

Małgorzata HANUSZKIEWICZ-DRAPAŁA
Jan SKŁADZIEŃ

Instytut Techniki Ciepłej

BILANSY ENERGII I EGZERGII DLA TYPOWYCH PRZEMYSŁOWYCH INSTALACJI DO WYTWARZANIA WODORU

Streszczenie. W pracy przedstawiono wykresy pasmowe bilansu energii i egzergii dla dwóch instalacji służących do wytwarzania wodoru. Wykorzystano dane pomiarowe dotyczące rzeczywistych instalacji przemysłowych, z których jedna zasilana jest gazem koksowniczym, druga zaś gazem ziemnym.

1. WSTĘP

Instalacje stosowane do przemysłowej produkcji wodoru z uwagi na postać podstawowego substratu można podzielić na dwie grupy. Jedną stanowią instalacje wykorzystujące gaz koksowniczy, drugą zaś instalacje zasilane gazem ziemnym. W pierwszym przypadku istnieje tylko jedno paliwo naturalne, będące pierwotnym źródłem energetycznym w postaci węgla kamiennego, podstawowy proces realizowany w układzie ma zaś charakter fizyczny. Reakcje chemiczne zachodzą jedynie w urządzeniach pomocniczych i mają one na celu głównie oczyszczenie gazu. W przypadku zasilania instalacji metanem zawartym w gazie ziemnym wykorzystuje się dwa paliwa pierwotne, przy czym oprócz gazu ziemnego paliwem jest węgiel zużywany w sposób pośredni. Pośrednim nośnikiem energii jest przede wszystkim prąd elektryczny, para wodna oraz ewentualnie tlen. Głównym elementem procesu technologicznego są reakcje chemiczne prowadzące do powstania pierwiastka wodoru.

Pozyskiwanie wodoru z gazu koksowniczego jest związane z wytwarzaniem równocześnie innych produktów użytecznych, które czasem mogą być uważane za produkty główne. W rozważanym dalej przypadku występują dwa takie produkty w postaci frakcji etylenowej i frakcji metanowej. W analizowanej w niniejszej pracy instalacji zasilanej gazem ziemnym występuje tylko jeden produkt główny w postaci czynnika będącego nośnikiem wodoru.

2. WYKRESY PASMOWE BILANSU ENERGII I EGZERGII DLA INSTALACJI DO WYTWARZANIA WODORU Z GAZU KOKSOWNICZEGO METODĄ NISKOTEMPERATUROWEGO ROZFRAKCJONOWANIA

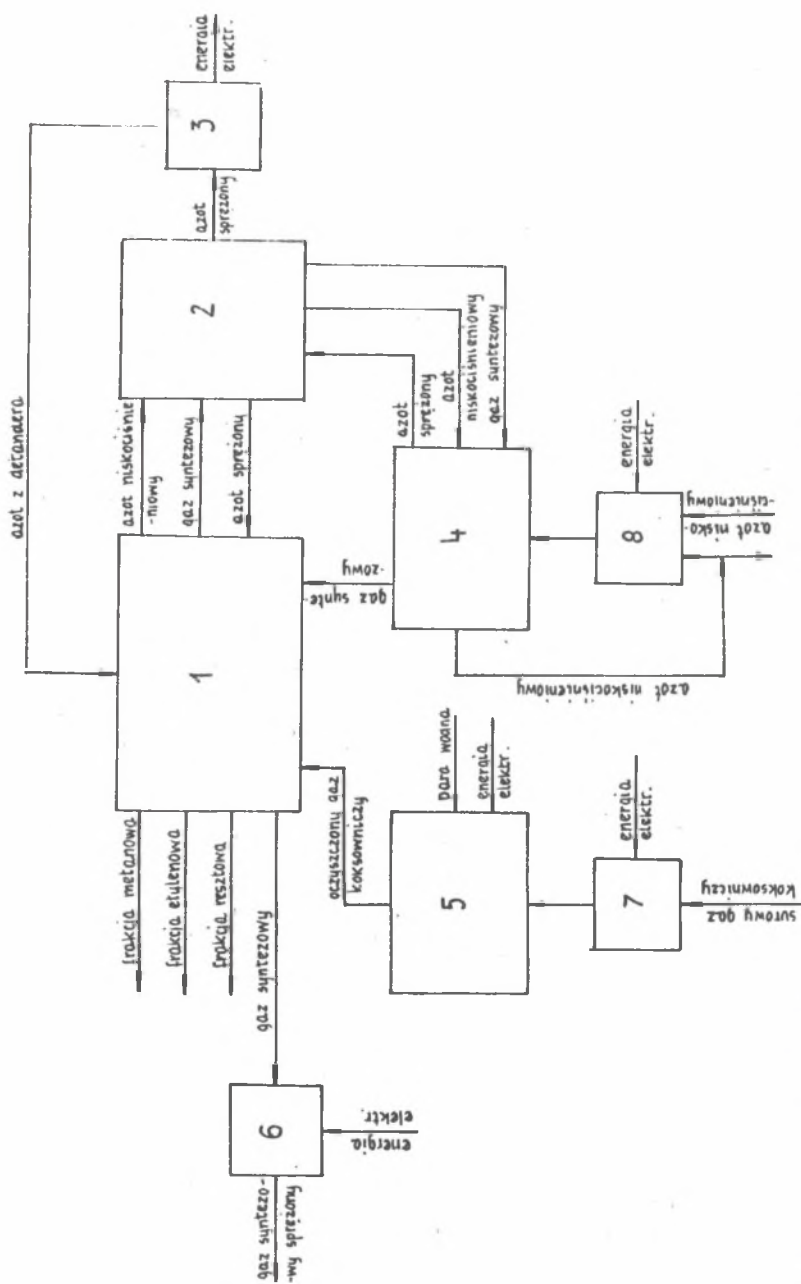
Schemat rozpatrywanej instalacji pokazano na rys. 1. Na rysunku tym cyfra 1 dotyczy aparatu do skraplania i oddzielania części składników gazu koksowniczego, 2 i 4 oznaczają zespoły wymienników do ochładzania azotu. 3 - detander, 5 - układ oczyszczania gazu, 6 ÷ 8 - sprężarki frakcji azotowo-wodorowej, gazu koksowniczego oraz azotu. Właściwą część instalacji stanowią elementy 1 ÷ 4, które oprócz detandera i zespołów wymienników ciepła, w tym również wieloczynnikowych, zawierają głównie kolumny rektyfikacyjne i separatory.

Na rys. 1 zaznaczono najważniejsze nośniki i strumienie energii. Pomińnięto pozycje energetyczne mające znikome znaczenie, np. parę wodną i energię elektryczną doprowadzaną do głównej części instalacji.

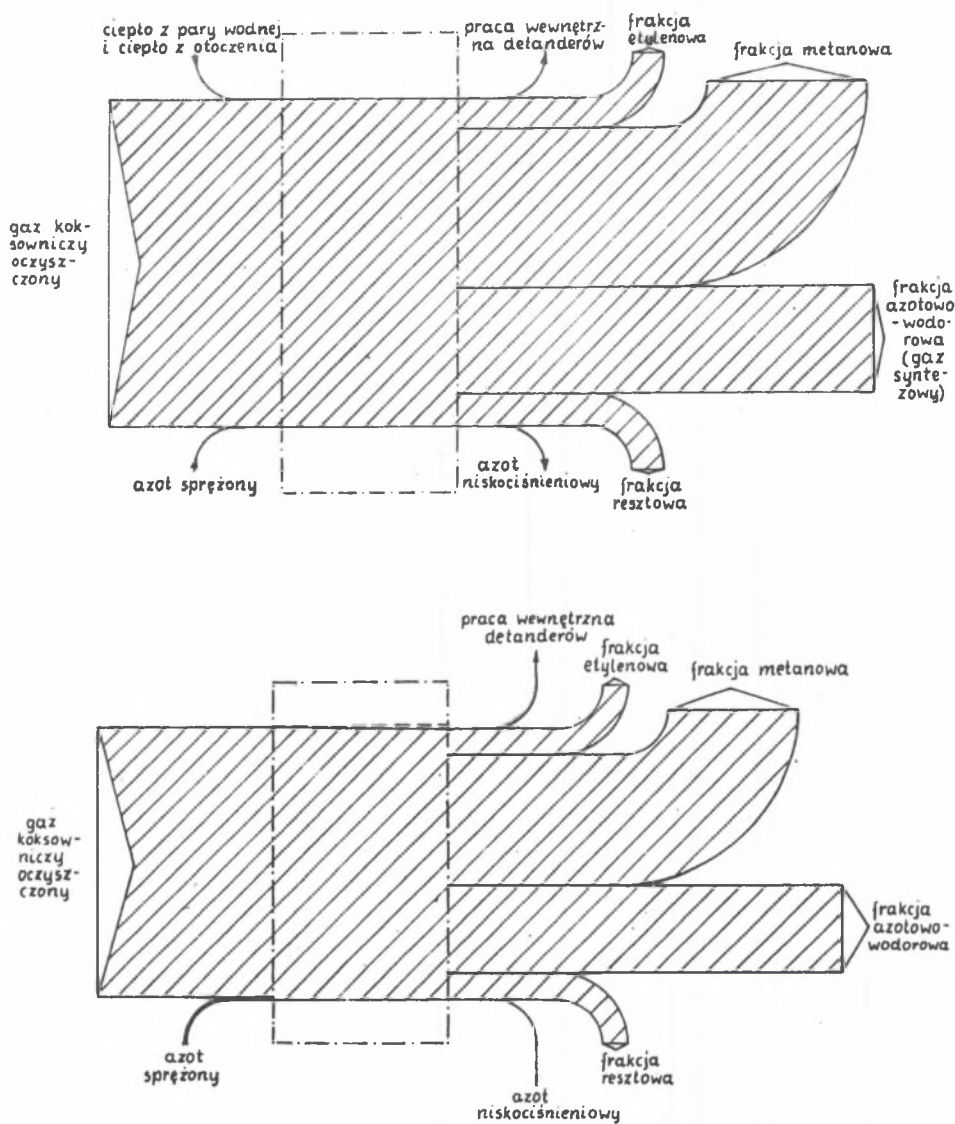
Instalacja jak na rys. 1 zużywa rocznie ok. 8 mln kmol surowego gazu koksowniczego. Podstawowy końcowy produkt służący następnie do syntezy amoniaku stanowi gaz syntezowy w postaci frakcji azotowo-wodorowej zawierającej 24% azotu i 76% wodoru. Dodatkowymi produktami, które mogą być również uważane za produkty główne, są frakcje: etylenowa i metanowa. Frakcja etylenowa zawiera prawie 50% etylenu i ok. 40% metanu, resztę zaś stanowi wodór z domieszką CO. Frakcja metanowa ma ok. 90% metanu, a w pozostałej części oprócz CO znajdują się domieszki etylenu i wodoru. Produktem ubocznym jest tzw. gaz resztowy będący słabym paliwem gazowym zawierającym ok. 30% CO, 10% CH₄, 5% H₂ i ponad 50% N₂.

Wytwarzanie wodoru w postaci gazu syntezowego polega na stopniowym ochładzaniu oczyszczonego sprężonego gazu koksowniczego. Podczas tego ochładzania ulegają kolejno wykropleniu: frakcja etylenowa, frakcja metanowa i gaz resztowy. Pozostały w fazie gazowej wodór jest następnie mieszany w odpowiedniej proporcji z azotem i po podgrzaniu do temperatury bliskiej temperaturze otoczenia frakcja azotowo-wodorowa podlega sprężaniu w kompresorze. Podgrzewanie gazu syntezowego, podobnie jak i pozostałych frakcji, ma na celu zapobieganie unoszeniu "zimna" z instalacji. Podgrzewanie to zachodzi w kompleksie wymienników ciepła, z których część ma postać wieloczynnikową, w granicznym przypadku pięcioczynnikową, przy czym cztery frakcje ulegają nagrzewaniu pobierając ciepło od gazu koksowniczego. Ubytki "zimna" w instalacji są kompensowane przez rozprężanie ochłodzonego wstępnie azotu ciśnieniowego. Rozprężanie to zachodzi w detanderze napędzającym generator prądu elektrycznego.

Wykres pasmowy bilansu energii i egzergii dla właściwej instalacji do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu koksowniczego, obejmującej bloki 1÷4, pokazano na rys. 2. Rysunek 3 zawiera takie same wykresy dla całego układu przedstawionego na rys. 1, tj. dla całej instalacji niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu koksowniczego wraz z elementami pomocniczymi.



Rys. 1. Schemat układu do wytwarzania wodoru z gazu koksowniczego metodą niskotemperaturowego rozfrakcjonowania
 Fig. 1. Scheme of the system for hydrogen generation from coke-oven gas using the low-temperature fractionation method



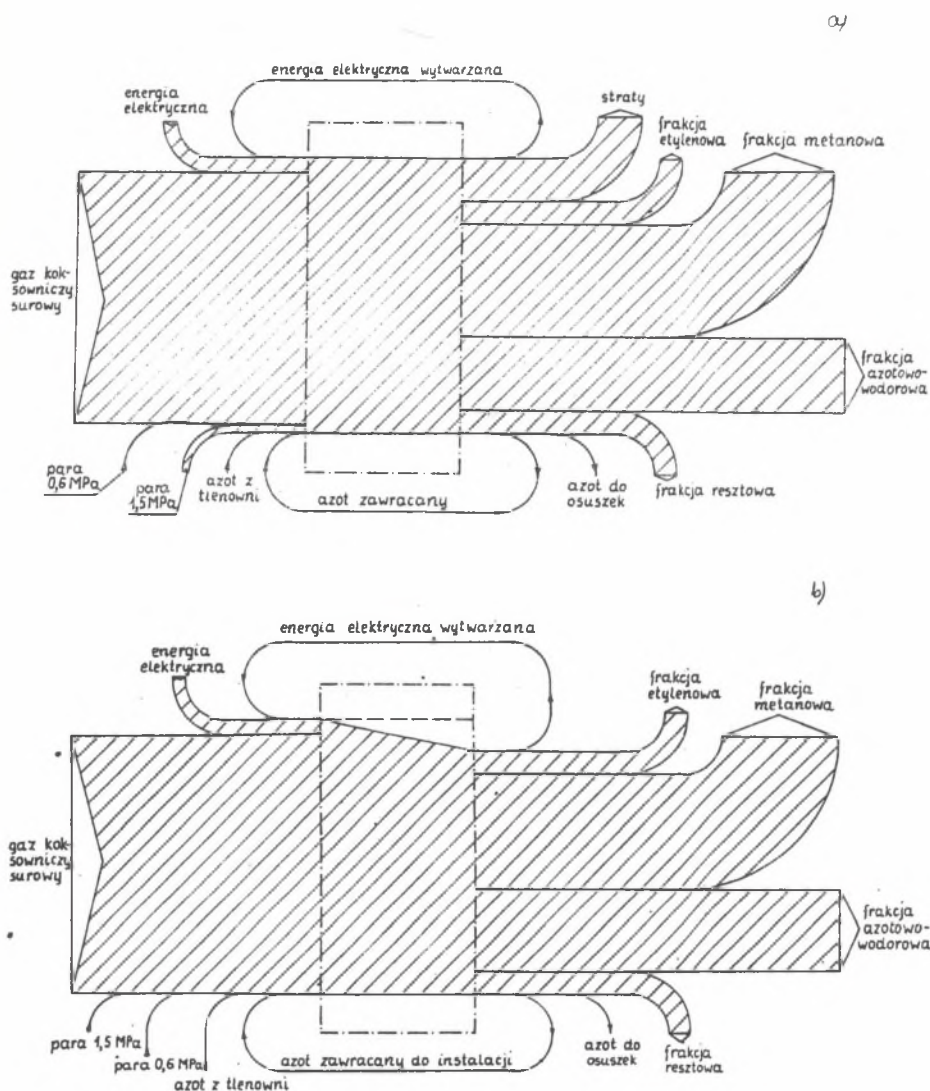
Rys. 2. Dla właściwej instalacji do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu koksowniczego wykres pasmowy bilansu

a) energii, b) egzergii

Fig. 2. Band charts of

a) energy, b) exergy

for basic installation for low-temperature coke-oven gas fractionation



Rys. 3. Dla całego układu do wytwarzania wodoru z gazu koksowniczego metodą niskotemperaturowego rozfrakcjonowania wykres pasmowy bilansu

a) energii, b) egzergii

Fig. 2. Band charts of

a) energy, b) exergy

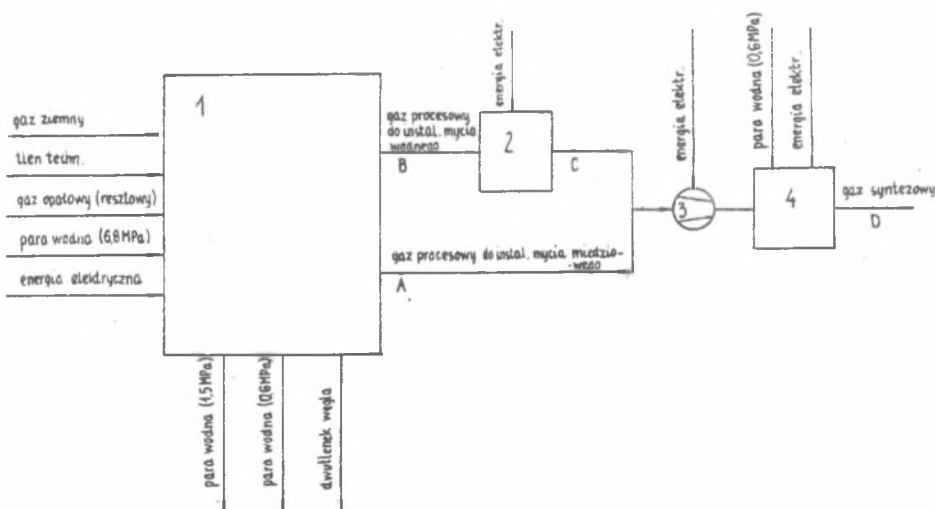
for complete system for hydrogen generation from coke-oven gas using the low-temperature fractionation method

Części a dotyczą energii, części b rys. 2 i 3 zaś egzergii. Na wykresach uwzględniono najważniejsze strumienie energii i egzergii. Składnik bilansu nazwany stratami stanowi różnicę pomiędzy energią wyprowadzaną z układu głównie w postaci entalpii substancji odpadowych i ciepła pobieranego przez wodę chłodzącą oraz ciepłem dopływającym z otoczenia. Ciepło to w stanie ustalonym ma znikome znaczenie. Pasma związane z gazem koksowniczym, frakcją azotowo-wodorową, etylenową, metanową i resztową oznaczają w praktyce energię lub egzergię chemiczną strumieni tych czynników [3+6]. Za energię chemiczną przyjmowano wartość opałową gazów. Pasma strat energii na wykresie 2a dotyczącym właściwej instalacji do niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu koksowniczego ma znikomą grubość. Również straty egzergii w tej instalacji, jak wynika z rys. 2b, są nieznaczne. Nieco inaczej wygląda sytuacja w przypadku całego układu, jak na rys. 1. Wynika to stąd, że istotną rolę odgrywają straty w instalacji do oczyszczania gazu koksowniczego oraz straty będące rezultatem chłodzenia sprężarek. W przypadku bilansów egzergii odcinki strat oznaczają zarówno straty zewnętrzne, jak również wewnętrzne wynikające z nieodwracalności procesów zachodzących w układzie.

Jak sugerują wykresy przedstawione na rys. 2 i 3, sam proces niskotemperaturowego rozfrakcjonowania oczyszczonego sprężonego gazu koksowniczego cechuje się dużą doskonałością termodynamiczną. Przeprowadzenie tego procesu wymaga jednak zrealizowania innych działań, głównie oczyszczania surowego gazu koksowniczego oraz sprężania gazu koksowniczego surowego i azotu, które związane są z dość istotnymi stratami zarówno w odniesieniu do strony energetycznej, jak i egzergicznej całego kompleksowego procesu. Dla procesu takiego energia elektryczna ma wartość ok. 6%, entalpia pary wodnej zaś ok. 3% całkowitego strumienia doprowadzonej energii. Pozostałą energię dopływającą do układu stanowi w praktyce wartość opałowa surowego gazu koksowniczego. Energia elektryczna wytwarzana za pośrednictwem detandera i zwracana do układu ma z punktu widzenia energetycznego i egzergicznego znikome znaczenie, jest jednak bardzo istotna z uwagi na stronę technologiczną. Pasma strat obrazujące energię rozpraszaną stanowi ok. 16% energii zasilającej całą instalację. Energia rozpraszana może mieć pewną wartość użyteczną np. w przypadku wykorzystywania substancji odpadowych lub podgrzanej wody opuszczającej układ. Egzergia tej wody jest znikoma, straty egzergii w układzie zaś wynoszą ok. 11% całego strumienia egzergii zasilającej układ. Udział entalpii i egzergii produktów w całkowitej energii i egzergii doprowadzonej wynosi kolejno 27% i 29% dla frakcji azotowo-wodorowej, 40% i 42% dla frakcji metanowej oraz 8% i 9% dla frakcji etylenowej.

3. WYKRESY PASMOWE BILANSU ENERGII I EGZERGII DLA INSTALACJI DO WYTWARZANIA WODORU Z WYSOKOMETANOWEGO GAZU ZIEMNEGO METODĄ CIŚNIENIOWEGO PÓLSPALANIA

Wspomniana powyżej instalacja, wykorzystująca metodę ciśnieniowego półspalania, ma dość złożoną postać i składa się z wielu elementów, z których najważniejszymi są reaktory chemiczne. Istotną rolę odgrywają też typowe urządzenia ciepłne, głównie wymienniki ciepła, generatory pary oraz sprężarki wzbogaconego powietrza, gazu ziemnego i gazu procesowego. Elementami pomocniczymi są przede wszystkim instalacje do oczyszczania produktu poprzez procesy mycia potasowego, wodnego i miedziowego. Wysokometanowy gaz ziemny o odpowiednim ciśnieniu podlega kolejno egzotermicznym reakcjom półspalania i ochładzaniu. Z otrzymanego gazu syntezowego są wymywane niepożądane domieszki. W efekcie gaz ten po opuszczeniu układu zawiera 90% wodoru, 9,5% azotu oraz 0,5% metanu. Podobnie jak w przypadku instalacji omówionej w rozdz. 2, temperatura końcowa gazu syntezowego jest zbliżona do temperatury otoczenia, ciśnienie końcowe zaś wynosi 30 MPa. Instalacja do wytwarzania wodoru metodą ciśnieniowego półspalania zasilana jest gazem ziemnym w ilości ok. 13 mln kmol/rok.



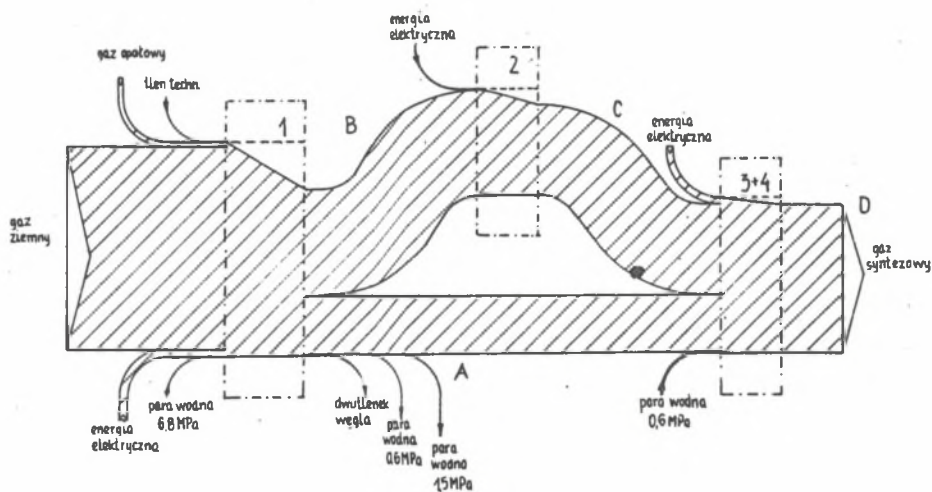
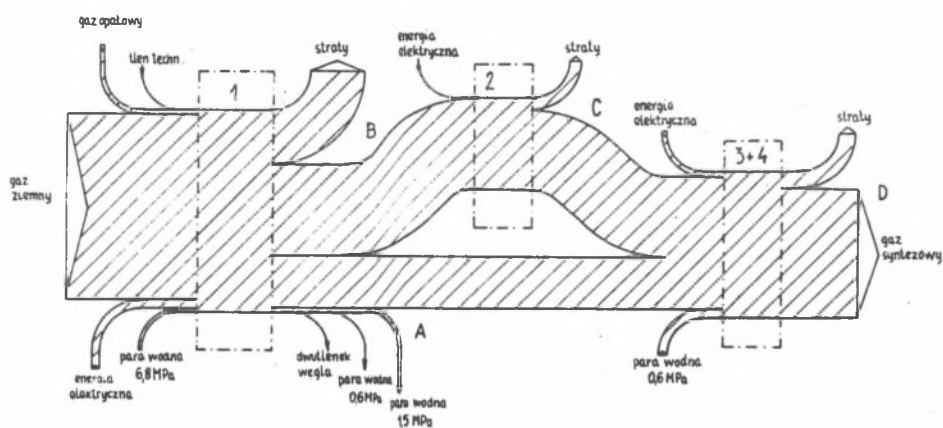
Rys. 4. Schemat układu do wytwarzania wodoru z gazu ziemnego metodą półspalania ciśnieniowego

Fig. 4. Scheme of the system for hydrogen generation from natural gas using the pressure half-combustion method

Bardzo uproszczony schemat blokowy instalacji wykorzystującej gaz ziemny wraz z podstawowymi nośnikami energii podano na rys. 4. Element 1 oznacza podstawową część instalacji do wytwarzania wodoru w postaci gazu syntezowego wraz z aparaturą do mycia potasowego części półproduktu. Druga część gazu procesowego podlega myciu wodnemu w elemencie 2. Symbol 3 oznacza sprężarkę, 4 zaś jest instalacją mycia miedziowego. Blok 1 zawiera znaczną liczbę urządzeń, głównie związanych z procesem technologicznym konwersji gazu. Stosunkowo dużą część bloku urządzeń 1 stanowi układ kotłowy zawierający szereg wymienników ciepła służących do podgrzewania wody, jak również wytwarzający parę wodną o różnych poziomach ciśnienia. W bloku 1 znajduje się także szereg urządzeń pomocniczych, w tym sprężarki powietrza wzbogaconego w tlen i gazu ziemnego, jak też wspomniana już instalacja mycia potasowego.

Wykresy pasmowe bilansu energii i egzergii z uwzględnieniem oddzielnie elementów zaznaczonych na rys. 4 pokazano na rys. 5. Łączne wykresy bilansowe dla całego układu przedstawiono na rys. 6. Podobnie jak uprzednio części a rysunków dotyczą energii, części b zaś egzergii. Na wykresach uwzględniono jedynie najważniejsze strumienie energii i egzergii. Pasma związane z gazem ziemnym, gazem opałowym i gazem syntezowym w praktyce oznaczają energię lub egzergię chemiczną tych czynników, Energię chemiczną uwzględniono za pośrednictwem wartości opałowych. Wyrażenie umownie określone mianem "straty" ujmuje zarówno rzeczywiste straty w postaci ciepła odprowadzanego bezpośrednio lub pośrednio do otoczenia, jak też entalpię substancji wyprowadzanych z półproduktu, którym jest gaz procesowy, oraz przyrosty entalpii strumieni wody przechodzących przez instalację. Strumienie te związane są głównie z wodą zdemineralizowaną, wodą chłodzącą, odmulinami, skroplinami i oparami. Entalpia tych strumieni po opuszczeniu przez nie instalacji może być wykorzystana np. do celów grzewczych. Niektóre strumienie mają pewną wartość ekonomiczną z uwagi na znaczną czystość zawartej w nich wody. Z punktu widzenia jednak samego procesu wytwarzania wodoru przyrost entalpii wymienionych strumieni wody może być włączony do pozycji "straty". Podobnie jak uprzednio, spadek egzergii ujmuje zewnętrzne, jak i wewnętrzne straty tej funkcji stanu.

Jak wynika z wykresów na rys. 5 i 6, straty zarówno energii jak i egzergii stanowią dość istotną pozycję, szczególnie w odniesieniu do podstawowej części układu. Straty te dla całej instalacji wynoszą ok. 38% łącznego strumienia energii doprowadzonej oraz ok. 33% sumarycznego strumienia dopływającej egzergii. W paśmie doprowadzanej energii entalpia pary wodnej stanowi 5%, energia chemiczna gazu opałowego 2%, energia elektryczna 7%, praktycznie cała reszta zaś dopływającej energii to energia chemiczna gazu ziemnego zawierającego ponad 95% metanu. Energia gazu syntezowego opuszczającego instalację jest równa ok. 60% całkowitej energii doprowadzonej, entalpia wyprowadzonej pary wodnej zaś 2% tej energii. Egzergia gazu syntezowego ma wartość ok. 65% strumienia egzergii doprowadzonej. Około 2/3



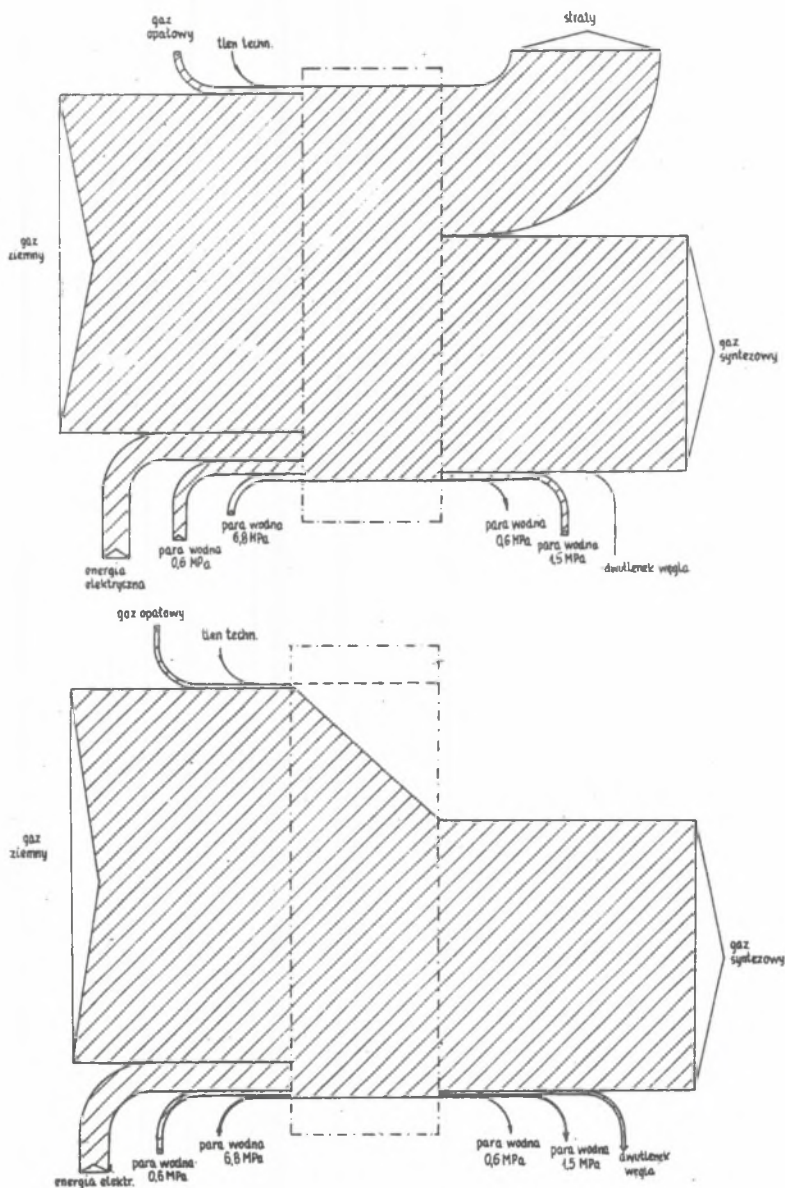
Rys. 5. Dla układu do wytwarzania wodoru z gazu ziemnego metodą półspalania ciśnieniowego wykres pasmowy rozpięty

a) energii, b) egzergii

Fig. 5. Band charts of

a) energy, b) exergy

extending for installation for hydrogen generation from natural gas using the pressure half-combustion method



Rys. 6. Dla układu do wytwarzania wodoru z gazu ziemnego metodą półspalania ciśnieniowego całkowity wykres pasmowy bilansu

a) energii, b) egzergii

Fig. 6. Total band charts of

a) energy, b) exergy

for installation for hydrogen generation from natural gas using the pressure half-combustion method

sumy strat i energii rozproszonej związane jest z podstawową częścią instalacji realizującą proces technologiczny konwersji gazu, mycie potasowe oraz wytwarzanie pary wodnej i zawartą w bloku 1 na rys. 1.

4. WNIOSKI, UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione powyżej wykresy pasmowe bilansu energii i egzergii nie mogą służyć do ogólnej oceny termodynamicznej instalacji przeznaczonych do wytwarzania wodoru, jak również do analiz porównawczych. Składają się na to dwie zasadnicze przyczyny. Nie ma uzasadnienia arytmetyczne dodawanie strumieni energii związanych z różnymi jej nośnikami, np. prądem elektrycznym i parą wodną. Drugi powód ma charakter systemowy. Instalacje produkujące wodór współpracują z innymi elementami złożonego układu, w których straty energii i egzergii mogą odgrywać istotną rolę. Elementy te, to głównie zakłady wydobywcze paliw, transport, elektrownie i elektrociepłownie, tlenownia, a w przypadku wykorzystywania gazu koksowniczego ponadto koksownia. Z tego powodu np. wytwarzanie wodoru z gazu koksowniczego jest obciążone dodatkowymi stratami, występującymi w procesie pozyskiwania tego gazu z węgla kamiennego. Analiza porównawcza różnego typu instalacji do wytwarzania wodoru może mieć zatem uzasadnienie tylko w przypadku określenia skumulowanego zużycia energii i egzergii paliw pierwotnych.

Podane wykresy pasmowe mogą jednak służyć do sformułowania pewnych wniosków dotyczących działania poszczególnych instalacji i jej elementów. Z wykresów na rys. 2 wynika, że sam proces niskotemperaturowego rozfrakcjonowania gazu koksowniczego charakteryzuje się bardzo wysokim stopniem doskonałości termodynamicznej. Straty energetyczne i egzergetyczne są tak niskie, że zawierają się one w granicach dokładności określania strumieni energii i egzergii. Nieco inaczej wygląda sytuacja w przypadku analizowania całej instalacji wraz z elementami pomocniczymi (rys. 3). Pojawia się wtedy bowiem znaczące pasmo strat związanych głównie z oczyszczaniem gazu koksowniczego oraz sprężaniem czynników biorących udział w procesie rozfrakcjonowania. W szczególności istotne są strumienie ciepła odprowadzane w trakcie sprężania gazów. Strumienie te tworzą niskotemperaturową energię odpadową, celowość zagospodarowania której powinna być przedmiotem analiz o charakterze termodynamiczno-ekonomicznym. Zagospodarowanie takie może zachodzić np. przy zastosowaniu transformatorów ciepła [1, 2].

Problem wykorzystania niskotemperaturowej energii odpadowej pojawia się również w przypadku instalacji realizującej proces ciśnieniowego półspalania. Problem ten jednak ma tu drugorzędne znaczenie. Jak wynika z wykresów przedstawionych na rys. 5 i 6, decydujące znaczenie mają straty występujące przy realizacji procesu konwersji metanu. W trakcie tego procesu następuje intensywne ochładzanie reagentów, przy czym ich entalpia jest wykorzystywana głównie do podgrzewania wody i wytwarzania pary wodnej. Po-

wstaje zatem problem wykorzystania tych nośników energetycznych, jak również możliwości innego zagospodarowania zasobów energetycznych gazu procesowego tak, aby uzyskać korzyści z faktu, iż ma on w niektórych miejscach stosunkowo wysoką temperaturę.

LITERATURA

- [1] KURPISZ K.: Analiza sposobów wykorzystania niskotemperaturowej energii odpadowej, Gospodarka Paliwami i Energią 9, 1988.
- [2] KURPISZ K.: Transformator ciepła - zadania i możliwości zastosowań w Polsce, Gospodarka Paliwami i Energią 10-12, 1989.
- [3] RAŽNJEVIC K.: Tablice cieplne z wykresami, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1966.
- [4] SZARGUT J., MORRIS D.R., STEWARD F.R.: Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes, Hemisphere Publishing Corporation, New York 1988.
- [5] SZARGUT J., SKŁADZIEŃ J., HANUSZKIEWICZ-DRAPAŁA M., KOZIOŁ J.: Analiza energetyczna i egzergetyczna procesów wytwarzania wodoru, opracowanie niepublikowane, Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice 1989.
- [6] WARGAFTIK N.B.: Sprawocznik po cieplofizycznych swajstwach gazow i zidkostiej, Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1972.

Recenzent:

Prof. dr hab. inż. Leon Troniewski

БАЛАНСЫ ЭНЕРГИИ И ЭГЗЕРГИИ ДЛЯ ТИПИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Р е з ю м е

В работе представлены полосные диаграммы баланса энергии и эгзергии для двух установок, которые служат для производства водорода. Использовано измерительные данные, которые относятся к действительным промышленным установкам. Первая из них питана коксовым газом, зато вторая - природным газом.

ENERGY AND EXERGY BALANCES FOR TYPICAL INDUSTRIAL SYSTEMS FOR HYDROGEN GENERATION

S u m m a r y

In the paper the band charts of energy and exergy balances for two different systems for hydrogen generation are given. The measurement data for real industrial installations were used. The first installation is supplied with coke-oven gas and the second one with high-methane natural gas.