

III TEHNOLOGIJA GORIVA

Tehnologija goriva obuhvata niz mehaničkih operacija i hemijskih procesa pomoću kojih se iz prirodnih sirovina dobijaju veštački proizvodi koji imaju veće toplotne vrednosti, tj. razvijaju veće količine toplote pri sagorevanju ili pri reakcijama nuklearnog raspada.

Pod gorivom se, po definiciji, smatraju sve materije koje pri hemijskim reakcijama sagorevanja ili nuklearnog raspada daju dovoljne količine toplote da se mogu koristiti kao izvor energije.

Sagorevanje je po osnovnim hemijskim reakcijama koje se pri njemu odvijaju proces oksidacije. Međutim, da bi se neka materija koristila i smatrala gorivom nije dovoljno samo da pri sagorevanju daje veliku količinu toplote.

Postoji veliki broj materija koje pri reakcijama oksidacije razvijaju znatne količine toplote ali se ne koriste kao goriva. Primera radi elementarni sumpor pri oksidaciji razvija veliku količinu toplote. Međutim, produkti njegove oksidacije su otrovni pa se ni sumpor ni njegov oksid SO_2 ne smatraju gorivima. Potrebno je znači da produkti oksidacije ne budu otrovni i agresivni.

Reakcije nuklearnog raspada su takođe praćene oslobađanjem velikih količina toplote. Ova toplota se može iskoristiti prevođenjem u mehanički rad pare, odnosno u električnu energiju pa su nuklearna goriva sve više u primeni.

Nuklearne reakcije se kontrolisano izvode u nuklearnim reaktorima. One se same održavaju jer spadaju u tip tzv. lančanih reakcija. Materije podložne ovom tipu reakcija se nazivaju nuklearnim gorivima, za razliku od klasičnih goriva koja razvijaju toplotu pri reakcijama oksidacije, odnosno sagorevanja.

Materije koje su goriva mogu se primenjivati i kao sirovine u raznim procesima u hemijskoj industriji. Primeri takvih procesa su: sinteza amonijaka, proizvodnja lakova, boja, plastičnih masa, sintetičkih vlakana, raznih rastvarača i drugih proizvoda organskih reakcija sinteze. Pored toga tehnološkom preradom prirodnih goriva dobijaju se veštačka goriva koja imaju bolje karakteristike kao goriva, i niz korisnih nusprodukata.

1. TOPLOTNA VREDNOST GORIVA

Toplotnu vrednost goriva čini oslobođena količina toplote pri potpunom sagorevanju ili pri nuklearnom raspadu po jedinici mase goriva. Toplotna vrednost je merilo količine toplote koja se može osloboditi pri eksploataciji goriva. Zato je njeno poznavanje neophodno pri projektovanju i izvođenju procesa sagorevanja u industriji, zameni jednog goriva drugim, hemijskoj preradi goriva i drugim procesima.

Potpuno sagorevanje goriva obuhvata niz hemijskih reakcija koje kao produkte daju CO_2 , H_2O , SO_2 ili SO_3 . Količina oslobođene toplote zavisi od uslova pri kojima se izvodi sagorevanje kao i od stanja goriva na početku i produkata na kraju procesa sagorevanja. Zato se definišu „gornja” i „donja” toplotna vrednost za tačno definisane uslove sagorevanja (temperaturu, pritisak, zapreminu, agregatno stanje produkata sagorevanja).

Gornja toplotna vrednost pri konstantnoj zapremini označava količinu toplote koja se oslobađa kada jedinica količine goriva sagori u čistom kiseoniku u sistemu konstantne zapremine (kao što je kalorimeterska bomba) tako da i gorivo i ostatak posle sagorevanja imaju istu temperaturu. Ostatak posle sagorevanja čine: gasoviti O_2 , CO_2 , N_2 i SO_2 , voda u tečnom stanju u ravnoteži sa svojom parom i gasovima i pepeo.

Donja toplotna vrednost pri konstantnoj zapremini označava količinu toplote koja se oslobodi pri sagorevanju jedinice količine goriva u kiseoniku u sistemu konstantne zapremine. Produkti sagorevanja su: gasoviti O_2 , CO_2 , N_2 i SO_2 , vodena para i pepeo na temperaturi od $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Na analogan način se definišu toplotne vrednosti pri konstantnom pritisku. Pri određivanju ovih veličina sagorevanje se izvodi bez promene pritiska.

Prilikom korišćenja goriva, na primer pri loženju, dimni gasovi sadrže vodenu paru nastalu iz vlage uglja i pri sagorevanju vodonika, pa se znači u tom slučaju koristi donja toplotna vrednost goriva. Eksperimentalno se pomoću kalorimetra određuje gornja toplotna vrednost. Na osnovu poznatog sadržaja vode kao produkta sagorevanja može se izračunati donja toplotna vrednost goriva. To izračunavanje se svodi na oduzimanje toplote isparavanja vode od eksperimentalno određene gornje toplotne vrednosti goriva. Udeo latentne toplote isparavanja vode u gornjoj toplotnoj vrednosti goriva može

biti znan.

1.1. IZRACUNAVANJE TOPLOTNE VREDNOSTI GORIVA

Izračunavanje toplotne vrednosti goriva ne daje tačne već samo orijentacione vrednosti. Svi računski postupci su zasnovani na poznavanju hemijskog sastava goriva. Najviše korišćena, mada ne i naitačnija jednačina za izračunavanje toplotne vrednosti goriva je jednačina Dilinga (Dülonga) koja se zasniva na poznavanju sadržaja pojedinih elemenata u gorivu i koja je data sledećim jednačinama:

$$q_g = 339,13 c + 1423,5 \left(h - \frac{o+n}{8} \right) + 92,11 s \quad (\text{III.1})$$

$$q_d = 339,13 c + 1193,24 \left(h - \frac{o+n}{8} \right) + 92,11 s - 25,12 w \quad (\text{III.2})$$

gde je:

q_g — gornja toplotna vrednost goriva (kJ/kg)

q_d — donja toplotna vrednost goriva (kJ/kg)

c, h, o, n, s i w — maseni procenti u gorivu prisutnih C, H, O, N, S i H_2O .

Odstupanja računski izračunatih od eksperimentalno određenih vrednosti za toplotnu vrednost goriva zavise od sastava goriva. Ukoliko je sadržaj kiseonika u gorivu veći i odstupanja su veća.

Za gasovita goriva izraz za izračunavanje toplotne vrednosti glasi:

$$q_{g,d} = \sum_1^n y_i q_{g,d_i} \quad (\text{III.3})$$

gde je:

$q_{g,d}$ — gornja ili donja toplotna vrednost goriva u kJ/kg ili kJ/m³ (na temperaturi 273 K i pritisku od 1,01 bara)

y_i — maseni ili zapreminski udeo komponente i (i = 1, 2, 3, ... n)

q_{g,d_i} — gornja ili donja toplotna vrednost komponente i u kJ/kg ili kJ/m³ (na temperaturi 273 K i pritisku od 1,01 bara).

Primena gornjeg izraza daje dosta tačne vrednosti kod gasova sa definisanim i relativno jednostavnim sastavom. Izračunavanje je manje tačno ako u gorivu ima više

težih ugljovodonika. Kod takvih goriva bolje je eksperimentalno odrediti toplotnu vrednost pomoću odgovarajućih kalorimetara.

U tablici III.1 date su toplotne vrednosti pojedinih komponenata gasovitih goriva. Ovi podaci su neophodni za izračunavanje toplotnih vrednosti gasovitih goriva poznatog hemijskog sastava.

Tablica III.1 Toplotna vrednost pojedinih komponenata gasovitih goriva
(na 273 K i 1,01 bar)

Komponenta	Gornja toplotna vrednost		Donja toplotna vrednost	
	(kJ/m ³)	(kJ/kg)	(kJ/m ³)	(kJ/kg)
Vodonik	12 769,7	141 974,4	10 760,1	119 616,9
Ugljen-monoksid	12 644,1	10 132,0	12 644,1	10 132,0
Metan	39 858,3	55 600,7	35 797,1	49 948,5
Etilen	58 992,0	50 367,2	56 940,5	48 650,6
Amonijak	17 249,6	22 357,5	14 193,2	18 421,9

2. HEMIJSKI SASTAV GORIVA

Klasična goriva se sastoje iz dve osnovne vrste sastojaka: sagorljivih i nesagorljivih. Odnos i sastav ovih sastojaka je veoma različit kod pojedinih vrsta goriva. Najčešće je organski deo goriva sagorljiv a neorganski nije i on čini balast u procesu sagorevanja. U neorganski deo goriva spadaju vlaga i mineralne materije. Pri tome je količina vlage prisutne u gorivu zavisna ne samo od vrste goriva već i od načina skladištenja i eksploatacije goriva.

Mineralni deo goriva čine silikati, karbonati, fosfati i sulfidi sledećih elemenata: gvožđa, kalcijuma, magnezijuma, aluminijuma, kalijuma, natrijuma i drugih. Pri sagorevanju i gasifikaciji mineralni deo goriva prelazi u pepeo. U procesima suve destilacije goriva ovaj deo ulazi u sastav čvrstog produkta destilacije: koksa ili drvenog uglja.

Organski deo goriva se sastoji uglavnom iz sledećih elemenata: ugljenika, vodonika i kiseonika, a može pored njih da sadrži i azot i sumpor. Odnosi pojedinih elemenata određuju svojstva goriva.

Isparljivu materiju u čvrstim gorivima čine gasni i tečni produkti koji se dobijaju pri zagrevanju goriva bez prisustva vazduha, tj. pri suvoj destilaciji. Zagrevanjem određene količine goriva bez prisustva vazduha do temperature od 850°C određuje se količina isparljive materije u njemu. Od pri tom nastalog gubitka mase oduzima se sadržaj vlage u gorivu da bi se dobio sadržaj isparljive materije. Sadržaj isparljivih materija je veoma važan u gorivu, na osnovu njega se ocenjuje pogodnost čvrstog goriva za proces suve destilacije.

Od svih nečistoća u gorivu najmanje je poželjan sumpor jer on nepovoljno utiče na kvalitet samog goriva i produkata koji se dobijaju njegovom preradom. Sumpor se javlja u gorivu u obliku sulfida, sulfata ili organskih jedinjenja. U procesima sagorevanja i gasifikacije sulfidni i organski sumpor se oksidiše do SO₂, a sulfatni sumpor ostaje u pepelu. Pri suvoj destilaciji goriva sumpor prelazi u gasovite i tečne produkte a znatna količina zaostaje i u čvrstom ostatku posle destilacije.

Zavisno od sastava i svojstva čvrstog goriva biraju se i metode njegove dalje prerađe kao i način primene goriva. Ove karakteristike čvrstog goriva određuju količinu i kvalitet proizvoda koji se iz njega dobijaju u hemijskoj preradi goriva.

U gasovitim gorivima sagorljivi sastojci su samo oni koji nisu potpuno oksidisani, a to su: CO, H₂ i CH₄, a nesagorljivi N₂, CO₂ i vodena para.

U Tablici III.2 prikazan je hemijski sastav različitih čvrstih prirodnih goriva, kao i njihove toplotne vrednosti.

Tablica III.2 Hemijski sastav i toplotna vrednost prirodnih goriva

Gorivo	Organski deo, a u njemu			Vlaga (%)	Pepeo (%)	Sumpor (%)	Isparljiva materija (%)	Gornja toplotna vrednost (kJ/kg)
	C(%)	H(%)	(O+N)(%)					
Drvo	44,0	6,0	50,0	30-40	0,4	0,0	70	18 850
Treset	59,0	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23 900
Mrki ugaj	70,0	5,5	24,5	do 50	4,0	2-3	45-55	25 550
Kameni ugaj	82,0	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	33 920
Antracit	95,0	2,0	3,0	1,3	6,0	1-2	8	33 500
Škriljci	75,0	10,0	15,0		50,0			33 920

Toplotna vrednost goriva je utoliko veća ukoliko je sadržaj sagorljivih elemenata i to: C, H i S, veći a sadržaj isparljivih materija manji. Zato se goriva sa većim sadržajem

isparljivih materija ne koriste kao takva, već se prerađuju procesima suve destilacije u cilju dobijanja kvalitetnijih veštačkih goriva sa većim sadržajem ugljenika.

3. VRSTE GORIVA

Osnovna podela goriva vrši se po njihovom agregatnom stanju i po načinu dobijanja. Klasifikacija goriva data je u tablici III.3. Pod veštačkim gorivima podrazumevaju se goriva dobijena preradom prirodnih goriva.

Tablica III.3 Klasifikacija goriva po poreklu i agregatnom stanju

Poreklo	Agregatno stanje		
	čvrsto	tečno	gasovito
Prirodno	ugalj, drvo i bituminozni škrljci	nafta	zemni gas
Veštačko	koks, polukoks, drveni ugalj, nuklearna goriva (oksidi i karbidi urana i njihovi kermeti*)	benzin, petroleum, kerozin, mazut, dizelska ulja	generatorski gasovi, gasovi iz koksni i visokih peći i gasovi dobijeni pri razlaganju nafte

* Pod kermetima se podrazumeva spoj keramike i metala (npr. UO_2-U ili $UC-U$)

3.1 PRIRODNA GORIVA

Ugalj je najrasprostranjenije i najviše korišćeno prirodno čvrsto gorivo. Nastao je procesima ugljenisanja ranije žive materije koji se odvijao na dva načina: u prisustvu ili odsustvu vazduha. U prvom slučaju radi se o procesima petrifikacije a u drugom o procesima humifikacije.

Petrifikacija je preobražaj ranije žive supstance pod dejstvom vremena, temperature i pritiska. Stepem promene je funkcija visine temperature i pritiska kao i dužine njihovog delovanja.

Humifikacija je proces raspadanja organske žive materije truljenjem u odsustvu vazduha ili u prisustvu minimalnih količina uklopljenog vazduha. Ovaj proces se odvija na znatno nižem pritisku od petrifikacije i na nešto povišenoj temperaturi koja je u dubini slojeva sve viša.

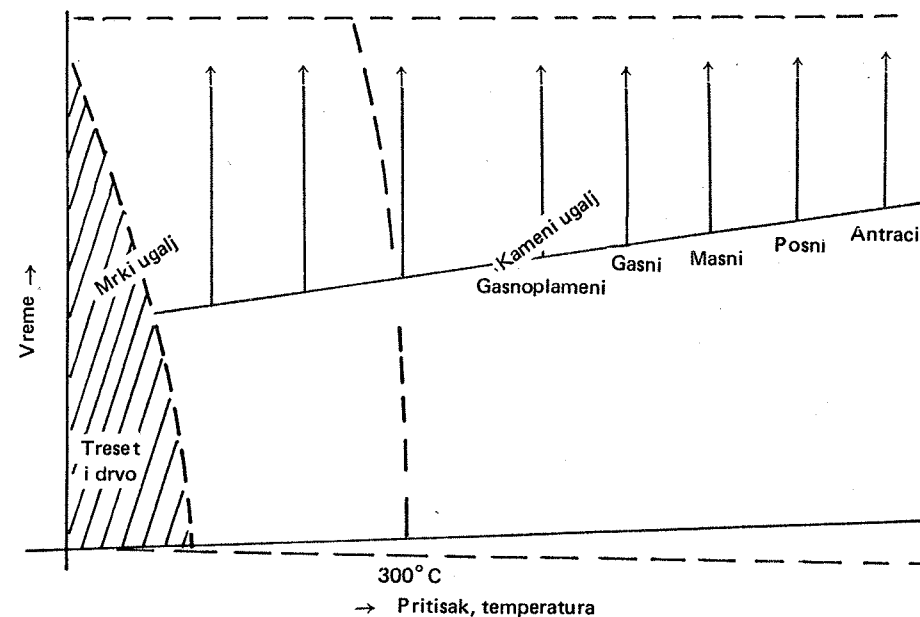
Svi ugljevi se mogu podeliti na dve osnovne grupe i to:

- mrke ugljeve, i
- kamene ugljeve.

U mrke ugljeve spadaju još i mlađe podvrste: lignit i treset. Lignit je ugalj sa još uvek zadržanom strukturom drveta, a treset ima u sebi prisutnu veliku količinu vode i spada u poluugljenisanu vrstu.

Kameni ugalj obuhvata niz vrsta u zavisnosti od procesa ugljenisanja, i to: gasno-plameni ugalj, gasni ugalj, masni ugalj, posni ugalj i antracit kod koga je proces ugljenisanja u prirodi najviše odmakao.

Geneza prirodnih goriva može se ilustrovati dijagramom H. Bodea (H. Bode) prikazanim na slici III.1, koji pokazuje pojavu pojedinih vrsta ugljeva u zavisnosti od uslova pri kojima se vršio proces ugljenisanja: temperature i pritiska (na apscisi dijagrama) i vremena (na ordinati).



Sl. III.1. Genetski niz prirodnih goriva po H. Bodeu

Granična temperatura između mrkih i kamenih ugljeva leži u intervalu od 300–320°C. Očigledno je sa ovog dijagrama da se dužim vremenom ugljenisanja i pri uslo-

vima više temperature i pritiska nastaju kvalitetniji ugljevi sa većom toplotnom vrednošću.

Mrki ugljevi imaju donju toplotnu vrednost od 13 800–22 800 kJ/kg.

Kameni ugljevi su sjajniji i tamnije boje od mrkih ugljeva. Takođe imaju i veću gustinu i tvrdoću u odnosu na mrke ugljeve. Donja toplotna vrednost ovih ugljeva leži u granicama od 22 800–30 000 kJ/kg.

Drvo se danas ne smatra i ne koristi kao industrijsko gorivo. Neznatne količine drvenih otpadaka se u drvnoj industriji koriste kao gorivo za proizvodnju vodene pare u kotlovima.

Bituminozni (uljasti) škriljci sadrže znatan sadržaj organskih materija koje pri zagrevanju daju znatne količine gasovitih i tečnih produkata. Sadržaj uljastih materija varira od ležišta do ležišta i kreće se u granicama od 5–24 mas.%. Donja toplotna vrednost, zavisno od sadržaja pepela, varira od 7 300–13 000 kJ/kg.

Zemni gas je prirodno gasovito gorivo u kome su glavne korisne komponente metan i drugi ugljovodonici iz reda parafina s primesama vodonika, a nesagorljive komponente su: azot, ugljen-dioksid, plemeniti gasovi (He i drugi). Toplotna vrednost zemnog gasa kreće se od 35 500–37 700 kJ/kg. Koristi se kao gorivo u domaćinstvima i u industriji gde polako zamenjuje dosada korišćene derivate nafte, kao mazut na primer, zbog niza prednosti koje ima kao gorivo. Zemni gas je jeftinije gorivo, lakše se s njim rukuje i dozira, lakše se transportuje gasovodima i skladišti u odgovarajućim rezervoarima.

4. PRERADA PRIRODNIH GORIVA

Prirodna čvrsta goriva izlažu se postupcima mehaničke ili hemijske prerade u cilju dobijanja boljih, kvalitetnijih veštačkih goriva pri čemu nastaje i niz sporednih proizvoda, koji su takođe korisni jer imaju primenu u raznim oblastima hemijske industrije.

4.1 MEHANIČKA PRERADA UGLJEVA

U mehaničke postupke prerade ugljeva spadaju prvenstveno postupci klasiranja i oplemenjivanja rovnog uglja, zatim operacija sušenja ugljeva i postupci briketiranja spršenog uglja. Osnovno kod svih ovih postupaka je da se pri njihovom izvođenju koriste razlike u fizičkim osobinama pojedinih konstituenata rovnog uglja, da se ne menja hemijski sastav osnovne korisne komponente u rudi i da se dodatkom drugih komponenata u svojstvu veziva povećava toplotna vrednost čvrstog goriva. Primenom ovih postupaka

ugalj se u prometu javlja u sledećim kvalitetima:

- kao rovni ugalj (oznake R) iz koga je odstranjena samo najgrublja jalovina,
- kao klasirani ugalj (oznake A–G) koji je po veličini uzoraka razvrstan na sledeće klase: komada, kocke, oraha, sitnog uglja, griza i praha pri čemu se dimenzije za pojedine klase razlikuju za pojedine vrste ugljeva,
- kao separisani ugalj iz koga je jalovina izdvojena suvim postupkom (oznake S) ili ispiranjem, mokrim postupkom (oznake SP),
- kao sušeni ugalj, najčešće lignit (oznake SU),
- kao briketirani ugalj (oznake BU).

Klasiranje i oplemenjivanje ugljeva vrši se prosejavanjem kroz sита i doboše različitih otvora. Jalovina iz uglja se izdvaja na razne načine pri čemu se koriste razlike u fizičkim i fizičko-hemijskim osobinama uglja i jalovine. Pri ispiranju se koriste različite rastvorljivosti u pojedinim rastvaračima, najčešće u vodi, a pri flotaciji razlike u kvašenju sa medijumom za flotiranje. Razdvajanje u teškim tečnostima je zasnovano na razlikama u gustinama pojedinih konstituenata rude, tj. jalovine i uglja. Izdvajanjem jalovine u bilo kom obliku gorivo postaje bogatije u osnovnoj komponenti, uglju, i ima veći sadržaj aktivne komponente pri primeni uglja kao goriva. Samim tim povećana mu je i toplotna vrednost u odnosu na sirovi, neoplemenjeni rovni ugalj.

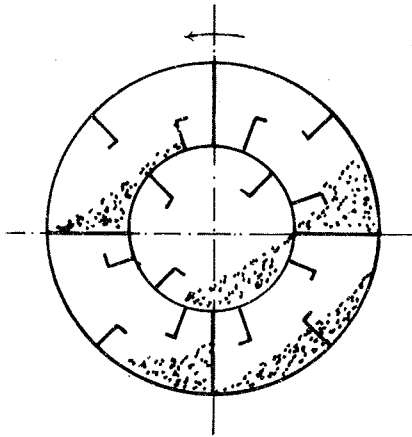
Sušenje ugljeva kao način oplemenjavanja se najviše primenjuje kod vrsta koje imaju znatan sadržaj vlage kao što su treset i lignit. Treset se zbog visokog sadržaja vode, i do 90 mas.%, suši u dva stupnja: stajanjem na vazduhu kada se sadržaj vlage smanji do ispod 55 mas.%, a zatim veštački u sušarima. Na taj način se omogućava ekonomičnost operacije sušenja koja je veoma skupa ako se sva vlaga veštački odstranjuje. Osušeni treset se pažljivo lageruje jer postoji mogućnost da ponovo veže vlagu pod zato povoljnim uslovima.

Lignit sadrži u zavisnosti od starosti 40–60 mas.% vlage, on se najviše prerađuje sušenjem. U toku sušenja iz uglja se odstranjuje ne samo fizička, gruba vlaga već i higroskopna, kapilarna vlaga. Uklanjanjem vlage povećava se toplotna vrednost uglja i do 50% u odnosu na prirodni, neoplemenjeni ugalj.

Sušare su najčešće u obliku rotirajućih bubnjeva, blago nagnutih da bi se omogućio prirodan tok materijala kroz njih. Kao medijum za sušenje koriste se gasovi sagorevanja raznih vrsta goriva temperature oko 600°C koji se najčešće uvode u sušare tako da se kreću u suprotnom pravcu u odnosu na ugali koji se suši. Poprečni presek rotacione sušare prikazan je na slici III.2. Dimenzije bubnja su orijentaciono: prečnik oko 4 m, a dužina oko 15 m. Na preseku naznačene pregrade onemogućavaju slepljivanje čestica uglja i potpomažu mešanje zrnastog materijala tokom sušenja.

Osušeni lignit kao i mrki ugalj zbog svoje kapilarne strukture je pri stajanju na vazduhu sklon jako oksidaciji, odnosno samozapaljivanju naročito u većim, moćnijim slojevima. Zato se osušeni ugljevi ne drže u slojevima debljine veće od 1 m i pažljivo se

skladište i transportuju. Osušeni lignit se kao takav plasira na tržištu.

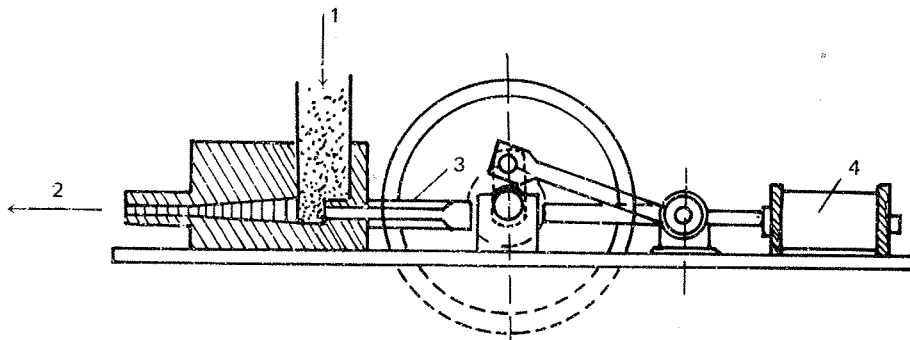


Sl. III.2. Rotacioni bubanj
za sušenje ugljeva

Osušeni mrki i kameni uglj se dalje prerađuju postupkom briketiranja ili procesima koksovanja i polukoksovanja. Na taj način se sušenje koristi kao pripremna faza za dalje tzv. više stupnjeve oplemenjivanja goriva.

Briketiranje ugljeva je operacija presovanja prašenog goriva u veće komade oblika: kocke, kvadra, kugle ili elipsoida. Pri tom se zavisno od vrste uglja dodaju razna veziva ili se presovanje vrši bez veziva. Kod lignita i mrkog uglja prisutne humusne materije i vlaga omogućavaju presovanje bez veziva, a kod kamenih ugljeva koji su posni obavezno se dodaje vezivo. Kao vezivo se koriste smole iz katrana kamenog uglja

(dobijene procesom suve destilacije ovog uglja) ili druge organske lepljive materije. Primenom relativno visokog pritiska do 15 MPa u uređajima čija je shema prikazana na slici III.3 dobijaju se briketi odgovarajućih dimenzija.



Sl. III.3. Shema uređaja za briketiranje uglja

Nasipanje uglja vrši se kroz levak (1), briket (2) se formuje pod dejstvom klipa (3) prese sa ekcentrom koju pokreće elektromotor (4).

Dobijeni briket ima veću toplotnu vrednost jer pri sagorevanju gori i vezivo koje ima određenu toplotnu vrednost. Mehanička čvrstoća briketa je veća i pogodniji je za rukovanje pri loženju i transportu jer manje praši i zagađuje okolinu od praškastog uglja.

Briketiranjem se smanjuje razvijenost površine goriva, a samim tim i mogućnost samozapalivanja koja kod praškastih materijala uvek postoji.

Imajući u vidu da se pri proizvodnji, preradi i transportu uglja dobija oko 25--50 mas.% prašine značaj briketiranja je očigledan. Briketirani uglj se sve više koristi kao gorivo ne samo u domaćinstvu već i u industriji jer su njegove prednosti pored gore nabrojanih i u tome da zauzima manje prostora u skladištima.

4.2. HEMIJSKA PRERADA ČVRSTIH GORIVA

Hemijska prerada čvrstih goriva obuhvata sledeće procese:

- gasifikacije (prevođenja u gasovita goriva),
- karbonizacije (suve destilacije goriva) i
- likvefakcije (prevođenje u tečno stanje).

Procesima gasifikacije se od prirodnih goriva izlažu ugljevi, a od veštačkih koks. Karbonizacijom čvrstih prirodnih goriva se dobijaju veštačka sa većim sadržajem ugljenika. Ovim procesima se najviše izlažu ugljevi, a ređe drvo kao gorivo.

Procesi likvefakcije su primenjeni više u organskoj hemijskoj tehnologiji pa izlaze iz oblasti ovog udžbenika i neće biti ovde razmatrani.

4.2.1. GASIFIKACIJA ČVRSTIH GORIVA

Gasifikacija čvrstih goriva obuhvata niz termohemijskih procesa kojima se ugljevi ili koks prevode u gasovita goriva pod dejstvom vazduha, vodene pare, tehničkog kiseonika ili smeše ovih gasova. Pri tome dobijena gasovita goriva sadrže kao gorive komponente: CO, H₂ i CH₄ a kao negorive, inertne komponente: N₂, CO₂ i H₂O (u obliku pare) i druge primese kao što su: H₂S, organska jedinjenja sumpora, ter i prašina.

Svi procesi gasifikacije izvode se u uslovima nedovoljne količine kiseonika kako bi nastali produkti koji mogu dalje da reaguju sa kiseonikom kao gorive komponente u gasovitom gorivu. Ako je kiseonik u višku u odnosu na čvrsto gorivo tada dolazi do procesa sagorevanja, a ne gasifikacije i nastaju negorive, inertne komponente u gasovitom gorivu.

Gasovita goriva u odnosu na čvrsta imaju niz prednosti kao što su: lak transport bez gubitaka, lako doziranje i rukovanje sa njima, mogućnost podešavanja plamena da bude prema potrebi oksidacioni ili redukcionni, mali višak vazduha potreban za sagorevanje, lakoća paljenja i ravnomernije sagorevanje.

Gasovi dobijeni procesima gasifikacije mogu da posluže kao sirovina za druge procese u hemijskoj industriji (sintezu amonijaka na primer). Osnovne hemijske reakcije koje se odvijaju pri gasifikaciji čvrstih goriva prikazane su u tablici III.4.

Tablica III.4. Osnovne hemijske reakcije gasifikacije

Hemijska reakcija	Standardna promena molarne entalpije reakcije ΔH°_{298} (kJ/mol)
1. $C_{(s,grafit)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_2_{(g)}$	139,8
2. $C_{(s,grafit)} + 2H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + 2H_2_{(g)}$	106,9
3. $2C_{(s,grafit)} + 2H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + CH_4_{(g)}$	32,0
4. $C_{(s,grafit)} + 0,5O_2_{(g)} = CO_{(g)}$	- 110,6
5. $C_{(s,grafit)} + O_2_{(g)} = CO_2_{(g)}$	- 393,8
6. $C_{(s,grafit)} + CO_2_{(g)} = 2CO_{(g)}$	172,6
7. $CO_{(g)} + 0,5O_2_{(g)} = CO_2_{(g)}$	- 283,2
8. $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + H_2_{(g)}$	- 32,8
9. $CH_4_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_2_{(g)}$	214,7
10. $CH_4_{(g)} + 2H_2O_{(g)} = CO_2_{(g)} + 4H_2_{(g)}$	181,8
11. $H_2_{(g)} + 0,5O_2_{(g)} = H_2O_{(g)}$	- 250,4
12. $CH_4_{(g)} = C_{(s,grafit)} + 2H_2_{(g)}$	74,9

U zavisnosti od gasovitog medijuma kojim se vrši gasifikacija dobijaju se različite vrste generatorskih gasova i to:

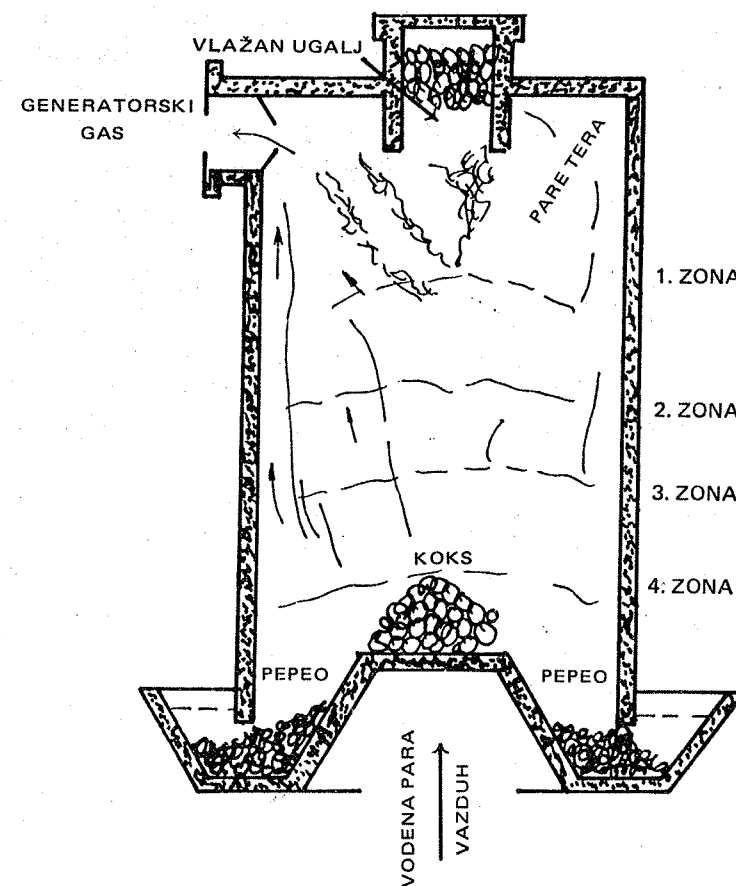
- pri gasifikaciji sa vazduhom vazdušni generatorski gas,
- pri gasifikaciji sa vodenom parom vodeni gas,
- pri gasifikaciji sa vazduhom i vodenom parom naizmenično mešani gas, i
- pri gasifikaciji sa tehničkim kiseonikom i vodenom parom oksii-vodeni gas.

Proces gasifikacije se izvodi u uređajima tzv. gasogeneratorima, čija je shema prikazana na slici III.4. Svakako da i ovih uređaja ima različitih konstrukcija pri čemu tok goriva i medijuma za gasifikaciju može da bude: istostrujan, suprotan ili unakrsan, od kojih su ovi prvi najviše zastupljeni zbog najboljeg iskorišćenja toplote pojedinih reakcija koje se odvijaju u generatoru u pojedinim njegovim zonama.

Generator prikazan na slici III.4 je protivstrujnog toka čvrstog goriva i medijuma za gasifikaciju. U tom slučaju raspored pojedinih zona u generatoru je sledeći:

1. zona sušenja uglja u kojoj odlazi vlaga prisutna u uglju,
2. zona destilacije, kada iz uglja otparavaju isparljivi sastojci,
3. zona redukcije gde se odvija redukcija CO_2 do CO po reakciji 6 iz tablice III.4, i
4. zona oksidacije gde se odvijaju reakcije 4 i 5 u slučaju proizvodnje vazdušnog gasa, i reakcije 1, 2, 3 iz tablice III.4 u slučaju proizvodnje vodenog gasa.

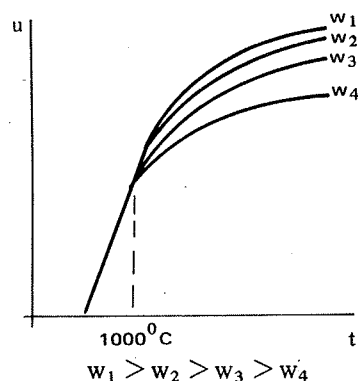
Reakcija gasifikacije je heterogeni proces na granici čvrste i gasne faze i brzina ove reakcije zavisi prvenstveno od razvijenosti površine između faza, zatim od brzine difuzije aktivne komponente gasa (kiseonika ili vodene pare) iz medijuma za gasifikaciju do ugljenika u čvrstom gorivu kao i od intenziteta mešanja ove dve faze, čvrste i gasovite. Svakako da se na ovaj proces može uticati odgovarajućom pripremom goriva (sitnjenjem, mlevenjem) zatim konstrukcijom samog generatora, brzinom proticanja gasne struje i održavanjem potrebnih uslova za odvijanje pojedinih reakcija (temperature i pritiska u sistemu).



Sl. III.4. Shema gasogeneratora

Noviji tipovi gasogeneratora koriste čvrsto gorivo raspoređeno u fluidiziranom sloju ili suspendovanu ugljenu prašinu u struji medijuma za gasifikaciju – postupak Koppers–Tocekova (Koppers–Totzek).

Brzina reakcije gasifikacije je u temperaturnom intervalu do 1000°C direktno proporcionalna temperaturi (sledi poznati Arenijusov zakon), a posle te temperature je zavisna od brzine proticanja medijuma za gasifikaciju (w). Temperatura od 1000°C je granična između dve oblasti: kinetičke (ispod 1000°C) i difuzione (iznad 1000°C) što se vidi na dijagramu slike III.5.



Slika III.5. Zavisnost brzine gasifikacije od temperature

U cilju ocene kvaliteta procesa gasifikacije uveden je pojam tzv. „koeficijenta korisnog dejstva” procesa, η , koji se izvodi iz toplotnog bilansa i po definiciji predstavlja odnos korisne ili dobijene količine toplote iz procesa i unete količine toplote u proces. Za slučaj konstantnog pritiska u sistemu ovaj koeficijent se može izračunati iz izraza:

$$\eta = \frac{[q_g(\text{gasovitog goriva}) + q_{\text{osetno}}(\text{gasovitog goriva})] V_g}{q_g(\text{čvrstog goriva}) + q_{\text{osetno}}(\text{reaktanata})} \quad (\text{III.4})$$

gde su:

- $q_g(\text{gasovitog goriva})$ – gornja toplotna vrednost gasovitog goriva (kJ/m³)
- $q_g(\text{čvrstog goriva})$ – gornja toplotna vrednost čvrstog goriva (kJ/kg)
- $q_{\text{osetno}}(\text{gasovitog goriva})$ – zbir osetnih toplota komponenata gasovitog goriva od temperature gasovitog goriva T_{gg} na izlazu iz generatora do referentne temperature 298K (kJ/m³),
- $q_{\text{osetno}}(\text{reaktanata})$ – zbir osetnih toplota reaktanata od referentne temperature 298K do temperature predgrevanja T_{pr} , (kJ/kg),
- V_g – zapremina gasa koja se dobija po jedinici mase čvrstog goriva (m³/kg).

Količina i sastav dobijenog gasa se izračunavaju na osnovu stehiometrije reakcija koje se odvijaju u procesima gasifikacije. Svakako da su vrednosti dobijene ovakvim proračunima teorijske jer su zasnovane na pretpostavci da se sve reakcije odvijaju tačno po hemijskim jednačinama datim u tabeli III.4. Proračuni su dosta komplikovani i sve količine dobijenog gasa se svode na određenu količinu ugljenika (1 mol). U praksi se naravno ne postižu ti teorijski ili tzv. „idealni” sastavi. Razloga za to ima više a najčešće su nekompletnost reakcija gasifikacije, uticaj katalitičke aktivnosti pepela i drugih primesa u gorivu.

Pošto reaktanti ulaze sa različitim osetnim toplotama a i izlazni gasovi takođe radi uproščavanja proračuna obično se koeficijent korisnog dejstva aproksimira sa izrazom:

$$\eta' = \frac{q_g(\text{gasovitog goriva}) \cdot V_g}{q_g(\text{čvrstog goriva})} \cdot 100 (\%) \quad (\text{III.5})$$

koji predstavlja odnos toplotnih vrednosti gasovitih i čvrstih goriva. Efikasnost pojedinih procesa gasifikacije se određuje poređenjem realno dobijenog koeficijenta korisnog dejstva sa teorijskom vrednošću za η' za pojedine vrste generatorskih gasova.

4.2.1.1. Vazdušni generatorski gas

Osnovne reakcije za dobijanje vazdušnog generatorskog gasa su prikazane jednačinama od 4. do 7. u tabeli III.4, za slučaj oksidacije, a reakcija u zoni redukcije je data jednačinom 6. U generatoru se uvodi vazduh, a ne čist kiseonik tako da reakcija nastajanja CO, koja je jedina poželjna reakcija od reakcija oksidacije, glasi:

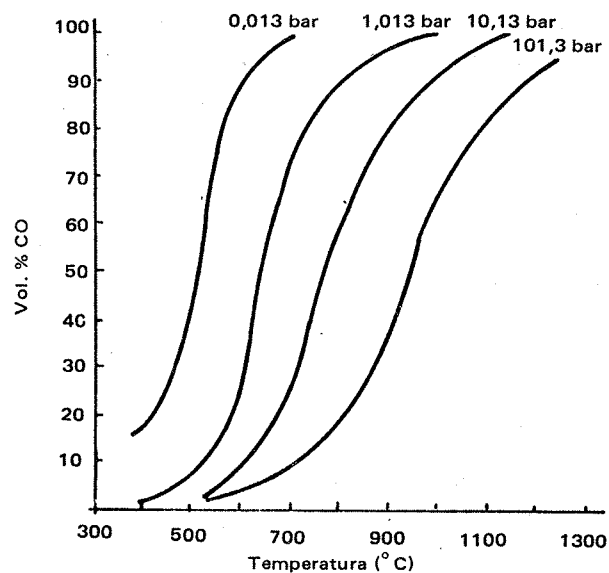


Koeficijent 1,88 sledi iz sastava vazduha (odnos 79 vol. % N₂/21 vol. % O₂). Na osnovu ove jednačine izračunati sastav „idealnog” vazdušnog generatorskog gasa bi glasio: 34,7% CO i 65,3% N₂. Izračunavanjem toplotne vrednosti ovog goriva na osnovu poznatog sastava i podataka iz tablice III.1 za toplotnu vrednost CO dobija se da vrednost η' po gornjoj formuli (III.5) iznosi 0,72 ili 72%.

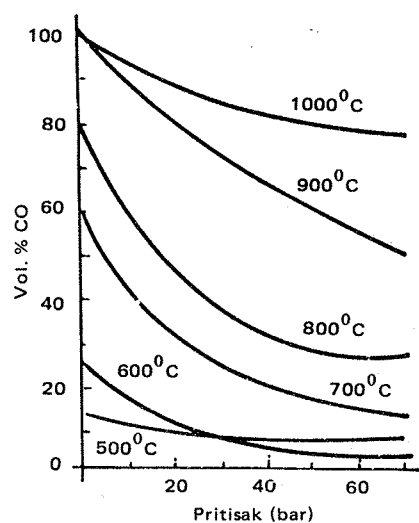
Razlika veća od 28% od unete toplotne vrednosti čvrstog goriva predstavlja gubitke toplote koji mogu biti: gubici kroz zidove generatora, osetna toplota pepela i šljake, kao i osetna toplota gasovitog goriva koje napušta generator zagrejano i čiji se toplotni sadržaj može iskoristiti u regenerativnim i rekuperativnim toplotnim izmenjivačima. Toplotna vrednost idealnog vazdušnog gasa iznosi $q_{g,p} = 4387 \text{ kJ/m}^3$ (na 273 K i 1,01 bar).

Prinos CO zavisi uglavnom od reakcije redukcije (jednačina 6. u tabeli III.4) na koju se može delovati izborom za nju pogodnog pritiska i temperature. Uticaj temperature i pritiska na odvijanje ove reakcije prikazan je dijagramima na slikama III.6 i III.7., od kojih prva daje prinos CO u funkciji od temperature pri uslovima konstantnog pritiska, a druga prinos CO od pritiska u uslovima konstantne temperature.

Kao što se iz prikazanih dijagrama vidi povišena temperatura povoljno utiče na prinos CO, pa se zato procesi gasifikacije izvode na temperaturama iznad 1000°C. Povišenje pritiska ne pogoduje procesu redukcije, prinos CO opada sa povišenjem pritiska pa zato većina generatora radi na atmosferskom pritisku.



Sl. III.6. Izobare ravnotežnog prinosa CO u funkciji od temperature



Sl. III.7. Izoterme ravnotežnog prinosa CO u zavisnosti od pritiska

4.2.1.2 Vodeni generatorski gas

Osnovne reakcije za dobijanje vodenog gasa su date jednačinama od 1. do 3., u tablici III.4. Najbolji sastav i najveću toplotnu vrednost će vodeni gas imati ako se bude hemizam njegovog nastajanja odvijao po reakciji 1., jer se dobijaju obe gorive komponente u najvećim količinama. Tako nastali vodeni gas se naziva „idealnim” vodenim gasom i ima sastav 50 vol.% H₂ i 50 vol.% CO što sledi iz stehiometrije reakcije 1.

Sve reakcije nastajanja vodenog gasa su endotermne po svom toplotnom efektu pri čemu je za reakciju 1. potrebna najveća količina toplote za njeno odvijanje, zato se ona i odvija na najvišim temperaturama gasifikacije vodenom parom. Na nižim temperaturama nastaje CO₂, a na najnižim metan što je ilustrovano dijagramom na slici III.8, koja prikazuje zavisnost sastava vodenog gasa od temperature. Na reakciju nastajanja metana povoljno deluje povišenje pritiska.

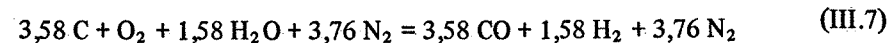
Izračunavanjem toplotne vrednosti idealnog vodenog gasa i količine nastalog vodenog generatorskog gasa u odnosu na unetu toplotnu vrednost čvrstog goriva dobija se za stepen korisnog dejstva η' vrednost od 1,45. Ova nelogična vrednost je posledica zanemarivanja člana koji pokazuje doprinos ulaznih gasnih struja svojim toplotnim sadržajem u imeniocu izraza za η' , datog jednačinom III.5, pa se zato dobija ovako visoka vrednost za η' . Vodena para kojom se vrši gasifikacija je zagrejana preko 100°C i ima znatan sadržaj toplote.

Toplotna vrednost idealnog vodenog gasa iznosi:

$$q_{g,p} = 12\,710 \text{ kJ/m}^3 \text{ (na 273 K i 1,01 bar).}$$

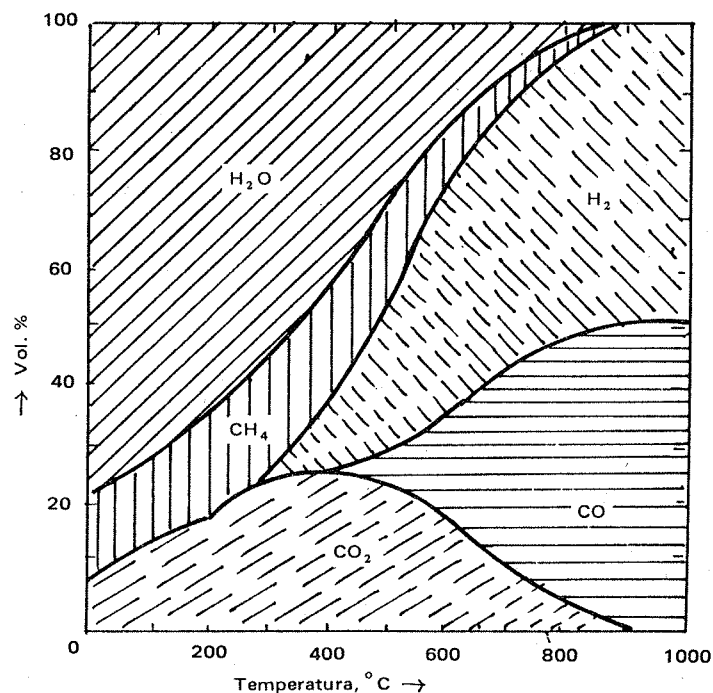
4.2.1.3. Mešani generatorski gas

Kombinovanjem egzotermnih reakcija gasifikacije pri proizvodnji vazdušnog generatorskog gasa i endotermnih reakcija pri proizvodnji vodenog gasa naizmeničnim uduvavanjem vazduha i vodene pare dobija se tzv. mešani gas. Pri tome ukoliko se pod idealizovanim uslovima sva razvijena toplota u prvom egzotermnom procesu iskoristi u drugom endotermnom stupnju procesa gasifikacije nastaje ztv. „idealni” mešani gas. Množenjem koeficijenata jednačine 1 u tablici III.4, za nastajanje idealnog vodenog gasa sa odnosom entalpija pri odvijanju reakcije po udvostručenoj jednačini 4 iz iste tablice od 221,2 kJ/mol i reakcije 1 od 139,8 kJ/mol dobija se zbirna jednačina za idealni mešani gas u sledećem obliku (221,2/139,8 = 1,58):



Handwritten notes in the top right corner of the page:

- CH START
- TURN OF
- TURN OF
- PAH
- PAH
- 1. DUON...
- 2. ...
- 67



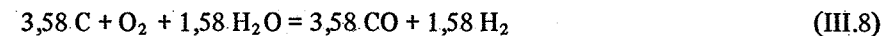
Sl. III.8. Sastav vodenog gasa u zavisnosti od temperature

Na osnovu ove jednačine izračunati sastav idealnog mešanog gasa glasi: 40,1 vol. % CO, 17,7 vol. % H₂ i 42,2 vol. % N₂. Koeficijent korisnog dejstva η' određen na bazi izračunate toplotne vrednosti iz ovog sastava i količine nastalog gasa po zbirnoj reakciji (III.7) iznosi $1,04 \approx 1,0$. Formalno se sva uneta toplotna vrednost goriva u sistem i oslobodi, to jest praktično nema toplotnih gubitaka. Svakako da se ova idealizacija u praksi ne realizuje iz više razloga među kojima su najvažniji nepotpunost procesa gasifikacije, nedovoljna izolovanost gasogeneratora, toplotni sadržaji izlaznih struja koji su znatni a mogu se iskoristiti jedino u regeneratorema ili rekuperatorema toplote, bilo za predgrevanje reaktanata pre ulaska u gasogenerator ili za druge procese u pogonu, proizvodnju vodene pare na primer i slične.

Toplotna vrednost idealnog mešanog gasa $q_{g,p} = 7\,340 \text{ kJ/m}^3$ (na 273 K i 1,01 bar).

4.2.1.4. Oksivodeni gas

Ako se pri proizvodnji mešanog gasa gasifikacija izvodi sa tehničkim, čistim kiseonikom zbirna reakcija nastajanja takvog mešanog gasa nazvanog oksivodeni gas će biti:



Ona se od prethodne jednačine za mešani gas razlikuje u tome što ne sadrži azot kao inertnu komponentu, koja bitno utiče na toplotnu moć dobijenog gasovitog goriva jer zauzima određenu zapreminu u tom gasu. Sastav oksivodeni gasa izračunat po gornjoj jednačini je sledeći: 69,4 vol. % CO, i 30,6 vol. % H₂. Svakako da će i toplotna vrednost ovog gasa biti veća od toplotne vrednosti mešanog gasa zbog znatno većeg sadržaja gorivih komponenti i ona iznosi $q_{g,p} = 12\,680 \text{ kJ/m}^3$ (na 273 K i 1,01 bar).

Koeficijent korisnog dejstva η' ovog generatorskog gasa je isto $1,04 \approx 1,0$, kao i kod mešanog gasa, što je logično s obzirom da azot nije goriva komponenta.

4.2.1.5. Molijerov (Mollier) nomogram za proces gasifikacije

Da bi se u praksi izbegla dosta komplikovana izračunavanja toplotne vrednosti generatorskog gasa na osnovu određenog sastava gasa, kao i izračunavanja koeficijenta korisnog dejstva konstruisan je Molijerov nomogram čijom primenom se ovo pojednostavljuje. Molijerov nomogram je prikazan na slici III.9, a do njegove konstrukcije došlo se na osnovu niza eksperimentalnih podataka i sledećih materijalnih bilansa i izraza:

I. Bilans sastava gasa:

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2} = 1 \quad (\text{III.9})$$

gde su sa y obeleženi molarni udeli pojedinih sastojaka gasa.

II. Bilans molova kiseonika:

$$(0,21/0,79) y_{\text{N}_2} + 0,5 y_{\text{H}_2} = y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} \cdot 0,5 \quad (\text{III.10})$$

III. Bilans molova ugljenika:

$$V_{\text{gg}} (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2}) = \frac{c}{12} \cdot 22,4 \quad (\text{III.11})$$

gde je:

- c – sadržaj ugljenika u čvrstom gorivu, maseni udeo
- V_{gg} – zapremina nastalog gasovitog goriva
- 12 – atomska masa ugljenika
- 22,4 – zapremina 1 mola gasa na 273 K i 1,01 bar.

IV. Izraz za izračunavanje toplotne vrednosti gasovitog goriva:

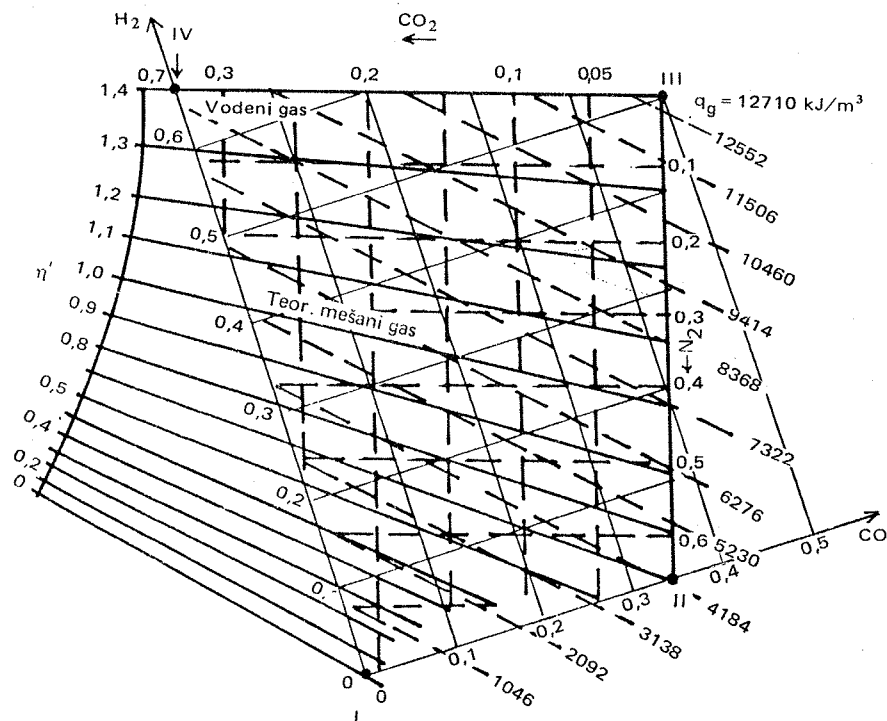
$$q_{gg} = y_{CO} \cdot q_{CO} + y_{H_2} \cdot q_{H_2} \quad (III.12)$$

V. Izraz za izračunavanje koeficijenta korisnog dejstva:

$$\eta = \frac{0,72 (y_{CO} + y_{H_2})}{(y_{CO} + y_{CO_2})} \quad (III.13)$$

Tačka I na nomogramu odgovara stanju potpunog sagorevanja, u njoj je koncentracija gorivih komponentata CO i H₂ ravna nuli.

Na liniji oznake I–II nalaze se sastavi vazdušnog generatorskog gasa pri čemu je sastav idealnog vazdušnog gasa predstavljen tačkom II ($y_{CO} = 0,347$, $y_{N_2} = 0,653$). Tačka III označava sastav idealnog vodenog gasa ($y_{H_2} = y_{CO} = 0,5$).



Sl. III.9. Molijerov nomogram za gasifikaciju

Linija $\eta' = 1,0$ predstavlja sastav idealnog mešanog gasa, ona deli dijagram na dva dela. Iznad ove linije nalaze se vodeni generatorski gasovi, a ispod nje vazdušni generatorski gasovi.

Linije $q_g = \text{const.}$ presecaju polje dijagrama ukoso i povezuje sastave gasova sa istom toplotnom vrednošću.

Izvan četvorougla I–II–III–IV ne postoje generatorski gasovi jer bi po ovakvoj konstrukciji nomograma trebalo da koncentracija neke od četiri komponente ima negativnu vrednost što bi bilo besmisleno. Koncentracija CO se nalazi na liniji I–II, koncentracija N₂ na liniji III–II koncentracija CO₂ na liniji III–IV, a koncentracija H₂ na liniji I–IV. Pri tome prvom broju oznake linije odgovara nulta koncentracija odgovarajuće komponente, a drugom maksimalna koncentracija te komponente u generatorskom gasu.

Pri korišćenju nomograma na osnovu poznatog sastava gasa odredi se položaj figurativne tačke koja mu odgovara u nomogramu pa se zatim metodom interpolacije očitava vrednost koja odgovara toplotnoj vrednosti gasa tog sastava i koeficijenta korisnog dejstva. Prikazani nomogram daje brže podatke o ovim veličinama, mada možda manje tačne od teorijskih izračunavanja po hemijskim jednačinama gasifikacije.

4.2.1.6. Savremeni procesi gasifikacije

Savremeni postupci gasifikacije se uglavnom izvode sa smešom vodene pare i kiseonika, kako bi se eliminisao azot kao inertna komponenta u gasu. Pri tome nastaje oksivodeni gas koji ima najveću toplotnu vrednost. Eventualno prisutni CO₂ se uklanja rastvaranjem u vodi pod pritiskom što je uslovalo razvoj postupaka gasifikacije na povišenim pritiscima. Pri tom se neminovno menja i sastav generatorskog gasa: opada sadržaj CO, čime se smanjuje zagađenost okoline, a raste sadržaj metana kao gorive komponente. Radni pritisci se kreću od 0,25 bara (Winklerov generator) do 30 bara (Lurgijev postupak).

Radom gasnog generatora na povišenom pritisku postiže se niz prednosti kao što su: povećanje koncentracije komponentata u reakcijama gasifikacije, povećanje kapaciteta generatora, mogućnost distribucije gasa bez dodatnog utroška energije, bolje prečišćavanje gasa i druge.

Do pre desetak godina gasifikacija se dosta primenjivala u našoj hemijskoj industriji. Sa prelaskom na tečna goriva (naftu, mazut, dizel gorivo i sl.) i otvaranjem novih nalazišta zemnog gasa došlo se do jeftinijih izvora energije i u većim količinama za hemijsku industriju. Generatori su postepeno izbačeni iz upotrebe, a industrijske peći prilagođene tečnim gorivima. Međutim sa naglim porastom cene nafte poslednjih godina peći se polako vraćaju na gasovita goriva ili na uglj. Uvode se novi gorionici koji koriste spraseni uglj kao gorivo. Zemni gas se uvozi iz SSSR–a preko velikih izgrađenih

gasovoda koji povezuju većinu industrijskih objekata. Svi su izgledi da će kada se ove rezerve vremenom iscrpe postupci gasifikacije biti ponovo aktuelni i naći svoje mesto u industriji.

4.2.2. KARBONIZACIJA ČVRSTIH GORIVA

Procesi karbonizacije čvrstih goriva su u suštini procesi suve destilacije koji se izvođe zagrevanjem goriva bez prisustva vazduha. Naziv karbonizacija treba da ukaže na činjenicu da ovako dobijeno veštačko gorivo ima veći sadržaj ugljenika u odnosu na polazno, prirodno gorivo. Pri ovim procesima dolazi ne samo do fizičkih promena goriva: izgleda, boje, gustine, mehaničke čvrstoće i drugih, već i do hemijskih promena unutar same strukture goriva. Razaranjem strukture prirodnog goriva nastaje niz gasovitih, tečnih i čvrstih produkata, koji su praktično produkti pirolize čvrstih goriva.

Proces karbonizacije je u suštini veoma kompleksan proces i sastoji se iz niza paralelnih reakcija i reakcija koje slede jedna drugu (konsekutivnih reakcija). Po prirodni toplotnog efekta ove reakcije su endotermne, znači odvijaju se na visokim temperaturama, pa je za njihovo izvođenje potrebno dovođenje toplote spolja kroz zidove reaktora koji su hermetički zatvoreni.

Procesi karbonizacije uglja poznatiji su kao procesi polukoksovanja i koksovanja, a procesi karbonizacije drveta kao suva destilacija drveta.

4.2.2.1. Suva destilacija drveta

Proces suve destilacije drveta se u manjem obimu primenjivao još u praistorijskom dobu, nekoliko hiljada godina pre nove ere. Postoje zapisi po kojima su još stari Egipćani za balsamovanje mumija koristili kiseli derivat dobijen suvom destilacijom drveta, a ter za premazivanje kuća od drveta i brodova. U XVII veku počinje industrijska suva destilacija drveta uvođenjem specijalnih retorti za tu svrhu. Dobijeni čvrsti produkt destilacije tzv. „drveni ugalj” je korišćen u metalurgiji kao redukciono sredstvo u velikim količinama tako da je pretila opasnost od masovnog uništavanja šuma za te svrhe. To je bio razlog da se u XVIII veku naglo razvije proizvodnja koksa, koja je počela još u XVI veku ali u manjem obimu.

Produkti suve destilacije drveta su: alkoholi, sirćetna kiselina, ter i drveni ugalj. Razvojem organske sinteze proces suve destilacije drveta gubi svoj značaj i danas se zadržava samo u zemljama bogatim šumama.

Danas se od produkata suve destilacije drveta prvenstveno najviše koristi drveni ugalj koji ima raznovrsnu primenu u fabrikama viskoze, u industriji stakla, (kao sredstvo za bistrenje stakla koje ne zagađuje okolinu kao oksidi arsena) u metalurgiji za proizvodnju gvožđe(II)-silicijuma, u proizvodnji cijanida, kao aktivni ugalj za apsorpciju (u medicini i industriji) i u domaćinstvima.

Prvobitno se suva destilacija drveta izvodila u primitivnim „kopama” ili „majleri-ma” koji su pravljene slaganjem drveta u redove pa zatrpavanjem sa zemljom uz minimalne otvore za zapaljivanje sa strane. Na taj način je ostvarivano zagrevanje bez prisustva vazduha. Naravno da se u ovakvoj proizvodnji, ako je to uopšte i bila, sem čvrstog ostatka ništa drugo od produkata destilacije nije moglo koristiti. Kasnije su za industrijsku proizvodnju uvedene retorte iz kojih su hvatani i tečni i gasoviti produkti pored čvrstog ostatka destilacije. Danas se u tu svrhu koriste specijalne peći sa kontinualnim načinom rada.

4.2.2.2. Koksovanje i polukoksovanje uglja

Procesi polukoksovanja uglja odvijaju se na temperaturama od 500–700°C. Koksovanje se odvija na višim temperaturama i praktično se završava u intervalu temperatura od 950–1050°C. Stepem razlaganja uglja, vrste i količine dobijenih produkata su veoma zavisne od visine temperature na kojoj se to razlaganje vrši. Zato se ova dva procesa veoma razlikuju po kvalitetu, količini i vrsti proizvoda.

Pri zagrevanju uglja dolazi do niza fizičkih i hemijskih transformacija i to:

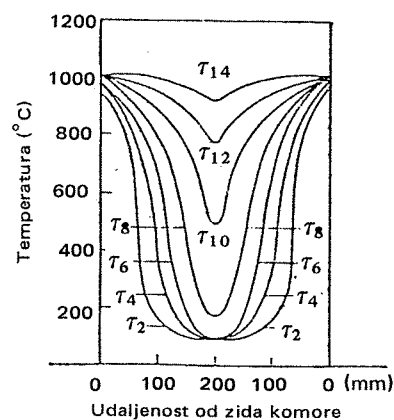
- do 250°C isparava vlaga i oslobađaju se CO i CO₂ (eventualno),
- na 300°C počinju da se izdvajaju pare katrana kamenog uglja i nastaje vodena para koja nije posledica sušenja već pirolize goriva,
- iznad 350°C ugalj prelazi u plastično stanje,
- u intervalu od 500–550°C dolazi do intenzivnog razlaganja plastične mase uglja uz oslobađanje primarnih produkata (gasova i katrana) i njegovog otvrdnjavanja pri čemu nastaje polukoks,
- dalje povišenje temperature na 700°C vodi ka razaranju polukoksa i izdvajanja novih gasovitih produkata,
- iznad 700°C počinje izdvajanje koksa. Piroliza se sa povišenjem temperature nastavlja, nastaje kompleksna smeša para koju čine: aromatični ugljovodonici, vodonik, metan, amonijak i druge komponente.

Količine pojedinih produkata u procesu koksovanja i polukoksovanja su sledeće:

	polukoksovanje	koksovanje
	mas. %	mas. %
čvrsti ostatak	75–85	73,5
ter	6–12	3,5
lako ulje	1,0	1,2
voda	2,0–8,0	2,8
gas	6,0–15,0	19,5

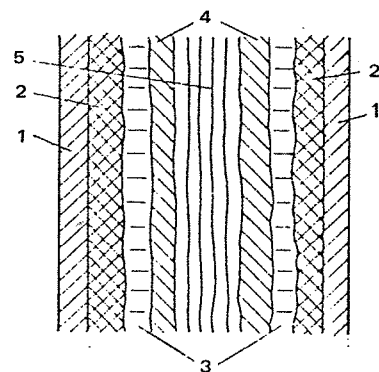
Polukoksovanje je poznato još i pod nazivom „švelovanje” a polukoks kao „švelkoks”. U industriji se izvodi u specijalnim pećima tipa retorte u kojima se zbog izrazite plastičnosti polukoksa problem pražnjenja peći rešava na različite načine.

Očigledno je da je proces karbonizacije kompleksan proces na granici čvrste i gasovite faze u kome najveću ulogu ima prenos toplote sa zidova reaktora jer od intenziteta zagrevanja zavise svi gore navedeni procesi promene uglja. Promena temperature u masi koja se koksuje unutar reaktora u zavisnosti od udaljenosti od zidova reaktora za različita vremena zagrevanja prikazana je na slici III.10. Pošto stepen promene zavisi od temperature onda će se u masi razlikovati i pojedini slojevi zavisno od stepena napredovanja procesa, što je shematski prikazano na slici III.11.



$$\tau_2 < \tau_4 < \tau_6 < \tau_8 < \tau_{10} < \tau_{12} < \tau_{14}$$

Sl. III.10. Raspored temperatura u masi uglja u komori za koksovanje pri $\tau = \text{const}$



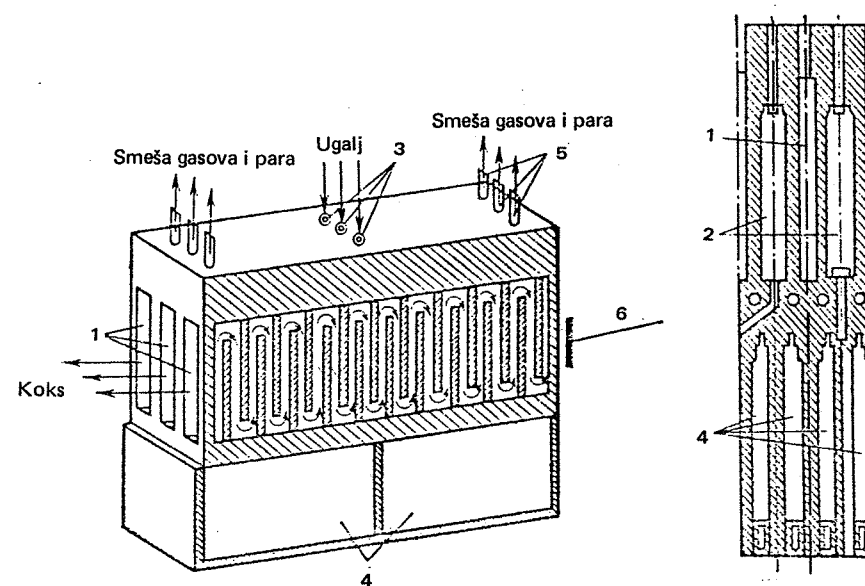
1— zid komore, 2— koks, 3— polukoks, 4— uglj u plastičnom stanju, 5— nepromenjeni uglj

Sl. III.11. Presek strukture uglja pri koksovanju u komori

U industrijskim uslovima proces koksovanja se izvodi u nizu komora povezanih u baterije koje se spolja zagrevaju sagorevanjem gasa iz koksnih peći ili nekog drugog gasovitog goriva. Svaka komora je hermetički zatvorena i radi diskontinualno, ali se organizovanim radom baterije proces u bateriji može izvoditi kontinualno. Shema koksne peći data je na slici III.12. Ispod peći nalaze se regeneratori toplote pomoću kojih se iskorišćava toplota izlaznih gasova iz peći za predgrevanje goriva i vazduha za sagorevanje.

Ugalj za koksovanje se priprema drobljenjem tako da 80–90% svih čestica bude manje od 3 mm. Vlažnost mešavine za koksovanje se kreće u granicama od 7–10% mas. Ugalj za koksovanje se odabira na osnovu prethodno urađene „švel-probe” pri kojoj se u laboratorijskim uslovima odredi količina pojedinih sastojaka pri suvoj destilaciji čvr-

stog goriva. Da bi uglj mogao uspešno da se primeni u procesu koksovanja on sme da sadrži najviše do 10,5 mas.% pepela i do 1,5 mas.% sumpora. Pored toga odgovarajućim standardima propisana je i čvrstoća uglja za koksovanje.



Sl. III.12. Shema peći za koksovanje uglja

1— komora za koksovanje, 2— međuprostor za zagrevanje, 3— otvori za šaržiranje peći, 4— regeneratori toplote, 5— odvodi za gasovite produkte, 6— uređaj za istiskivanje koksa

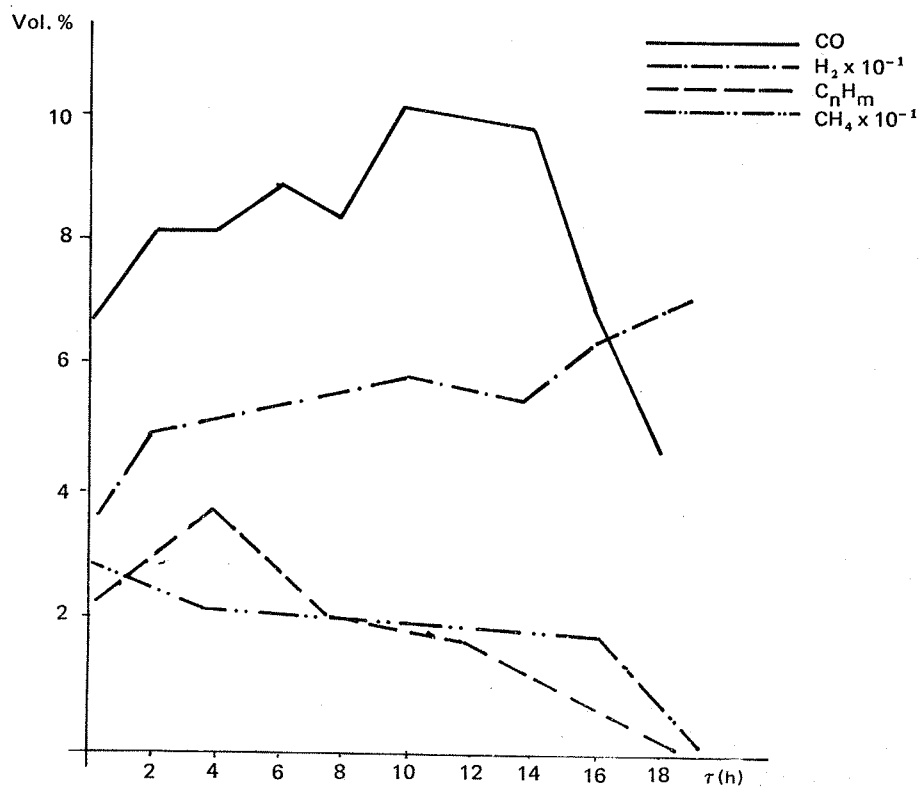
Ugalj se deponuje u bunkerima iznad koksnih peći, a pre toga se čuva u odgovarajućem skladištu. U zimskim mesecima se radi sprečavanja smrzavanja uglja na skladištima vrši prskanje uglja uljem čime se povećava i zapreminska masa uglja.

Proces koksovanja u pojedinim komorama traje od 18–26 sati, zavisno od režima rada koksnih peći. Pri tom je najvažnije da raspodela temperature bude ravnomerna po dužini zida komore, a samim tim i kroz masu uglja koji se koksuje. Temperatura zidova iznosi od 1180–1325°C, a u centru punjenja komore od 950–1050°C.

U toku procesa koksovanja iz komore se kontinualno izdvaja tzv. „koksni gas”, koji se preko kolona uvodi u glavni sabirač gasa. U sabiraču se odvija primarno hlađenje amonijakom vodom pri čemu temperatura gasa opada na 80–90°C. U sabiraču dolazi do odvajanja amonijakne vode i katrana, koji dalje slobodnim padom ide na kondenzaciju.

Sastav koksnog gasa jako zavisi od dužine procesa koksovanja i on sadrži uglavnom: CO, H₂ ugljovodonike C_nH_m i CH₄. Na slici III.13 prikazan je sastav koksnog gasa u zavisnosti od dužine trajanja procesa koksovanja.

Iz prikazanog dijagrama vidi se da sadržaj vodonika kao gorive komponente stalno raste sa vremenom koksovanja, dok sadržaj ostalih komponenata opada posle perioda od 15 časova, što ukazuje da dolazi do razgradnje metana i ugljovodnika pri dužem vremenu procesa i izdvajanja tzv. „sekundarnih” količina vodonika. Sadržaj CO takođe opada posle dužeg vremena od 15 časova i to znatno.



Sl. III.13. Sastav koksnog gasa u zavisnosti od dužine trajanja procesa

Koksnii gas nastaje u količinama od 310–340 m³ po toni suvog uglja. Njegov sastav i količina zavise: najviše od temperature i vremena procesa koksovanja. Prosečan sastav gasa iz koksne peći je sledeći: 52% vol. H₂, 25% vol. CH₄, 6,5% vol. CO, 12% vol. N₂, 2,5% vol. CO₂ i oko 2% vol. viših ugljovodonika. Početkom ovog veka ovaj gas je korišćen kao „svetleći gas” jer je zamenjivao električnu energiju za osvetljavanje. Danas se on uglavnom koristi ili kao gorivo u samim koksarama ili kao izvor vodonika za

razne sinteze u hemijskoj industriji (u neorganskoj hemijskoj tehnologiji uglavnom za sintezu amonijaka).

Na izlazu iz sabirača koksni gas ima temperaturu od najmanje 80°C i on sa sobom nosi 30–40% od ukupne količine katrana. Da bi se iz njega izvukla ova količina katrana koksni gas se u hladnjacima ohladi do 25–30°C pomoću cevi kroz koje struji hladna voda. Ispred hladnjaka gas sadrži katrana 40–60 g/m³ (na 293 K i 1,01 bar) a na izlazu iz hladnjaka 3–7 g/m³ pri istim uslovima. Ako bi se gas ohladio na nižu temperaturu od 25°C došlo bi do kondenzacije pored katrana i naftalina koji bi se taložio na cevima hladnjaka i time otežavao proticanje gasa i izazvao prekid u vuči gasa iz koksne baterije, što se manifestuje pušenjem na vratima koksni komora. Međutim, ako temperatura gasa na izlazu iz hladnjaka bude viša od 30°C onda on sa sobom odnosi mnogo katrana, naftalina i vode čime se otežava kasnije rad elektrofiltera za čišćenje gasa i sistema za izvlačenje gasa iz baterije.

Posle napuštanja hladnjaka gas sadrži katran u obliku veoma malih, finih kapljica koje stvaraju maglu. Pored magle gas sadrži još i fine čestice ugljene odnosno koksne prašine i naftalina. Odstranjivanje ovih štetnih sastojaka vrši se u elektrofilterima. Magla katrana mora da se ukloni jer se u njenom prisustvu jako smanjuje apsorpciona moć ulja za ispiranje benzola u ispiračima. Pod dejstvom jakog električnog polja čestice u gasu se naelektrišu, pri čemu se istoimeno naelektrisane međusobno odbijaju i talože na elektrodama suprotnog znaka. Elektrofilteri rade samo ukoliko je obezbeđena hermetičnost sistema i sadržaj kiseonika u gasu ne prelazi 0,4%. U suprotnom slučaju se isključuju.

Iza elektrofiltera obično je ponovo postavljen sistem hladnjaka da bi se gas koji je u elektrofilteru zagrejan do 40–50° ponovo bio ohlađen na 20–25°C. U ovom sistemu hladnjaka izdvajaju se zadnje količine naftalina koje su eventualno prošle kroz elektrofilter. Gas se zatim uvodi u amonijačni ispirač, gde se intenzivno ispira sa vodom u cilju izdvajanja amonijaka. Ovako dobijena amonijačna voda koristi se dalje za proizvodnju amonijum-sulfata kao mineralnog đubriva.

Posle amonijačnog ispirača slede ispirači za benzol kroz koje struji teško ulje koje se dobija pri destilaciji katrana i koje ima sledeće karakteristike: tačku ključanja od 235–300°C, sadržaj vode do 1% mas., fenola do 3% mas., naftalina do 10% mas. i viskoznost od 1,2–1,5°E (Englera) na 20°C. Temperatura ulja je najmanje za 2–3°C viša od temperature gasa kako ne bi dolazilo do kondenzacije vode iz gasa. Ova voda bi kasnije nepovoljno uticala na desorpciju benzola u kolonama za destilaciju ulja.

Katran kamenog uglja sadrži oko 300 različitih supstanci. To je viskozna materija tamnosmeđe boje i karakterističnog mirisa. Najvažniji sastojci katrana su: benzol, toluol, ksilol, fenol, krezol, naftalin, antracen, piridin i drugi. Prinos katrana iznosi 3–4% od mase suvog uglja u šarži za koksovanje. Gustina katrana je u intervalu od 1,17–1,20 g/cm³. Sastav i količina dobijenog katrana zavise prvenstveno od vrste uglja za koksovanje a zatim i od temperature i dužine trajanja procesa koksovanja. Ako je temperatura

koksovanja viša piroliza ugljovodonika je intenzivnija i nastaje manje katrana a više gasovitih produkata. Danas se najmanje 60 materija koristi iz katrana kamenog uglja. To su uglavnom razne smeše ili pojedine čiste materije koje su sirovine u industriji boja, lakova, insekticida, plastičnih masa, sintetičkih vlakana i dr.

Lako ulje je smeša koja takođe nastaje pri koksovanju. Sastoji se iz: ugljen-sulfida, benzola, toluola, ksilola i drugih materija. Prinos ovog ulja iznosi najviše do 1,2% od mase suvog uglja za koksovanje. Prinos i sastav lakog ulja zavise kako od kvaliteta uglja tako i od uslova procesa njegove karbonizacije. Destilacijom lakog ulja dobijaju se pojedini aromatični ugljovodonici kao i njihove smeše koje su sirovine za hemijsku industriju. I pored intenzivnog razvoja petrohemijske katran kamenog uglja i lako ulje su još uvek važni izvori aromatičnih ugljovodonika za hemijsku industriju.

Amonijumove soli se takođe javljaju u zaostalom tečnom kondenzatu posle koksovanja gde su pomešane sa fenolom, piridinom i drugim materijama. Ovaj kondenzat se prerađuje u cilju oslobađanja amonijaka koji se zatim koristi u proizvodnji raznih amonijskih veštačkih đubriva.

Koks je čvrst crn i porozan materijal. Na kvalitet koksa (boju, izgled) utiče ne samo kvalitet upotrebljenog uglja za njegovo dobijanje već i uslovi procesa karbonizacije (temperatura, dužina trajanja procesa) pa čak i način hlađenja po istiskivanju iz koksne komora. Za hlađenje se koristi voda u količinama od 3,5 m³/toni dobijenog koksa. Naglo hlađenje koksa nije preporučljivo jer izaziva ulazak vodene pare u pore koksa što stvara naprezanje i može da ima za posledicu i prskanje koksa. Čistoća upotrebljene vode utiče takođe na kvalitet koksa.

Koks nalazi primenu uglavnom u metalurgiji kao tzv. „livački” i „metalurški” koks, kao osnovno redukciono sredstvo pri topljenju rude. Pored toga koristi se i za gasifikaciju, za proizvodnju elektroda, za proizvodnju kalcijum-karbida i kao reaktant i gorivo u mnogim oblastima hemijske industrije. Od koksa se zahteva da dobro gori, kao i da ima veliku reaktivnost naročito u procesima redukcije CO₂ do CO. Oba navedena procesa su heterogena na granici čvrste i gasne faze, pa aktivnost koksa u njima zavisi ne samo od hemijskog sastava, odnosno sadržaja ugljenika, već i od poroznosti kojom je određena granična površina između faza koje reaguju. Kvalitet koksa zavisi od njegovog sadržaja sumpora, pepela, vlage i isparljivih materija. Koks mora imati i odgovarajuću mehaničku jačinu zbog naprezanja kojima je izložen naročito u metalurškim pećima. Toplotna vrednost koksa se kreće od 31400–33500 kJ/kg.

4.3. ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE

U TEHNOLOGIJI KLASIČNIH GORIVA

Procesi u tehnologiji goriva su specifični jer se većinom odvijaju na visokim temperaturama i sa materijalima sa veoma razvijenom specifičnom površinom (fino sprasnim

materijalima). To sve zahteva posebne mere sigurnosti da bi se izbegle eventualne nezgode pri radu, pojava samozapaljenja i eksplozija kao i smanjenje emisija zagađivača u okolinu pogona koja koriste ili prerađuju goriva.

Najosnovnije u pogonima u kojima se prerađuju ili proizvode zapaljive materije je stalna kontrola sadržaja pojedinih sastojaka gasa koji mogu dovesti do eksplozije i pojava kritičnih sadržaja tih materija u atmosferi pogona. U pogone sa gorivima ne sme se unositi otvorena vatra u bilo kom obliku i pušenje na radnom mestu je strogo zabranjeno za sve zaposlene, kao i za posetioce.

Svi uređaji moraju biti hermetički zatvoreni kako ne bi ispuštali otrovne materije u atmosferu. Posebno se kontroliše sadržaj CO u vazduhu čija koncentracija od 0,2% vol. izaziva gubitak svesti, a pri sadržaju od 0,06% vol. glavobolju kod ljudi.

Drugi vid zagađivača je u obliku ugljene ili koksne prašine koja izaziva oboljenja disajnih organa kod radnika u pogonima koji ih prerađuju. Zato se sav transport, doziranje i rukovanje s ugljem vrši mehaničkim putem u zatvorenim sistemima silosa, transportnih traka u kanalima, preko odgovarajućih zasuna i ventila kojima se rukuje spolja.

Radnici u pogonima moraju poznavati tačke zapaljivosti materija sa kojima rade kao i granice eksplozivnosti njihovih smeša sa vazduhom. Za većinu materija koje se sreću u tehnologiji goriva ti podaci su dati u tablici III.5.

Tablica III.5. Tačke zapaljivosti i granice eksplozivnosti pojedinih materija

Materija	Tačka paljenja (°C)	Granica eksplozivnosti u smeši sa vazd.	
		donja	gornja
Kameni ugalj (prašina)	830	—	17 mg/l
Koksni gas	600–650	6,0% vol.	30,0% vol.
Katran kamenog uglja	96–105	—	—
Benzol	15	1,4 %	6,7 %

U pogonima za preradu i proizvodnju goriva moraju obavezno biti ugrađeni sistemi ventilacije sa odgovarajućim filtrima koji sprečavaju emisiju čvrstih finih čestica prašine, zatim elektrofiltri za izdvajanje kondenzovane magle u obliku kapljica otrovnih tečnosti i slični uređaji.

Pored toga sanitarni propisi predviđaju i odgovarajuće kontrole zdravlja ljudi koji direktno rade na poslovima gde se javlja prašina, otrovni gasovi, dejstvo visoke temperature i drugi nepovoljni uslovi rada.