

Implementación de un sistema de recuperación de subproductos para un horno piloto de coquización

Recibido para evaluación: 30 de Abril de 2005
 Aceptación: 10 de Mayo de 2005
 Entrega de versión final: 31 de Mayo de 2005

Wilder Gutiérrez Quintero¹, María del Pilar Triviño Restrepo²

RESUMEN

En este trabajo se muestra un sistema a escala de laboratorio que se diseñó, construyó y se puso en marcha para recuperar los subproductos primarios del gas de coque, el cual en su primera etapa presenta un mecanismo de enfriamiento compuesto por un intercambiador de calor de doble carcasa en contraflujo, una torre de bandejas perforadas y un circuito cerrado de agua que condensa los alquitranes. La segunda fase contempla la entrada del gas en contracorriente a un tanque dividido por bandejas perforadas con una ducha permanente de agua, donde se concentran las aguas amoniacales. Para evitar que el gas de alta densidad se quede atrapado en la tubería de conducción, es necesario succionarlo por medio de un extractor tipo caracol cerrado, que a su vez actúa como separador centrífugo precipitando los compuestos más pesados, e impulsando el gas hacia una torre empacada, donde se efectúa la limpieza química de compuestos sulfurosos y cianhídricos, proporcionando un gas limpio y listo para su consumo. El sistema se probó al coquizar varios carbones y al separar sus subproductos.

PALABRAS CLAVES: Subproductos, Coque, Alquitrán, Gas, Carbonización, Solución amoniacal.

ABSTRACT

In this work is to the design of a lab-scale system who was constructed and started up to recover primary by-products of the coke gas, which in his first stage presents displays a mechanism of cooling made up of a heat exchanger of double shell to reverse flow, a tower of perforated trays and a closed circuit of water that condenses tars. The second phase contemplates the entrance of the gas in crosscurrent to a tank divided by perforated trays with a permanent water shower, where the ammoniacal solutions are concentrated. In order to avoid that the gas remains caught in the pipe of conduction by its high density, it is necessary to suck it by means of an extractor type snail closed, that acts as well like centrifugal separator precipitating the heaviest compounds, and impelling the gas towards a tower, where the chemical cleaning of sulphurous and hydrocyanic compounds when reacting with the Lamming mixture takes place, providing a clean and ready gas for its consumption. A experimental procedure is developed to test coals samples.

KEYWORDS: Byproducts, Coke, Tar, Gas, Carbonization, Ammoniacal solution.

1. Joven Investigador
 Grupo de Investigación en
 Carbones y
 Carboquímica,
 wildergquin@hotmail.com
 2. Directora Grupo de
 Investigación Carbones y
 Carboquímica,
 ptrivino@tunja.uptc.edu.co,
 Universidad Pedagógica y
 Tecnológica de Colombia.

Introducción

En Colombia la única empresa que posee sistema de recuperación de subproductos de coquización es Acerías Paz de Río. Con la crisis petrolera, nuevamente, se busca aprovechar al máximo los productos químicos que se pueden extraer del carbón, es el caso de los alquitranes que contienen importantes cantidades de aromáticos, por ejemplo, el consumo anual de estos en el mundo está alrededor de $25 \cdot 10^6$ t para bencenos, toluenos y xilenos; de $5 \cdot 10^6$ t para naftalenos y compuestos de 3 y 4 anillos (Song C., Schobert H., 1996). El desarrollo de subproductos gaseosos líquidos y sólidos a partir de procesos de conversión del carbón produce un valor agregado que puede aumentar la viabilidad económica para la implementación de hornos con recuperación de subproductos en el país.

Normalmente, en un proceso de coquización se desprenden agua y materias volátiles del carbón dando origen al gas de coquización. Este es un gas rico en metano e hidrógeno con contenidos menores de CO y CO₂ e hidrocarburos ligeros como etileno, acetileno, etano etc; con un alto poder calorífico que oscila entre $20 \cdot 10^6$ y $25 \cdot 10^6$ Joules/m³ (Díaz, 2002); además de estos compuestos el gas de coquería contiene azufre, derivados de cianuro, anhídrido carbónico, material particulado, entre otras impurezas.

Las cantidades de gas que se generan son elevadas, de alto poder calorífico, de carácter explosivo, tóxico y contaminante tanto para el hombre como para los suelos, la vegetación y la fauna. Estos son reutilizados en hornos de paredes verticales o quemados a través de las chimeneas en hornos de solera y expulsados directamente de los recintos de coquización en los tipo colmena tradicional.

El presente trabajo implementa un sistema de recuperación que separa los alquitranes, las aguas amoniacales y proporciona un gas limpio, que puede utilizarse en diferentes formas.

METODOLOGÍA

El sistema de recuperación de subproductos se diseñó, construyó y montó, para acoplarlo a un horno experimental de coquización de paredes verticales con calentamiento eléctrico (fig 1), en el cual se pueden manejar variables como: granulometría, densidad de carga, temperatura máxima de coquización, rata de calentamiento y tiempo de residencia. Finalmente, para probar el sistema se realizaron ensayos de coquización con diferentes carbones de la región.

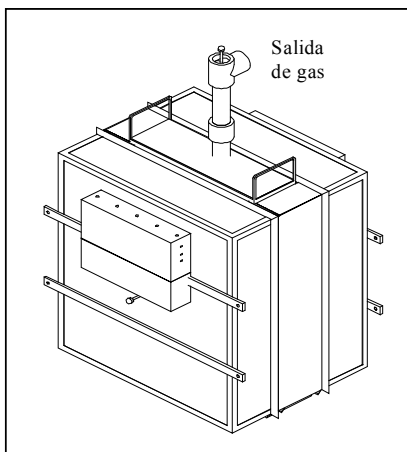


Figura 1. Horno experimental de coquización

MATERIALES

A continuación se describen brevemente los materiales empleados para construcción del sistema:

1. Lámina Hot Roll número 4 (2.4 m * 1.2m) de calibres 3/16 y 1/8:

- Tamaño 2.40cm * 120cm
- Designación ASTM A36
- Resistencia a la tracción 45-50 kg./mm²
- Composición porcentual: C = 0.29; Mn = 0.8-1.2; Si₂ = 0.5-0.3

Y lámina Cold roll calibre 16 para la torre de enfriamiento y para la torre de limpieza química.

2. Tubería Para al conducción del gas tiene un diámetro de 73mm con un espesor de pared de 4mm su designación según normas API es SL GB 2 ½

Accesorios de Tubería: En acero galvanizado y en PVC

3. Soldadura AWS E 60-13, AWS E 70-18

4. Válvulas:

- Válvula de mariposa: De 2 ½ pulgadas ubicada en la entrada de flujo del extractor para permitir un control de la cantidad de gas y así poder aumentar o disminuir la presión de forma rápida y eficiente.

- Válvula de bola: De ¾ de pulgada ubicada en el fondo de la torre de lavado por donde se extraen las aguas amoniacales.

- Válvula de bola: De 1 pulgada ubicada en el fondo del tanque de condensación primaria donde se extrae el alquitrán y aguas amoniacales.

5. Bridas: En lámina de acero Hot roll de calibre 3/16 con seis agujeros de 5/16 soldados en un extremo a un tubo de 2 ½ pulgadas.

6. Empaques

- De las tapas de los recipientes. En caucho para la tapa de la torre de limpieza química, torre de lavado y torre de condensación primaria entre el horno y el sistema construido. - Para el horno y el sistema construido: De asbesto

- Del intercambiador de calor en asbesto reforzado

- De la torre de lavado en asbesto plumaginado

- De la torre de limpieza química y el extractor. Son tres empaques de caucho, del extractor

- O' rings. Son anillos de caucho para dar sello a la válvula de mariposa y de la conexión extractor-torre de limpieza química

7. Manómetro: Las presiones de salida son muy bajas, por lo que se optó por un manómetro de tubo en U con una escala milimétrica, que indica la presión por diferencia de alturas.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

I Etapa de separación: condensación del alquitrán

En este paso, el gas de coque se somete a un enfriamiento con el cual se logra la condensación de las fracciones pesadas llamadas alquitranes, en un intercambiador de calor de doble tubo que utiliza agua como refrigerante. La temperatura del gas disminuye de 850°C a 80°C mientras que el agua de refrigeración se calienta de 20°C a 90°C y es llevada a una torre de enfriamiento de bandejas de acero perforadas donde se enfría por convección natural y se reincorpora al intercambiador mediante un circuito cerrado (Fig. 2).

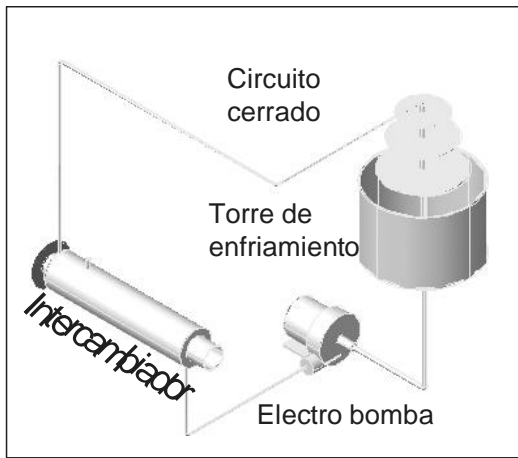


Figura 2 Sistema de enfriamiento

El gas frío llega a un tanque de almacenamiento, el cual contiene en la parte superior un barrilete con un volumen establecido de agua, el cual permite la separación de las fracciones livianas. El gas atraviesa el agua produciéndose una turbulencia que ocasiona el desprendimiento de las fracciones pesadas, que se depositan en la parte inferior del tanque (Figura 3).

El alquitrán de coquización es un líquido de color negro, viscoso que contiene hidrocarburos derivados del benceno, naftalina, antraceno, trazas de hidrocarburos alifáticos y brea (Díaz, 2002).

De los aceites se extraen principalmente los fenoles, cresoles, xiloles, naftaleno y antraceno. Los Benzoles son también productos condensables de la carbonización, de ellos se extrae el benceno, el tolueno y varios hidrocarburos de gran aplicación industrial.

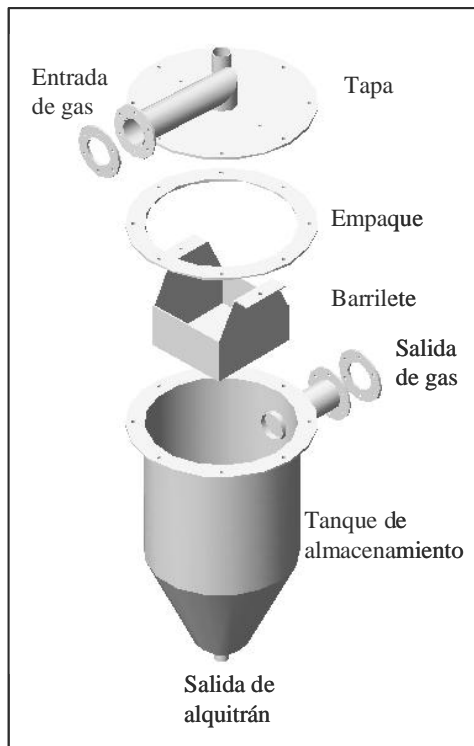


Figura 3 Tanque de condensación

II Etapa de Limpieza Física

Mediante un circuito cerrado de agua, la cual se satura de compuestos nitrogenados solubles, dando lugar a una solución amoniacal. Para asegurar que todo el gas se encuentra en contacto directo con el agua, se dispuso un sistema dispersor en la parte superior y una serie de bandejas perforadas en madera que dispersan el gas y el agua en todo el volumen de la torre, este montaje aumenta la superficie de contacto agua-gas (Figura 4).

Debido a que el gas de coquización tiene una densidad elevada que le impide difundirse rápidamente a través de los tubos de conducción, fue necesario diseñar y construir un extractor tipo caracol cerrado (Figura 5), ubicado entre la torre de lavado y el

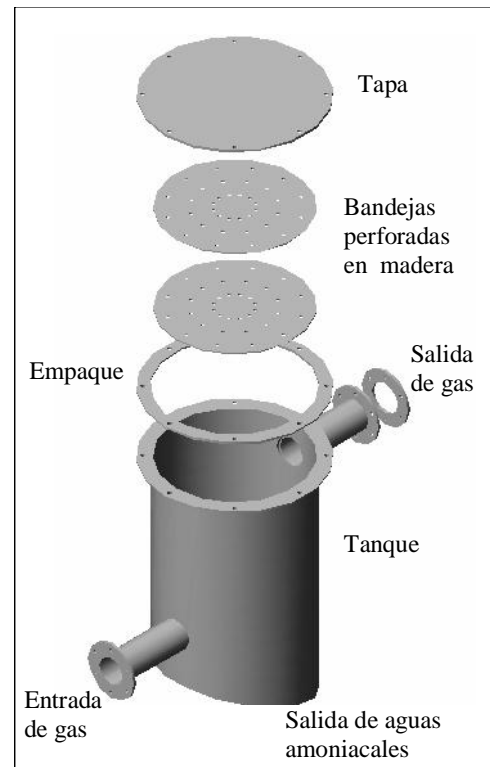


Figura 4 Torre de lavado

sistema de limpieza química con el fin de succionar y evitar la acumulación de gas. Además, dentro del extractor se separan los restos de alquitrán aprovechando la fuerza centrífuga de la turbina.

El flujo de gas es controlado mediante una válvula de mariposa, y las presiones se miden con un manómetro de columna de agua dado a que son muy bajas (Fig. 5).

III Etapa de Limpieza Química

Por último, el gas es conducido hacia la torre de limpieza química y entra en contacto con una mezcla compuesta por 40% de CaO, 7.5% de FeSO₄, 45% de aserrín de madera y 7.5% de agua, para eliminar compuestos gaseosos perjudiciales como ácidos cianhídrico y sulfúrico, anhídrido carbónico y sulfuro de carbono entre otros (Fig 6).

La reacciones que se llevan a cabo son:

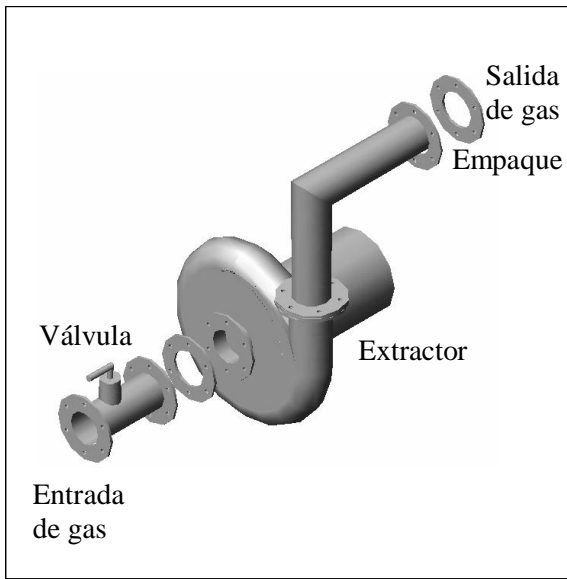
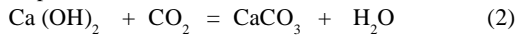


Figura 5. Extractor

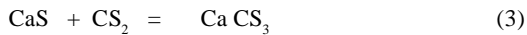
Eliminación del ácido sulfhídrico.



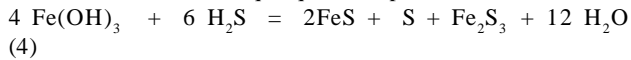
Depuración del anhídrido carbónico



Para el bisulfuro de carbono



Para el ácido sulfhídrico que quedó después del lavado físico.



Para el ácido cianhídrico

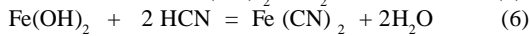
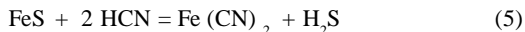
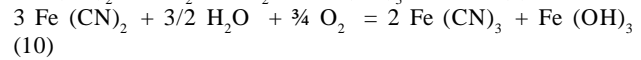
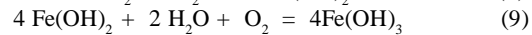
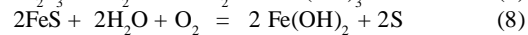
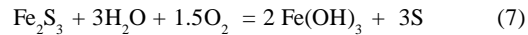


Figura 6 Torre de limpieza química

Cuando la mezcla reacciona con el gas se va saturando con compuestos de azufre y cianuro, ésta se regenera dejándola en contacto con el aire durante varios días, las reacciones de regeneración de la mezcla son:



Algunos de estos productos tales como sulfato de calcio (yeso) puede llegar a recuperarse y tienen un valor comercial.

Finalmente, se obtiene un gas limpio, libre de partículas, con contenidos de CO, H₂, CH₄, CO₂ y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros como etileno, acetileno, etano, de alto poder calorífico, listo para ser utilizado industrialmente.

El montaje del sistema piloto de recuperación de subproductos se ilustra en la figura 7.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las pruebas de verificación del sistema de separación de los subproductos se realizaron con diferentes tipos de carbones provenientes de la provincia de Valderrama y Guachetá. El análisis elemental de éstos se muestra en la tabla 1.

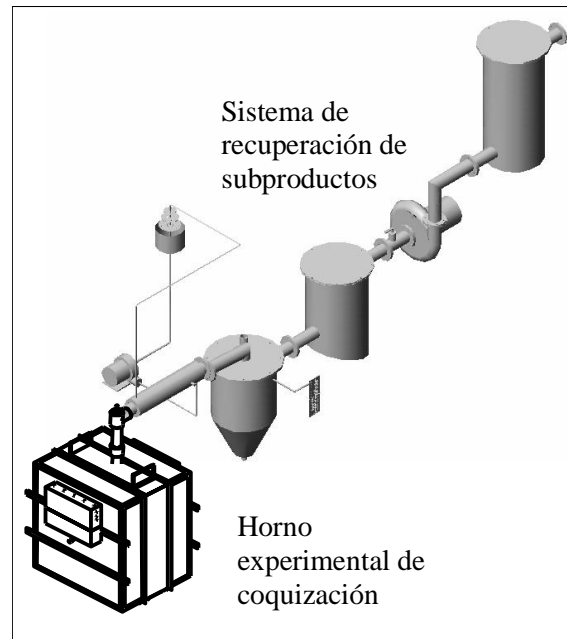


Figura 7 Vista general del sistema construido

	Bajo volátil	Medio volátil	Alto volátil
Cenizas (%)	22.52	24.74	16.71
Materia volátil (%)	19.5	25.9	34.85
Humedad (%)	1.2	2	1.03
Carbono fijo (%)	56.78	47.36	47.41

Tabla 1. Análisis próximo de los carbones utilizados.

Los ensayos se realizaron utilizando 10 Kg de cada carbón con una granulometría de 2mm y un tiempo de permanencia de 6 horas. La tasa de calentamiento fue similar para todas las pruebas, ésta se ilustra en la figura 8.

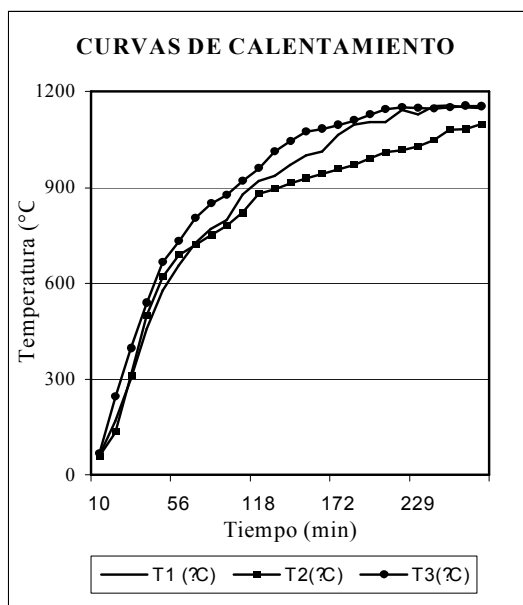


Figura 8 Curva de calentamiento del horno en operación

T1 Temperatura de la resistencia frontal
T2 Temperatura de la masa de carbón.
T3 Temperatura de la resistencia Posterior

Las cantidades de los subproductos líquidos, sólidos y mixtos obtenidos en los ensayos realizados se pueden apreciar en la tabla 2. Es evidente que hay una relación directa entre la producción de coque y el porcentaje de materia volátil que exhibe el carbón de partida.

	Bajo volátil	Medio volátil	Alto volátil
Coque (Kg.)	7.8	7.5	6.5
Alquitrán (l)	100	120	190
Aguas amoniacales (l)	1.4	0.9	1
Agua de lavado (l)	9	12	12
Mixtos (l)	1	0.5	1

Tabla 2. Cantidad de productos obtenidos por 10 kg de carbón original

Conclusiones

El sistema de separación de subproductos a escala de laboratorio, construido para el horno experimental de coquización permite obtener cantidades importantes de alquitrán, soluciones amoniacales, gas y coque; los cuales contribuyen al futuro desarrollo de la industria carboquímica. Además, brinda ambientes de trabajo más limpios y seguros para los usuarios del horno.

La eficiencia de las carbonizaciones oscila entre el 65% y el 78% para el coque, lo cual depende de los parámetros establecidos en el trabajo y del tipo de carbón de partida.

El montaje diseñado, construido y puesto en marcha se caracteriza por su hermeticidad, la cual se logra gracias a la selección de materiales tales como el tipo de lámina, los empaques y su seguridad debido a que el gas es obligado a seguir el recorrido del circuito.

El sistema de enfriamiento diseñado tiene la ventaja de bajar la temperatura del gas en un rango bastante amplio (de 850 °C a 80 °C) lo que lo hace muy eficiente y económico, ya que el agua puede recircularse.

La limpieza física se logra aprovechando el área de contacto y la solubilidad entre las moléculas de los gases, los compuestos presentes y el agua.

Las reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor de limpieza química aseguran una limpieza del gas y su valorización calorífica.

El extractor construido además de poner en movimiento el gas, con lo cual se evita acumulaciones peligrosas de éste, permite recuperar restos de fracciones de alquitrán pesadas.

De acuerdo a las pruebas efectuadas, el sistema construido presenta eficiencias hasta del 80% para la obtención coque, con muestras de carbones de 10 kilos de carbón y tiempos de residencia de 6 horas.

Reconocimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por la financiación de este proyecto.

A los integrantes del Grupo de Investigación de de Carbones y Carboquímica, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

Referencias bibliográficas

1. CHATTERJEE, A, Coal and Coke at Tata Steel, The Tata Iron and Steel Co, ltd, Jamshedpur, India: 1999, p 161-168.
2. DIAZ, Á, Ciencia y tecnología del carbón Tunja, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2002. p 115-152.

3. LOISON, R, FOCH, P y BOYER, A. El Coque. Paris: Dunod, 1970 Cap 1-3, 9-11
4. NOMURA, S. ARIMA, T. Coke shrinkage and coking pressure during carbonization in a coke oven. En *Fuel*, Vol. 79, (2000), p. 1603 - 1610
5. RAMIREZ, A y CHAPARRO, L, Montaje de una planta piloto para la producción de gas a partir de carbón por pirólisis primaria, Tunja: UPTC, 1990.
6. SANDOVAL, C. Rediseño y puesta en marcha de una planta de pirólisis. Tunja: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 1994.cap I II III.
7. SERRANO CAMACHO, Ciro, Los subproductos del gas de coque y la planta de Belencito, Acerías Paz de Río S.A: 1973, pág 20-97
8. SONG C., SCHOBETR, H., Non fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *En Fuel*, Vol 75 no 6, (1996), p 724-736
9. TRIVIÑO, M. P, Investigación física y química de los subproductos de la pirolisis a baja temperatura de carbones de Boyacá a baja temperatura en la planta Piloto de la UPTC, Tunja: UPTC, 2001
10. VAN, K.H, Progress of coal science in the 20th century. En *fuel* Vol 79 (2000), p 1-26