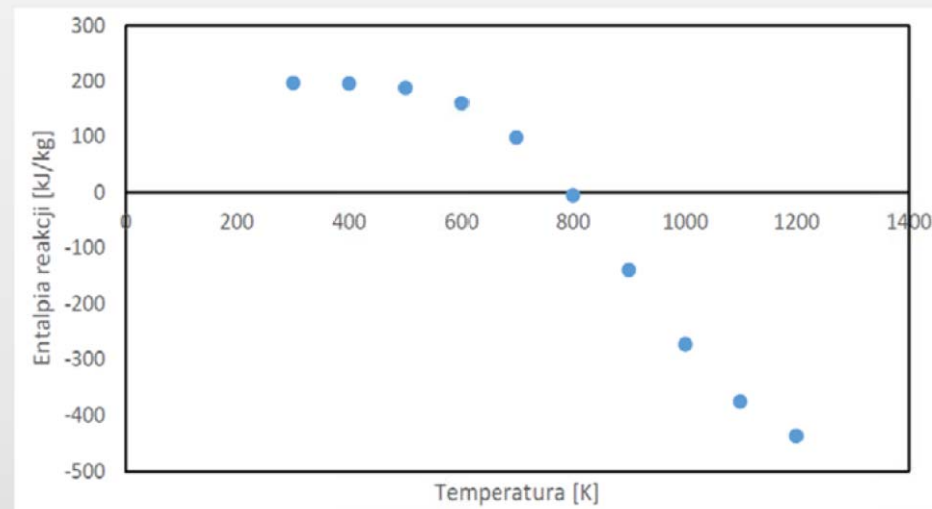
# Entalpia reakcji - literatura

- ▶ Z kolei Mitsumasa Hijiriyama i in. przedstawili poniższy wykres, z którego wynika, że efekt cieplny reakcji jest zależny od zawartości części lotnych w węglu oraz stosunku atomowego H/C.



# Efekt cieplny reakcji w poszczególnych zakresach T

- ▶ Początkowo piroliza jest endotermiczna a następnie egzotermiczna
- ▶ Należy w obliczeniach przyjąć uśredniony efekt cieplny za cały okres pirolizy



Efekt cieplny reakcji w temp. 950°C wynosi - 450 kJ/kg

# Założenia do obliczeń

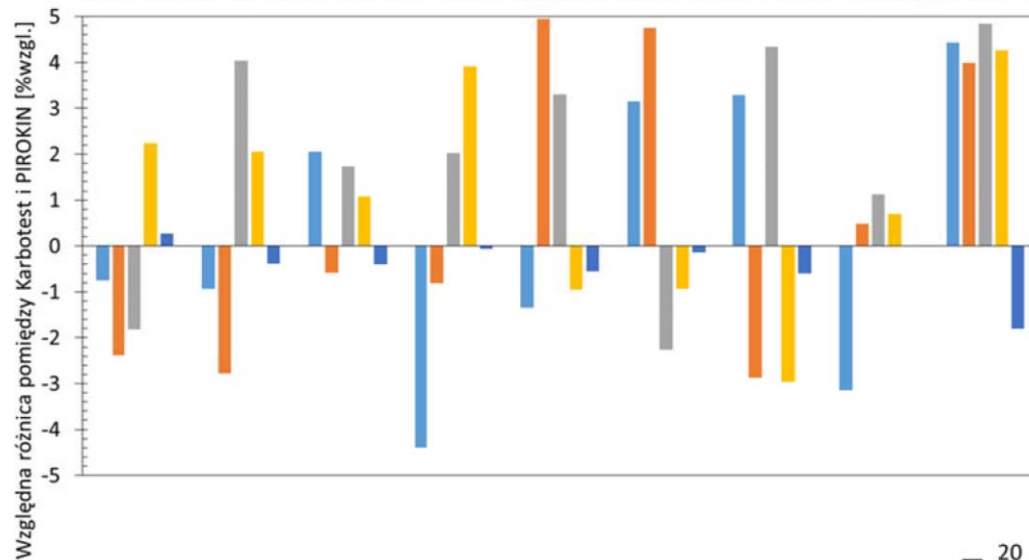
---

- ▶ Bilans odniesiony do 1 kg węgla (ar)
- ▶ Temperatura pirolizy – 300-1223K
- ▶ Temperatura referencyjna – 298K
- ▶ Temperatura otoczenia – 298K
- ▶ Temperatura produktów – 300-1223K

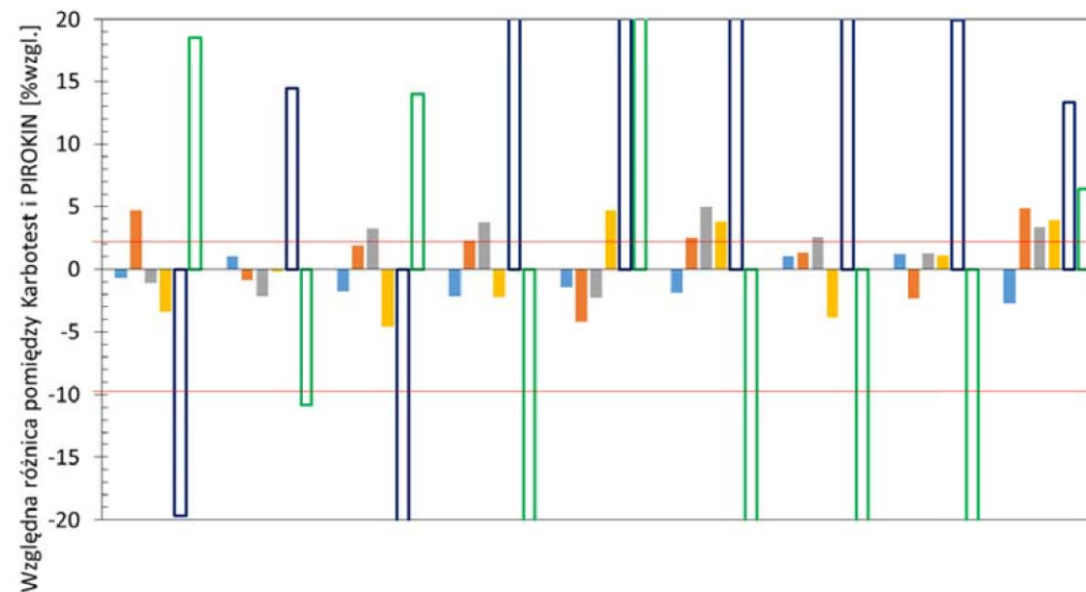




# Wyniki obliczeń bilansowych



■ smoła ■ woda pir ■ gaz ■ BTX ■ koks



■ H2 ■ CO ■ CH4 ■ CO2 ■ H2S ■ NH3



# Wyniki obliczeń bilansowych - addytywność

## Właściwości mieszanki węglowej

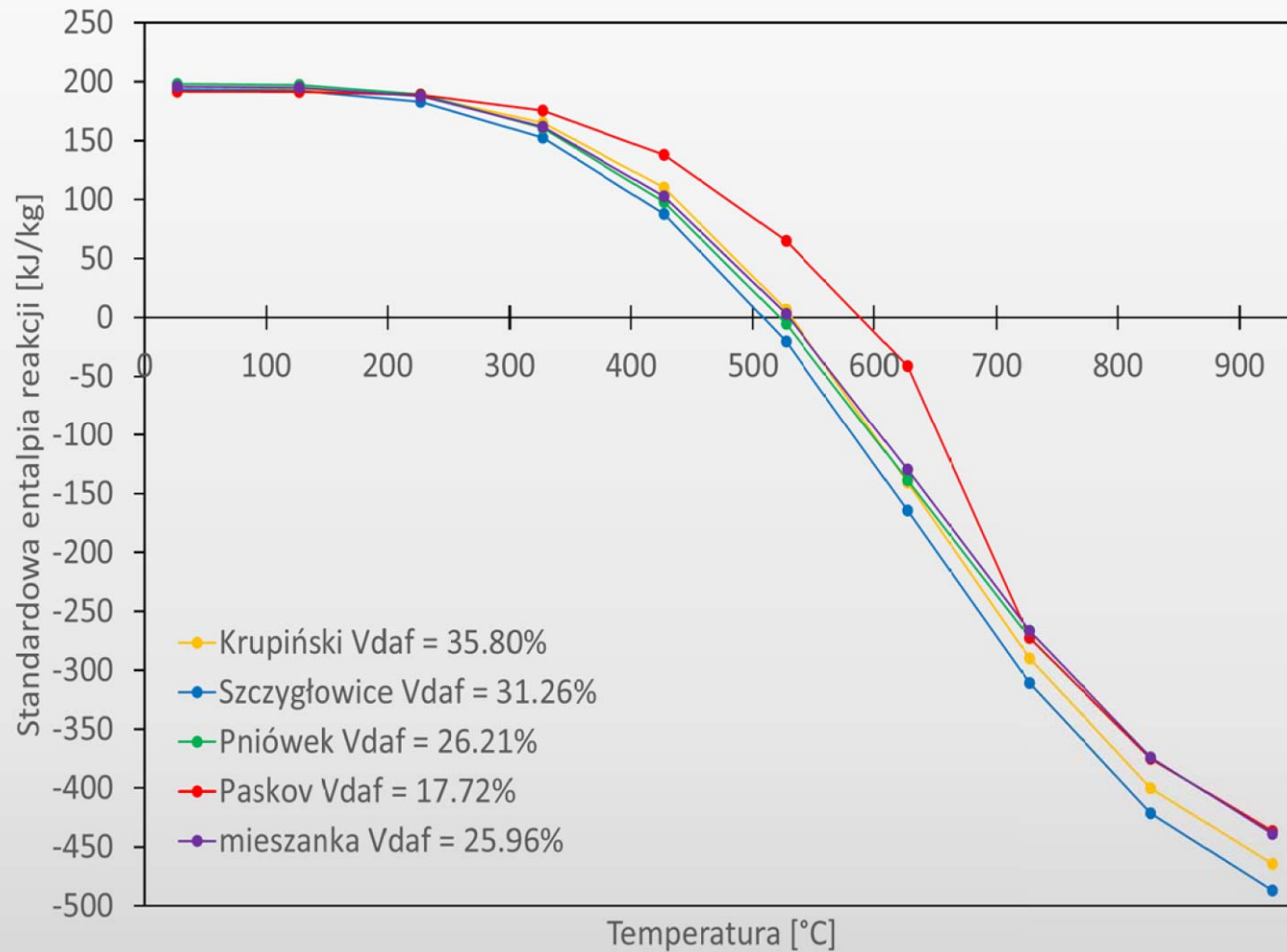
Węgiel	W1	W2	W3.	W4	W5	W6	W7	W8	W9
Zawartość w mieszance [%]	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9

Parametr	$W^a$	$A^a$	$V^a$	$S_t^a$	$S_A^a$	$S_C^a$	$C_t^a$	$H_t^a$	$N^a$	$O_d^a$
laboratorium	0,90	7,60	23,79	0,61	0,11	0,50	81,30	4,20	1,51	3,94
addytywnie	0.75	7.81	23.74	0.62	0.11	0.51	81.94	4.36	1.33	3.30

# Wyniki obliczeń bilansowych

Uzyski	Mieszanka Karbotest	Mieszanka PIROKIN
wilgoć wsadu	0,0780	0,0799
smoła	0,0420	0,0431
woda pirog.	0,0215	0,0207
gaz ocz.	0,0903	0,0882
benzol	0,0112	0,0111
koks	0,7570	0,7568

# Wyniki obliczeń bilansowych - entalpia reakcji



# Wyniki obliczeń bilansowych - wartości uśrednione

---

		W1	W2	W3	W4	mieszanka
	[kJ/kg]	-29,20	-4,87	-49,44	-33,29	-26,51

		W1	W2	W3	W4	mieszanka
	[kJ/kg]	1046.201	1113.893	1003.336	956.631	1049.02
	[kJ/kg]	1908.069	1850.321	1934.134	1963.012	1903.363

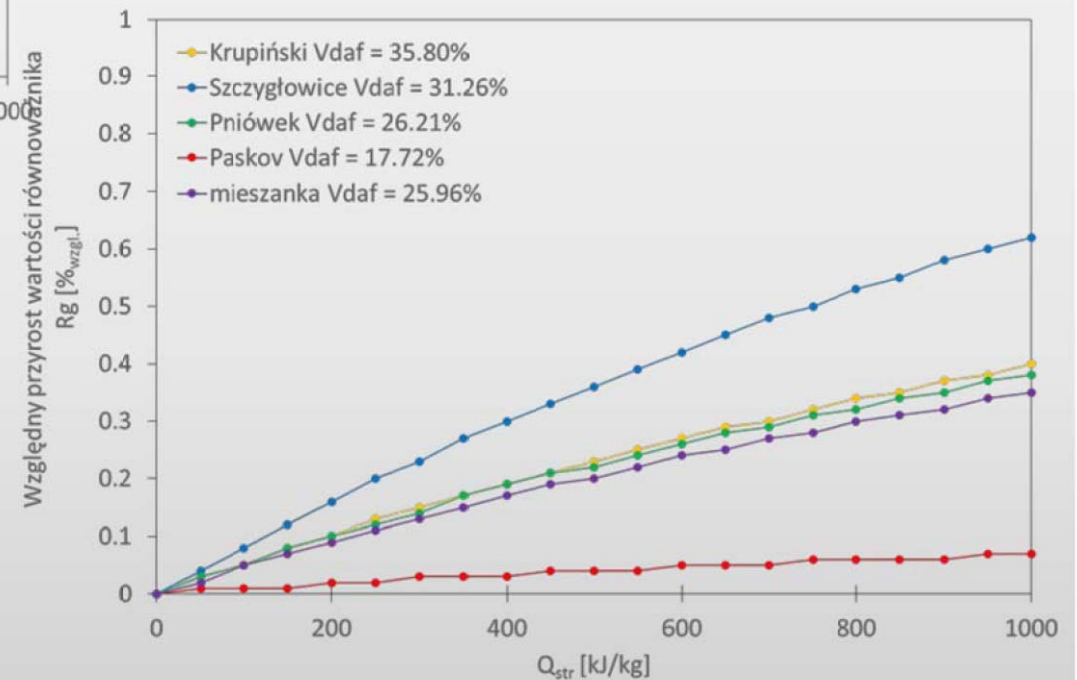
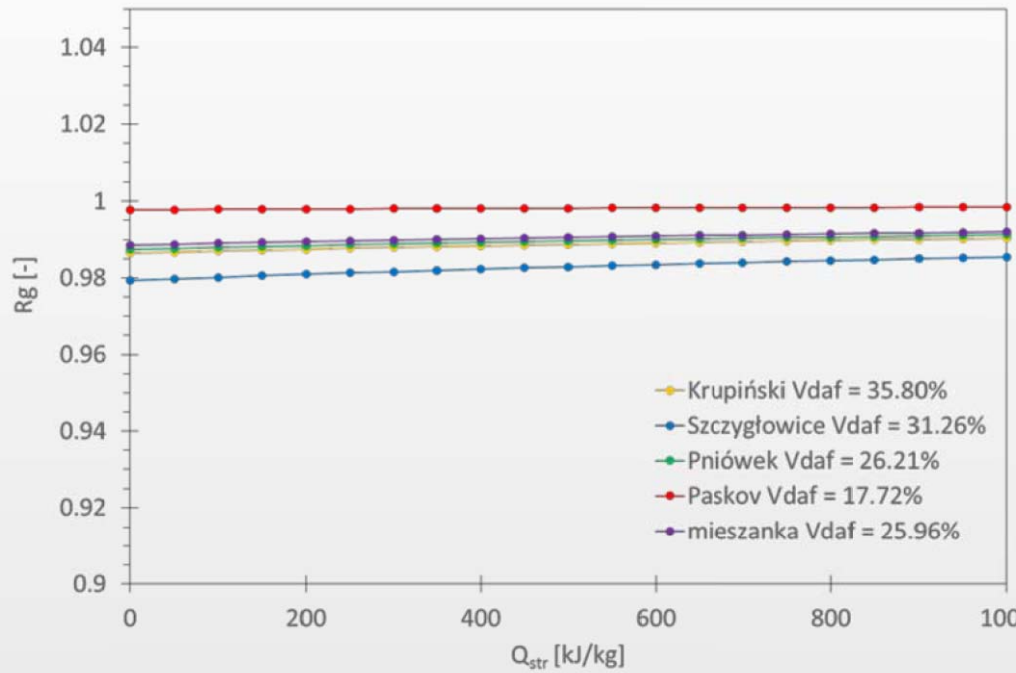


# Udział energii chemicznej w entalpii fizycznej koksu

$$R_g = \frac{\Delta_{fiz} h_k + \left( \Delta_p H^0 \cdot \frac{\Delta_{fiz} h_k}{\Delta_{fiz} h_p + Q_{str}} \right)}{\Delta_{fiz} h_k}$$

	W1	W2	W3	W4	mieszanka
$R_g$	0,987	0,998	0.979	0.986	0.989

# Wpływ strat ciepła





# Podsumowanie

---

- Proces koksowania jest procesem termicznej pirolizy węgla, a nie jego spalaniem. Istotnym elementem jest tym samym zawsze konieczność dostarczenia ciepła do układu, które w przypadku baterii koksowniczej pochodzi w całości z opalania gazem koksowniczym.
- Proces pirolizy, zachodzący w komorze koksowniczej, złożony jest jednak z szeregu egzo- i endotermicznych reakcji. Stąd ilość ciepła doprowadzonego z gazem koksowniczym wynika zarówno z zapotrzebowania ciepła na przeprowadzenie w komorze koksowniczej reakcji chemicznych (entalpia chemiczna), jak i podgrzanie w niej koksu oraz lotnych produktów koksowania (entalpia fizyczna), a także pokrycie wszystkich strat tego ciepła.
- Na potrzeby bilansu zapotrzebowania ciepła na proces koksowania, zakładano zerowy sumaryczny efekt cieplny reakcji chemicznych zachodzących w komorze koksowniczej, na co wskazywały praktyczne doświadczenia z eksploatacji różnych baterii koksowniczych, pracujących na różnych mieszankach węglowych i na różnych czasach koksowania.
- Prace przeprowadzone w IChPW w ramach projektu IK pozwoliły zdobyć nową wiedzę i opracować modele analityczne procesu pirolizy-koksowania pozwalające w pełni określić efekty cieplne przemiany w poszczególnych stadiach procesu.
- W celu określenia entalpii chemicznej reakcji pirolizy, pozwalającej na wyznaczenie udziału przemian egzotermicznych w procesie koksowania, niezbędne było przeprowadzenie cyklu eksperymentalnych badań bilansowych procesu koksowania dla węgla i mieszanek wsadowych oraz wykorzystanie wyników oraz osiągnięć badań naukowych powstałych w ostatnich kilku latach.



# Podsumowanie

---

- Niedokładność pomiarowa w kontrolowanych eksperymentach jest nieistotna, a zastosowane metody modelowe i obliczeniowe miały na celu umożliwienie określenia wydajności i składu produktów dla dowolnych temperatur procesu koksowania z błędem nie większym niż wejściowe dane pomiarowe.
- Bilans materiałowy procesu pirolizy węgla obliczany jest w myśl prawa zachowania masy, czyli masa surowców musi być równa masie produktów. W metodologii przyjęto zarówno uzgodnienie bilansu strumieni całkowitych oraz bilansu pierwiastkowego dla głównych produktów w zakresie +/-5%. Ze względu na istotne różnice w składzie chemicznym różnych typów węgla bilans pierwiastkowy pozwala uchwycić także różnice w składzie produktów i efekty termiczne przemiany chemicznej tak skomplikowanej substancji jaką jest węgiel.
- Zebranie danych wyjściowych umożliwiło przeprowadzenie obliczeń modelowych – bilansujących materię i energię. Umożliwia on dla danego węgla lub mieszanki węglowej określić wydajność poszczególnych produktów pirolizy w dowolnej temperaturze procesu oraz uzgodnić bilans pierwiastkowy procesu. W konsekwencji pozwala także na określenie strumieni entalpii chemicznej i fizycznej poszczególnych produktów i efektu cieplnego zachodzącej reakcji w komorze koksowniczej. Model jest oparty o zasady teoretyczne pirolizy węgla oraz weryfikowany jest danymi eksperymentalnymi.



# Podsumowanie

---

- Na podstawie badań laboratoryjnych i eksperymentalnych sporządzano bilanse pilotowego koksowania i poddano weryfikacji wyniki otrzymane z badań modelowych PIROKIN. Wykazano, że dla prognozowania wydajności produktów i ich składu model PIROKIN pozwala uzyskać poprawne wyniki, nie różniące się od siebie o więcej niż 5%. Zweryfikowano również pozytywnie występowanie addytywności pomiędzy wynikami uzyskiwanymi dla pojedynczych węgli i ich mieszanek.
- Dla badanych węgli w oparciu o opracowaną metodologię określono entalpię reakcji pirolizy w każdym jej stadium, tzn. dla kolejnych temperatur wsadu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:
  - W pierwszym okresie koksowania mamy do czynienia z reakcjami endotermicznymi, a w drugim z egzotermicznymi.
  - Średni efekt cieplny reakcji za cały okres koksowania jest egzotermiczny i wynosi w zależności od węgla od -5 do -50kJ/kg.
  - Efekt jest mało istotny w całkowitym bilansie koksowania, o czym wskazuje wartość entalpii fizycznej produktów wynosząca ok. 1900kJ/kg węgla wsadowego.
  - Wskaźnik przemiany z tego powodu mieści się dla badanych węgli w przedziale 0,97-1,00.

# Podsumowanie

---

Podsumowując, należy podkreślić, że opracowana metodologia jest wynikiem prac badawczych i eksperymentalnych prowadzonych w ostatnich 5 latach. Wnosi ona nową wiedzę na temat procesu koksowania przede wszystkim w zakresie termodynamiki przemiany węgla poprzez zdefiniowanie entalpii tworzenia węgla oraz poprzez zbudowanie zweryfikowanego modelu kinetycznego pirolizy obejmującego wszystkie podstawowe składniki gazowe, smołę, benzol oraz koks. W rezultacie możliwe jest obecnie przeprowadzenie obliczeń bilansowych procesu z niepewnością nie większą niż dla znanych i powszechnie bilansowanych procesów spalania w energetyce.