

S. A. Akhmetov, M. H. Ishmijrov, A. A. Kaufman

OIL, GAS AND SOLID FOSSIL FUELS REFINING TECHNOLOGY

Edited by S. A. Akhmetov

Admitted by the Educational and methodics Association of the Russian Federation higher scools in Oil and Gas education as manual for training diploma specialists in speciality 250400 «Chemical Technology of Natural Entrgy Bearing Sources and Hydrocarbon Materials»

St Petersburg • Nedra • 2009

С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ, ГАЗА И ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Под редакцией С. А. Ахметова

Допущено учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по химико-технологическому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 250400 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Санкт-Петербург • Недра • 2009

УДК 6.6.5.6(07)
ББК 3.5.514227
А95

Рецензенты:
директор ГУП «Институт нефтехимпереработки» АН РБ,
доктор технических наук, профессор Э. Г. Теляшев;
главный научный сотрудник ФГУП «Восточный научно-исследовательский институт», доктор технических наук, профессор, заслуженный металлург РФ
В. И. Сухоруков

Ахметов С. А.

А95 Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: Учебное пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман; Под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.: ил.

ISBN 978-5-94089-124-4

В книге рассмотрены современное состояние развития нефтегазового комплекса мира и России, современные представления о происхождении горючих ископаемых, теоретические основы и технология основных физико-химических процессов, применяемых на современных нефтегазоперерабатывающих заводах, состояние и актуальные проблемы повышения качества топлив и масел и углубления нефтепереработки, научные основы и технология переработки углей: коксохимических процессов, газификации и синтеза моторных топлив и производств углеродных материалов.

Для студентов, бакалавров, магистрантов, аспирантов, инженерно-технических и научных работников топливно-энергетического комплекса.

УДК 6.6.5.6(07)
ББК 3.5.514227

ISBN 978-5-94089-124-4

© Коллектив авторов, 2009
© Оформление. ДизайнПолиграфСервис, 2009

Введение . . . 11
Принятые сокращения . . . 12

Часть I. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА . . . 15

Глава 1. Топливно-энергетический комплекс. Основы химии нефти . . . 15
1.1. *Современное состояние топливно-энергетического комплекса мира и России* . . . 15
1.1.1. Понятие о природных энергоносителях и топливно-энергетическом комплексе . . . 15
1.1.2. География месторождений и запасы горючих ископаемых в мире . . . 17
1.2. *Основы химии нефти* . . . 23
1.2.1. Краткие сведения о происхождении нефти . . . 23
1.2.2. Фракционный состав нефти . . . 25
1.2.3. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти . . . 27
1.2.4. Классификация нефтей . . . 37
1.2.5. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов . . . 38
1.2.6. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов . . . 41

Глава 2. Основы химмотологии моторных топлив и смазочных масел . . . 43
2.1. *Химмотология — новая отрасль знаний* . . . 43
2.2. *Классификация и принципы работы тепловых двигателей* . . . 45
2.3. *Основные требования к качеству товарных нефтепродуктов* . . . 54
2.3.1. Автомобильные и авиационные бензины . . . 56
2.3.2. Дизельные топлива . . . 66
2.3.3. Реактивные топлива . . . 75
2.3.4. Газотурбинные топлива . . . 80
2.3.5. Котельные топлива . . . 82
2.3.6. Судовые топлива . . . 83
2.3.7. Альтернативные моторные топлива . . . 84
2.3.8. Биотоплива . . . 89
2.3.9. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам . . . 93
2.3.10. Основные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам . . . 102

Глава 3. Теоретические основы и технология процессов первичной переработки нефти и газов . . . 105
3.1. *Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке* . . . 105
3.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах . . . 105
3.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ . . . 108
3.1.3. Подготовка горючих газов к переработке . . . 116
3.2. *Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов* . . . 121
3.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов . . . 121
3.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки . . . 125
3.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн . . . 127
3.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне . . . 129
3.2.5. Особенности перегонки с водяным паром . . . 131
3.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств . . . 133
3.2.7. Конденсационновакуумсоздающие системы вакуумных колонн . . . 139
3.3. *Современные промышленные установки перегонки нефти и газов* . . . 142
3.3.1. Типы промышленных установок . . . 142
3.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 143
3.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 147
3.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 150
3.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту . . . 152
3.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах . . . 153

3.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов . . . 157
3.3.8. Особенности технологий фракционирования газоконденсатов . . . 160
3.3.9. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки . . . 163

Глава 4. Теоретические и технологические основы производства смазочных масел . . 169
4.1. *Основные понятия и определения экстракционных процессов* . . . 170
4.2. *Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел* . . . 174
4.3. *Основы технологии процесса пропановой деасфальтизации гудрона* . . . 177
4.4. *Основы технологии процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизатов* . . . 180
4.5. *Основы технологии процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией* . . . 183

Глава 5. Теоретические основы и технология термолитических процессов переработки нефтяного сырья . . . 187
5.1. *Типы и назначение термолитических процессов* . . . 187
5.2. *Теоретические основы термолитических процессов переработки нефтяного сырья* . . . 188
5.2.1. Основы химической термодинамики термолитических реакций углеводородов . 188
5.2.2. Основные положения механизма термолитических реакций нефтяного сырья . . 195
5.2.3. Химизм газофазного термолиза нефтяного сырья . . . 200
5.2.4. Краткая характеристика сырья термодеструктивных процессов . . . 204
5.2.5. Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков . . . 206
5.2.6. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термолиза нефтяных остатков . . . 209
5.3. *Технология современных термолитических процессов переработки нефтяного сырья* . . . 212
5.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья . . . 212
5.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья . . . 216
5.3.3. Установки замедленного коксования . . . 219
5.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса . . . 226
5.3.5. Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков . . . 227
5.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья . . . 231
5.3.7. Производство технического углерода . . . 237
5.3.8. Производство нефтяных битумов . . . 240

Глава 6. Теоретические основы и технология каталитических гетеролитических процессов переработки нефти и газов . . 243
6.1. *Общие сведения о катализе и катализаторах* . . . 243
6.2. *Адсорбция и катализ* . . . 248
6.3. *Энергетика и химическая природа катализа* . . . 250
6.4. *Технология процесса каталитического крекинга* . . . 255
6.4.1. Значение и назначение процесса . . . 255
6.4.2. Сырье каталитического крекинга . . . 256
6.4.3. Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга . . . 259
6.4.4. Катализаторы крекинга . . . 263
6.4.5. Механизм и химизм каталитического крекинга . . . 269
6.5. *Основы управления процессом каталитического крекинга* . . . 276
6.5.1. Технологические параметры . . . 276
6.5.2. Типы реакторов . . . 278
6.5.3. Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга . . . 281
6.5.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором . . . 282
6.6. *Современные и перспективные процессы каталитического крекинга* . . . 284
6.7. *Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга* . . . 286
6.7.1. Каталитическое алкилирование изобутана олефинами . . . 287
6.7.2. Каталитическая этерификация метанола изобутиленом . . . 296

Глава 7. Теоретические основы и технология каталитических гомолитических процессов нефтепереработки 302
7.1. *Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов* 302
7.2. *Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса)* 306
7.3. *Окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензиново-керосиновых фракций* 309

Глава 8. Теоретические основы и технология гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья 312
8.1. *Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов* 312
8.2. *Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга* 314
8.2.1. Химизм и термодинамика процесса 315
8.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия 317
8.2.3. Основы управления процессом 320
8.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга 328
8.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора . . 330
8.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора 331
8.3. *Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов* 333
8.3.1. Теоретические основы 333
8.3.2. Основные параметры процесса 336
8.3.3. Установки изомеризации пентан-гексановой фракции бензинов 336
8.4. *Теоретические основы и технология гидрогенизационных каталитических процессов облагораживания нефтяного сырья* 338
8.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных каталитических процессов 338
8.4.2. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья 339
8.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия 343
8.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами 348
8.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистиллятных фракций 350
8.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков 355
8.5. *Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья* 357
8.5.1. Особенности химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса 358
8.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга 361
8.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций 362
8.5.4. Новые технологические процессы производства автобензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов 364
8.5.5. Процессы селективного гидрокрекинга 365
8.5.6. Гидродеароматизация керосиновых фракций 366
8.5.7. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля 368
8.5.8. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа 369
8.5.9. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья 372
8.5.10. Гидрокрекинг остаточного сырья 373
8.5.11. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг) 374

Глава 9. Современное состояние и актуальные проблемы нефтепереработки 377
9.1. *Краткая характеристика и классификация НПЗ* 377
9.2. *Основные принципы проектирования НПЗ* 380
9.3. *Современные проблемы технологии переработки нефтяных остатков в моторные топлива* 384
9.4. *Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля* 389

9.5. *Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив* . . . 396
9.6. *Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России* . . . 403

Часть II. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ . . . 411

Глава 10. Основные показатели качества твердых горючих ископаемых . . . 411

Глава 11. Подготовка твердых горючих ископаемых к переработке . . . 417
11.1. *Прием и складирование твердых горючих ископаемых* . . . 418
11.2. *Механическая обработка твердых горючих ископаемых* . . . 427
11.2.1. Грохочение . . . 427
11.2.2. Дробление . . . 431
11.2.3. Окусковывание . . . 436
11.3. *Обогащение углей* . . . 440
11.4. *Основные закономерности переработки твердых горючих ископаемых* . . . 453

Глава 12. Высокотемпературное коксование. Коксохимическое производство . . . 457
12.1. *Использование кокса* . . . 458
12.2. *Доменный кокс* . . . 458
12.3. *Специальные сорта кокса* . . . 466
12.3.1. Литейный кокс . . . 466
12.3.2. Кокс для электротермических производств . . . 467
12.3.3. Кокс для агломерации руд . . . 468
12.3.4. Материальный баланс коксования . . . 470

Глава 13. Подготовка углей для коксования . . . 475
13.1. *Состояние и перспективы развития сырьевой базы коксования* . . . 475
13.2. *Углеподготовительный цех коксохимического производства* . . . 478
13.2.1. Технологические схемы подготовки углей . . . 478
13.2.2. Основы рационального составления угольных шихт для коксования . . . 481
13.2.3. Дробление и измельчение углей при подготовке их к коксованию. Определение оптимального помола угольной шихты . . . 487
13.2.4. Плотность насыпной массы угольной шихты . . . 493
13.2.5. Контроль производства углеподготовительного цеха и углеобогатительной фабрики . . . 495

Глава 14. Печи для коксования углей . . . 496
14.1. *Основные закономерности процесса коксования в камерных печах* . . . 496
14.1.1. Тепловые процессы и формирование коксового пирога . . . 496
14.1.2. Формирование коксового пирога . . . 499
14.1.3. Движение газов в коксующейся загрузке . . . 503
14.2. *Конструкции коксовых батарей с камерными печами* . . . 505
14.2.1. Конструктивные элементы коксовых батарей . . . 505
14.2.2. Конструкции коксовых печей, их классификация . . . 509
14.2.3. Коксовые печи с парными вертикалами и рециркуляцией продуктов горения. Система ПВР . . . 510
14.2.4. Коксовые печи с нижним подводом отопительного газа и воздуха и нижним регулированием . . . 512
14.2.5. Коксовые печи с перекидными каналами. Системы ПК . . . 514
14.2.6. Коксовые печи с групповым обогревом . . . 516
14.2.7. Вертикальные коксовые печи . . . 517
14.2.8. Основные зарубежные конструкции коксовых печей . . . 519
14.2.9. Коксовые батареи без улавливания химических продуктов коксования . . . 522
14.3. *Огнеупорные материалы и изделия для кладки коксовых печей* . . . 524
14.4. *Машины коксовых печей* . . . 529

Глава 15. Принципы оптимальной эксплуатации коксовых печей . . . 533
15.1. *Температурный режим коксования* . . . 533
15.1.1. Газы для отопления коксовых печей . . . 534
15.1.2. Температурный режим коксования и его контроль . . . 540

15.1.3. Тепловой баланс коксовых печей и расход тепла на коксование 543
15.2. *Гидравлический режим коксовых печей и его основные принципы* 545
15.2.1. Основные принципы гидравлического режима коксовых печей 545
15.2.2. Основы регулирования газовых потоков и гидравлического режима 547
15.3. *Основные принципы регулирования обогрева (температурного и гидравлического режимов) коксовых печей* 550
15.3.1. Определение начальных параметров режима обогрева новой коксовой батареи . 551
15.3.2. Регулирование поступления воздуха 552
15.3.3. Основы регулирования обогрева коксовых печей по длине батареи при обогреве бедным (доменным, генераторным) газом 553
15.3.4. Основы регулирования батареи при обогреве богатым (коксовым, обезводороженным) газом 554
15.3.5. Регулирование обогрева камеры коксования по длине 554
15.3.6. Особенности регулирования обогрева действующей коксовой батареи 555
15.4. *Загрузка печей угольной шихтой и выдача кокса* 557
15.5. *Охлаждение (тушение) и сортировка кокса* 562
15.6. *Основные направления совершенствования конструкций камерных коксовых печей* . . 567

Глава 16. Влияние технологии коксования на качество продукции и продолжительность службы коксовых печей 574
16.1. *Влияние технологии коксования на качество кокса, выход и качество химических продуктов коксования* 574
16.2. *Влияние технологии эксплуатации коксовых печей на их сохранность* 577
16.3. *Определение срока службы коксовых батарей* 578

Глава 17. Основные направления развития техники и технологии производства кокса 581
17.1. *Новые процессы подготовки углей для слоевого коксования* 581
17.1.1. Термическая подготовка углей перед коксованием 582
17.1.2. Совмещенный процесс термической подготовки угольной шихты и охлаждения кокса 582
17.1.3. Частичное брикетирование угольной шихты 586
17.1.4. Добавки органических веществ к шихте 587
17.1.5. Трамбование угольной загрузки 589
17.2. *Новая техника коксования. Непрерывные процессы* 591
17.2.1. Производство формованного кокса 592
17.2.2. Коксобрикетный доменный кокс. Процесс DKS 594
17.2.3. Комбинированная технология коксового производства будущего. Процесс «Комбитек» (Combitec) 596

Глава 18. Улавливание химических продуктов коксования 599
18.1. *Общая структура отделения обработки «сырого» коксового газа* 599
18.1.1 Технологические решения и оптимальные условия эксплуатации отделения конденсации и машинного отделения 604
18.1.2. Охлаждение газа 605
18.1.3. Узел разделения воды, смолы и фусов 608
18.1.4. Некоторые особенности оформления машинного отделения с электрофильтрами 611
18.2. *Очистка коксового газа от аммиака* 612
18.2.1. Технология производства сульфата аммония 613
18.2.2. Другие способы улавливания и утилизации аммиака 619
18.3. *Улавливание пиридиновых оснований* 625
18.4. *Очистка коксового газа от сероводорода и цианистого водорода* 627
18.4.1. Круговые методы очистки коксового газа 628
18.4.2. Переработка сероводородного газа 633
18.4.3. Окислительные методы сероочистки 635
18.4.4. Технологические приемы улавливания и утилизации цианистого водорода 638
18.5. *Улавливание бензольных углеводородов* 640
18.5.1. Конечное охлаждение газа 640
18.5.2. Отделение абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа 642

18.5.3. Десорбция бензольных углеводородов из поглотительного масла 646
Глава 19. Переработка химических продуктов коксования 650
19.1. *Переработка бензольных углеводородов («сырого бензола»)* 651
19.1.1. Состав смесей бензольных углеводородов 651
19.1.2. Химическая очистка сырого бензола от серосодержащих и непредельных соединений 654
19.1.3. Окончательная ректификация бензольных углеводородов 660
19.2. *Переработка каменноугольной смолы* 663
19.2.1. Общая характеристика каменноугольных смол 663
19.2.2. Подготовка каменноугольной смолы к фракционированию 665
19.2.3. Фракционирование каменноугольной смолы 667
19.2.4. Переработка фракций каменноугольной смолы. Извлечение фенолов и оснований 671
19.2.5. Производство нафталина 674
19.2.6. Кристаллизация антраценовой фракции и приготовление масел 680
19.3. *Технология переработки каменноугольного пека* 682
19.4. *Производство пекового кокса* 684
19.5. *Переработка легких пиридиновых и хинолиновых оснований* 688
Глава 20. Низкотемпературная химико-технологическая переработка углей 691
20.1. *Полукоксование и энерготехнологическая переработка бурых и каменных углей* 691
20.2. *Полукоксование горючих сланцев* 706
20.2.1. Общая характеристика сланцев 706
20.2.2. Особенности термического разложения сланцев 708
20.3. *Перспективы низкотемпературной химико-технологической переработки твердого топлива* 713
Глава 21. Охрана окружающей среды в коксохимической промышленности 715
21.1. *Коксохимия и окружающая среда* 715
21.2. *Очистка вредных выбросов в атмосферу* 717
21.2.1. Классификация источников выбросов 717
21.2.2. Выбросы углекоксового блока 717
21.2.3. Выбросы химических цехов 722
21.3. *Очистка сточных вод* 723
21.3.1. Очистка сточных вод от фенолов 726
21.3.2. Биохимическая очистка сточных вод 729
Глава 22. Газификация твердых топлив и синтез углеводородов из CO и H_2 742
22.1. *Газификация твердых топлив* 742
22.2. *Синтез углеводородов из CO и H_2 с получением синтетического моторного топлива* 746
Глава 23. Технология углеродных материалов 749
23.1. *Области применения углеродных материалов* 749
23.2. *Сырье* 750
23.2.1. Природные материалы 751
23.2.2. Кокс как сырье для производства углеграфитовых материалов 755
23.2.3. Связующие вещества 756
23.3. *Производство электроподводящих, химически стойких, антифрикционных огнеупорных строительных устройств и деталей* 760
23.4. *Синтетические алмазы* 777
23.5. *Пористые углеродные адсорбенты* 781
23.6. *Углеродные волокна* 788
22.7. *Композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей* 797
23.8. *Производство особо чистого графита для специальных целей* 817
23.8.1. Термическое рафинирование 819
23.8.2. Газотермическое рафинирование графита 820
23.9. *Технология углеграфитовых материалов и экология производства* 821
Рекомендуемая литература 823

Введение

В соответствии с учебным планом подготовки специалистов с высшим образованием по направлению «Химическая технология энергоносителей и углеродных материалов», специализирующихся по технологии переработки как нефти и газа (240403), так и твердых горючих ископаемых, предусмотрено изучение общих для обеих специальностей учебных дисциплин, таких как физическая химия, химия природных энергоносителей, процессы и аппараты, теоретические основы процессов, общая химическая технология и др. Однако преподавание профилирующих дисциплин для обеих специальностей ведется по разным программам и учебным пособиям. Унифицированный учебник для подготовки инженеров химиков-технологов для топливно-энергетического комплекса страны в настоящее время отсутствует.

Предлагаемая книга является унифицированным интегрирующим учебным пособием, предназначена для подготовки инженерных кадров по технологии переработки природных энергоносителей и углеродных материалов. Книга будет полезна для повышения квалификации инженеров-технологов, подготовки бакалавров, магистров и кандидатов наук, для сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов в области топливно-энергетического комплекса.

Для сокращения объема и удобства изучения в книге не рассматриваются исторические аспекты развития технологических процессов, сведения о геологии, технологии добычи и транспортировке энергоносителей. Аппаратурное оформление и химические аспекты процессов изложены вкратце; для удобства изучения представлены лишь принципиальные технологические схемы промышленных процессов, в которых отсутствуют сложные схемы обвязки теплообменных аппаратов, не показаны насосы, компрессоры, промежуточные емкости, приборы контроля и автоматизации.

Технологические процессы

АВТ — атмосферно-вакуумная трубчатка;
АГФУ — абсорбционно-газофракционирующая установка;
Алк. — алкилирование;
АТ — атмосферная трубчатка (перегонка);
ВБ — висбрекинг;
ВПБ — вторичная перегонка бензина;
ВТ — вакуумная трубчатка (перегонка);
ГВП — глубоковакуумная перегонка;
ГГК — глубокий гидрокрекинг;
ГГП — гидрогенизационные каталитические процессы;
ГК — гидрокрекинг;
ГКП — гидрокаталитические процессы;
ГО — гидроочистка;
ГОб — гидрообессеривание;
ГФУ — газофракционирующая установка;
КГДП — каталитическая гидродепарафинизация;
КИЗ — каталитическая изомеризация;
КК — каталитический крекинг;
ККМС — каталитический крекинг миллисекундный;
ККЛР — каталитический крекинг лифт-реакторный;
КП — каталитические процессы;
КР — каталитический риформинг;
ЛГК — легкий гидрокрекинг;
НПЗ — нефтеперерабатывающий завод;
ПКК — паровая каталитическая конверсия;
СГК — селективный гидрокрекинг;
ТАДД — термоадсорбционная деасфальтизация и деметаллизация;
ТК — термический крекинг;
ТКДС — термокрекинг дистиллятного сырья;
ТП — термолитический процесс;

УЗК — установка замедленного коксования;
ЭЛОУ — электрообессоливающая установка;
ЭТКК — экспресс-термоконтактный крекинг.

Аппараты

АК, ВК, РК, СК — колонны соответственно атмосферная, вакуумная, ректификационная и стабилизационная;
ГС — газосепаратор;
РГР — регенератор;
РР — реактор;
П — трубчатая печь;
ТО — теплообменник;
ЭДГ — электродегидратор.

Нефтепродукты

АБ — автобензин;
ББФ — бутан-бутиленовая фракция;
БД — биодизельное топливо;
БЭ — биоэтанол;
ВБО — висбрекинг-остаток;
ВГ — вакуумный газойль;
ВСГ — водородсодержащий газ;
ГТТ — газотурбинное топливо;
ДТ — дизельное топливо;
КТ — котельное топливо;
ЛГ — легкий газойль;
МТ — моторное топливо;
МЭРМ — метиловый эфир рапсового масла;
РМ — рапсовое масло;
РТ — реактивное топливо;
СМ — смазочное масло;
СНГ — сжиженный нефтяной газ;
СПГ — сжатый природный газ;
СТ — судовое топливо;
ППФ — пропан-пропиленовая фракция;
ТНО — тяжелый нефтяной остаток.

Свойства

ДС — детонационная стойкость;
ММ — молярная масса;
ОЧ — октановое число;
ОЧИМ — октановое число по исследовательскому методу;
ОЧММ — октановое число по моторному методу;

ФС — фракционный состав;
ХС — химический состав;
ЦЧ — цетановое число.

Твердые энергоносители

ТГИ — твердые горючие ископаемые.

Организации

Гипрококс — Государственный институт по проектированию коксохимических заводов (г. Харьков);
ВКХС — Всесоюзная коксохимическая станция;
ХПИ — Харьковский политехнический институт;
ВУХИН — Восточный научно-исследовательский углехимический институт (г. Екатеринбург);
ИГИ — Институт горючих ископаемых (г. Москва);
ДМЕТИ — Днепропетровский металлургический институт;
ДХТИ — Днепропетровский химико-технологический институт;
ВНИИОчермет — Всесоюзный научно-исследовательский институт черной металлургии.

Глава 1. Топливно-энергетический комплекс. Основы химии нефти

1.1. Современное состояние топливно-энергетического комплекса мира и России

1.1.1. Понятие о природных энергоносителях и топливно-энергетическом комплексе

К природным энергоносителям относятся следующие горючие ископаемые: нефть, природный газ, каменные угли, антрацит, бурые угли, сланцы и природные битумы, а также сырье ядерной энергетики — уран. Все это — невосполнимые источники энергии. К возобновляемым энергоресурсам относятся солнечное излучение, энергия ветра, падающей воды, морских приливов и отливов, а также биоресурсы. По агрегатному состоянию горючие ископаемые делят на твердые (каменный и бурые угли, антрацит, сланцы, торф), жидкие (нефть и жидкие продукты переработки нефти, угля, сланцев) и газообразные (природный газ, газы переработки нефти и твердых горючих ископаемых — ТГИ).

Совокупность отраслей промышленности, занятых добычей, транспортировкой и переработкой различных видов энергии (тепловой, электрической и др.), называют топливно-энергетическим комплексом (ТЭК). ТЭК включает топливную (нефтяную, газовую, угольную, сланцевую), нефтепередабатывающую, нефтехимическую и энергетическую (тепло-, гидро- и атомную) промышленности.

ТЭК является основой современной мировой экономики. Уровень его развития отражает социальный и научно-технический прогресс в стране. Действительно, трудно представить жизнь современного человека без топлива, энергии, света, тепла, связи, радио, телевидения, транспорта и бытовой техники и т. д. Без

энергии невозможно развитие кибернетики, средств автоматизации, вычислительной и космической техники. Естественно, поэтому потребление энергии и соответственно энергоресурсов непрерывно возрастало и особенно бурно в XX в.

Около 90% извлекаемых запасов органических горючих ископаемых мира составляют ТГИ — каменные и бурые угли, антрацит, сланцы, битумы, торф и др. Бывший СССР располагал более 40% мировых ресурсов ТГИ. В настоящее время торф не считается горючим ископаемым из-за низкой теплоты сгорания и целесообразности его использования в сельском хозяйстве. Роль и значение ТГИ по сравнению с жидкими и газообразными горючими ископаемыми были преобладающими до середины прошлого столетия и остаются весьма значительными в современной мировой экономике. Основная доля добываемых твердых горючих ископаемых продолжает использоваться как энергетическое топливо. Наиболее массовый продукт химической переработки угля — кокс — является основой черной и цветной металлургии, а из жидкой части — смолы — получают большой ассортимент ценных коксохимических продуктов: красители, лаки, удобрения, взрывчатые вещества, лекарства, пропитывающие и связующие пеки, углеродные электродные и графитные изделия и др. Распределение мировых запасов горючих ископаемых по видам отражено в табл. 1.1.

Таблица 1.1 — **Мировые запасы горючих ископаемых (на 01.01.2002)**

Вид горючего ископаемого	10^9 т	10^{12} м^3	10^9 т у. т.	% экв.
Нефть	141,3	–	208,5	16,03
Газ	–	144,8	188,2	14,47
Каменный уголь и антрацит	547,1	–	519,7	39,96
Бурый уголь	543,0	–	255,2	19,62
Сланцы, тяжелые нефти, природные битумы	–	–	129	9,92
Всего	–	–	1300,6	100

Особенно велико современное экономическое значение нефти и газа. Нефть и газ — уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т. д. За последние несколько десятилетий из нефти и газа стали вырабатывать в больших количествах разнообразные химические материалы, такие как пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Не зря называют нефть черным золотом, а XX в. — веком нефти и газа. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но часто и политику государства.

Однако необходимо отметить, что ТЭК оказывает и негативное воздействие на природу:

– механическое загрязнение воздуха, воды и земли твердыми частицами (пыль, зола);

- химическое, радиоактивное, ионизационное, тепловое, электромагнитное, шумовое и другие виды загрязнений;
- расход больших количеств воды, земли и кислорода воздуха;
- глобальный парниковый эффект, постепенное повышение средней глобальной температуры биосферы Земли и опасность катастрофы на планете.

1.1.2. География месторождений и запасы горючих ископаемых в мире

Запасы горючих ископаемых, имеющих различную энергоемкость, удобно выражать эквивалентной единицей условного топлива, энергоемкость которого принята за 29 ГДж/т (7000 ккал/кг). Значения коэффициентов перевода различных видов горючих ископаемых в условное топливо, а также в нефтяной эквивалент приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 — **Энергетические эквиваленты горючих ископаемых**

Вид горючих ископаемых	Удельная энергоемкость, ГДж/т (для газа — ГДж/1000 м³)	Коэффициент перевода	
		в условное топливо, т/т (для газа — т/1000 м³)	в нефтяной эквивалент, т/т (для газа — т/1000 м³)
Уголь каменный	27,60	0,95	0,66
Уголь бурый	13,80	0,47	0,33
Нефть	41,90	1,44	1,00
Природный газ			
при 20 °С	34,30	1,18	0,82
при 0 °С	37,70	1,30	0,90
Условное топливо	29,00	1,00	0,70

Ресурсы и месторождения нефти. Мировые извлекаемые запасы нефти оцениваются в 141,3 млрд т (табл. 1.2–1.3). Этих запасов при нынешних объемах добычи нефти хватит на 42 года. Из них 66,4 % расположено в странах Ближнего и Среднего Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преимущественно на уникальных (более 1 млрд т) и гигантских (от 300 млн до 1 млрд т) месторождениях с исключительно высокой продуктивностью скважин (табл. 1.4). Среди стран этого региона первое место в мире по этому показателю занимает Саудовская Аравия, где сосредоточено более четверти мировых запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт и Абу-Даби — арабские страны, каждая из которых владеет почти десятой частью ее мировых запасов.

Таблица 1.3 — **Доля отдельных регионов и стран в мировых извлекаемых запасах и добыче нефти и газа в 2002 г., %**

Регионы и страны	Нефть		Газ	
	Запасы	Добыча	Запасы	Добыча
Мир	100 ($141{,}3 \cdot 10^9$ т)	100 ($3{,}37 \cdot 10^9$ т)	100 ($154{,}9 \cdot 10^{12}$ м^3)	100 ($2{,}45 \cdot 10^{12}$ м^3)
Америка	14,52	25,51	12,72	34,53
США	2,10	8,64	3,06	21,68
Канада	0,47	3,02	1,12	7,31
Венесуэла	7,55	4,49	2,69	1,34
Мексика	2,61	4,47	–	2,00
Бразилия	0,82	1,67	–	–
Западная Европа	1,66	9,47	2,90	11,26
Великобритания	0,48	3,73	0,49	4,36
Норвегия	0,92	4,77	0,81	2,21
Нидерланды	–	–	1,14	2,92
Восточная Европа и бывший СССР	5,68	11,93	36,60	30,27
Россия	4,71	9,59	31,08	24,8
Казахстан	0,53	1,00	–	–
Азербайджан	0,11	0,41	–	–
Туркменистан	0,05	0,21	1,85	1,39
Узбекистан	0,06	0,23	1,21	2,06
Украина	0,04	0,11	–	–
Румыния	0,09	0,18	–	0,90
Ближний Восток	66,47	31,85	33,90	8,39
Саудовская Аравия	25,13	11,86	3,90	2,14
Иран	8,70	5,46	14,85	2,34
Ирак	10,9	3,81	–	–
Кувейт	9,11	2,62	1,0	–
Абу-Даби	8,94	2,82	4,0	–
Африка	6,90	10,34	7,20	4,96
Ливия	2,86	3,37	0,85	0,31
Нигерия	2,33	3,01	2,27	0,33
Алжир	0,89	1,20	2,92	3,49
Египет	0,29	1,20	–	–
Ангола	0,53	1,10	–	–
Страны АТР *	4,24	10,85	6,7	10,60
Китай	2,33	4,80	0,88	1,10
Индонезия	0,48	1,88	1,32	2,80
Австралия	0,29	1,04	–	–
Малайзия	0,29	1,02	1,49	1,69
Индия	0,47	0,6	–	–

* АТР — Азиатско-Тихоокеанский регион.

Таблица 1.4 — **Уникальные нефтяные месторождения мира (с запасом более 1 млрд т)**

Месторождение	Страна	Начальные запасы, млрд т
Гавар	Саудовская Аравия	10,2
Бурган	Кувейт	9,9
Боливар	Венесуэла	4,4
Сафания-Харджи	Саудовская Аравия	4,1
Румайла	Ирак	2,7
Ахваз	Иран	2,4
Киркук	Ирак	2,2
Марун	Иран	2,2
Гачсаран	Иран	2,1
Ата-Джари	Иран	1,9
Абхайк	Иран	1,7
Чиконтечеп	Мексика	1,6
Манифа	Саудовская Аравия	1,5
Латунильяс	Венесуэла	1,5
Прадхо-Бей	США (шт. Аляска)	1,4
Хасси-Мессауд	Алжир	1,4
Ферейдун-Марджин	Иран	1,4
Биби-Хакиме	Иран	1,2
Хуроме	Саудовская Аравия	1,2
Катиф	Саудовская Аравия	1,2
Бу-Хаса	ОАЭ	1,2
Бермудес	Мексика	1,1
Сарир	Ливия	1,1
Раудатайн	Иран	1
Минас	Индонезия	≈1
Шуайба	Саудовская Аравия	≈1
Берри	Саудовская Аравия	≈1
Экофиск	Норвегия	≈1
Бачакеро	Венесуэла	≈1

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент — 14,5 % мировых извлекаемых запасов нефти. Наиболее крупными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина и Бразилия.

Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,9 %, в т. ч. в Ливии — 2,9, Нигерии — 2,3 и Алжире — 0,9 %.

В Западной Европе крупные месторождения нефти и газа расположены в акватории Северного моря, главным образом на британских (0,5 млрд т) и норвежских (1,5 млрд т) территориях.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе промышленными запасами нефти обладают Китай (2,35 %), Индонезия (0,5 %), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме 1 % от мировых).

Восточно-Европейские бывшие социалистические страны и бывший СССР владеют 5,8% извлекаемых запасов нефти, в т. ч. бывший СССР — 5,6, Россия — 4,76%, т. е. 6,64 млрд т.

Ресурсы и месторождения природного газа. Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 154,9 трлн м^3. Ресурсов газа при нынешних темпах его добычи хватит на 63,1 года (табл. 1.3). По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает Россия — 31%. Одна треть общемировых его запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью, т. е. на страны, обладающие крупными месторождениями нефти: Иран (14,9% от общемировых запасов — 2-е место в мире), Абу-Даби (4,0%), Саудовская Аравия (3,9%) и Кувейт (1,0%).

В Азиатско-Тихоокеанском регионе значительными ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия и Китай.

Достаточно большие запасы (7,2%) газа размещены в Африке, прежде всего в таких странах, как Алжир (2,9%), Нигерия (2,2%) и Ливия (0,9%).

На американском континенте обнаружено 12,7% от общемировых запасов природного газа, в т. ч. в США — 3,1% (5-е место), Венесуэле — 2,7%, Канаде — 1,1%.

Западная Европа обладает 2,9% от мировых запасов природного газа, в т. ч. Норвегия — 0,8%, Нидерланды — 1,1% и Великобритания — 0,5%.

В табл. 1.5 приведен список уникальных сверхгигантских месторождений природного газа с запасом более 1 трлн м^3. Всего таковых насчитывается 11. Из них 7 находится в России — в Прикаспийской низменности (Астраханское и Оренбургское) и северных и полярных районах Сибири. Среди них можно особо выделить два месторождения — Уренгойское и Ямбургское, каждое из которых обладает начальным извлекаемым запасом около 4 трлн м^3 газа.

Таблица 1.5 — **Уникальные газовые месторождения мира (с запасом более 1 трлн м^3)**

Месторождение	Страна	Начальные запасы, трлн т
Уренгойское	Россия	4
Ямбургское	Россия	3,78
Штокманское	Россия	3
Медвежье	Россия	1,55
Харасавейское	Россия	–
Заполярное	Россия	2,6
Астраханское	Россия	–
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл-Хьюготон	США	2
Слохтерен	Нидерланды	1,65
Пазенун	Иран	1,4
Хасси-Рмель	Алжир	1

Ресурсы и месторождения природных углей. Из ТГИ извлекаемые запасы каменных углей и антрацита в мире оцениваются в 750 млрд т. Четыре страны мира — США (212 млрд т), Россия (147 млрд т), Китай (96 млрд т) и Индия (91 млрд т) владеют ≈70% от мировых ресурсов углей. В десятку обладателей крупных месторождений ресурсов углей входят также ЮАР (50 млрд т), Австралия (41 млрд т), Германия, Польша, Великобритания и Канада.

Как видно из табл. 1.6, из уникальных угольных месторождений (с геологическим запасом более 500 млрд т) 5 находятся на территории России — в районах Сибири и Крайнего Севера. Самым крупным среди уникальных угольных бассейнов мира является Тунгусский, где сконцентрировано более 2 трлн т потенциальных запасов бурых и каменных углей и антрацитов.

Таблица 1.6 — **Уникальные угольные месторождения мира (с геологическим запасом более 500 млрд т)**

Месторождение	Страна	Начальные запасы, млрд т
Тунгусское	Россия	2300
Ленское	Россия	1647
Аппалачское	США	1600
Канско-Ачинское	Россия	638
Кузнецкое	Россия	637
Таймырское	Россия	580

Добыча нефти. Главные нефтедобывающие регионы мира — страны, обладающие крупными ресурсами нефти. По объему добычи нефти первые места в мире занимали до 1974 г. — США, затем до 1989 г. — бывший СССР, а с 1995 по 2002 гг. — Саудовская Аравия. В настоящее время Россия по этому показателю занимает 1-е место в мире. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (добывающих более 100 млн т/год) входят еще Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания, Ливия, Канада и Нигерия.

В 2005 г. добыча нефти в некоторых странах бывшего СССР составила (в млн т): Казахстан — 61, Азербайджан — 22, Туркмения — 9,5.

Как видно из табл. 1.7, Россия с начала нового столетия интенсивно наращивает добычу нефти, несмотря на ограниченность ее запасов (~7 млрд т).

Таблица 1.7. — **Динамика добычи нефти и газа в России в 2000–2007 гг.**

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Нефть, млн т	324	348	380	422	459	470	480	491
Газ, млрд м^3	583	580	595	604	623	641	650	653

Россия, экспортируя более половины произведенной нефти, все более становится нефтегазосырьевым придатком развитых стран. Большинство отечест-

венных месторождений нефти ныне находится на стадии исчерпания активных рентабельных запасов. Непрерывно растет обводненность нефтяных месторождений, которая в среднем по России составляет 82%. Низок среднесуточный дебит одной скважины (около 7 т), только высокая цена нефти на мировом рынке позволяет временно считать такие дебиты рентабельными. Высока изношенность оборудования нефтегазового комплекса страны. В ближайшем будущем Россия обречена работать с трудноизвлекаемыми и малодебитными месторождениями нефти. Из-за недальновидного свертывания геолого-разведочных работ очень мала вероятность ввода в разработку новых крупных, типа западно-сибирских, высокодебитных месторождений в ближайшие два-три десятилетия. В этой связи нельзя считать оправданной проводящуюся руководством страны и нефтяными компаниями политику резкого ускорения темпов добычи нефти без компенсации восполнения ее ресурсов, что приведет к хищнической выработке остаточных запасов и серьезным негативным последствиям для экономики следующих поколений россиян. Назрела необходимость для законодательного установления ограничительных квот как на добычу, так и на экспорт нефти и газа.

Добыча природного газа. По объемам добычи газа в мире со значительным отрывом от других стран лидируют бывший СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят Канада, Великобритания, Индонезия, Нидерланды, Алжир, Норвегия, Иран, Мексика и Узбекистан.

Динамика добычи природного газа в России в 2000–2007 гг. приведена в табл. 1.7. Из нее следует, что производство газа, который по сравнению с нефтью значительно менее исчерпан, непрерывно растет и достигло 653 млрд $м^3$. Разумеется, такие высокие объемы газодобычи в стране, в отличие от нефтяной отрасли, экономически оправданы, поскольку обоснованы исключительно большими его ресурсами.

Добыча угля. Мировая добыча угля в 2004 г. составила 4,9 млрд т. Наиболее крупные угледобывающие страны в 2004 г. следующие: Китай — 1858, США — 987, Австралия — 351, Индия — 316, Россия — 255 и ЮАР — 255 млн т. В 2007 г. в России добыто 314 млн т угля, в т. ч. для коксования — 72 млн т и для целей энергетики — 242 млн т.

Топливно-энергетический баланс мира. Исключительные достоинства жидких и газообразных нефтяных топлив привели к быстрому росту их потребления в мире и появлению существенного различия между структурой запасов и структурой добычи энергоресурсов. Хотя подавляющая часть промышленных запасов энергоресурсов приходится на ТГИ, их доля в мировом топливно-энергетическом балансе (ТЭБ) в настоящее время меньше, чем для нефтяного топлива и природного газа (табл. 1.8). В начале XX в. на долю нефти и газа приходилось соответственно 3,7 и 1,1% экв., а угля — 93,2% экв. 1950–1970 гг. характеризовались исключительно высокими темпами прироста доли нефти и газа (нефтяной бум) в мировом ТЭБ. Затем в 70-е гг. эти темпы существенно замедлились. В 1980 г. на долю нефти и газа в мировом ТЭБ приходилось соответственно 43,5 и 18,8% экв. К концу века она достигла 67%.

Таблица 1.8 — **Динамика изменения мирового ТЭБ в XX в., % экв. (без учета дров и торфа)**

Энергоресурсы	1900 г.	1980 г.	1990 г.	2000 г.
Нефть	3,7	43,5	37,6	36
Природный газ	1,1	18,8	20,8	19
Твердое топливо	93,2	28,9	29,1	24
Ядерная энергия	0	2,5	5,6	6
Гидроэнергия и нетрадиционные возобновляемые энергоресурсы	2	6,2	6,9	15

В послевоенные годы в ТЭК развитых капиталистических стран и бывшего СССР появилась и интенсивно развивалась новая перспективная отрасль — ядерная энергетика, которая призвана стать основой энергетики XXI в. Вполне понятно, что ядерная энергетика развивается прежде всего в промышленно развитых странах. Они же являются и наиболее мощными энергопотребляющими странами мира.

Роль гидроэнергетики в ТЭБ мира и многих стран не столь существенна, а по темпам прироста ее доли значительно уступает ядерной энергетике. Более-менее значительными гидроресурсами в мире обладают бывший СССР, США, Канада.

1.2. Основы химии нефти

1.2.1. Краткие сведения о происхождении нефти

Единства мнений относительно происхождения нефти до сих пор не достигнуто. Дискуссии ведутся вокруг двух гипотез: нефть — биогенного происхождения, т. е. производная от растений и животных, и нефть — неорганическое ископаемое, образовавшееся в земных глубинах и по трещинам поднявшееся вверх и напитавшее пористые пласты.

Предложивший впервые (в 1876 г.) концепцию неорганической гипотезы Д. И. Менделеев рассматривал образование нефти как результат геохимической реакции воды с такими неорганическими соединениями, как карбиды тяжелых металлов.

Впервые гипотезу об органическом генезисе нефти предложил в 1757 г. М. В. Ломоносов. В 1888 г. немецкий химик К. Энглер из рыбьего жира при температуре 420 °С и давлении 1 МПа получил смесь углеводородов. В тот же период им были получены углеводороды из растительных масел. Позднее он

высказал предположение о каталитической роли природных глин (алюмосиликатов) в образовании нефти из жиров органического происхождения.

За последние десятилетия сформировалась органическая осадочно-миграционная теория происхождения нефти. Большую роль в развитии этой теории сыграли отечественные ученые И. М. Губкин, Н. Д. Зелинский, В. И. Вернадский, А. Д. Архангельский, В. Д. Соколов, Н. Б. Вассоевич, А. А. Трофимук, А. А. Бакиров и др.

По теории Трофимука, нефтеобразование — весьма сложный, многостадийный и исключительно длительный биохимический и термокаталитический процесс осадконакопления и преобразования органики.

I стадия — осадконакопление. После отмирания остатки растительных и животных организмов выпадают на дно морских или озерных бассейнов и накапливаются в илах, рассеиваясь среди привнесенных или образуемых на месте минеральных осадков.

II стадия — биохимическая, подобная торфогенезу в процессах углеобразования. Накопленный на дне бассейнов глубиной в несколько метров органический осадок медленно преобразуется, уплотняется, частично обезвоживается за счет протекания биохимических процессов в условиях ограниченного доступа кислорода. Этот процесс сопровождается выделением углекислоты, воды, сероводорода, аммиака и метана. Осадок одновременно пополняется, хотя и незначительно, углеводородами нефтяного ряда за счет биосинтеза их в телах бактерий и образования из липидных компонентов. В керогене несколько возрастает содержание углерода и водорода за счет деструкции периферийных гетероорганических функциональных групп молекулярной структуры органического вещества.

III стадия — протокатагенез. Пласт органических осадков медленно, со скоростью 50–300 м/млн лет, опускается на глубину до 1,5...2 км, обусловливаемую скоростью прогибания земной коры и возрастом осадочного слоя. Пласт сверху покрывается слоем новых молодых осадков. По мере погружения в пласте медленно повышаются давление и температура (подъем температуры на 1°С примерно за 60–400 тыс. лет). Биохимические процессы вследствие гибели микроорганизмов полностью затухают. При мягких термобарических параметрах в пласте (температура 50...70°С) активного процесса нефтеобразования не происходит, поскольку любое самое продолжительное геологическое время (вплоть до 400–600 млн лет) не может компенсировать недостаток температуры. Концентрация битуминозных веществ возрастает незначительно.

IV стадия — мезокатагенез: осадок погружается на глубину 3...4 км, температура возрастает до 150 °С. Органическое вещество подвергается активной термокаталитической деструкции с образованием значительного количества подвижных битуминозных веществ — до 30 % мас. на исходный кероген сапропелитового типа. Битумоиды содержат уже практически весь комплекс углеводородов нефтяного ряда. Эта стадия деструкции значительной части керогена с образованием преобладающей массы нефтяных углеводородов, по предложению Н. Б. Вассоевич, получила название главной фазы нефтеобразования (ГФН). Од-

новременно с образованием (генерацией) основного количества углеводородов в ГФН происходит отгонка за счет перепада давления и эмиграционный вынос вместе с газом и водой битумоидов керогена из глинистых и карбонатно-глинистых уплотняющихся осадков в проницаемые песчаные пласты-коллекторы и далее в природные резервуары макронефти. В начале ГФН скорость генерации рассеянной нефти еще преобладает над скоростью ее эмиграции, в результате с ростом глубины наблюдается значительное обогащение органического вещества битуминозными компонентами. При дальнейшем погружении осадочных пород процесс генерации углеводородов постепенно затухает вследствие израсходования основной части керогена, а скорость их эмиграции возрастает. В результате при дальнейшем росте глубины погружения нефтематеринских пород интенсивность (скорость) генерации микронефти снижается и ГФН завершается.

При эмиграции микронефти из глинистых нефтематеринских пород в прилегающие к ним пласты пористых водонасыщенных песчаников возникает хроматографическое разделение образовавшейся смеси жидких и газообразных углеводородов. Глинистый пласт представляет собой естественную хроматографическую колонку, а газы и низкокипящие углеводороды выполняют роль элюента. В природной хроматографической колонке происходит частичная задержка асфальтосмолистых веществ. В песчаный коллектор выносится смесь нефтяных углеводородов с содержанием 5...10% асфальтосмолистых веществ. Это, по существу, уже настоящая нефть.

V стадия — апокатагенез керогена на глубине более 4,5 км, где температура 180...250 °С. Органическое вещество исчерпало свой нефтегенерирующий потенциал, продолжает реализовываться метаногенерирующий потенциал, благодаря чему эта стадия получила наименование главной фазы газообразования (ГФГ). С ростом глубины осадочных пород ниже ГФН нефть становится более легкой с преобладанием доли алканов, обогащается низкокипящими углеводородами; залежи нефтей постепенно исчезают, замещаются сначала газоконденсатами, затем залежами природного газа, состоящего преимущественно из метана. Нефть, попав при эмиграции близко к поверхности, теряет легкие фракции, окисляется и утяжеляется. Она характеризуется повышенной плотностью, низким содержанием бензиновых фракций и высоким содержанием асфальтосмолистых веществ.

1.2.2. Фракционный состав нефти

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

С позиций химии нефть — сложная исключительно многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некото-

рых металлов. По химическому составу (ХС) нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому речь можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефтей: 82,5...87% углерода; 12,5...16,0% водорода; 0,05...0,35, редко до 0,7% кислорода; до 1,8% азота и до 5,3, редко до 10% серы. Кроме названных, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т. ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.).

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удается разделить их на индивидуальные соединения со строго определенными физическими константами, в частности температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (н. к.) и конца кипения (к. к.). При исследовании качества новых нефтей (т. е. составлении технического паспорта нефти) их фракционный состав (ФС) определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (РК), например, на АРН-2 по ГОСТ 11011–85. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура — выход фракций в % мас. (или % об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих — под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до температуры к. к. 475...550 °С. Таким образом, ФС нефтей (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (автобензинов (АБ), реактивных (РТ) и дизельных (ДТ) топлив, смазочных масел (СМ) и др.). Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный ФС. Нефти различных месторождений значительно различаются по ФС, а следовательно, по потенциальному содержанию дистиллятов моторных топлив (МТ) и СМ. Большинство нефтей содержит 15...25% бензиновых фракций, выкипающих до 180 °С, 45...55% фракций, перегоняющихся до 300...350 °С. Известны месторождения легких нефтей с высоким содержанием светлых (до 350 °С). Так, самотлорская нефть содержит 58% светлых, а в нефти месторождения Серия (Индонезия) их содержание достигает 77%. Газовые конденсаты Оренбургского и Карачаганакского месторождений почти полностью (85...90%) состоят из светлых. Добываются также очень тяжелые нефти, в основном состоящие из высококипящих фракций. Например, в нефти Ярегского месторождения (Республика

Коми), добываемой шахтным способом, отсутствуют фракции, выкипающие до 180 °С, а выход светлых составляет всего 18,8 %. Подробные данные о ФС составе нефтей бывшего СССР имеются в четырехтомном справочнике «Нефти СССР».

1.2.3. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти

Наиболее важный показатель качества нефти, определяющий выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов, — химический состав (ХС) и его распределение по фракциям. В исходных (нативных) нефтях содержатся в различных соотношениях все классы углеводородов, кроме непредельных (алкенов) соединений: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные — парафинонафтеноароматические.

Парафиновые углеводороды (алканы). Парафиновые углеводороды — алканы C_nH_{2n+2} — составляют значительную часть групповых компонентов нефтей и природных газов всех месторождений. Общее содержание их в нефтях составляет 25...35 % мас. (не считая растворенных газов) и только в некоторых парафиновых нефтях типа Мангышлакской, Озек-Суатской достигает до 40...50 % мас. Наиболее широко представлены в нефтях алканы нормального строения и изоалканы преимущественно монометилзамещенные с различным положением метильной группы в цепи. С повышением молярной массы (ММ) фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. Попутные нефтяные и природные газы практически полностью, а прямогонные бензины чаще всего на 60...70 % состоят из алканов. В масляных фракциях их содержание снижается до 5...20 % мас.

Газообразные алканы. Алканы C_1–C_4: метан, этан, пропан, бутан и изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных, газоконденсатных и нефтяных попутных газов.

Природные газы добывают из чисто газовых месторождений. Они состоят в основном из метана (93...99 % мас.) с небольшой примесью его гомологов, неуглеводородных компонентов: сероводорода, диоксида углерода, азота и редких газов (He, Ar и др.). Газы газоконденсатных месторождений и нефтяные попутные газы отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют в значительных концентрациях его газообразные гомологи C_2–C_4 и выше. Поэтому они получили название жирных газов. Из них получают легкий газовый бензин, который является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат сырьем для нефтехимии.

Жидкие алканы. Алканы от C_5 до C_{15} в обычных условиях представляют собой жидкости, входящие в состав бензиновых (C_5–C_{10}) и керосиновых

(C_{11}–C_{15}) фракций нефтей. Исследованиями установлено, что жидкие алканы C_5–C_9 имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение. Исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные Камни, в которых содержатся сильноразветвленные изопарафины. Исключительный теоретический интерес представляет открытие в 60-х гг. в составе некоторых нефтей изоалканов со строго регулярным расположением метильных заместителей вдоль углеродной цепи в положениях 2, 6, 10, 14 и 18. Такое строение скелета соответствует регулярной цепи гидрированных аналогов полиизопрена — продукта полимеризации изопрена, поэтому они получили название изопреноидных углеводородов нефти. Обнаружение изопреноидных алканов в нефтях, наиболее вероятным источником образования которых могут служить природные полиизопренолы, содержащиеся в хлорофилле растений, считается веским аргументом в пользу теории органического генезиса нефтей.

Твердые алканы. Алканы C_{16} и выше при нормальных условиях — твердые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют во всех нефтях, чаще в небольших количествах (до 5% мас.), в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. В парафинистых и высокопарафинистых нефтях их содержание повышается до 10...20% мас. Таковыми являются нефти озексуатская, жетыбайская и узеньская полуострова Мангышлак, грозненская парафинистая и др.

Нефтяные парафины представляют собой смесь преимущественно алканов разной ММ, характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов. При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы C_{18}–C_{35} с ММ 250...500. В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы C_{36}–C_{55} — церезины, отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой ММ (500...700) и температурой плавления (65...88 °С вместо 45...54 у парафинов). Исследованиями установлено, что твердые парафины состоят преимущественно из алканов нормального строения, а церезины — в основном из циклоалканов и аренов с длинными алкильными цепями нормального и изостроения. Церезины входят также в состав природного горючего минерала — озокерита.

Парафины и церезины являются нежелательными компонентами в составе масляных фракций нефти, поскольку повышают температуры их застывания. Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, кожевенной, парфюмерной, химической и др. Они применяются также в производстве пластичных смазок, изготовлении свечей и т. д. Особо важная современная область применения — как нефтехимическое сырье для производства синтетических жирных кислот, спиртов, поверхностно-активных веществ, деэмульгаторов, стиральных порошков и т. д.

Непредельные углеводороды (алкены, диалкены). Непредельные углеводороды (олефины) с общей формулой C_nH_{2n} для алкенов и C_nH_{2n-2} для диалкенов

в нативных нефтях и природных газах обычно не присутствуют. Они образуются в химических процессах переработки нефти и ее фракций (термический (ТК) и каталитический крекинг (КК), коксование, пиролиз и др.). В газах этих процессов содержание олефинов C_1–C_4 составляет 20...60% мас. К ним относят этилен, пропилен, бутен-1, бутены-2 (цис и трансформы), изобутилен, бутадиен. Жидкие алкены (C_5–C_{18}) нормального и изостроения входят в состав легких и тяжелых дистиллятов вторичного происхождения.

Все алкены, особенно диалкены, обладают повышенной реакционной способностью в реакциях окисления, алкилирования (алк.), полимеризации и др. Присутствие алкенов C_5 и выше в нефтепродуктах (топливах, маслах) ухудшает их эксплуатационные свойства (из-за окисляемости и осмоления). В то же время они являются ценным сырьем нефтехимического синтеза в производстве пластмасс, каучуков, моющих средств и т. п.

Содержание непредельных углеводородов в нефтяных фракциях оценивается так называемым иодным числом (И. Ч.), характеризующим присоединение количества граммов иода на 100 г нефтепродукта при их взаимодействии, по специальной методике.

Нафтеновые углеводороды (цикланы). Нафтеновые углеводороды — циклоалканы (цикланы) — входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80% мас. Бензиновые и керосиновые фракции нефтей представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, преимущественно с короткими (C_1–C_3) алкилзамещенными цикланами. Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические гомологи нафтенов с двумя-четырьмя одинаковыми или разными циклами сочлененного или конденсированного типов строения.

Распределение нафтеновых углеводородов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание обычно растет по мере утяжеления фракций, и только в наиболее высококипящих масляных фракциях оно падает. В некоторых нефтях нафтены распределены по фракциям почти равномерно.

Наиболее богаты циклоалканами бакинские и эмбенские нефти — 40...60%, а в отдельных фракциях — до 60...80% мас. Нефть восточных районов характеризуется значительно меньшим их содержанием.

Распределение циклоалканов по типам структур определяется ХС нефтей и температурными пределами фракций. Для большинства нефтей характерно преобладание моно- и бицикланов над остальными нафтенами, особенно в низкокипящих их фракциях. С ростом температуры кипения фракций последовательно повышается доля нафтенов с большим числом циклов, а моноцикланов — непрерывно снижается.

Нафтеновые углеводороды являются наиболее высококачественной составной частью МТ и СМ. Моноциклические нафтеновые углеводороды придают АБ, РТ и ДТ высокие эксплуатационные свойства, являются более качественным сырьем в процессах каталитического риформинга. В составе СМ нафтены обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т. е. высокий индекс

масел). При одинаковом числе углеродных атомов нафтены по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

Ароматические углеводороды (арены). Ароматические углеводороды — арены с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2K_a}$ (где K_a — число ареновых колец) — содержатся в нефтях, как правило, в меньшем количестве (15…50 % мас.), чем алканы и циклоалканы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов с числом K_a до 4 и более в средних топливных и масляных фракциях.

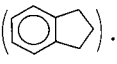
Распределение их по фракциям нефти различно. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

Ароматические углеводороды являются ценными компонентами в АБ (с высокими октановыми числами (ОЧ)), но нежелательными в РТ и ДТ. Моноциклические арены с длинными боковыми изопарафиновыми цепями придают СМ хорошие вязкотемпературные свойства. В этом отношении весьма нежелательны и подлежат удалению из масел полициклические арены без боковых цепей.

Индивидуальные ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол и нафталин — ценное сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли нефтехимической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых, анилинокрасочных и фармацевтических веществ.

Распределение изомеров углеводородов в бензиновых фракциях. В прямогонных (нативных) бензиновых фракциях (28…180 °С) содержатся все классы углеводородов: алканы нормального и изостроения, алкилцикланы и алкилбензолы с числом углеродных атомов от 5 до 10. С повышением температуры выкипания узких фракций возрастает ММ и число теоретически возможных изомеров углеводородов. Однако основная часть бензина состоит из сравнительно небольшого набора углеводородов. Можно отметить нижеследующие преобладающие закономерности в распределении изомеров в нативных бензинах:

1) среди алканов преобладают 2 и 3-монометилзамещенные; диметилзамещенных изоалканов меньше, при этом доля изоалканов с четвертичным углеродным атомом незначительна; этил и пропилзамещенные изоалканы практически отсутствуют;
2) из алкилциклопентанов циклопентан и метилциклопентан преобладают в головных фракциях; среди C_7-циклопентанов преобладают 1,2- и 1,3-диметилзамещенные; C_8-циклопентаны представлены преимущественно триметилзамещенными;
3) среди алкилциклогексанов преобладает доля ди- и триметилзамещенных, не содержащих четвертичного атома углерода;

4) из алкилбензолов: из C_8-аренов, по сравнению с этилбензолами, преобладают 1,3-диметилзамещенные; из C_9-аренов преобладают 1,2,4-триметилзамещенные; в небольших количествах обнаружен индан  .

Гибридные углеводороды. В молекулах гибридных углеводородов имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклических аренов, моно- и полициклических 5- или 6-кольчатых цикланов и алканов нормального и разветвленного строения. Их условно можно подразделить на 3 типа: алкано-цикланновые, алкано-ареновые, алкано-циклано-ареновые.

По существу, рассмотренные выше алкилпроизводные циклоалканов и аренов можно отнести к первым двум типам гибридных углеводородов.

Как было отмечено ранее, в бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие цикланоареновые углеводороды: индан, тетралин и их алкильные производные. Исследования группового ХС масляных фракций нефтей показали, что они практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов. В очищенных товарных маслах гибридные углеводороды первого типа представлены преимущественно моно- и бициклическими цикланами с длинными алкильными цепями (до 50...70% мас.). Гибридные углеводороды с моно- или бициклическими аренами с длинными алкильными цепями могут входить в состав парафинов и церезинов. Третий тип гибридных углеводородов наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

Гетероатомные соединения нефти. Гетероатомные (серо-, азот- и кислородсодержащие) и минеральные соединения, содержащиеся во всех нефтях, являются нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов, осложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т.д.) и обусловливают необходимость применения гидрогенизационных процессов. Между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефтей наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: легкие нефти с высоким содержанием светлых бедны гетеросоединениями и, наоборот, ими богаты тяжелые нефти. В распределении их по фракциям наблюдается также определенная закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках.

Серосодержащие соединения. О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Такой анализ является косвенным и не дает точного представления о содержании, распределении по фракциям и молекулярной структуре сернистых соединений в нефтях. Ориентировочно можно принять, что количество серосодержащих соединений в нефти в 10...12 раз превышает количество серы, определенной по анализу. Очевидно, для низкокипящих фракций этот коэффициент несколько ниже, а для высокомолекулярных остатков может доходить до 15.

Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Содержание ее в нефтях колеблется от сотых долей до 5...6% мас., реже до 14% мас. Низким содержанием серы характеризуются нефти Озексуат-

ского (0,1 %), Сураханского (Баку, ≈0,05 %), Доссорского (Эмба, ≈0,15 %), Бориславского (Украина, 0,24 %), Узеньского (Мангышлак, 0,25 %), Котур-Тепе (Туркмения, 0,27 %), Речицкого (Белоруссия, 0,32 %) и Сахалинского (0,33...0,5 %) месторождений. Богаты серосодержащими соединениями нефти Урало-Поволжья и Сибири: количество серы в Арланской нефти достигает 3,0 % мас., а в Усть-Балыкской — до 1,8 % мас. Из зарубежных наиболее высоким содержанием серы отличаются нефти: Албанская (5...6 % мас.), месторождения Эбано-Пануко (Мексика, 5,4 % мас.), Роузл Пойнт (США — до 14 % мас.). В последнем случае практически все соединения нефти являются серосодержащими.

Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Как правило, их содержание увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти — гудроне. В нефтях идентифицированы следующие типы серосодержащих соединений:

1) элементная сера и сероводород — не являются непосредственно сероорганическими соединениями, но появляются в результате деструкции последних;
2) меркаптаны — тиолы, обладающие, как и сероводород, кислотными свойствами и наиболее сильной коррозионной активностью;
3) алифатические сульфиды (тиоэфиры) — нейтральны при низких температурах, но термически малоустойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130...160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов;
4) моно- и полициклические сульфиды — термически наиболее устойчивые.

Элементная сера содержится в растворенном состоянии (до 0,1 % мас.) в нефтях (например, в месторождении Белозерское), связанных с известняковыми отложениями. Она обладает сильной коррозионной активностью, особенно к цветным металлам, в частности по отношению к меди и ее сплавам.

Сероводород (H_2S) обнаруживается в сырых нефтях не так часто и значительно в меньших количествах, чем в природных газах, газоконденсатах и нефтях, например, из месторождений, приуроченных к Прикаспийской впадине (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др.).

Меркаптаны (тиолы) имеют строение RSH, где R — углеводородный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной ММ. Температура кипения индивидуальных алкилмеркаптанов C_1–C_6 составляет при атмосферном давлении 6...140 °С. Они обладают очень неприятным запахом. Это свойство их используется в практике газоснабжения городов и сел для предупреждения о неисправности газовой линии. В качестве одоранта бытовых газов используется этилмеркаптан.

По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. К первому типу относятся долматовская (0,46 % RSH из 3,33 % общей серы) и марковская (0,7 % RSH из 0,96 % общей серы) и некоторые другие. В аномально высоких концентрациях меркаптаны содержатся в вышеперечисленных газоконденсатах и нефтях Прикаспийской низменности. Так, во фракции 40... 200 °С Оренбургского газоконденсата на долю меркаптанов приходится 1 %

из 1,24% общей серы. Обнаружена следующая закономерность: меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях. Так, доля меркаптановой серы от общего содержания составляет в тенгизской нефти 10%, а во фракции н.к. 62 °С — 85% мас.

Элементная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные сернистые соединения являются наиболее нежелательной составной частью нефтей. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки всех товарных нефтепродуктов.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80% от общей серы в этих фракциях). Нефтяные сульфиды подразделяют на 2 группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические диалкилсульфиды RSR′ (где R и R′ — алкильные заместители). Тиалканы содержатся преимущественно в парафинистых нефтях, а циклические — в нафтеновых и нафтеноароматических. Тиоалканы C_2–C_7 имеют низкие температуры кипения (37...150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновые фракции. С повышением температуры кипения нефтяных фракций количество тиоалканов уменьшается, и во фракциях выше 300 °С они практически отсутствуют. В некоторых легких и средних фракциях нефтей в небольших количествах (менее 15% от суммарной серы в этих фракциях) найдены дисульфиды RSSR′. При нагревании они образуют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды представляют собой 5- или 6-членные гетероциклы с атомом серы. Кроме того, в нефтях идентифицированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды.

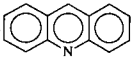
В средних фракциях многих нефтей преобладают тиоцикланы по сравнению с диалкилсульфидами. Среди тиоцикланов, как правило, более распространены моноциклические сульфиды. Полициклические сульфиды при разгонке нефтей преимущественно попадают в масляные фракции и концентрированы в нефтяных остатках.

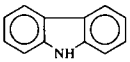
Все серосодержащие соединения нефтей, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах химически нейтральны и близки по свойствам аренам. Промышленного применения они пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных количествах выделяют из средних (керосиновых) фракций некоторых нефтей сульфиды для последующего окисления в сульфоны и сульфокислоты. Сернистые соединения нефтей в настоящее время не извлекают, а уничтожают гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом сероводород перерабатывают в элементную серу или серную кислоту. В то же время в последние годы во многих странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многотоннажные промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, имеющих большую народнохозяйственную ценность.

Азотсодержащие соединения. Во всех нефтях в небольших количествах (менее 1%) содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти. Азотистые основания могут быть

155404

выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой. Их количество составляет в среднем 30...40% от суммы всех азотистых соединений.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех. В основном они являются гомологами пиридина  , хинолина  и реже акридина  .

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80%) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола  , бензпиррола-индола  и карбазола  .

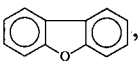
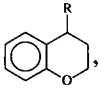
С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений.

В кислотных экстрактах газойлевых фракций обнаружены гомологи пирролхинолина и карбазолхинолина, содержащие по 2 атома азота, один из которых имеет основную функцию, а другой нейтрален.

Как основные, так и нейтральные азотистые соединения достаточно термически стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Азотистые основания используются как дезинфицирующие средства, ингибиторы коррозии, как сильные растворители, добавки к СМ и битумам, антиокислители и т.д. Однако в процессах переработки нефтяного сырья проявляют отрицательные свойства — снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

Кислородсодержащие соединения. Основная часть кислорода нефтей входит в состав асфальтосмолистых веществ, и только около 10% его приходится на долю кислых (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтральных (сложные эфиры, кетоны) кислородсодержащих соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях. Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры. Из нефтяных фенолов идентифицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные.

Из бензиновой фракции некоторых нефтей выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны и некоторые другие кетоны RCOR′.

В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона  , сложные эфиры (A_cOR, где A_c — остаток нефтяных кислот) и высокомолекулярные простые эфиры (R′OR) как алифатической, так и циклической структур, например, типа бензофуранов  , обнаруженных в высококипящих фракциях и остатках.

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли — нафтенаты, обладающие хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки нефтяных дистиллятов — так называемый мылонафт — используется при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, находят применение в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; смачивания шерсти; при изготовлении цветных лаков и др. Натриевые и калиевые соли нафтеновых кислот служат в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти. Нафтенаты кальция и алюминия являются загустителями консистентных смазок, а соли кальция и цинка являются диспергирующими присадками к моторным маслам. Соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения.

Смолисто-асфальтеновые вещества в нефтях и нефтяных остатках. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) концентрируются в тяжелых нефтяных остатках (ТНО) — мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Суммарное содержание САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45, а в ТНО достигает 70% мас. Наиболее богаты САВ молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа — нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, Коми и др. Парафинистые нефти — марковская, доссорская, сураханская, бибиайбатская и некоторые другие — совсем не содержат асфальтенов, а содержание смол в них составляет менее 4% мас.

САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по ММ смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих кроме углерода и водорода серу, азот, кислород и металлы, такие как ванадий, никель, железо, молибден и т. д. Выделение индивидуальных САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Современный уровень знаний и возможности инструментальных физико-химических методов исследований (например, n-d-M-метод, рентгеноструктурные, ЭПР и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т. д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтеноароматических и других характеристик и построить среднестатистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

В практике исследования состава и строения нефтяных, угле- и коксохимических остатков широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, средних и сильных). По этому признаку различают следующие условные групповые компоненты:

1) растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) — *масла и смолы* (мальтены или γ-фракция в коксохимии). Смолы извлекают из мальтенов адсорбционной хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);

2) не растворимые в низкомолекулярных алканах C_5–C_8, но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде — *асфальтены* (или β-фракция);
3) не растворимые в бензине, толуоле и четыреххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине — *карбены* (или α_2-фракция);
4) не растворимые ни в каких растворителях — *карбоиды* (или α_1-фракция).

В нефтях и нативных ТНО (т. е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) карбены и карбоиды отсутствуют. Под термином «масла» принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды с ММ 300…500 смешанного (гибридного) строения. Методом хроматографического разделения из масляных фракций выделяют парафинонафтеновые и ароматические углеводороды, в т. ч. легкие (моноциклические), средние (бициклические) и полициклические (3- и более циклические). Наиболее важное значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называют коксообразующими компонентами. Они создают сложные технологические проблемы при переработке ТНО. Смолы — вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие 5…6 колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур. Асфальтены — аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка — кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры.

Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в ТНО находятся в коллоидном состоянии. Растворителем для асфальтенов в нефтях являются ароматические углеводороды и смолы. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциаты — надмолекулярные структуры. На степень их ассоциации сильно влияет среда. Так, при низких концентрациях в бензоле и нафталине (менее 2 и 16% соответственно) асфальтены находятся в молекулярном состоянии. При более высоких значениях концентраций в растворе формируются ассоциаты, состоящие из множества молекул.

Все САВ отрицательно влияют на качество СМ (ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т. д.) и подлежат удалению. В составе нефтяных битумов они обладают рядом ценных технических свойств и придают им качества, позволяющие широко использовать их. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы, строительство, производство кровельных изделий, битумно-асфальтеновых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионатов и др.

1.2.4. Классификация нефтей

На начальном этапе развития нефтяной промышленности основным показателем качества нефти была плотность («плотностная» модель). Нефти делили на легкие ($\rho^{15} < 0{,}828$), утяжеленные ($\rho^{15} = 0{,}828...0{,}884$) и тяжелые ($\rho^{15} > 0{,}884$). В легких нефтях содержится больше бензиновых и керосиновых фракций и сравнительно мало серы и смол. Из этих нефтей можно вырабатывать СМ высокого качества. Тяжелые нефти, напротив, характеризуются высоким содержанием САВ, гетероатомных соединений и потому мало пригодны для производства масел и дают относительно малый выход топливных фракций.

Предложено множество научных классификаций нефтей (химическая, генетическая, технологическая, техническая и др.), но до сих пор нет единой международной их классификации.

Химическая классификация. Классификация, отражающая только ХС нефти, предложена сотрудниками Грозненского нефтяного научно-исследовательского института (ГрозНИИ). За ее основу принято преимущественное содержание в нефти одного или нескольких классов углеводородов. Различают 6 типов нефтей: парафиновые, парафинонафтеновые, нафтеновые, парафинонафтеноароматические, нафтеноароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях (типа узеньской, жетыбайской) все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые не менее 50%, а масляные — 20% и более. Количество асфальтенов и смол исключительно мало.

В парафинонафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтеновых веществ мало. К ним относится большинство нефтей Урало-Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Они содержат минимальное количество твердых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку (балаханская и сураханская), на Эмбе (доссорская и макатская) и др.

В парафинонафтеноароматических нефтях содержатся примерно в равных количествах углеводороды всех трех классов; твердых парафинов не более 1,5%. Количество смол и асфальтенов достигает 10%.

Нафтеноароматические нефти характеризуются преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы содержатся в небольшом количестве только в легких фракциях. В состав этих нефтей входит около 15... 20% смол и асфальтенов.

Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. К ним относятся прорвинская в Казахстане и бугурусланская в Татарстане.

Техническая классификация. Для оценки товарных качеств подготовленных на промыслах нефтей в 2002 г. был разработан применительно к междуна-

родным стандартам и принят новый ГОСТ России Р 51858–2002, в соответствии с которым (табл. 1.9) их подразделяют:

— по содержанию общей серы на 4 класса;
— по плотности при 20 °С на 5 типов;
— по содержанию воды и хлористых солей на 3 группы;
— по содержанию сероводорода и легких меркаптанов на 3 вида.

Кроме того, тип нефти, поставляемой на экспорт, определяется помимо плотности при 15 °С дополнительно по следующим показателям:

Выход фракции, %, не менее	**0_3**	**1_3**	**2_3**	**3_3**	**4_3**
До температуры, °С:					
200	30	27	21	–	–
300	52	47	42	–	–
400	62	57	53	–	–
Массовая доля парафина, %, не более	6,0	6,0	6,0	–	–

Условное обозначение марки нефти состоит из 4 цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. Так, нефть марки $2,2_3,1,2$ означает, что она сернистая, поставляется на экспорт, средней плотности, по качеству промысловой подготовки соответствует 1 группе, а по содержанию сероводорода и легких меркаптанов — 2 виду. Таковы, например, экспортная нефть России сорта «Urals» и сорт «Brent».

1.2.5. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов

Нефтеперерабатывающая промышленность — отрасль тяжелой промышленности, охватывающая переработку нефти и газовых конденсатов и производство высококачественных товарных нефтепродуктов: МТ и энергетических топлив, СМ, битумов, нефтяного кокса, парафинов, растворителей, элементной серы, термогазойля, нефтехимического сырья и товаров народного потребления.

Промышленная переработка нефти и газовых конденсатов на современных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) осуществляется путем сложной многоступенчатой физической и химической переработки на отдельных или комбинированных крупнотоннажных технологических процессах (установках, цехах), предназначенных для получения различных компонентов или ассортиментов товарных нефтепродуктов.

Таблица 1.9 — **Классификация и требования к качеству подготовленных на промыслах нефтей по ГОСТ Р 51858–2002**

Показатель	Класс	Тип	Группа			Вид		
			1	2	3	1	2	2
Массовая доля серы, %:								
до 0,6 — малосернистая	1							
0,6…1,8 — сернистая	2							
1,8…3,5 — высокосернистая	3							
более 3,5 — особо высокосернистая	4							
Плотность при 20 °С, кг/м^3:								
до 830 — особо легкая		0 ($0_э$)						
830,1…850,0 — легкая		1 ($1_э$)						
850,1…870,0 — средняя		2 ($2_э$)						
870,1…895,0 — тяжелая		3 ($3_э$)						
более 895,0 — битуминозная		4 ($4_э$)						
Массовая доля воды, %, не более			0,5	0,5	1,0			
Концентрация хлористых солей, мг/дм^3, не более			100	300	900			
Содержание механических примесей, % мас., не более			0,05	0,05	0,05			
Давление насыщенных паров:								
кПа			66,7	66,7	66,7			
мм рт. ст.			500	500	500			
Массовая доля, %, не более:								
сероводорода						20	50	100
метил- и этилмеркаптанов						40	60	100

Существует три основных направления переработки нефти:

— топливное;
— топливно-масляное;
— нефтехимическое или комплексное (топливно-нефтехимическое или топливно-масляно-нефтехимическое).

При топливном направлении нефть и газовый конденсат в основном перерабатываются на МТ и котельные топлива (КТ). Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть глубокой и неглубокой. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход МТ по этой схеме не превышает 55...60 % мас. и зависит в основном от ФС перерабатываемого нефтяного сырья. Выход КТ составляет 30...35 % мас.

При глубокой переработке стремятся получить максимально высокий выход высококачественных МТ путем вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонок, а также нефтезаводских газов. Выход КТ в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигает до 70...90 % мас.

По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с МТ получают различные сорта СМ. Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций с учетом их качества.

Нефтехимическая и комплексная переработка нефти предусматривает наряду с топливами и маслами производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырье для пиролиза и др.), а в ряде случаев — выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза.

Выбор конкретного направления, а соответственно, и схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обусловливается прежде всего качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями к качеству товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Предварительную оценку потенциальных возможностей нефтяного сырья можно осуществить по комплексу показателей, входящих в техническую классификацию нефтей. Однако этих показателей недостаточно для определения набора технологических процессов, ассортимента и качества нефтепродуктов, для составления материального баланса установок, цехов и НПЗ в целом и т. д. Для этих целей в лабораториях научно-исследовательских институтов проводят тщательные исследования по установлению всех требуемых для проектных разработок показателей качества исходного нефтяного сырья, его узких фракций, топливных и масляных компонентов, промежуточного сырья для технологических процессов и т. д. Результаты этих исследований представляют обычно в виде кривых зависимости ИТК, плотности, ММ, содержания серы, низкотемпературных и вязкостных свойств от ФС нефти (рис. 1.1), а также в форме таблиц с показателями, характеризующими качество данной нефти, ее фракций и компонентов нефтепродуктов. Справочный материал с подробными данными по

физико-химическим свойствам отечественных нефтей, имеющих промышленное значение, приводится в многотомном издании «Нефти СССР» (М.: Химия).

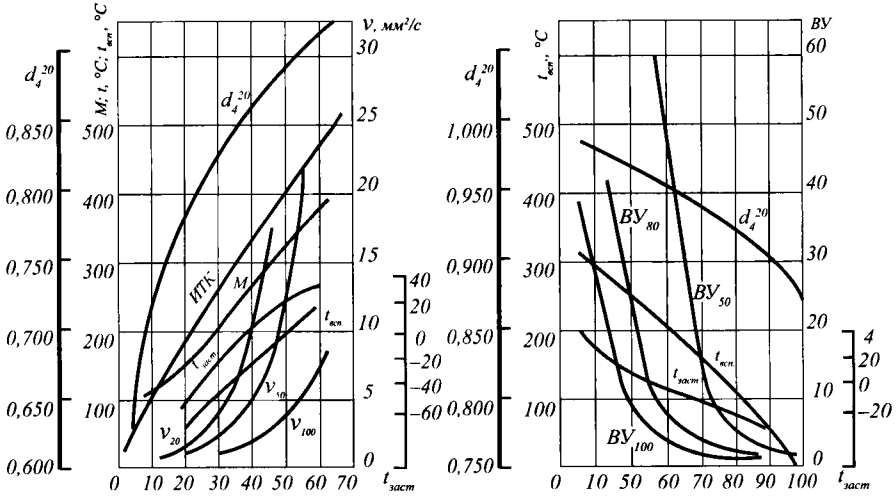


Рисунок 1.1 — Характеристика нефти и ее остатка

1.2.6. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на следующие 2 группы: физические и химические.

1. **Физическими** (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглеводородных соединений.

Физические процессы по типу массообмена можно подразделить на следующие типы:

1.1. Гравитационные (ЭЛОУ).

1.2. Ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.).

1.3. Экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией).

1.4. Адсорбционные (депарафинизация цеолитная, контактная очистка).

1.5. Абсорбционные (АГФУ, очистка от H_2S, CO_2).

2. В **химических** процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержа-

щихся в исходном сырье. Химические процессы, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций бывают:

2.1. Термолитические.

2.2. Каталитические.

Термолитические процессы (ТП) по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

2.1.1. Термодеструктивные (ТК, висбрекинг (ВБ), коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.).

2.1.2. Термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

Каталитические процессы (КП) по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

2.2.1. Гетеролитические, протекающие по механизму кислотного катализа (КК, алк., полимеризация, производство эфиров и др.).

2.2.2. Гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производство водорода и синтез газов, метанола, элементной серы).

2.2.3. Гидрокаталитические (ГКП), протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка (ГО), гидрообессеривание ($ГО_б$), гидрокрекинг (ГК), каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

Головным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ — электрообессоливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ — атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, РТ и ДТ) и мазут, используемый либо как компонент КТ, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: ГО от гетероатомных соединений, а бензины — каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов — сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ — вакуумной трубчатки) получают либо широкую фракцию (350...500 °С) вакуумного газойля (ВГ) — сырья для последующей переработки на установках КК или ГК с получением, главным образом, компонентов МТ, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.) Остаток вакуумной перегонки — гудрон — служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества МТ, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента КТ.

2.1. Химмотология — новая отрасль знаний

В потреблении нефтепродуктов более 50% в настоящее время составляют МТ. Ежегодно в мире потребляется около 1,5 млрд т МТ, сжигаемых в двигателях внутреннего сгорания (ДВС), установленных в автомобильных, железнодорожных и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной и военной технике и т. д. В настоящее время и в перспективе возможности для удовлетворения потребностей в топливах и смазочных маслах (ТСМ) за счет увеличения объемов нефтепереработки (т. е. экстенсивного развития) практически исчерпаны. Углубление и химизация переработки нефти, к сожалению, позволяют решить эту проблему только частично, а не полностью, особенно в перспективе. Для преодоления несоответствия между потребностями в ТСМ и возможностями нефтепереработки необходимы совместные усилия прежде всего производителей как ТСМ, так и ДВС, а также их потребителей. Для решения этой актуальной проблемы применимы следующие три направления сбалансированного развития ТСМ и ДВС и их потребления:

1. Увеличение ресурсов ТСМ путем:
- углубления и химизации переработки нефти;
- оптимизации качества ТСМ с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС.
2. Снижение расхода ТСМ в ДВС путем:
- дизелизации автомобильного парка;
- конструктивного усовершенствования ДВС и транспортной техники;
- экономичной эксплуатации ДВС, техники и рационального применения ТСМ.
3. Применение таких альтернативных топлив, как:
- газообразные углеводородные топлива и водород;
- топливо из углей, сланцев и других ненефтяных горючих ископаемых;
- кислородсодержащие топлива и их компоненты (спирты, эфиры и др.);
- топлива растительного происхождения.

Для решения достаточно сложных инженерно-технических и научных задач по перечисленным выше направлениям возникла и развивается новая самостоятельная отрасль науки, получившая название химмотология.

Химмотология — это наука о качестве и рациональном применении в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей.

Химмотология опирается на такие науки, как химическая технология топлив и масел, физическая химия горения топлив, теплотехника, машиноведение, квалиметрия (наука о качестве продукции), трибология (наука о трении и износе механизмов), экономика и экология и т. д. Она является, по существу, связующим и координирующим звеном в химмотологической системе ТСМ — ДВС — эксплуатация.

К важнейшим задачам химмотологической науки относятся:

- установление химмотологических закономерностей процессов, происходящих в ДВС и механизмах при применении ТСМ, совершенствование конструкции и повышение надежности и долговечности ДВС;
- разработка и технико-экономическое обоснование оптимального уровня эксплуатационных свойств ТСМ, совершенствование стандартов и технических условий, а также методов испытаний ТСМ в стендовых и эксплуатационных условиях и т. д.

Что такое качество ТСМ? Под качеством ТСМ понимается совокупность свойств, обусловливающих их пригодность для использования по назначению. В этом химмотологическом определении подчеркивается главное назначение ТСМ — удовлетворять определенные потребности общества.

Всю совокупность свойств ТСМ, определяющих их качество, можно подразделить на следующие три группы:

1) физико-химические;
2) эксплуатационные;
3) технические.

К **физико-химическим** относятся свойства, характеризующие состояние ТСМ и их состав (плотность, вязкость, теплоемкость, элементный, фракционный и групповой углеводородный составы и т. д.). Эти методы позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном свойстве. Например, по ФС судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности РТ — о дальности полета и т. д.

Эксплуатационные свойства ТСМ призваны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации двигателей, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость (ДС), прокачиваемость, склонность к образованию отложений и т. д.).

Для оценки эксплуатационных свойств ТСМ применяются:

- квалификационные (лабораторные) методы оценки. Они базируются на использовании различных модельных установок (в т. ч. одноцилиндровых ДВС) и специальных лабораторных приборов, позволяющих в заданных

условиях (иногда в экстремальных) проводить сравнительную оценку эксплуатационных свойств опытных и эталонных образцов ТСМ;
- стендовые методы испытания опытных образцов ТСМ, проводимые на натурных двигателях и механизмах по специальным программам;
- эксплуатационные испытания ТСМ, проводимые на натурной технике в реальных условиях ее эксплуатации по специальным программам.

К разновидностям эксплуатационных испытаний ТСМ можно отнести: заводские, заводские ходовые, лабораторно-дорожные, полигонные, контрольно-летные испытания, опытную эксплуатацию техники, эксплуатацию под наблюдением и др.

Технические свойства ТСМ проявляются в процессах хранения и транспортирования и длительной эксплуатации (иногда их называют экологическими свойствами). К ним относятся:
- физическая и химическая стабильность, биологическая стойкость;
- токсичность, пожаро- и взрывоопасность, склонность к электризации, коррозионная активность и т. д.

Необходимо отметить, что не все свойства равноценны при оценке качества ТСМ. Принято наиболее важный показатель качества использовать при маркировке ТСМ. Например, для АБ наиболее важным эксплуатационным показателем качества является ДС, поэтому она нашла отражение в марках бензинов в виде цифр, характеризующих ОЧ. Для ДТ же определяющим свойством является температура застывания, которую и указывают при их маркировке (летние, зимние или арктические топлива) и т. д.

2.2. Классификация и принципы работы тепловых двигателей

Тепловые двигатели предназначены для преобразования тепловой энергии, выделяющейся при сгорании топлива, в механическую. Тепловые двигатели подразделяют на двигатели с внешним сгоранием (паровые машины, паровые турбины) и двигатели внутреннего сгорания.

Наибольшее распространение среди тепловых двигателей получили двигатели внутреннего сгорания. В этих двигателях основные процессы — сжигание топлива, выделение теплоты и ее преобразование в механическую работу — происходят непосредственно внутри двигателя. Такие двигатели используют во всех видах транспорта: автомобильном, железнодорожном, водном и авиационном, а также в сельскохозяйственном производстве, строительстве и других отраслях народного хозяйства.

ДВС подразделяются:
1) на двигатели с периодическим сгоранием топлива (поршневые);
2) двигатели с непрерывным сгоранием топлива.

Первая группа ДВС, в свою очередь, делится:

а) на двигатели с принудительным воспламенением (бензиновые);

б) двигатели с самовоспламенением — быстроходные и тихоходные дизели.

Поршневые ДВС состоят (рис. 2.1) из камеры сгорания *1*, газораспределительных клапанов (впускных и выпускных) *2* и кривошипно-шатунного механизма: цилиндра *3*, поршня *4*, шатуна *5*, коленчатого вала *6*, картера *7*, маховика и т. д. Для обеспечения рабочего цикла ДВС имеют системы питания, зажигания, смазки и охлаждения.

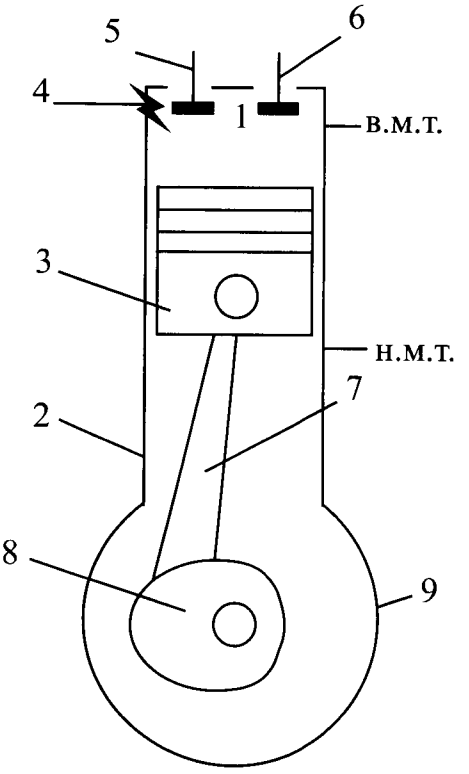


Рисунок 2.1 — Схема цилиндровой поршневой группы ДВС:
1 — камера сгорания; 2 — цилиндр; 3 — поршень; 4 — свеча зажигания (форсунка в дизельном двигателе); 5 — впускной клапан; 6 — выпускной клапан; 7 — шатун; 8 — коленчатый вал; 9 — картер

Вторая группа ДВС подразделяется:

а) на реактивные двигатели (ракетные и воздушно-реактивные);

б) газовые турбины (транспортные и стационарные).

Двигатели с принудительным воспламенением (бензиновые). Воспламенение смеси топлива и воздуха в них осуществляется от внешнего источника — электрической искры (свечи), а процесс смесеобразования происходит вне

цилиндра в специальном устройстве — карбюраторе (либо во впускном трубопроводе или камере сгорания, куда бензин впрыскивается с помощью форсунки). Непосредственный впрыск применяется в авиационных поршневых двигателях и в некоторых зарубежных моделях ДВС. Карбюратор служит для дозирования и распыливания, частичного испарения и смешения бензина с воздухом. Полученная в карбюраторе горючая смесь поступает в цилиндр в такте впуска. Далее горючая смесь подвергается сжатию (до $\varepsilon = 7–9$), при этом топливо полностью испаряется, перемешивается и нагревается. В конце такта сжатия в камеру сгорания подается от свечи электрическая искра, от которой смесь воспламеняется и сгорает. В результате резко повышается температура и давление над поршнем. Под действием давления поршень перемещается в цилиндре (рабочий ход) и совершает полезную работу. Затем поршень выталкивает продукты сгорания в атмосферу (выпуск). Рабочие такты двигателя регулируются с помощью впускных и выпускных клапанов.

В четырехтактном двигателе рабочий такт совершается за счет энергии сгорания топлива. Остальные такты рабочего цикла совершаются за счет энергии маховика, укрепленного на коленчатом валу.

Для обеспечения равномерной работы ДВС в одном блоке располагают несколько цилиндров, поршни которых через шатуны приводят во вращение коленчатый вал. Сгорание и рабочие циклы в цилиндрах происходят поочередно, что обеспечивает стабильную и равномерную работу двигателя.

В последние годы за рубежом и в России начали выпускать новые модели легковых автомобилей, оснащенных бескарбюраторными двигателями с электронным впуском топлива (16-клапанные). Главное их достоинство — большая по сравнению с карбюраторными двигателями топливная экономичность, обусловленная равномерным распределением впуска топлива в камеры сгорания, и меньшая вероятность детонационного сгорания благодаря меньшему времени контакта топлива с воздухом.

Двигатели с самовоспламенением (дизели). Особенностью рабочего цикла дизельных двигателей является самовоспламенение горючей смеси без какого-либо внешнего источника воспламенения. Процесс образования горючей смеси в дизелях происходит внутри цилиндра (карбюратор и свечи отсутствуют).

В отличие от карбюраторного двигателя в такте впуска в цилиндр поступает не горючая смесь, а только воздух. Воздух затем подвергается сильному сжатию ($\varepsilon = 16...20$) и нагревается до 500...600 °С. В конце такта сжатия в цилиндр под большим давлением впрыскивается топливо через форсунку. При этом топливо мелко распыливается, нагревается, испаряется и перемешивается с воздухом, образуя горючую смесь, которая при высокой температуре самовоспламеняется. Все остальные стадии рабочего цикла происходят так же, как и в карбюраторном двигателе. Более высокая степень сжатия в дизеле обеспечивает более высокий коэффициент полезного действия двигателя. Однако высокое давление требует применения более прочных толстостенных деталей, что повышает материалоемкость (массу) дизеля.

Двигатели с непрерывным сгоранием топлива. Основной элемент таких двигателей — камера сгорания постоянного объема. В нее непрерывно подаются горючее и окислитель. Газовый поток продуктов сгорания за счет высокой температуры приобретает большую кинетическую энергию, которая преобразуется в так называемую реактивную силу тяги двигателя или энергию вращения ротора газовой турбины. Реактивная сила тяги, возникающая при истечении газов из сопла, не зависит от скорости движения реактивной установки и от плотности окружающей среды, как у винтовых транспортных средств, и может обеспечивать движение летательных аппаратов в безвоздушном межпланетном пространстве. Эта особенность реактивного движения легла в основу создания ракет.

Подавляющее большинство современных самолетов оборудовано воздушно-реактивными двигателями (ВРД). Обычно в ВРД между камерой сгорания и реактивным соплом устанавливают газовую турбину. Часть кинетической энергии газового потока преобразуется во вращательное движение турбины. На одном валу с турбиной обычно устанавливают компрессор, который сжимает воздух и подает его в камеру сгорания, а также генератор, масляный и топливный насосы и т. д. После турбины продукты сгорания поступают в реактивное сопло, где основная часть кинетической энергии газов преобразуется в реактивную силу тяги. Подобные двигатели называют турбокомпрессорными воздушно-реактивными двигателями (ТКВРД). Они получили широкое распространение в современной авиации. ТКВРД относятся к двигателям с непрерывно-протекающим рабочим процессом. Топливо подается в камеру сгорания непрерывно, и процесс горения протекает постоянно. Внешнее зажигание необходимо только в начальный момент пуска двигателя.

Поскольку при сгорании топлива в камере развивается высокая температура (1500...1800 °С), а материалы камеры, лопаток газовой турбины и реактивного сопла не выдерживают столь высоких температур, горячие газы разбавляют вторичным воздухом непосредственно после зоны горения топлива. При смешении газового потока с вторичным воздухом температура смеси снижается до 850...900 °С. В зоне горения топлива необходимо создавать условия для обеспечения стабильности процесса горения без срывов пламени. Скорость распространения фронта пламени составляет около 40 м/с. Для снижения скорости газовоздушного потока до величин менее скорости распространения фронта пламени в камерах сгорания устанавливают различные завихрители, стабилизаторы, обтекатели, экраны и т. д. Эти устройства, кроме того, повышают турбулентность движения горючей смеси и тем самым увеличивают скорость ее сгорания.

Газотурбинные двигатели (ГТД) по принципу работы почти аналогичны ТКВРД, в них отсутствует только реактивное сопло. В ГТД вся кинетическая энергия продуктов сгорания топлива преобразуется полностью во вращательное движение вала газовой турбины и соответственно либо в механическую, либо электрическую.

Основные понятия о рабочих процессах в четырехтактных поршневых ДВС раскрыты ниже.

Рабочим циклом ДВС — называется ряд периодически повторяющихся процессов в цилиндре двигателя, при которых химическая энергия топлива преобразуется в механическую (или электрическую в водородном двигателе).

Тактом двигателя называется тепловой процесс, происходящий в цилиндре за один ход поршня.

Ход поршня (L) — расстояние между верхней мертвой точкой (ВМТ) цилиндра и нижней его мертвой точкой (НМТ).

Объем камеры сгорания (V_c) — объем пространства между днищем поршня, находящегося в ВМТ, и головкой блока цилиндров.

Рабочий объем цилиндра (V_p) — объем, занимаемый газами при перемещении цилиндра от ВМТ до НМТ.

Полный объем цилиндра (V_n) — объем цилиндра над поршнем, когда он находится в НМТ

$$V_n = V_p + V_c.$$

Литраж двигателя (Vл) — сумма рабочих объемов всех цилиндров, выраженная в литрах:

$$V_л = \frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{Ln}{10^3},$$

где D — диаметр цилиндра, см; n — число цилиндров.

Степень сжатия двигателя (ε) — отношение полного объема цилиндра к объему камеры сгорания

$$\varepsilon = V_n / V_c.$$

Частота (скорость) вращения коленчатого вала выражается числом его оборотов ($n_{об}$) в минуту.

Угол поворота коленвала (φ) за один полный оборот составляет φ = 360°.

Полный рабочий процесс в 4-тактном ДВС совершается за два оборота коленвала.

Коэффицент наполнения цилиндра и наддув. После такта выпуска в цилиндре остается некоторое количество отработавших газов. Поэтому количество свежей горючей смеси (или воздуха в дизелях), засасываемой в цилиндр, будет меньше V_n. Это выражается коэффицентом наполнения цилиндра, который составляет 75...90% в зависимости от внешнего давления (в условиях высокогорья или полета самолетов). Для повышения мощности ДВС рабочая смесь (или воздух) может подаваться под давлением (двигатели с наддувом).

Соотношение воздух : топливо — исключительно важный саморегулируемый параметр в зависимости от числа оборотов коленвала, выражаемый так называемым коэффициентом избытка воздуха (α) — соотношением между фак-

тическим и теоретически необходимым для полного сгорания топлива количеством воздуха. При избытке воздуха, когда $\alpha > 1$, горючая смесь называется бедной, а при его недостатке, когда $\alpha > 1$, говорят о богатой смеси.

Для анализа рабочих процессов поршневых двигателей принято пользоваться индикаторными диаграммами двух типов: свернутой диаграммой зависимости давления (P, МПа) или температуры (T) от хода поршня; развернутой диаграммой от угла поворота коленвала. Рабочий цикл четырехтактного ДВС состоит из тактов впуска, сжатия, расширения и выпуска.

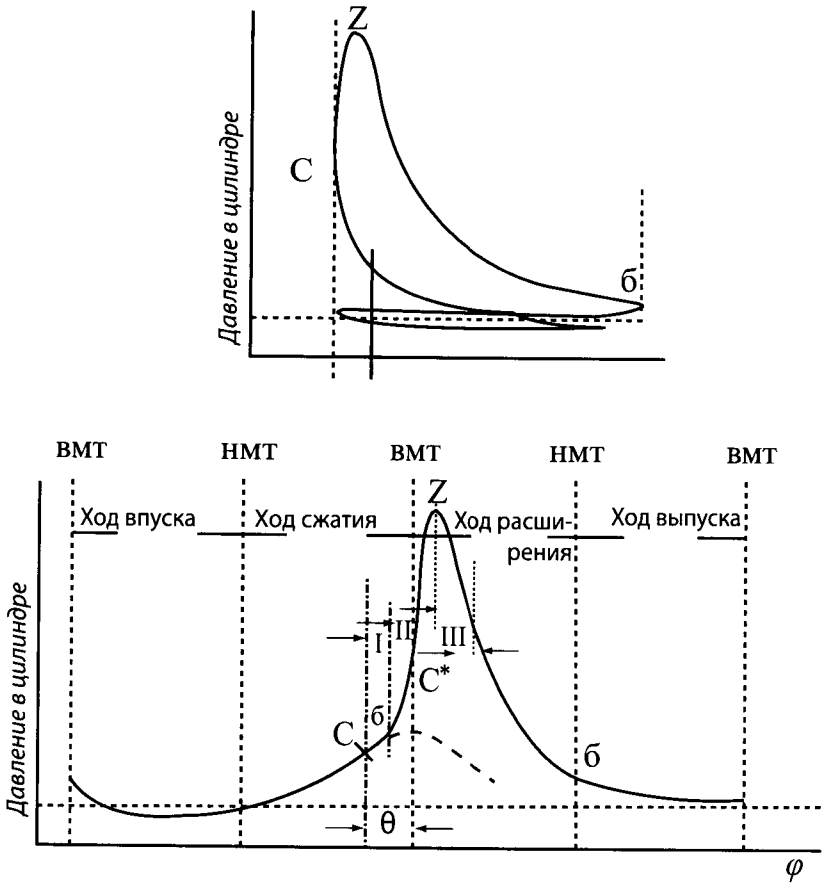


Рисунок 2.2 — Свернутая (по ходу поршня)
и развернутая (по углу поворота коленчатого вала) индикаторные диаграммы:
θ — угол опережения зажигания; C — момент подачи искры свечей зажигания; C* — момент начала распространения фронта пламени; Z — момент достижения максимального давления в камере сгорания; I — период скрытого горения; II — период распространения фронта пламени; III — период догорания смеси

Такт впуска. В ДВС с искровым зажиганием образование топливовоздушной смеси происходит главным образом вне цилиндра двигателя: в карбюраторе или во впускной трубе в системах со впрыском топлива. При движении поршня от ВМИ к НМТ в цилиндре над поршнем создается разрежение (0,7 : 0,95 кг/см) и горючая смесь при открытом впускном клапане поступает в цилиндр. Когда поршень доходит до НМТ, впускной клапан закрывается. Процесс впуска на индикаторной диаграмме изображен линией ***ra***. При этом температура горючей смеси вследствие передачи тепла от стенок блока цилиндров повышается до 80...130 °С.

Такт сжатия (на индикаторной диаграмме ***ac***) осуществляется при закрытых клапанах при движении поршня от НМТ к ВМТ. Сжатие рабочей смеси представляет собой политропический процесс, при котором пропорционально степени сжатия повышаются температура и давление в цилиндре по уравнению:

$$P_к = P_{нач} \cdot \varepsilon^k;\ T_к = T_{нач} \cdot \varepsilon^{k-1},$$

где k — показатель адиабаты ($k \sim 1{,}35$); $P_{нач}$, $T_{нач}$ $P_к$ и $T_к$ — начальные и конечные значения давлений и температуры в цилиндре.

В табл. 2.1 приведены результаты расчета параметров сжатия при различных степенях сжатия ε (при $k = 1{,}35$; $T_{нач} = 300$ К и $P_{нач} = 0{,}09$ МПа).

Таблица 2.1 — **Температура и давление в конце такта сжатия в цилиндре**

Степень сжатия, ε	$T_{кон}$, **К**	$P_{кон}$, **МПа**
6	562	1,01
9	647	1,75
11	694	2,29
15	774	3,48
20	856	5,14

Опережение зажигания. Двигатели с искровым зажиганием рабочей смеси развивают максимальную мощность в том случае, если поджечь смесь несколько раньше ВМТ. На индикаторной диаграмме угол опережения зажигания (θ) соответствует отрезку ***c*c***. В точке ***c**** происходит воспламенение рабочей смеси. Наиболее выгодный θ зависит от числа оборотов к. в. ($n_{об}$), продолжительности горения рабочей смеси и свойств топлива. С повышением $n_{об}$ оптимальное значение θ увеличивается. Это обусловлено тем, что скорость сгорания рабочей смеси возрастает медленнее по сравнению с $n_{об}$.

Процесс горения. На рис. 2.3 приведена развернутая индикаторная диаграмма процесса нормального (*а*) и детонационного горения (*б*) рабочей смеси. Сплошная линия (*1*) характеризует изменение давления в цилиндре работающего двигателя, а линия сжатия (*2*) описывает изменение давления при отсутствии процесса сгорания.

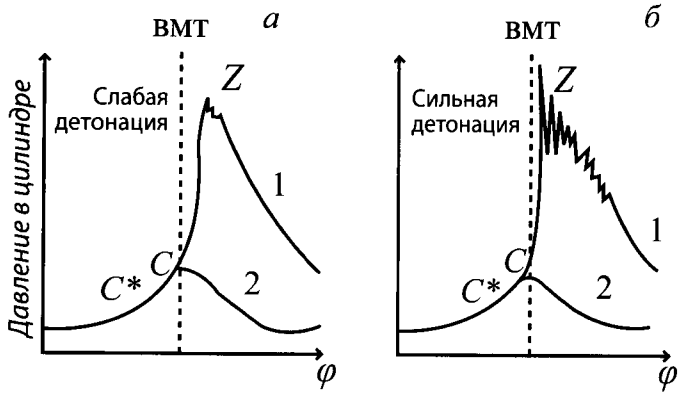


Рисунок 2.3 — Типичные индикаторные диаграммы двигателя с искровым зажиганием при работе с детонацией:
1 — линия сгорания; 2 — линия расширения без сгорания

После воспламенения образуется поверхность (фронт) пламени, который распространяется с некоторой скоростью от источника воспламенения по камере сгорания. При этом давление в цилиндре поднимается, достигая максимума в точке *z*. Скорость распространения пламени зависит от целого ряда причин: коэффициента избытка воздуха α, от давления и температуры в точке *z*, от числа оборотов коленчатого вала, от качества (теплоты сгорания) топлива, конструкции камеры сгорания и др. При нормальном сгорании топлива скорость распространения фронта пламени не превышает 40...45 м/с. При некоторых условиях нормальное сгорание может нарушиться и перейти в детонационное сгорание, когда скорость распространения фронта пламени скачкообразно нарастает, достигая 1500...2500 м/с (см. рис. 2.3*б*). Происходит взрыв — детонация. Детонационное сгорание характеризуется возникновением ударных волн (подробно о детонации и ДС топлив смотри далее).

Такт расширения (рабочий такт). В такте расширения (линия ***zb*** в индикаторной диаграмме) оба клапаны закрыты. После воспламенения рабочей смеси за счет выделившегося тепла горения значительно повышаются температура и давление над поршнем. В результате поршень движется к НМТ, вращая коленчатый вал и совершая работу.

Параметры процесса расширения определяются из следующих термодинамических уравнений: конечные давление и температура в точке ***б***:

$$P_б = P_z / \varepsilon^n;$$

$$T_б = T_z / \varepsilon^{n-1},$$

где $n \sim 1{,}25$.

В такте выпуска продукты сгорания выпускаются в атмосферу. При этом выпускной клапан открыт, а впускной — закрыт, поршень движется из НМТ к ВМТ. На индикаторной диаграмме процесс выпуска изображен линией ***bz***. Гидравлическое сопротивление в выпускной системе препятствует полному удалению продуктов сгорания из полости цилиндра. Поэтому давление в конце выпуска P_r = 0,105 : 0,12 МПа. Температура отработавших газов на выпуске составляет 700…800 °С. В табл. 2.2 приведены примерные давление и температура в характерных точках индикаторной диаграммы для бензинового и дизельного двигателей.

Таблица 2.2 — **Этапы работы четырехтактного двигателя**

Такт	Положение поршня и клапанов	Бензиновый двигатель			Дизельный двигатель		
		Процесс	*t*, °С	*P*, МПа	Процесс	*t*, °С	*P*, МПа
I	Поршень движется от ВМТ к НМТ. Впускные клапаны открыты	Всасывание горючей смеси ***ab***	Начало 500…700. Конец 40…50	Начало 0,1. Конец 0,08…0,09	Всасывание воздуха ***ab***	Начало 400…500. Конец 40…50	Начало 0,1. Конец 0,8…0,09
II	Поршень движется от НМТ к ВМТ. Все клапаны закрыты	Сжатие горючей смеси ***bc***	Начало 40…50. Конец 300…400	Начало 0,08…0,09. Конец 0,6…1,2	Сжатие воздуха ***bc***	Начало 40…50. Конец 550…600	Начало 0,08…0,09. Конец 3…4
	За несколько градусов до ВМТ	Воспламенение и сгорание горючей смеси ***cz***. Температура повышается до 1800 °С, давление — до 4 МПа			Начало впрыска и сгорания топлива ***cz***. Температура повышается до 1800 °С, давление — до 4…8 МПа.		
III	Поршень движется от ВМТ к НМТ. Все клапаны закрыты	Рабочий ход ***zd***	Начало 1800. Конец 1100… …1400	Начало 4. Конец 0,4	Рабочий ход ***czd***	Начало 1800. Конец 600…700	Начало 4…8. Конец 2,5…4
IV	Поршень движется от НМТ к ВМТ. Выпускные клапаны открыты	Выпуск ***da***	Начало 1100… …1400. Конец 500…700	Начало 0,4. Конец 0,12	Выпуск ***da***	Начало 600…700. Конец 400…500	Начало 2,5…4. Конец 0,11…0,12

2.3. Основные требования к качеству товарных нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно большой ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или эксплуатации того или иного конкретного нефтепродукта.

В основу классификации товарных нефтепродуктов могут быть положены различные принципы, например по фазовому составу или способу их производства. Поскольку требования как к объему производства, так и к качеству товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т. е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В соответствии с этим различают следующие группы нефтепродуктов:

1. МТ.
2. Энергетические топлива.
3. Нефтяные масла.
4. Углеродные и вяжущие материалы.
5. Нефтехимическое сырье.
6. Нефтепродукты специального назначения.

Моторные топлива в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют на следующие группы:

1.1. Авиационные бензины и АБ.
1.2. РТ.
1.3. ДТ.

Энергетические топлива бывают:

2.1. Газотурбинные.
2.2. Котельные.

Нефтяные масла бывают:

3.1. Смазочные.
3.2. Несмазочные.

Различают следующие подгруппы ***СМ***:

3.1.1. Моторные для поршневых и для реактивных двигателей.
3.1.2. Трансмиссионные и осевые для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий (зубчатых передач различных типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов.
3.1.3. Индустриальные масла для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По значению вязкости их подразделяют на легкие (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), средние (для средних режимов скоростей и нагрузок) и тяжелые (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станов и др.).

3.1.4. Энергетические масла (турбинные, компрессорные и цилиндровые) — для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (специальные) масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, пароструйных насосах и гидравлических устройствах, трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное). К ним также относятся вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы включают:

4.1. Нефтяные коксы.

4.2. Битумы.

4.3. Нефтяные пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные).

Нефтехимическое сырье. К этой группе можно отнести:

5.1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).

5.2. Сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).

5.3. Парафины и церезины. Вырабатываются жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов) и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Нефтепродукты специального назначения подразделяются на следующие группы:

6.1. Термогазойль (сырье для производства технического углерода).

6.2. Консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные).

6.3. Осветительный керосин.

6.4. Присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы.

6.5. Элементную серу.

6.6. Водород и др.

В потреблении нефтепродуктов более 50% в настоящее время составляют МТ. Так, ежегодно в мире потребляется более 1,5 млрд т МТ.

Непрерывное увеличение объемов производства нефтепродуктов, изменения в технологии их получения и возрастающие жесткие требования к их качеству, особенно к экологическим свойствам, обусловливают важное значение проблемы разработки квалификационных методов оценки и принципов контроля качества товарных нефтепродуктов и систем управления им. Прежде всего это относится к наиболее массовому продукту нефтепереработки — МТ. Требования к качеству товарных нефтепродуктов устанавливаются государственными стандартами (ГОСТ РФ), а для продукции малотоннажных производств или находящихся в эксплуатационной проверке — техническими условиями (ТУ).

Выпуск предприятием нефтепродуктов, не отвечающих требованиям ГОСТ или ТУ, законодательно запрещается и рассматривается как действие, наносящее ущерб народному хозяйству страны и интересам потребителей. Качество нефтепродуктов систематически контролируется начиная с момента производства и заканчивая получением продукции потребителем.

Улучшению качества товарных нефтепродуктов способствует обязательный периодический пересмотр и обновление стандартов с целью замены в них устаревших показаний и требований к важнейшим, особенно к экологическим, свойствам. В этой связи в стандартах указывается срок их действия.

Применительно к нефтяным МТ и СМ проблемы научной оптимизации требований стандартов, рационального использования их применительно ко всем видам транспортных средств, разработки альтернативных видов топлив и масел изучаются развиваемой в последние годы межотраслевой наукой, названной химмотологией.

2.3.1. Автомобильные и авиационные бензины

ДС является основным показателем качества авиационных бензинов и АБ; она характеризует способность бензина сгорать в ДВС с воспламенением от искры без детонации. Детонацией называется особый ненормальный режим сгорания карбюраторного топлива в двигателе, при этом только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция несгоревшей рабочей смеси, находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500...2000 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну, распространяющуюся со сверхзвуковой скоростью. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный звонкий металлический стук высоких тонов. При детонационном сгорании двигатель перегревается, появляются повышенные износы цилиндро-поршневой группы, увеличивается дымность отработавших газов. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях. На характер сгорания бензина и вероятность возникновения детонации в карбюраторных двигателях оказывают влияние как конструктивные особенности двигателя (степень сжатия, диаметр цилиндра, форма камеры сгорания, расположение свечей, материал, из которого изготовлены поршни, цилиндры и головка блока цилиндра, число оборотов коленчатого вала, угол опережения зажигания, коэффициент избытка и влажность воздуха, нагарообразование, тепловой режим в блоке цилиндров и др.), так и качество применяемого топлива.

Для бездетонационного горения наиболее благоприятны такие значения параметров, которые обеспечивают минимальное время сгорания, низкие температуры и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании бензиновых двигателей следует стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличению их числа и числа оборотов коленчатого вала, обеспечению интенсивного теплообмена в системе охлаждения, использовать для изготовления блока цилиндров металлы с высокой теплопроводностью, например алюминий; следует отдать предпочтение таким формам камеры сгорания, которые обеспечивают наилучшие условия для перемешивания и одновременно отвода тепла рабочей смеси и т. д. С повышением степени сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси и существенно улучшаются технико-экономические показатели двигателя, однако при этом в результате повышения температуры в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации, а также неконтролируемого самовоспламенения топлива.

Вероятность возникновения детонации при работе на данном двигателе существенно зависит и от ХС применяемого АБ: наиболее стойки к детонации ароматические и изопарафиновые углеводороды и склонны к ней нормальные парафиновые углеводороды бензина.

Оценка ДС бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия (УИТ-65). Определение ДС сводится к подбору смеси эталонных углеводородов, которая при данной степени сжатия стандартного двигателя сгорает с такой же интенсивностью детонации, как и испытуемый бензин. В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и *н*-гептан, а за меру ДС — ОЧ. ОЧ изооктана принято равным 100, а гептана — нулю.

ОЧ бензинов — показатель ДС, численно равный процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с *н*-гептаном, которая по ДС эквивалентна испытуемому бензину в условиях стандартного одноцилиндрового двигателя. ОЧ бензинов выше 100 единиц определяют сравнением их ДС с изооктаном, в который добавлена антидетонационная присадка — тетраэтилсвинец (ТЭС). Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при двух режимах: в жестком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 900 об/мин (метод принято называть моторным) и в мягком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 600 об/мин (исследовательский метод). ОЧ бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют чувствительностью. Последняя зависит от ХС бензина: наибольшая у алкенов, несколько меньше у аренов, затем идут нафтеновые и самая низкая чувствительность у алканов.

В табл. 2.3 приведены антидетонационные свойства индивидуальных углеводородов и компонентов бензинов, полученных с помощью различных процессов переработки нефти и нефтяных фракций.

Таблица 2.3 — **Антидетонационные свойства углеводородов и компонентов бензинов**

Углеводороды и компоненты бензинов		ОЧММ	ОЧИМ	Чувствительность
Алканы	этан	104	107,1	3,1
	пропан	100	105,7	5,7
	н-бутан	90,1	93,6	3,5
	изобутан	99	102	3
	н-пентан	61,9	61,9	0
	изопентан	90,3	92,3	2
	н-гексан	23	25	2
	н-октан	–17	–19	–2
	изооктан	100	100	0
Алкены	пропилен	84,9	101,4	16,5
	бутен-2	86,5	99,6	13,1
	пентен-1	77,1	90,9	13,8
	гексен-1	63,4	76,4	13
Цикланы	циклопентан	85	100	15
	циклогексан	78,6	83	4,4
	метилциклогексан	71	74,8	3,8
	этилциклогексан	40,8	46,5	5,7
	4,2-диметилциклогексан	78,5	80,9	2,4
Арены	бензол	108	113	5
	толуол	102,1	115	12,9
	ксилолы	>100	136...144	36...40
	изопропилбензол	99,3	108	8
Газовый бензин (33...103 °С)		86	89	3
Алкилат		90	92	2
Изомеризат		79...85	74...81	2...4
Бензин ТК мазута		64,2	71,2	7
Бензин замедленного коксования гудрона		62,4	68,2	5,8
Бензин КК		74,9	82,6	7,7
Бензин ГК		71	75	4
Бензин платформинга жесткого режима		86	96,6	10,6
Бензин платформинга мягкого режима		77	83,6	6,7

Из анализа этой таблицы можно заметить следующие основные закономерности влияния химического строения углеводородов и бензиновых компонентов на их детонационные свойства:

1. Наименьшей ДС обладают алканы нормального строения, наивысшей — ароматические углеводороды. ДС цикланов выше, чем у алканов, но ниже, чем у аренов с тем же числом атомов углерода в молекуле.
2. ДС у алканов нормального строения резко снижается с увеличением их ММ.
3. ДС изопарафинов значительно выше, чем у алканов нормального строения. Увеличение степени разветвленности молекулы, компактное и симметричное расположение метильных групп и приближение их к центру молекулы способствует повышению ДС изопарафинов.
4. Олефиновые углеводороды обладают более высокой ДС по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода. Влияние строения алкенов на их ДС подчиняется тем же закономерностям, что и у алканов. Повышению ДС алкена способствует расположение двойной связи в его молекуле ближе к центру. Среди диолефинов более высокие ДС имеют углеводороды с сопряженным расположением двойных связей.
5. Наличие и удлинение боковых цепей нормального строения у цикланов приводит к снижению их ДС. Разветвление боковых цепей и увеличение их числа повышают ДС нафтенов.
6. ДС аренов, в отличие от других классов углеводородов, не понижается, а наоборот, несколько повышается с увеличением числа углеродных атомов. Их ДС улучшается при уменьшении степени разветвленности и симметричности ее расположения, а также наличии двойных связей в алкильных группах.

Лучшими компонентами высокооктановых авиа- и АБ являются изопарафины и до определенного предела — ароматические углеводороды (чрезмерно высокое содержание аренов приводит к ухудшению других показателей качества бензинов, таких как токсичность, нагарообразование и др.).

Оценку ДС авиационных бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Их ДС обозначают дробью: числитель — ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель — сортность на богатой смеси в условиях наддува. Сортностью авиабензина называют возможное увеличение мощности двигателя (выраженное в процентах) при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по сравнению с мощностью, получаемой на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100 единиц. Наиболее эффективным и дешевым, но экологически небезопасным способом повышения ДС товарных бензинов является введение антидетонационных присадок — антидетонаторов. Они обладают способностью при добавлении в бензин в небольшой концентрации резко повышать его ДС. В качестве такой присадки во всех странах мира более полувека применяли алкилсвинцовые антидетонаторы, преимущественно тетраэтилсвинец (ТЭС), а также тетраметилсвинец (ТМС).

В последние годы в целях охраны чистоты окружающей среды в большинстве стран мира наметилась тенденция к полному запрещению применения ТЭС.

Испаряемость АБ. Она обусловливает многие важнейшие их эксплуатационные свойства при применении в ДВС с принудительным воспламенением. В наибольшей степени испаряемость зависит от ФС и давления насыщенных паров бензинов.

С ФС и давлением насыщенных паров бензинов связаны такие эксплуатационные характеристики двигателя, как возможность его пуска при низких температурах и склонность к образованию паровых пробок в системе питания, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, расход горючего и другие показатели. Пусковые свойства бензинов улучшаются по мере облегчения их ФС.

Применение очень легких бензинов вызывает другие эксплуатационные затруднения, как, например, образование паровых пробок в системе питания. Применение бензинов с высоким содержанием низкокипящих фракций, кроме образования паровых пробок, может сопровождаться обледенением карбюратора, а также увеличением потерь бензина при хранении и транспортировании. Таким образом, требования к содержанию низкокипящих фракций в бензине противоречивы. С позиции пусковых свойств бензинов желательно иметь большее содержание, а с точки зрения образования паровых пробок — предпочтительно меньшее содержание легкокипящих фракций. Оптимальное содержание их зависит от климатических условий эксплуатации автомобиля. Для территории бывшего СССР стандартом предусмотрена выработка АБ зимнего и летнего сортов ($t_{н.к.}$ для летнего вида составляет 35 °С, а $t_{10\%}$ для летнего — 70 °С и для зимнего бензина — 55 °С). Температуру перегонки 50% бензина лимитируют, исходя из требований к приемистости двигателя (т.е. способности обеспечить быстрый разгон до требуемой скорости автомобиля) и времени его прогрева.

Экономичность работы двигателя и износ его деталей связывают с температурой перегонки 90% бензина с температурой конца его кипения. При высоких значениях этих показателей тяжелые фракции бензина не испаряются, поступают в картер двигателя и разжижают смазку. Из-за снижения температуры 90% отгона и конца кипения улучшаются эксплуатационные свойства бензинов, но при этом сокращаются их ресурсы.

Химическая стабильность бензинов определяет способность противостоять химическим изменениям в процессах хранения, транспортирования и длительной их эксплуатации. Для оценки химической стабильности нормируют следующие показатели: содержание фактических смол и индукционный период. О химической стабильности бензинов можно судить по содержанию в них реакционноспособных непредельных углеводородов или по иодному и бромному числам. Непредельные углеводороды, особенно диолефиновые, при хранении в присутствии воздуха окисляются с образованием высокомолекулярных смолоподобных веществ. Наихудшей химической стабильностью обладают бензины термодеструктивных процессов — ТК, ВБ, коксования и пиролиза, а наилучшей — бензины каталитического риформинга, алк., изомеризации, ГК и прямой

гонки. Повышение химической стабильности бензиновых фракций достигается следующими способами:

- облагораживанием бензинов;
- введением специальных антиокислительных присадок.

Облагораживание бензинов термодеструктивных процессов возможно осуществить следующими способами:

- олигомеризационной очисткой (термической, каталитической или акустической) с последующей ГО и каталитическим риформированием;
- КК нестабильных бензинов в смеси с ВГ;
- непосредственной специальной ГО (в смеси с прямогонными фракциями или с подачей ингибиторов окисления) с последующим каталитическим риформированием или изомеризацией и т. д.

Достаточно эффективным и экономичным способом повышения химической стабильности бензинов является введение специальных антиокислительных присадок (ФЧ-16, ионол и др.). Антиокислительные присадки кроме предотвращения окисления алкенов весьма эффективны и в стабилизации свинцовых антидетонаторов.

Коррозионная активность бензинов обусловливается наличием в них неуглеводородных примесей, в первую очередь сернистых и кислородных соединений и водорастворимых кислот и щелочей. При квалификационных испытаниях она оценивается кислотностью, общим содержанием серы, содержанием меркаптановой серы, испытанием на медной пластинке и содержанием водорастворимых кислот и щелочей. Из них более чувствительной и характеризующей действительную коррозионную активность бензинов является проба на медную пластинку. Содержание так называемой меркаптановой серы в товарных бензинах не должно превышать 0,01 %. При ее большем содержании бензины следует подвергать демеркаптанизации (щелочная экстракция и каталитическая регенерация раствора меркаптида натрия кислородом воздуха).

В технических условиях на АБ регламентируется только общее содержание серы.

Ассортимент автобензинов. АБ принято маркировать по основному показателю качества — ДС, оцениваемой ОЧ. Обозначение марки бензина начинается с буквы А (автомобильный). Если в маркировке указывается ОЧИМ, то после буквы А следует буква И (АИ). Затем следует цифровое обозначение ОЧИМ (например, АИ-93). В марках бензинов с ОЧММ буква И не используется (А-76). По АБ в России и странам СНГ действует ГОСТ 2084–77. В 1997 г. в России был принят ГОСТ Р 51105–97, позволяющий производить бензины, удовлетворяющие более жестким экологическим требованиям. Для современных и перспективных марок АБ применительно к требованиям Евро-3 и Евро-4 принят ГОСТ Р 51866–2002, являющийся аналогом Европейского стандарта EN-228.

В настоящее время множество мелких производителей бензинов выпускают свою продукцию по собственным техническим условиям (ТУ). Чтобы при этом уровень требований к бензинам не занижался, введен ГОСТ Р 51313–99, кото-

рый носит ограничительный характер (табл. 2.4–2.6). Общее количество марок АБ, выпускаемых в России до настоящего времени, составляет 10.

В настоящее время в России производят АБ:

- по ГОСТ 2084–77: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (табл. 2.4);
- по ГОСТ Р 51105–97: Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95 и Супер-98 (табл. 2.5);
- по ГОСТ Р 51866 (EN-228): бензин-регуляр и премиальный бензин (табл. 2.6).

По техническим условиям выпускаются:

- бензины для экспорта А-80, А-92, АИ-96, АИ-98;
- бензины с марганцевыми антидетонаторами Нормаль-80 и Регуляр-91;
- бензины для зарубежных автомобилей Премиум-95 и Супер-98;
- неэтилированные бензины с улучшенными экологическими показателями (с содержанием бензола не более 3%) АИ-80 эк, АИ-93 эк, АИ-98 и др.

Таблица 2.4 — **Характеристика неэтилированных АБ по ГОСТ 2084–77**

Показатель	А-76	АИ-91	АИ-93	АИ-95
ОЧ, не менее:				
моторный метод	76	82,5	85	85
исследовательский метод	Не нормируется	91	93	95
ФС:				
Температура начала перегонки, °С, не ниже:				
летнего	35	35	35	30
зимнего	Не нормируется			
Перегоняется при температуре, °С, не выше:				
10% бензина:				
летнего	70	70	70	75
зимнего	55	55	55	55
50% бензина:				
летнего	115	115	115	120
зимнего	100	105	100	105
90% бензина:				
летнего	180	180	180	180
зимнего	160	160	160	160
Конец кипения бензина, °С, не выше:				
летнего	195	205	205	205
зимнего	185	195	195	195
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5

Окончание таблицы 2.4

Показатель	А-76	АИ-91	АИ-93	АИ-95
Давление насыщенных паров бензина, кПа, не более:				
летнего	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66,7…93,3	66,7…93,3	66,7…93,3	66,7…93,3
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более:	1,0	3,0	0,8	2,0
Содержание фактических смол, мг /100 см^3, не более:				
на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	1200	900	1200	900
Массовая доля серы, %, не более	0,10	0,10	0,10	0,10
Цвет	Желтый			

Таблица 2.5 — **Нормы и требования к качеству автомобильных бензинов по ГОСТ Р 51105–97**

Показатель	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер98
ОЧ, не менее:				
моторный метод	76,0	82,5	85,0	88,0
исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0
Содержание свинца, г/дм^3, не более	0,010	0,010	0,010	0,010
Содержание марганца, мг/дм^3, не более	50	18	–	–
Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	360
Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05
Объемная доля бензола, %, не более	5	5	5	5
Испытание на медной пластине	Выдерживает			
Внешний вид	Чистый, прозрачный			
Плотность при 15 °С, кг/м^3	700...750	725...780	725...780	725...780

Таблица 2.6 — **Требования к автомобильным бензинам по ГОСТ Р 51866 (EN-222–99)**

Показатель	Бензин-регуляр (Регуляр Евро-92)	Премиальный бензин (Премиум Евро-95 и Супер Евро-98)
ОЧ, не менее:		
моторный метод	83	85
исследовательский метод	92	95
Содержание свинца, мг/л, не более	5	5
Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	720...775	720...775
Содержание серы, мг/кг, не более	150	150
Фактические смолы, мг/100 см^3, не более	5	5
Период индукции, мин, не более	360	360
Коррозия меди (3 ч при 50 °С)	Класс 1	Класс 1
Содержание, % не более:		
олефинов	21	18
аренов	42	42
бензола	1,0	1,0
кислорода	2,7	2,7
Содержание оксигенатов, %:		
метанол	3	3
этанол	5	5
изопропанол	10	10
изобутанол	10	10
трет-бутанол	7	7
эфиры с числом атомов C_5 и более	15	15
другие	10	10

В порядке испытаний в некоторых регионах производят бензины с ферроценовым антидетонатором. В большинстве стран мира, как правило, выпускают два сорта АБ: регулярный с ОЧИМ 85…86 и премиальный с ОЧИМ не ниже 97, а также в небольшом объеме высокооктановый SUPER с ОЧИМ > 100.

В последние годы в США и западноевропейских странах начали выпускать более экологичные неэтилированные АБ с ограниченным содержанием суммарной ароматики (менее 25 %), бензола (менее 1 %), олефинов (менее 6,5 %) и серы (менее 0,01 %), так называемые реформулированные бензины.

Авиационные бензины выпускают двух марок: Б-91/115 и Б-95/130 (табл. 2.7). Они отличаются от АБ главным образом по содержанию ТЭС, давле-

нию насыщенных паров и дополнительными требованиями на некоторые другие показатели их качества.

Таблица 2.7 — **Требования к качеству авиационных бензинов по ГОСТ 1012–72**

Показатель	Б-95/130	Б-91/115
ДС, ОЧММ, не менее	95	91
Сортность, не менее	130	115
Содержание ТЭС, г/кг, не более	3,1	2,5
Удельная низшая теплота сгорания:		
кДж/кг, не менее	42947	42947
ккал/кг, не менее	10250	10250
ФС, температура, °С:		
начало кипения, не ниже	40	40
10 %, не выше	82	82
50 %, не выше	105	105
90 %, не выше	145	145
97,5 %, не выше	180	180
Остаток, %, не более	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.)		
не менее	33,3 (250)	29,3 (220)
не более	45,4 (340)	48 (360)
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,3	0,3
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–60	–60
Иодное число, г I_2/100 г, не более	6	2
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	4	3
Содержание, %, не более:		
серы	0,03	0,03
аренов	35	35
Период стабильности, ч, не менее	12	12
Цвет	Желтый	Зеленый

Ниже отметим следующие основные отличительные требования, предъявляемые к качеству авиационных бензинов, по сравнению с требованиями к качеству АБ:

1. ДС авиационных бензинов определяется не только уровнем ОЧ, но и так называемой сортностью.
2. Авиационные бензины выкипают в более узком температурном интервале (40... 180 °С) по сравнению с АБ (30...215 °С).

3. Для характеристики эксплуатационных свойств авиационных бензинов оценивается их низшая теплота сгорания.
4. Допустимый уровень давления насыщенных паров для авиационных бензинов намного ниже, чем для АБ (240...360 мм рт. ст. и 500...700 мм рт. ст. соответственно).
5. В отличие от АБ, для авиационных бензинов нормируется температура начала кристаллизации (не выше –60 °С).
6. Уже в 1972 г. нормативными документами было предусмотрено ограничение по содержанию серы не выше 0,03 %, а по ароматическим углеводородам не более 35 %.
7. Для авиационных бензинов предусмотрено определять период стабильности.
8. Авиационные бензины этилируются.
9. В авиационные бензины вводятся стабилизаторы-окислители, например параоксидифениламин.

2.3.2. Дизельные топлива

По частоте вращения коленчатого вала различают **быстроходные** (с числом оборотов коленчатого вала более 1000 мин$^{-1}$) и **тихоходные** дизели. Степень быстроходности в значительной мере определяет требования к качеству топлива. Значительная часть грузовых автомобилей и сельскохозяйственной техники в настоящее время оснащены быстроходными дизелями, а суда речного и морского флота, а также стационарные силовые установки — преимущественно тихоходными.

По сравнению с бензиновыми дизельные двигатели имеют следующие преимущества:

- на 30...35 % меньше расходуют более дешевое топливо;
- средняя температура рабочего цикла в дизеле ниже, что облегчает его охлаждение;
- применение в дизелях более тяжелого по сравнению с бензином топлива обеспечивает пожарную безопасность, облегчает его транспортирование и хранение;
- дизели допускают большие перегрузки и отличаются большей устойчивостью в работе;
- выхлопные газы менее токсичны;
- за счет значительно меньшего времени контакта топлива с воздухом (топливо в дизеле впрыскивается только к концу такта сжатия) полностью устраняется опасность возникновения детонационного сгорания;
- практически неограниченная возможность обеднения горючей смеси, что позволяет изменять мощность дизеля только путем регулирования подачи топлива при постоянном расходе воздуха;

– возможность использования топлив с различной испаряемостью: среднедистиллятных, утяжеленных, а при определенных условиях и легких, типа бензина и керосина.

К недостаткам дизелей следует отнести их большую удельную массу, меньшую быстроходность и большую затрудненность в зимних условиях запуска.

К наиболее важным показателям качества топлив для быстроходных дизелей относятся воспламеняемость, испаряемость, вязкость, коррозионная активность, низкотемпературные и экологические свойства.

Воспламеняемость характеризует способность ДТ к самовоспламенению в среде разогретого от адиабатического сжатия в цилиндре двигателя воздуха.

Было установлено, что конструктивные и эксплуатационные факторы, которые способствуют повышению температуры и давления воздуха, быстрому и интенсивному перемешиванию его с топливом в цилиндре двигателя, улучшают воспламеняемость и тем самым процесс сгорания топлива и делают работу дизеля мягкой и экономичной. Положительное влияние на работу дизеля оказывают:

– повышение степени сжатия;
– увеличение числа оборотов коленчатого вала;
– применение для изготовления блока цилиндров материала с низкой теплопроводностью, например чугуна;
– применение топлив с оптимальной воспламеняемостью.

Работу дизеля ухудшают повышение влажности воздуха и низкие температуры окружающего воздуха.

Определение воспламеняемости ДТ производится на специальной установке со стандартным одноцилиндровым двигателем ИТ9-3 и заключается в сравнении испытуемого топлива с эталонными топливами. Мерой воспламеняемости ДТ принято считать цетановое число (ЦЧ). В качестве эталонных топлив применяют цетан (*н*-гексадекан $C_{16}H_{34}$), имеющий малый период задержки самовоспламенения (ПЗВ), — его воспламеняемость принята за 100 единиц ЦЧ, и α-метилнафталин, имеющий большой ПЗВ, — его воспламеняемость принята за 0.

Цетановое число — показатель воспламеняемости ДТ, численно равный процентному содержанию цетана в смеси с α-метилнафталином, которая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна испытуемому топливу.

К ДТ не предъявляются столь высокие требования по ДС в сравнении с АБ. Товарные ДТ должны иметь ЦЧ в определенных оптимальных пределах. Применение топлив с ЦЧ менее 40 приводит к жесткой работе дизеля и ухудшению пусковых свойств топлива. Повышение ЦЧ выше 50 также нецелесообразно, так как возрастает удельный расход топлива в результате уменьшения полноты сгорания. ЦЧ ДТ существенно зависит от его ФС и ХС. Алканы нормального строения и олефины имеют самые высокие ЦЧ, а ароматические углеводороды — наоборот, самые низкие ЦЧ. ЦЧ высококипящих фракций нефти, как правило, выше, чем у низкокипящих.

В ГОСТах многих стран мира, в т. ч. бывшего СССР, ЦЧ ДТ нормируются в пределах 40…55. При необходимости повышения ЦЧ товарных ДТ, на практике

применяют специальные присадки, улучшающие воспламеняемость топлив, такие, как алкилнитраты (изопропил-, амил- или циклогексилнитраты и их смеси). Их добавляют к топливу не более 1 % мас., преимущественно к зимним и арктическим сортам, а также топливам низкоцетановым, получаемым, например, на базе газойлей КК. Кроме повышения ЦЧ (на 10...12 единиц), присадка позволяет улучшить пусковые характеристики при низкой температуре и уменьшить нагарообразование. Добавление 1,5...2 % мас. циклогексилнитрата, например, к этилированному АБ позволяет использовать его как топливо для быстроходных дизелей.

Испаряемость дизельных топлив. Характер процесса сгорания ДТ определяется кроме их воспламеняемости и полнотой испарения. Она зависит от температуры и турбулентности движения воздуха в цилиндре, качества распыливания и испаряемости топлива. С улучшением качества распыливания и повышением температуры нагрева воздуха скорость испарения впрыскиваемого топлива возрастает (однако степень распыливания не должна быть чрезмерно высокой, чтобы обеспечить необходимую дальнобойность струи). Время, которое отводится на испарение, в дизелях примерно в 10...15 раз меньше, чем в бензиновых двигателях, и составляет 0,6...2,0 мс. Тем не менее в дизелях используют более тяжелые топлива с худшей испаряемостью, поскольку испарение осуществляется при высокой температуре в конце такта сжатия воздуха.

Испаряемость ДТ оценивается их ФС. Если пусковые свойства АБ определялись $t_{н.к.}$ и $t_{10\%}$, то для ДТ они оцениваются $t_{50\%}$. Чем ниже эта температура, тем легче запуск дизеля. Считается, что $t_{н.к.}$ ДТ должна составить 180...200 °С, поскольку наличие бензиновых фракций ухудшает их воспламеняемость и тем самым пусковые свойства, а также повышает пожароопасность. Нормируемая температура $t_{96\%}$ в пределах 330...360 °С свидетельствует о присутствии в топливе высококипящих фракций, которые могут ухудшить смесеобразование и увеличить дымность отработавших газов.

Вязкость дизельных топлив. Топливо в системе питания дизельного двигателя выполняет одновременно и роль смазочного материала. При недостаточной вязкости топлива повышается износ плунжерных пар насоса высокого давления и игл форсунок, а также растет утечка топлива между плунжером и гильзой насоса. Топливо слишком вязкое будет плохо прокачиваться по системе питания, недостаточно тонко распыливаться и не полностью сгорать. Поэтому ограничивают как нижний, так и верхний допустимые пределы кинематической вязкости при 20 °С (в пределах от 1,5 до 6,0 сСт.).

Низкотемпературные свойства. В отличие от бензинов в состав ДТ входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Возникает опасность забивки топливных фильтров кристаллами парафинов. Принято считать, что температура помутнения характеризует нижний температурный предел возможного применения ДТ. При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива кристаллы парафинов сращиваются между

собой, образуют пространственную решетку, и топливо теряет текучесть. Температура застывания — величина условная и используется для ориентировочного определения возможных условий применения топлива. Этот показатель принят для маркировки ДТ на следующие 3 марки: летнее ($t_{заст}$ менее –10 °С), зимнее ($t_{заст}$ менее –35…45 °С) и арктическое ($t_{заст}$ менее –55 °С).

Для улучшения низкотемпературных свойств ДТ применимы следующие 3 способа:

1) адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация;
2) облегчение ФС путем снижения температуры конца кипения топлива;
3) добавление к топливам депрессорных присадок, которые эффективно снижают их температуры застывания. В качестве депрессоров промышленное применение получили сополимеры этилена с винилацетатом. Поскольку они практически не влияют на температуру помутнения топлив, большинство исследователей считает, что депрессор, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов парафинов, препятствует их агрегации с формированием объемного каркаса.

Коррозионная активность характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и т. д. Она зависит, как и у бензинов, от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Коррозионная активность ДТ оценивается содержанием общей серы (менее 0,2 и 0,4…0,5 % мас. для I и II вида соответственно), меркаптановой серы (менее 0,01 % мас.), сероводорода (отсутствие), водорастворимых кислот и щелочей (отсутствие), а также кислотностью (менее 5 мг/КОН/460 мл) и испытанием на медной пластинке (выдерживает). Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним различные присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

Экологические свойства. По сравнению с АБ, ДТ характеризуются значительно меньшей пожароопасностью. Это достоинство является решающим при выборе типа двигателя для установки на том или ином виде техники. Например, из-за меньшей пожароопасности топлива дизели используют на судах речного и морского флота, комбайнах, подводных лодках, танках, бронетранспортерах и т. д. Пожароопасность ДТ оценивают по температуре вспышки в закрытом тигле. Для всех марок быстроходных ДТ она нормируется не ниже 30…35 °С. Для топлив, предназначенных к применению на кораблях, температура вспышки должна быть не ниже 61 °С, а в особо опасных условиях, например в подводных лодках, — не ниже 90 °С.

В зависимости от условий применения, в соответствии с ГОСТ 305–82 установлены следующие **марки топлив** (табл. 2.8) для быстроходных дизелей:

– Л — летнее;
– З — зимнее;
– А — арктическое.

Таблица 2.8 — **Требования к качеству топлив для быстроходных дизелей по ГОСТ 305–82**

Показатель	Л	З	А
ЦЧ, не менее	45	45	45
ФС, температура, °С:			
50%, не выше	280	280	255
96 %, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20°С, мм^2/с	3,0...6,0	1,8...5,0	1,5...4,0
Температура застывания,°С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	–10	–35	–
для холодной климатической зоны	–	–45	–50
Температура помутнения,°С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	–5	–25	–
для холодной климатической зоны	–	–35	–
Температура вспышки в закрытом тигле,°С, не ниже:			
для дизелей общего пользования	40	35	30
для тепловозных, судовых дизелей и газовых турбин	61	40	35
Содержание, % мас., не более:			
серы в топливе вида I	0,2	0,2	0,2
серы в топливе вида II	0,5	0,5	0,4
меркаптановой серы	0,01	0,01	0,01
сероводорода	отсутствие		
Испытание на медной пластинке	выдерживает		
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	30	30
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды	отсутствие		
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	5	5	5
Иодное число, г. I_2/100 г., не более	6	6	6
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10% остатка, % не более	0,3	0,3	0,3
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20 °С, кг/м$_3$, не более	860	840	830

В стандарт введена следующая форма условного обозначения топлив: к марке Л добавляют цифры, соответствующие содержанию серы и температуре

вспышки, например, Л-0,2-40; к марке З — содержание серы и температуры застывания, например, З-0,2 минус 35. В условное обозначение марки топлива А входит только содержание серы, например, А-0,4.

По техническим условиям выпускаются ДТ:

- экспортные ДЛЭ, ДЗЭ;
- с депрессорными присадками ДЗП, ДАП;
- экологически чистые и с улучшенными экологическими свойствами (с содержанием серы 0,01 и 0,005%) ДЭК-Л, ДЭК-З, ДЛЭЧ, ДЗЭЧ и др.

В западноевропейских странах и США начато производство экологичных ДТ со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%).

В табл. 2.9 представлены требования к качеству ДТ, оставляемого на экспорт.

Таблица 2.9 — **Требования к качеству дизельного экспортного топлива по ТУ 38.401–58–110–94**

Показатели	Норма для марок	
	ДЛЭ	ДВЭ
Дизельный индекс, не менее	53	53
ФС, температура, °С, не выше		
50%	280	280
90%	340	330
95%	360	360
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с	3,0...6,0	2,7...6,0
Температура, °С:		
застывания, не выше	–10	–35
предельной фильтруемости, не выше	–5	–25
вспышки в закрытом тигле, не ниже	65	60
Массовая доля серы, %, не более, в топливе		
вида I	0,2	0,2
вида II	0,3	–
Испытание на медной пластинке	выдерживает	
Кислотность, мгКОН/100 см³ топлива, не более	3,0	3,0
Зольность, %, не более	0,01	0,01
Коксуемость 10% остатка, %, не более	0,2	0,2
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,0	2,0
Содержание механических примесей	отсутствие	
Прозрачность при температуре 10 °С	прозрачно	
Плотность при 20 °С, кг/м³, не более	860	845

Вырабатывают такое топливо с меньшим содержанием серы методом ГО прямогонных дизельных фракций. В отличие от топлив, производимых по ГОСТ 305–82, вместо ЦЧ определяют дизельный индекс (ДИ), а вместо содержания воды и коэффициента фильтруемости — прозрачность топлива при 10 °С.

Между ДИ и ЦЧ существует зависимость:

Дизельный индекс	20	30	40	50	62	70	80
ЦЧ	30	35	40	45	55	60	80

Перспективные требования к дизельным топливам. Мировые производители автомобилей и двигателей, представленные ассоциациями Америки, Западной Европы, Японии, поддержанные Канадой, Китаем, Кореей, Южной Америкой, разработали рекомендации по качеству перспективных ДТ. Итогом этой работы явилась опубликованная в декабре 1998 г. Всемирная топливная хартия. Этот документ предусматривает 3 категории качества ДТ с различными экологическими требованиями (табл. 2.10):

Категория 1 — это рынки, на которых отсутствуют или минимальны требования к составу отработавших газов; содержание серы 0,5 % мас.;

Категория 2 — рынки со строгими требованиями к качеству отработавших газов или другими ограничениями; содержание серы 0,03 % мас.;

Категория 3 — рынки с повышенными требованиями к качеству отработавших газов; содержание серы — 0,003 % мас.

В Хартии также предусмотрено ужесточение таких показателей качества, как ЦЧ: от 48 ед. для 1-й категории до 55 для 3-й. Увеличение ЦЧ топлива приводит к снижению содержания в отработавших газах NO_x и СО. ЦЧ отечественных ДТ колеблются в довольно широких пределах. Для летних ДТ наиболее типичны значения 47...51 ед., для зимнего — минус 35 — 45...49 ед., для арктического — 38...40.

Таблица 2.10 — **Физико-химические и эксплуатационные показатели качества перспективных дизельных топлив**

Показатели	Категория		
	1	2	3
ЦЧ, не менее	48	53	55
Цетановый индекс, не менее	45	50	52
Плотность при 15 °С, кг/м^3	820...860	820...850	820...840
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	2,0...4,5	2,0...4,0	2,0...4,0
Массовая доля серы, %, не более	0,5	0,03	0,003
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	–	25	15

Окончание таблицы 2.10

Показатели	Категория		
	1	2	3
Массовая доля полиароматических углеводородов, %, не более	–	5	0
ФС, °С:			
90% перегоняется при температуре, не выше	–	340	320
95% перегоняется при температуре (конец перегонки), не выше	370	355	340
к.к., не выше	–	365	350
Температура вспышки, °С, не ниже	55	55	55
Коксуемость 10%-го остатка, % мас., не более	0,3	0,3	0,2
Содержание воды, мг/кг	500	200	200
Окислительная стабильность, г/м^3, не более	25	25	25
Объем вспенивания, мл	–	–	100
Время разрушения пены, с	–	–	15
Биологическая засоренность	–	отсутствие	
Массовая доля эфиров растительных масел, %, не более	–	5	отсутствие
Кислотность, мг КОН/г, не более	–	0,8	0,8
Коррозионность	–	легкая ржавчина	
Испытание на медной пластинке, балл	класс 1	класс 1	класс 1
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Содержание механических примесей, мг/л, не более	–	24	24
Чистота форсунки, % снижения потока воздуха, не более	–	85	85
Смазывающая способность, диаметр пятна износа, мкм, не более	400	400	400

Примечание. Предельная температура фильтруемости, температура потери текучести, температура помутнения должны быть равны или ниже самой низкой ожидаемой температуры окружающей среды.

В последние годы требования к качеству ДТ постоянно ужесточаются. Особое внимание уделяют снижению содержания серы и ароматических углеводородов. При этом в стандарты на топлива введен новый показатель — смазывающая способность. Необходимость его введения и нормирования продиктована участившимся выходом из строя топливных насосов высокого давления из-за ухудшения смазывающей способности топлив. А причиной послужила глубокая ГО ДТ, в результате которой из топлива удаляются поверхностно-активные вещества, способные образовывать защитную пленку.

В табл. 2.11 приведены основные требования к качеству ДТ в Европе.

Таблица 2.11 — **Требования к качеству дизельных топлив в Европе**

Показатель	Европейская норма		
	2000 г.	2005 г.	2010 г.
ЦЧ, не менее	51	55	55
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.	11	2	2
Содержание серы, млн$^{-1}$	350	50	30
ФС: 95% перегоняется при температуре, °С	360	340	340
Плотность при 15 °С, кг/м^3	845	820	–
Смазывающая способность: средний диаметр пятна износа, мкм, не более	460	460	400

Топлива для тихоходных дизелей. Дизели с небольшой частотой вращения коленчатого вала (менее 1000 об/мин) наиболее широко используют в стационарных установках, что позволяет предварительно провести подогрев, отстой и фильтрацию топлива, тем самым снижает требования к его эксплуатационным свойствам. Вязкость топлива для тихоходных дизелей значительно выше, чем для быстроходных, поэтому ее нормируют при 50 °С. Тихоходные дизели обычно работают в закрытых помещениях, поэтому топливо должно иметь более высокую температуру вспышки. Для тихоходных дизелей выпускается 2 марки топлива: ДТ и ДМ (табл. 2.12). Марка ДТ представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов. Его используют в среднеоборотных и малооборотных дизелях, не оборудованных средствами предварительной подготовки топлива. Марка ДМ (мазут) рекомендуется для тихоходных судовых дизелей, установленных в помещениях, оборудованных системой подготовки топлива.

Таблица 2.12 — **Требования к качеству топлив для средне- и малооборотных двигателей**

Показатель	ДТ	ДМ
Плотность при 20°С, кг/м^3, не более	930	970
ФС; до 250 °С перегоняется, % об., не более	15	10
Вязкость при 50 °С, не более:		
кинематическая, мм^2 /с	36	150
условная, °ВУ	5	20
Коксуемость, %, не более	3	9
Зольность, %, не более	0,04	0,06

Окончание таблицы 2.12

Показатель	ДТ	ДМ
Содержание, %, не более:		
серы	1,5	2,9
механических примесей	0,05	0,1
воды	0,5	0,5
ванадия	0,5	0,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	65	85
Температура застывания, °С, не выше	–5	10

2.3.3. Реактивные топлива

В современной гражданской и военной авиации широкое применение получили воздушно-реактивные двигатели (ВРД), работающие на жидком углеводородном топливе. Это обусловлено достаточно широкими ресурсами нефтяных углеводородных топлив, их сравнительно невысокой стоимостью, высокими энергетическими показателями и рядом других достоинств.

Применение ВРД, являющегося одновременно движителем самолета без сложных механических передаточных и ходовых устройств, позволяет при относительно небольшой массе создать большую тягу, причем в отличие от поршневых двигателей с пропеллером сила тяги ВРД не только не снижается с увеличением высоты и скорости полета, а наоборот — даже возрастает.

Совершенствование ВРД и реактивных самолетов всегда было направлено на дальнейшее увеличение высоты и скоростей полета, повышение моторесурса, надежности и экономичности двигателей, обеспечение безопасности полетов. В зависимости от развиваемых скорости и высоты полета принято классифицировать ВРД и соответственно топлива на 2 типа: для дозвуковых и сверхзвуковых реактивных самолетов.

Среди МТ повышенные требования предъявляются к качеству реактивных — технологию как при производстве, так и транспортировке, хранении и применении подвергают более тщательному контролю.

К топливу для ВРД предъявляются следующие основные требования:

- оно должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва и проскока пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и других отложений в двигателе;
- объемная теплота сгорания его должна быть как можно более высокой;
- оно должно легко прокачиваться по системе питания при любой, в том числе экстремальной, температуре его эксплуатации;
- топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозии деталей двигателя;

– оно должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

Испаряемость — одно из важнейших эксплуатационных свойств РТ. Она характеризует скорость образования горючей смеси топлива и воздуха и тем самым влияет на полноту и стабильность сгорания и связанные с этим особенности работы ВРД: легкость запуска, нагарообразование, дымление, теплонапряженность камеры сгорания, а также надежность работы топливной системы.

Испаряемость РТ, как и АБ, оценивают через ФС и давление насыщенных паров. Для РТ нормируются температура начала кипения, 10-, 50-, 90- и 98%-го выкипания фракции. Температура конца кипения (точнее, 98 % перегонки) регламентируется требованиями прежде всего к низкотемпературным свойствам, а начала кипения — пожарной опасностью и требованием к упругости паров. Естественно, у РТ для сверхзвуковых самолетов температура начала кипения существенно выше, чем для дозвуковых.

В ВРД нашли применение 3 типа различающихся по ***ФС*** топлив. Первый тип РТ, который наиболее распространен, — это керосины с пределами выкипания 135...150 и 250...280 °С (отечественные топлива Т-1, ТС-1 и РТ, зарубежное — JR-5). Второй тип — топливо широкого ФС (60...280 °С), являющееся смесью бензиновой и керосиновой фракций (отечественное топливо Т-2, зарубежное — JR-4). Третий тип — РТ для сверхзвуковых самолетов: утяжеленная керосиногазойлевая фракция с пределами выкипания 195...315 °С (отечественные топлива Т-6, Т-8В и зарубежное JR-6).

Давление насыщенных паров РТ обусловливает потери топлива и избыточное давление в баках, необходимое для обеспечения бескавитационной работы топливных насосов. Оно определяется в приборе типа бомбы Рейда при температуре 38 °С для топлива Т-2 и при 150 °С для топлив, не содержащих бензиновой фракции.

Горючесть является весьма важным эксплуатационным свойством РТ. Она оценивается следующими показателями: удельной теплотой сгорания, плотностью, высотой некоптящего пламени, люминометрическим числом и содержанием ароматических углеводородов (общим и отдельно бициклическим).

Удельная массовая теплота сгорания РТ колеблется в небольших пределах (10 250...10 300 ккал/кг), а ***удельная объемная*** — более существенно в зависимости от плотности топлива (которая изменяется в пределах от 755 для Т-2 до 840 кг/м^3 для Т-6).

Плотность топлива — весьма важный показатель, определяющий дальность полета, поэтому предпринимаются попытки получения топлив с максимально высокой плотностью.

Высота некоптящего пламени — косвенный показатель склонности топлива к нагарообразованию. Она зависит от содержания ароматических углеводородов и ФС.

Люминометрическое число характеризует интенсивность теплового излучения пламени при сгорании топлива, т. е. радиацию пламени, является также кос-

венным показателем склонности топлива к нагарообразованию. Оно определяется путем сравнения с яркостью пламени эталонных топлив — тетралина и изооктана.

Склонность топлива к нагарообразованию в сильной степени зависит от содержания ароматических углеводородов.

Воспламеняемость РТ обычно характеризуется концентрационными и температурными пределами воспламенения, самовоспламенения и температурой вспышки в закрытом тигле и др.

Прокачиваемость РТ оценивают следующими показателями: кинематической вязкостью, температурой начала кристаллизации, содержанием мыл нафтеновых кислот и содержанием воды и механических примесей.

Кинематическая вязкость топлив нормируется при двух температурах: при 20 и 40 °С.

Температура начала кристаллизации для всех отечественных РТ нормируется не выше –60 °С.

Химическая стабильность реактивных топлив. Поскольку топлива для ВРД готовят преимущественно из дистиллятных прямогонных фракций, они практически не содержат алкенов, имеют низкие иодные числа (не выше 3,5 г I_2/100 мл) и характеризуются достаточно высокой химической стабильностью. В условиях хранения окислительные процессы в таких топливах идут очень медленно. Гидроочищенные РТ, хотя в них удалены гетеросоединения, тем не менее легче окисляются кислородом воздуха ввиду удаления природных антиокислителей и образуют смолоподобные продукты нейтрального и кислотного характера. Для повышения химической стабильности гидроочищенных топлив добавляют антиокислительные присадки (типа ионола). Химическая стабильность РТ оценивается по иодным числам и содержанию фактических смол.

Термоокислительная стабильность характеризует склонность РТ к окислению при повышенных температурах с образованием осадков и смолистых отложений. В условиях авиационных полетов имеет место повышение температуры топлива в топливных системах вплоть до 200 °С и выше, например, в сверхзвуковых самолетах. Окисление топлив при повышенных температурах значительно ускоряется за счет каталитического действия материала деталей топливных систем. Для снижения интенсивности окислительных процессов наиболее эффективно введение в РТ присадок, пассивирующих каталитическое действие металлов. Оценку термоокислительной стабильности РТ проводят в специальных приборах в статических и динамических условиях. Статический метод оценки заключается в окислении образца топлива при 150 °С в изолированном объеме с последующим определением массы образовавшегося осадка (в мг/100 мл) в течение 4 или 5 ч. Стабильность в динамических условиях оценивают по величине перепада давления в фильтре при прокачке нагретого до 150...180 °С топлива в течение 5 ч или по образованию осадков в нагревателе (в баллах).

Повышение термоокислительной стабильности РТ обеспечивают технологическими методами (ГО) и введением специальных присадок (антиокислительных, диспергирующих или полифункциональных).

Коррозионная активность реактивных топлив. Она оценивается, как и для топлив поршневых ДВС, следующими показателями: содержанием общей серы, в т. ч. сероводорода и меркаптановой серы, содержанием водорастворимых кислот и щелочей, кислотностью и испытанием на медной пластинке. Топлива должны выдерживать испытание на медной пластинке (при 100 °С в течение 3 ч), а также в них должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи.

Марки реактивных топлив. Отечественными стандартами предусматривается возможность производства РТ четырех марок для дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1, Т-2 и РТ) и двух марок для сверхзвуковых самолетов — Т-6 и Т-8В (табл. 2.13). Топливо Т-1 — это прямогонная керосиновая фракция (150...280 °С) малосернистых нефтей. Выпускают его в очень малых количествах. Т-2 — топливо широкого ФС (60...280 °С) — признано резервным и в настоящее время не вырабатывается. Наиболее массовыми топливами для дозвуковой авиации являются ТС-1 и РТ. Топливо ТС-1 — прямогонная фракция 150...250 °С сернистых нефтей. Отличается от Т-1 более легким ФС. Топливо РТ разработано взамен Т-1 и ТС-1. В процессе его производства прямогонные дистилляты (135...280 °С) подвергают ГО. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо РТ вводятся присадки противоизносные марки П (0,002...0,004 % мас.), антиокислительная (ионол 0,003...0,004 % мас.), антистатические и антиводокристаллизирующие типа тетрагидрофурфуролового спирта (ТГФ).

Таблица 2.13 — **Требования к качеству реактивных топлив по ГОСТ 12308–89**

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не менее	780	775	840	800
ФС, температура, °С:				
начало кипения, не выше	150	155	–	–
начало кипения, не ниже	–	135	195	165
10 % , не выше	165	175	220	185
50 % , не выше	195	225	255	–
90 %, не выше	230	270	290	–
98 % , не выше	250	280	315	280
Вязкость кинематическая, мм^2 /с:				
при 20 °С, не менее	1,25	1,25	4,5	>1,5
при –40 °С, не более	8	16	60	16
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	43 100	43 100	42 900	42 900
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20

Окончание таблицы 2.13

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,7	0,7	0,1	–
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–60	–55	–60	–50
Иодное число, г I_2/100 мл, не более	3,5	0,5	0,8	0,9
Содержание:				
аренов, % , не более	22	22	10	22
фактических смол, мг/100 мл, не более	3	4	4	4
общей серы, % , не более	0,2	0,1	0,05	0,1
меркаптановой серы, % , не более	0,003	0,001	0	0,001
сероводорода, %, не более	отсутствие			
Испытание на медной пластинке	выдерживает			
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды	отсутствие			
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	–
Содержание мыл нафтеновых кислот	отсутствие			
Содержание нафталиновых углеводородов, %, не более	1,5	1	1	–
Термическая стабильность в статических условиях при 150 °С, мг/100 мл, не более:				
в течение 4 ч	18	–	–	–
в течение 5 ч	–	–	6	6
Термическая стабильность в динамических условиях при 150...180 °С:				
перепад давления на фильтре за 5 ч, МПа, не более	0,083	0,01	0,01	0,01
отложения на подогревателе, баллы, не более	2	2	0	–
Люминометрическое число, не менее	55	55	45	45
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	28	28	62	45

РТ для сверхзвуковой авиации Т-6 представляет собой глубокогидроочищенную утяжеленную керосино-газойлевую фракцию (195...315 °С) прямой перегонки нефти. У топлива низкое содержание серы, смол, ароматических углеводородов (до 10% мас., а фактическое — 3...7% мас.), высокая термическая стабильность, оно хорошо прокачивается, малокоррозийно и используется на самолетах, имеющих скорости полета до 3,5 М.

Топливо для сверхзвуковой авиации Т-8В представляет собой гидроочищенную керосиновую фракцию 165...180 °С сернистых нефтей.

Отечественные РТ по качеству не уступают зарубежным маркам топлив, например Jet-1, а по некоторым показателям превосходят их (табл. 2.14).

Таблица 2.14 — **Качественные показатели реактивных топлив ТС-1 и Jet-1**

Параметры	ТС-1	Jet-1
Кислотность КОН, мг/100 см^3	0,7	0,1
Массовая доля RCH*, %	0,003 (0,005)	0,003
Массовая доля общей серы, %	0,2	0,3
Кинематическая вязкость, мм^2/с	8,0 (–40 °С)	8,0 (–20 °С)
Плотность, кг/м^3	780 (20 °С)	775 (15 °С)
Температура вспышки, °С	28	38
Высота некоптящего пламени, мм	25	25

* В США выпускаются следующие марки РТ: для гражданской авиации — Jet-A, Jet-A1, Jet-B; для военной — Jp-4–Jp-8.

2.3.4. Газотурбинные топлива

ГТД обладают рядом преимуществ перед поршневыми: малые габариты и меньшая масса на единицу мощности, быстрый запуск и простота управления, малая потребность в охлаждающей воде, высокая надежность, возможность работать на дешевых нефтяных топливах, а также на топливах любого вида (газообразном, жидком и даже пылевидном твердом). Эти достоинства ГТД обусловили достаточно широкое их использование в различных отраслях народного хозяйства, преимущественно в энергетике (на стационарных и передвижных электрических, газо- и нефтеперекачивающих станциях) и некоторых видах транспорта (речных и морских судах, железнодорожных локомотивах). Главный недостаток ГТД — сравнительно низкий КПД: 24...27% против 40% у дизеля. КПД стационарных ГТД можно повысить, если использовать отработавшие газы для отопления или горячего водоснабжения.

Газотурбинные установки, как правило, работают на жидком углеводородном топливе утяжеленного ФС, полученном при различных процессах переработки нефти. Применение таких дешевых топлив позволяет снизить стоимость энергии, получаемой на ГТД, даже при повышенном расходе топлива.

К качеству газотурбинных топлив (ГТТ) предъявляются значительно менее жесткие требования по сравнению с РТ. Наиболее важное эксплуатационное требование — низкое содержание в них ванадия, натрия и калия, вызывающих коррозию камер и лопаток газовых турбин. Исследованиями было установлено, что топлива с низким содержанием коррозионно-активных металлов получаются на базе дистиллятных фракций прямой перегонки глубокообессоленной нефти, ТК и КК и коксования с температурой конца кипения до 480 °С.

В нашей стране выпускается 2 марки ГТТ: А (1 сорт) — для пиковых газотурбинных установок и Б (2 сорт) — для судовых и энергетических установок (табл. 2.15).

Таблица 2.15 — **Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив**

Показатель	ГТТ		КТ			
	Б	А	Ф-5	Ф-12	40	10
Вязкость при 50 °С, не более:						
условная,°ВУ	3	1,6	5	12	8*	16*
кинематическая, $м^2/с$	–	–	36,2	89,0	59*	118*
Теплота сгорания низшая, Дж/кг, не менее	39800	39800	41454	40740	39900	40530
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,05	0,1	0,12	0,14
Содержание, %, не более:						
мех. примесей	0,03	0,02	0,1	0,12	0,8	1,5
ванадия	0,0004	0,00005	–	–	–	–
кальция	–	0,0004	–	–	–	–
суммы натрия и калия	–	0,0002	–	–	–	–
воды	0,5	0,1	0,3	0,3	1,5	1,5
серы	2,5	1,8	2	0,6	3,5	3,5
сероводорода	отсутствие					
водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие					
Коксуемость, %, не более	0,5	0,2	6	6	–	–
Плотность при 20°С, кг/м, не более	935	–	955	960	965	1015
Температура, °С:						
вспышки в закрытом тигле, не ниже	61	65	80	90	–	–
вспышки в открытом тигле, не ниже	–	–	–	–	90	110
застывания, не выше	5	5	–5	–8	10	25
Иодное число, г I_2/100 г, не более	45	–	–	–	–	–

* При 80 °С.

ФС для газотурбинных установок не нормируется, однако он косвенно регулируется требованием по вязкости и плотности. Условная вязкость при 50 °С для топлива марки А нормируется не более 1,6 °ВУ, а для Б — 3 °ВУ. Плотность при 20 °С должна быть не более 935 кг/м3. Содержание серы допускается до 2,5 и 1,8 % для марок Б и А соответственно. Зольность для всех марок должна быть ниже 0,01 %. Содержание ванадия нормируется не более 0,0004 и 0,00005 % мас. для марок соответственно Б и А. Для этих марок регламентируется температура вспышки не ниже 65 °С и температура застывания не выше 5 °С.

Удовлетворение требований по зольности и содержанию ванадия, калия и натрия достигается обычно обессоливанием исходной нефти и водной промывкой топлив. Эффективным средством борьбы с ванадиевой коррозией является и введение присадок на основе солей меди, цинка, магния, кобальта и т. д. Практическое применение получили присадки, содержащие магниевые соли синтетических жирных кислот C_{19}–C_{20} и окисленного петролатума. Они снижают интенсивность ванадиевой коррозии в 4...10 раз за счет перевода низкоплавкого оксида ванадия в высокоплавкий ванадат магния $Mg_3(VO_4)_2$.

2.3.5. Котельные топлива

В нашей стране КТ являются наиболее массовым нефтепродуктом. Однако в связи с интенсивной газификацией котельных установок или переводом их на твердые виды топлива производство КТ будет непрерывно сокращаться.

Паротурбинные установки эксплуатируются в различных областях техники, на электростанциях, морских и речных судах, в железнодорожном транспорте, в насосных и т. д. Топлива для топок судовых и стационарных котельных установок, а также для промышленных печей (мартеновских и других) получают смешением тяжелых фракций и нефтяных остатков, а также остатков переработки углей и сланцев. Наиболее широко применяют КТ нефтяного происхождения.

Качество КТ нормируется следующими показателями: вязкость — показатель, позволяющий определить мероприятия, которые требуются для обеспечения слива, транспортировки и режима подачи топлива в топочное пространство. От условий распыливания топлива зависит полнота испарения и сгорания топлива, КПД котла и расход горючего. Величина вязкости топлива оценивается в зависимости от его марки при 50 и 80 °С в °ВУ. Температура вспышки определяет условия обращения с топливом при производстве, транспортировке, хранении и применении. Не рекомендуется разогревать топочные мазуты в открытых хранилищах до температуры вспышки.

Основную массу КТ производят на основе остатков сернистых и высокосернистых нефтей. При сжигании сернистых топлив образуются окислы серы, которые вызывают интенсивную коррозию металлических поверхностей труб, деталей котлов и, что недопустимо, загрязняют окружающую среду. Для использования в технологических котельных установках, таких как мартеновские печи, печи трубопрокатных и сталепрокатных станов и т. д., не допускается применение высокосернистых КТ.

В нашей стране выпускаются следующие марки КТ (см. табл. 2.15):

1) флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получают смешением мазута и гудрона сернистых нефтей с дистиллятными фракциями прямой перегонки и вторичных процессов. Содержание серы в них допускается до 2%. Ф-12 представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов перера-

ботки малосернистых нефтей. Содержание серы в нем допускается до 0,6%. Флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 различаются между собой по вязкости. Вязкость условная при 50 °С для этих марок нормируется соответственно не более 5 и 12 °ВУ;

2) топочные мазуты 40 и 100 — являются наиболее массовыми КТ. Они предназначаются для всех котельных и нагревательных установок общего назначения. По содержанию серы выпускают топлива: малосернистые — от 0,5 до 1,0 %, сернистые — от 1,0 до 2% и высокосернистые — до 3,5%;
3) топливо для мартеновских печей. Вырабатывают две марки: МП — малосернистое (до 0,5%) и МПС — сернистое (до 1,5%).

Отечественные КТ, хотя по качеству примерно соответствуют зарубежным аналогам, однако недостаточно полно удовлетворяют потребностям по целому ряду показателей: содержанию серы и механических примесей, зольности и температуре застывания высокопарафинистых мазутов. Отечественные КТ по сравнению с зарубежными содержат значительное количество разбавителей — ценных дизельных фракций, что обусловливается нехваткой мощностей ВБ, с одной стороны, и отсутствием депрессорных присадок — с другой. Во ВНИИ НП разработаны и испытаны весьма эффективные депрессорные присадки к мазутам на основе сополимеров этилена и винилацетата двух марок: ВЭС-407 и ВЭС-488. Однако до настоящего времени их промышленное производство не организовано. Нашей промышленностью в недостаточных количествах (примерно на одну треть от потребности) производятся исключительно нужные для повышения качества КТ присадки, такие как детергентно-диспергирующие (ВНИИ НП-102 для флотских мазутов), многофункциональные (ВНИИ НП-106 М для высокосернистых КТ), антикоррозионные (Полифен) и др.

2.3.6. Судовые топлива

В речном и морском флоте эксплуатируются мощные дизельные двигатели. В конце прошлого века в этих отраслях транспорта использовались в качестве МТ более 40 видов марок, таких как ДТ, ДМ, КТ и ГТТ и их смеси. В последние годы были разработаны и внедрены более дешевые на базе газойлей и остатков вторичных процессов унифицированные марки судовых топлив (СТ).

Ассортимент СТ включает маловязкое топливо на базе дистиллятных фракций (СМТ) и три марки высоковязких топлив: легкое (СВЛ), тяжелое (СВТ) и сверхтяжелое (СВС), требования к которым приведены в табл. 2.16.

Топливо СМТ предназначено для судов, оснащенных высокооборотными дизелями. По сравнению с ДТ марок Л-05 для наземной техники к нему предъявляются менее жесткие требования по ЦЧ и содержанию серы. Высоковязкие СТ предназначены для применения в средне- и малооборотных дизелях и энергетических установках, оборудованных системами топливоподготовки. По ос-

новным показателям качества они приближаются к ДТ и ДМ, флотским мазутам Ф-5 и Ф-12 и КТ марок 40 и 100.

Таблица 2.16 — **Требования к качеству судовых топлив**

Показатели	СМТ	СВЛ	СВТ	СВС
Вязкость условная, ВУ, не более				
при 20 °С	2	–	–	–
при 50 °С	–	5	–	–
при 80 °С	–	–	8	16
ЦЧ, не ниже	40	–	–	–
$t_{всп}$, °С, не ниже				
в закрытом тигле	62	65	–	–
в открытом тигле	–	–	90	100
Содержание, % мас., не более				
серы	1,5	2,5	3,5	5,0
ванадия	–	0,01	0,02	0,04
Коксуемость, %, не более	0,2	7	15	22
$t_{засг}$, °С, не выше	–10	5	15	25
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	890	965	995	1015

2.3.7. Альтернативные моторные топлива

Начало наступившего XXI в. по химмотологическим аспектам производства и применения МТ можно характеризовать следующими глобальными тенденциями:

1) непрерывное ежегодное увеличение количества автотранспорта и потребления МТ в мире;
2) истощение извлекаемых запасов нефтяного сырья для производства МТ;
3) ожидаемое в перспективе снижение объемов добычи нефти в мире и России и повышение цен на нефть, нефтепродукты, в т. ч. МТ;
4) неуклонное ужесточение экологических требований по отношению как к выпускным газам ДВС, так и к качеству МТ;
5) в соответствии с Киотскими соглашениями (1997 г.) ограничение суммарных выбросов парниковых газов (прежде всего диоксида углерода) в атмосферу всеми промышленными предприятиями каждой из стран мира.

Отсюда как приоритетное (стратегическое) направление развития топливной индустрии мира следует рассматривать производство и применение альтернативных МТ, получаемых из ненефтяного сырья.

По признаку происхождения альтернативные виды сырья можно подразделить на следующие 2 класса:

- невозобновляемое сырье (углеводородные газы, твердые горючие ископаемые);
- возобновляемое сырье растительного происхождения.

Природные углеводородные газы применяются в автомобильном газобаллонном транспорте в виде сжатого природного газа (СПГ), состоящего в основном из метана, и сжиженного нефтяного газа (СНГ), содержащего преимущественно пропан и бутан. В соответствии с ГОСТ 27578–87 выпускаются две марки СНГ: ПА — пропан автомобильный и ПБА — пропан-бутан автомобильный. На транспортных средствах СНГ содержится в баллонах объемом 225 л. под давлением 1,2 МПа. Согласно ТУ–51–166–83 выпускают две марки СПГ: А и Б. Для СПГ применяются газобаллонные установки, рассчитанные на давление 19,6 МПа. Вследствие большой массы толстостенных баллонов емкостью 50 л, каждая батарея из восьми баллонов имеет массу более 0,5 т, что снижает полезную грузоподъемность автомобилей.

При работе на газовом топливе полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах ДВС и не происходит ожижения картерной смазки. В результате уменьшаются износы деталей цилиндропоршневой группы, нагарообразование, улучшаются условия работы свечей зажигания, в 2–2,5 раза увеличивается срок смены масла в картере.

Основное достоинство газового топлива — высокие ОЧ компонентов, особенно у пропана, что позволяет повысить степень сжатия двигателей и улучшить их энергетические и топливно-экономические показатели. Наиболее важное экологическое достоинство СПГ и СНГ — по сравнению с бензинами они обеспечивают значительное снижение (до 90%) вредных выбросов, особенно оксида углерода. Однако газовое топливо более пожаро- и взрывоопасно.

Кислородсодержащие высокооктановые компоненты: спирты и эфиры. В последние годы в мировой нефтепереработке в качестве компонентов высокооктановых бензинов широко применяются следующие оксигенаты: из спиртов — метиловый (МС), этиловый (ЭС), *трет*-бутиловый (ТБС) и др., из эфиров — метил-*трет*-бутиловый (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый (ЭТБЭ), *трет*-амилметиловый (ТАМЭ), диэтиловый (ДЭ), физико-химические и теплотехнические характеристики которых приведены в табл. 2.17.

Наличие в элементном составе спиртов и эфиров кислорода обусловливает следующие их химмотологические особенности по сравнению с бензинами:

- высокую ДС (ОЧИМ ~110), что позволяет повысить степень сжатия и тем самым мощность двигателя;
- более полное сгорание топлива и меньшую токсичность выпускных газов;
- пониженную теплоту их сгорания (формула 2.1) и повышенный удельный расход топлива;
- низкие стехиометрические соотношения воздух : топливо (формула 2.2), что позволяет повысить мощность двигателя за счет увеличения расхода топлива.

Таблица 2.17 — **Характеристика спиртов и эфиров**

Показатели	Спирты			Эфиры			Бензин
	МС	ЭС	ТБС	МТБЭ	ЭТБЭ	ТАМЭ	
Плотность, ρ_4^{20}	0,796	0,784	0,791	0,746	0,746	0,775	0,72...0,78
ОЧИМ	114	111	113	120	120	ПО	90...98
Температура кипения, °С	65	78	83	55	73	86	20...200
Теплота, МДж/кг:							
испарения	1,100	0,840	0,527	0,322			0,180
сгорания (низшая)	20,2	27,4	33,6	35,2	36,4	36,4	44,7
m_C	37,40	52,14	64,82	68,13	70,53	70,53	
m_{H_2}	12,58	13,3	13,6	13,72	13,81	13,81	
m_O	49,93	34,73	21,58	18,15	15,66	15,66	
Давление насыщенного пара, кПа	35	16	14	40...60	20...30	7...14	75
Стехиометрическое количество воздуха, кг/кг	6,48	9,08	11,21	11,78	12,19	12,19	~15
Содержание кислорода, % мас.	49,93	34,73	21,58	18,15	15,66	15,66	0

$$Q_н = 0{,}339m_C + 1{,}03m_H - 0{,}109m_O, \qquad (2.1)$$

$$l_{возд} = \frac{\frac{8}{3}m_C + 8m_H - m_O}{23{,}2}, \qquad (2.2)$$

где $Q_н$ — низшая теплота сгорания, МДж/кг; m_C, m_H, m_O — массовые концентрации углерода, водорода и кислорода (т. е. элементный состав топлива).

Кроме того, у спиртов и эфиров низкие температуры кипения (55...85 °С), что позволяет в смесях с бензином повысить ДС головных фракций, тем самым улучшить коэффициент распределения ДС по фракциям.

Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает **метиловый**. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и различных отходов. Безводный МС хорошо смешивается с бензином, однако малейшее попадание воды вызывает расслоение смеси, что требует введения в товарные спирто-бензиновые смеси стабилизаторов расслоения. Самый существенный недостаток МС, ограничивающий его применение в качестве компонентов МТ, — сильная токсичность.

Этиловый спирт (ЭС) — менее токсичен и гигроскопичен, чем МС. Однако синтетический ЭС, получаемый гидратацией этилена, производимого пиролизом нефтяного сырья, значительно дороже, чем бензин. Как более перспективное экологичное альтернативное МТ для бензиновых двигателей ныне рассматривается этанол растительного происхождения (биоэтанол — БЭ).

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных и отечественных АБ являются **эфиры**. Обладая высокими ОЧ, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают ДС головных фракций АБ.

Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является **метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)**. На основании положительных государственных испытаний в России разрешено производство и применение АБ с содержанием МТБЭ до 11 % мас. Установки по производству МТБЭ построены на ряде НПЗ в составе комбинированных установок Г-43-107 на базе газов КК. При добавлении МТБЭ в товарные бензины снижается содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в выхлопных газах автомобилей. Некоторым недостатком МТБЭ является повышенное давление насыщенных паров, что иногда препятствует его применению в летний период в связи с требованиями по испаряемости.

По антидетонационным свойствам МТБЭ уступает этил-*трет*-бутиловому эфиру (ЭТБЭ), а по экологическому воздействию — ЭТБЭ и *трет*-амилметило-

вому эфиру (ТАМЭ). Проблема производства ЭТБЭ связана с ресурсами этанола, что дороже метанола.

ТАМЭ можно получать на базе продуктов КК по технологии синтеза МТБЭ. Во фракции C_5 содержится около 20...30 % изоамиленов. Введение ТАМЭ в бензин способствует улучшению показателей испаряемости товарных АБ.

Диметиловый эфир (ДМЭ) рассматривается в последние годы как экологически чистое, весьма перспективное газобаллонное ДТ. В Дании проведены положительные длительные полевые испытания автобусов с применением ДМЭ в качестве ДТ. Его основные физико-химические и химмотологические свойства:

ММ	46,07
ЦЧ	55...60
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,66
Температура, °С:	
кипения:	
при 1 атм.	23,7
при 8 атм.	38,3
самовоспламенения	235
Теплота испарения, кДж/кг	28 900
Теплота сгорания, кДж/кг	24,8
Соотношение воздух : ДМЭ	9,0

При давлении 0,8 МПа и температуре 38 °С ДМЭ находится в жидком состоянии в баллонах, подобных пропановым.

Можно отметить следующие основные достоинства ДМЭ как ДТ:

1) высокое ОЧ, что обеспечивает легкий пуск дизелей при любых температурах эксплуатации;
2) низкая температура кипения (–24 °С), что приводит к улучшению экологических характеристик двигателя и облегчению пуска двигателя в зимнее время;
3) наличие в элементном составе ДМЭ кислорода обусловливает полное экологически чистое и бездымное сгорание топлива;
4) ДМЭ не содержит в своем составе серы, что улучшает экологические показатели отработавших газов.

Надо отметить следующие недостатки ДМЭ:

1) пониженная теплота сгорания, как у всех оксигенатов, что повышает удельный расход топлива;
2) низкая по сравнению с ДТ кинематическая вязкость приводит к ухудшению смазочной способности и отсюда увеличению износа деталей двигателя.

Однако все недостатки ДМЭ как ДТ компенсируются большими экономичностью и экологичностью двигателя и отсутствием затрат на очистку выхлопа. Применение ДМЭ в качестве ДТ не требует серьезной модификации двигателя, однако потребуются значительные инвестиции для создания инфраструктуры: производственных предприятий, баз хранения, заправочных станций, сервиса и т. д.

Промышленное производство ДМЭ из метанола освоено для использования его в качестве наполнителя при получении аэрозолей вместо фреонов.

2.3.8. Биотоплива

На переходном от нефтяного до постнефтяного периоде развития транспортной энергетики во многих странах мира приняты программы, обязывающие производить и использовать биотоплива в чистом виде или смесевые топлива с различными соотношениями нефтяного и биологического компонентов.

Из известных видов биотоплив наибольший интерес применительно к условиям земледелия России представляют БЭ как альтернативное АБ МТ и рапсовое масло (РМ) как альтернатива ДТ (биодизельное топливо — БД).

С **этиловым спиртом** человечество знакомо с древнейших времен (вначале как с алкогольным напитком) благодаря относительно простому способу его получения — путем брожения органических сахаросодержащих и сахароподобных растительных продуктов.

Двигатель внутреннего сгорания на этанольном топливе был изобретен раньше (в 1876 г. Н. Отто), чем бензиновый (1883 г. В. Даймлер). Первый в мире автомобиль с этанольным двигателем изготовил в 1896 г. Г. Форд, затем он в 1908 г. организовал массовое производство автомобиля, работающего на бензине, этаноле и их смесях.

В дальнейшем, с начала XX столетия до настоящего времени, применение БЭ происходило в конкурентной ценовой борьбе с бензином: были периоды резкого нарастания объемов его производства при нехватке нефти (например, в годы Первой и Второй мировых войн) или при предоставлении значительных государственных налоговых льгот как фермерам, так и производителям БЭ.

В настоящее время основными производителями БЭ являются Бразилия (преимущественно из сахарного тростника) и США — из кукурузы и пшеницы (57% от мирового производства БЭ). В Бразилии и США производится соответственно 12 млрд л/г и 7,5 млрд л/г БЭ. В связи с запретом на применение МТБЭ, потребность США в БЭ к 2012 г. прогнозируется в объеме 53 млрд л/г. Надо отметить, что в Бразилии и США наибольшее распространение получило топливо с содержанием 10 и 20% БЭ. В штате Миннесота (США) уже реализуется бензин (Е85), состоящий на 85% из этанола, получаемого из кукурузы.

В отличие от Латиноамериканских стран в Западной Европе предпочтительным биотопливом является РМ.

В 2006 г. производство БД странами ЕС превысило 4 млн т. Лидерами по производству БД являются Германия (> 1 млн т/г), Франция (> 350 млн т/г) и Италия (> 320 млн т/г). С 2009 г. все страны ЕС будут обязаны выпускать и потреблять БД. К 2020 г. странам — членам ЕС рекомендовано заменить пятую часть нефтяного топлива на альтернативные виды горючего.

Использование моторных биотоплив заложено и в государственные программы ряда стран бывшего СССР, предусматривающие улучшение экологической обстановки и экономию нефти.

В отличие от развитых зарубежных стран в России до сих пор не существует концепции производства и применения альтернативных видов топлив.

Биоэтанол. Выше были рассмотрены химмотологические особенности спиртов, в т. ч. этанола. БЭ по ХС является этиловым спиртом (ЭС) и в этой связи ниже отметим лишь некоторые особенности его применения в качестве МТ.

- Пары БЭ менее токсичны, чем у бензина;
- БЭ характеризуется более устойчивым сгоранием и легко воспламеняется даже при богатых смесях (a = 0,5...0,6);
- БЭ агрессивно воздействует на цинк, латунь, алюминий, сталь и ее сплавы. Он разрушает слой покрытия в топливных баках автомобиля, а образующиеся соединения забивают топливные фильтры, жиклеры карбюратора;
- БЭ по сравнению с бензином обладает большей теплотой парообразования, что затрудняет пуск двигателей при низких температурах и в этой связи требуется усовершенствовать системы питания автомобилей;
- БЭ, как и все индивидуальные спирты, характеризуется низкой фазовой стабильностью, являющейся причиной расслоения этанолсодержащих бензинов.

С учетом вышеперечисленных достоинств и недостатков БЭ двигатели для работы с этанолсодержащими бензинами необходимо модифицировать с защитой топливных систем от коррозии, а топлива должны содержать ингибиторы коррозии, моющие присадки и присадки, обеспечивающие их фазовую стабильность.

По ГОСТ 5066–91 фазовую стабильность этанолсодержащих бензинов (бензанолов) оценивают по температуре их помутнения. Чем больше в бензаноле содержание спирта и меньше его обводненность, тем выше фазовая стабильность топлива. Так, бензанол с содержанием спирта от 70 до 85 % проявляет хорошую фазовую стабильность до температуры –27 °С. Для обеспечения фазовой стабильности бензанолов с содержанием до 10...20 % этанола обязательно наличие в их составе стабилизаторов расслоения.

БЭ является перспективным экологичным альтернативным топливом для бензиновых двигателей. При содержании этанола в топливе до 10 % в эксплуатации автомобилей не обнаруживается ощутимых изменений. Бензанолы с содержанием БЭ 5...10 % в России могут эффективно и более экологично применяться наряду с бензинами. В США для работы на спирте, бензине или их смесях типа Е-85 разработаны автомобили с коррозионностойкими материалами в системе подачи топлива, проведена специальная калибровка двигателя и применяются специальные СМ и бензофильтры. Организована требуемая инфраструктура для снабжения газохолами по всей стране.

К сожалению, производство и потребление БЭ в России находится только в стадии освоения.

Перспективным высокооктановым компонентом АБ считается и биобутанол, получаемый по той же технологии, что БЭ.

Биодизельные топлива. Применительно к дизелям в качестве альтернативы рассматриваются растительные масла: соевое, рапсовое, хлопковое, арахисовое, подсолнечник и другие масляные культуры.

В Америке, Азии и Европе для выращивания и сбора растительных семян ежегодно выделяются обширные посевные площади. В странах ЕС и России в усло-

виях умеренного климата из масличных культур наибольшее распространение получил рапс. Из каждой тонны семян рапса можно выделить до 30–40 % масла.

Производство БД в странах ЕС в 2005 г. составило (в тыс. т.): в Германии — 1669; Франции — 492; Италии — 396; Чехии — 133; Польше — 100; Австрии — 85 и всего по ЕС — 3184 тыс. т.

В РФ наибольшее внимание рапсу уделяется в Татарстане, где его удельный вес составляет около 37 % от общего производства рапса в стране. Татарский рапс пользуется большим спросом на мировом рынке, особенно в странах ЕС. Стоимость РМ значительно ниже по сравнению с другими растительными маслами, но пока (без государственных льгот) на треть выше стоимости нефтяного ДТ. Однако при комплексном использовании вторичного продукта переработки рапса и его семян (шрота) и организации крупнотоннажных фермерских хозяйств производство БД станет рентабельным, особенно в перспективе истощения запасов нефти и удорожания нефтяных топлив. Технология переработки семян рапса в масло не сложна и аналогична технологии получения подсолнечного масла.

РМ уступает стандартному ДТ по склонности к самовоспламенению (ЦЧ < 40), имеет более тяжелый ФС ($t_{н.к.}$ = 376 °С, $t_{30\%}$ = 506 °С, $t_{70\%}$ = 574 °С) и высокую плотность. Оно практически не содержит серы. Однако, как показали исследования, несмотря на увеличение периода задержки воспламенения, у дизелей, работающих на РМ, более низкие скорости нарастания давления и меньшая интенсивность тепловыделения. Это определяет причину уменьшения концентрации в отработавших газах дизеля наиболее токсичного компонента — оксида азота.

Перечисленные выше недостатки РМ можно частично устранить химической его переработкой, например этерификацией метиловым спиртом. Получаемый при этом метиловый эфир РМ (МЭРМ) по сравнению с исходным маслом имеет лучшие, близкие к ДТ свойства: ЦЧ ~50, вязкость при 20 °С — 8,0 сСт (табл. 2.18). МЭРМ в качестве МТ (как биодизель) широко применяется в Швеции, ФРГ, Франции и ряде стран ЕС. Обычно его применяют в виде смесей (30...50 %) с ДТ или используют (в Швеции) непосредственно.

Таблица 2.18 — **Физико-химические свойства РМ, МЭРМ и стандартного дизельного топлива**

Показатели	РМ	МЭРМ	ДТ
ЦЧ	40	50	45
Плотность при 20 °С, кг/м	917	880	860
Теплота сгорания (низшая), МДж/кг	37,3	37	42,5
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм /с	68,8	8,0	4,0
Температура застывания, °С	–5	–10	–15

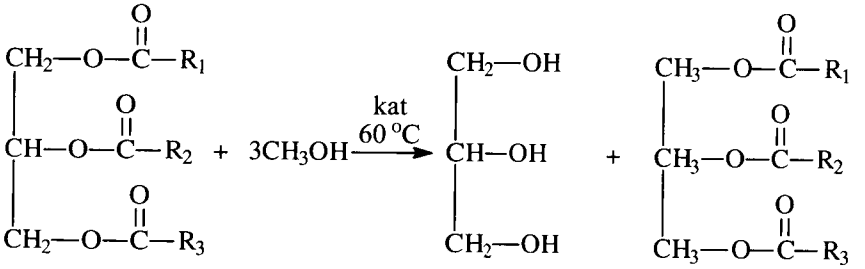
В отличие от БЭ, являющего однокомпонентным индивидуальным органическим соединением, растительные масла представляют собой полимолекулярные высококипящие кислородсодержащие эфиры жирных кислот.

Растительные масла по физическим свойствам являются аналогами нефтяных масел (газойлевых фракций). Отсюда их «масляное» название, хотя они практически не применяются как СМ, а используются преимущественно в качестве топлив для дизельных двигателей. Достоинством растительных масел является прежде всего их высокое энергосодержание.

Основной недостаток РМ в качестве топлив для дизелей — высокие вязкость и температура застывания. В этой связи более широкое применение получили МЭРМ, по вязкости подобные нефтяным ДТ.

Растительные масла в целом представляют собой триглицериды высших жирных кислот (т. е. три молекулы жирных кислот R_1, R_2, и R_3 связаны с молекулой глицерина — трехосновного спирта).

Процесс получения метилового эфира растительных масел основан на реакции трансэтерификации метанолом:



ММ МЭРМ составляет 300...320 кг/кмоль. Элементный состав следующий: углерод — 77,5 % мас., водород — 12 % и кислород — 10,5 %. Химическая формула усредненного гипотетического МЭРМ: $C_{19,6}H_{36,6}O_2$, поскольку МЭРМ и само РМ являются кислородсодержащими органическими соединениями, то их низшая теплота сгорания меньше, чем у нефтяного ДТ.

Из представленных в табл. 2.18 данных следует обратить особое внимание на показатели вязкости у сравниваемых топлив. Как кинематическая, так и динамическая вязкости МЭРМ примерно в 2 раза выше, чем у ДТ, что потребует совершенствования форсунок дизелей. Рост вязкости МЭРМ приводит к увеличению дальнобойности факела и неоднородности распыливания и увеличению среднего диаметра капель, а также к повышению максимального давления перед форсункой. Отсюда следует вывод о том, что для обеспечения хороших технико-экономических показателей при применении МЭРМ необходима интенсификация процессов впрыскивания, смесеобразования и сгорания. Положительное влияние на эти процессы могут оказать подогрев впрыскиваемого топлива (до ~70 °С), увеличение давления впрыскивания топлива (~80 МПа), интенсификация турбулизации воздушного заряда (с использованием поршня объемно-настильного типа и др.), что позволит улучшить процессы испарения и смесеобразования. Кроме того, как и в случае применения БЭ, топливоподающая система дизелей применительно к растительным маслам и их эфирам долж-

на выполняться в антикоррозионном исполнении, а биотоплива должны содержать антикоррозионные, антиокислительные, депрессорные и иные присадки.

В заключение отметим следующие преимущества БД по сравнению с ДТ:

- снижение выбросов вредных веществ на 20...25 %;
- высокая биоразлагаемость;
- отсутствие серы в топливе;
- хорошо смешивается с нефтяными топливами и не расслаивается даже при наличии растворенной воды;
- выполняет одновременно роль смазки, что обусловливает более длительный срок службы форсунок;
- снижение до минимума парникового эффекта;
- неисчерпаемость ресурсов исходного сырья, а Россия богата землей для выращивания ненефтяного МТ.

Водород как перспективное топливо. В последние годы во многих развитых странах мира (США, Германия, Япония, Канада и Россия) начаты интенсивные широкомасштабные исследования по разработке абсолютно экологичных двигателей, работающих на водороде. Основной элемент водородных моторов — электрохимический генератор (ЭХГ). В такой генератор поступает водород, а на выходе получается не механическая, а электрическая энергия, и в качестве «выхлопа» — чистая вода. Самое дорогое устройство в ЭХГ — ионообменные мембраны, в которых осуществляются химические реакции, подобные происходящим в кислотных аккумуляторах.

Переход на водородное топливо (а также в целом на водородную энергетику) неизбежен в историческом плане по многим причинам, прежде всего — из-за ограниченности невозобновляемых энергоресурсов и, самое главное, — глобальной экологической и демографической опасности традиционных транспортных средств, потребляющих нефтегазовые топлива.

Таким образом, автомобиль с водородным двигателем в перспективе может стать абсолютно экологичным электромобилем, таким же как интенсивно разрабатываемый в настоящее время электромобиль с аккумулятором.

2.3.9. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам

СМ, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие основные функции: уменьшают коэффициент трения между поверхностями, снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии, охлаждают трущиеся детали, уплотняют зазоры между сопряженными деталями, удаляют с трущихся поверхностей продукты изнашивания. Несмазочные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются для приготовления смазок, присадок и т. п.

В товарном ассортименте более 400 марок масел различного назначения, однако широко распространено лишь ограниченное их число.

По источнику сырья масла подразделяются на дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; остаточные, полученные из остатка вакуумной перегонки мазута, т. е. из гудрона; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла загущающих полимерных присадок (в марках масел обозначаются индексом «З»). По способу очистки различают масла кислотно-щелочной, кислотно-контактной, селективной и адсорбционной очистки и ГО (или ГК). Основное количество масел производят с использованием процессов селективной очистки и депарафинизации.

Основными показателями качества всех СМ являются вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); температура застывания; устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защитные и антикоррозионные свойства. Кроме того, к различным группам масел, например несмазочных, в зависимости от назначения предъявляются специфические требования.

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их ФС и ХС. С повышением температуры кипения масел их вязкость возрастает. Остаточные масла более вязкие, чем дистиллятные. Парафиновые углеводороды нормального строения характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает. Циклические углеводороды значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковой структуре вязкость нафтенов выше, чем аренов. Наибольшую вязкость имеют САВ. Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой.

Чем более полога температурная кривая вязкости, тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь ИВ не менее 90). ИВ, наряду с температурой застывания, определяет интервал температур, в котором работоспособно масло. Всесезонные масла имеют более высокие значения ИВ, чем летние или зимние. Наибольшим ИВ обладают *н*-алканы. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей. Для получения высокоиндексных масел следует полностью удалять полициклические арены и нафтено-ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями и САВ.

Температура застывания масел зависит от содержания в них тугоплавких углеводородов, и прежде всего парафинов и церезинов. Выделяющиеся при низких температурах кристаллы твердых углеводородов образуют пространственную структуру, что приводит к застыванию и потере подвижности масел. Поэтому из масел следует удалять, помимо низкоиндексных, и компоненты, ухудшающие их низкотемпературные свойства.

Химическая стабильность масел. В процессе длительной эксплуатации под воздействием кислорода воздуха образуются (особенно интенсивно при высоких температурах и каталитическом влиянии различных металлов) и на-

капливаются в маслах различные продукты окисления и конденсации (оксикислоты, смолы, асфальтены, углистые отложения, лаки и др.), которые ухудшают их эксплуатационные свойства.

Наилучшей химической стабильностью обладают малоцикличные нафтено-ароматические углеводороды.

Смазочная способность масел является важнейшей их характеристикой в условиях работы машин и механизмов при больших нагрузках и малых скоростях. Она определяет способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой толщиной всего лишь 0,1...1,1 мкм, т.е. 50...500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название граничной смазки. Несмотря на ничтожно малую толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Наилучшей смазочной способностью обладают САВ, некоторые высокомолекулярные сероорганические и кислородсодержащие соединения, которые, с точки зрения других эксплуатационных показателей, в маслах нежелательны и подлежат удалению. Поэтому для улучшения смазочной способности в масла вводят специальные поверхностно-активные присадки.

Защитные и антикоррозионные свойства масел обусловливаются их способностью вытеснять воду с поверхности металла, удерживать ее в объеме смазочного материала и образовывать на нем прочные адсорбционные и хемосорбционные пленки, препятствующие развитию коррозионных процессов. Базовые нефтяные масла не способны длительно защищать металлы от коррозии. Их защитные свойства улучшают введением небольших количеств ингибиторов коррозии.

Моторные масла. Моторные масла предназначены, как уже отмечалось, для смазки двигателей различных систем. Доля их в общем объеме производства масел составляет: в мире 50%, в бывшем СССР — 60%.

Стремление форсировать ДВС значительно повысило требования к качеству моторных масел, работающих на высокотемпературном режиме.

Отечественные товарные моторные масла в соответствии с ГОСТ 17479–72 обозначаются при маркировке буквой М с указанием класса вязкости (по значению ν_{100}) и группы по эксплуатационным свойствам буквами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, означающим применимость их соответственно к бензиновым или дизельным двигателям. В зависимости от жесткости (форсированности) работы ДВС масла дифференцируют на следующие группы: А — для нефорсированных двигателей, Б — малофорсированных, В — среднефорсированных, Г — высокофорсированных бензиновых и дизельных двигателей, Д — для высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях, Е — для малооборотных дизелей с лубрикаторной системой смазки. Например, М-10Г1 — это моторное масло для смазки высокофорсированных карбюраторных двигателей с вязкостью $\nu_{100}10\pm0,5$ сСт; М-43/8В2 — масло предназначено для смазки среднефорсированных дизелей с вязкостью $\nu_{100}8\pm0,5$ сСт, содержит загущающие присадки. Основные характеристики наиболее распространенных марок масел приведены в табл. 2.19.

Таблица 2.19 — **Основные характеристики некоторых моторных масел**

Марка масла	Вязкость, сСт, при			Индекс вязкости, не менее	Отношение вязкости		Температура, °С	
	100 °С, не более	50 °С, не менее	–40 °С, не более		v50/v100, не более	v–20/v50, не более	застывания, не более	вспышки, не менее
Для карбюраторных двигателей								
М-8В1	8±0,5	–	–	90	–	–	–25	200
М-8Г1	8±0,5	–	–	100	–	–	–30	210
М-6/10П	10±0,5	–	–	125	–	–	–32	210
М-1 > П	12±0,5	–	–	95	–	–	–20	220
Для дизельных двигателей								
М-8Г2	8±0,5	–	–	90	–	–	–25	200
М-10Г2	11±0,5	–	–	90	–	–	–15	205
М-8Г2к	8±0,5	–	–	95	–	–	–30	200
М-10 Г2к	11 ±0,5	–	–	90	–	–	–15	205
Для авиационных поршневых двигателей								
МС-14	14				6,55	–	–30	220
МС-20	20				7,85	–	–18	270
М-22	22				8,75		–14	250
МС-20с	20			92	–	–	–18	270
Для турбореактивных двигателей								
МС-6	–	64...6,3	1700	–	–	–	–55	145
М-8	–	8,3	6500	–	–	56	–55	140
М-8п	–	8,3	–	–	–	60	–55	135
МС-8	–	7,51...8,5	3500	–	–	50	–55	150
МС-8п	–	8	4000	–	–	–	–55	150

Примечания: 1) МС и МК — масло соответственно селективной и кислотной очистки; 2) индексы: п — масло с присадкой; с — масло из сернистых нефтей.

Трансмиссионные и осевые масла. Трансмиссионные масла используются для смазки агрегатов трансмиссий транспортных машин и промышленных редукторов.

Агрегаты трансмиссий транспортных машин предназначены для передачи мощности от двигателя к движителю (колесу, гусенице, гребному валу и т. д.). Они подразделяются на механические и гидравлические. Механическая трансмиссия состоит обычно из сцепления, коробки передач, карданной передачи и ведущего моста. На автомобилях повышенной проходимости (с двумя или более ведущими мостами) в трансмиссию дополнительно включают раздаточные коробки и коробки отбора мощности. К числу основных агрегатов механических трансмиссий различных типов (цилиндрических, конических, червячных, гипоидных и др.), смазываемых маслом, относятся коробка передач, ведущий мост, коробка отбора мощности и раздаточная коробка.

Гидравлическая трансмиссия состоит из гидромуфты, гидротрансформатора, шестеренчатой (или гидромеханической) коробки передач и системы автоматического регулирования.

Промышленные редукторы состоят из зубчатых или червячных передач, выполненных в виде отдельного агрегата.

Трансмиссионные масла предназначены для предотвращения или снижения износа элементов пар трения под действием высоких нагрузок, уменьшения вибрации и шума, защиты их от ударных нагрузок, удаления из зоны трения продуктов износа и отвода избыточного тепла. Они должны обладать наряду с высокой смазывающей способностью хорошими вязкостно-температурными свойствами. Масла гидравлических трансмиссий помимо своего основного назначения служат и гидравлической средой, заполняющей систему.

В зависимости от напряженности работы передач, согласно ГОСТ 17479–85, установлены следующие 5 групп трансмиссионных масел: ТМ1, ТМ2 и ТМ3 — для прямозубых, спиральноконических и червячных передач, работающих при контактных напряжениях соответственно до 1600, 2100 и 2500 МПа и температуре масла в объеме до 90, 130 и 150 °С соответственно; ТМ4 и ТМ5 — соответственно для умеренно и высоконагруженных гипоидных передач при объемной температуре до 150 °С.

В зависимости от вязкости трансмиссионные масла подразделяются на следующие 4 класса:

Класс вязкости	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт
9	7,0...10,9
12	11,0...13,9
18	14,0...24,9
34	25,0...41,0

Например, трансмиссионное масло марки ТМ3-18 означает, что масло 3-й группы с вязкостью при 100 °С от 14 до 24,9 сСт.

Основные характеристики некоторых марок трансмиссионных масел приведены в табл. 2.20 (в скобках указана старая маркировка).

Осевые масла предназначены для смазывания осей колесных пар железнодорожных вагонов и тепловозов, тендеров паровозов с подшипниками скольжения, подшипников электровозов и других узлов трения подвижного состава железнодорожного транспорта и некоторых промышленных механизмов. Они представляют собой неочищенные мазуты эмбенских, ярегских и некоторых других нефтей. Их изготовляют без присадок следующих марок: летнее «Л», зимнее «З» (с $t_з \leq 40$ °С) и северное «С» (с $t_з \leq 55$ °С).

Таблица 2.20 — **Основные характеристики трансмиссионных масел**

Марка масла	Вязкость		Индекс вязкости, не менее	Температура застывания, °С, не более	Температурные условия применения, °С
	кинематическая при 100°С, сСт	динамическая при –15 °С, Па · с, не более			
ТМ2-18 (ТЭп-15)	15±1	200	–	–18	–35...+35
ТМ2-34 (ТС)	20,5...32,4	–	–	–20	–20...+45
ТМ3-18 (ТСп-15к)	15±1	180	–	–20	–35...+35
ТМ3-9 (ТСп-10)	10	300 (при –35°С)	90	–40	–60...+15
ТМ4-18 (ТСп-14)	14	80 (при –20°С)	–	–25	–35...+35
ТМ4-34 (ТСгип)	20,5...32,4	–	–	–20	–20...+45
ТМ4-9з (ТСЗ-9гип)	9	250 (при –45°С)	120	–50	–60...+25
ТМ5-18 (ТАД-17п)	17,5	–	100	–25	–35...+35

Индустриальные масла. Доля индустриальных масел в общем объеме производства СМ в бывшем СССР превышает 30%. Их ассортимент велик и насчитывает более 90 наименований. В марках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50 °С. В зависимости от области применения они подразделяются на 2 группы — общего и специального назначения. Индустриальные масла общего назначения (табл. 2.21) служат для смазывания наиболее широко распространенных узлов и механизмов оборудования различных отраслей промышленности. Представляют собой очищенные дистиллятные и остаточные масла или их смесь. Масла серии «И» не содержат в своем составе присадок, а серии «ИГП» содержат антиокислительную, противоизносную, противокоррозионную и противопенную присадки. Индустриальные масла специального назначения обычно содержат присадки и предназначены для использования в узких или специфических областях.

Энергетические масла (турбинные, компрессорные, трансформаторные и цилиндровые). Турбинные масла применяют для смазки и охлаждения подшипников, турбоагрегатов, маслонапорных установок гидротурбин, судовых паротурбинных установок и др.

Таблица 2.21 — **Основные характеристики некоторых индустриальных масел общего назначения**

Марка масла	Вязкость при 50°С, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °С		Область применения
			застывания, не выше	вспышки, не ниже	
И-5А*	4...5	–	–25	120	Малонагруженные высокоскоростные механизмы и КиП (текстильные машины, сепараторы, станки и др.)
И-8А	6...8	–	–20	130	
И-12А	10...14	–	–30	165	Втулки, подшипники ткацкого оборудования, шпиндели металлорежущих станков и др.
И-20А	17...23	85	–15	180	Гидросистемы станочного оборудования, автоматических линий, мало- и средненагруженные зубчатые передачи и т. п.
И-30А	28...33	85	–15	180	
И-40А	35...45	85	–15	190	
И-50 А	47...55	85	–20	200	
ИГП-4	3,4...4,4	90	–15	125	Высокоскоростные механизмы (текстильные машины, сепараторы, металлорежущие станки и др.)
ИГП-6	5,5...7,5	90	–15	140	
ИГП-8	7,0...9,0	90	–8	140	
ИГП-18	16,5...20,5	90	–15	170	Гидросистемы станков, автоматических линий, прессов, различного типа редукторов, вариаторов, подшипников, коробок передач и т. п.
ИГП-30	28...31	90	–15	200	
ИГП-38	35...40	90	–15	210	
ИГП-49	47...51	90	–15	215	
ИГП-72	70...75	90	–15	220	Гидросистемы тяжелого прессового оборудования; тяжелые зубчатые и червячные редукторы и т. д.
ИГП-91	88...94	90	–15	225	
ИГП-114	110...118	90	–18	225	
ИГП-152	147...158	90	–15	230	Нагруженные зубчатые и червячные передачи, коробки скоростей и др.
ИГП-182	175...190	90	–8	240	

* Очищенные или глубокоочищенные дистилляты.

Турбинные масла должны прежде всего обладать хорошей стабильностью против окисления при рабочей температуре (60...100 °С и выше); обеспечивать длительную бессменную (несколько лет) работу без выделения продуктов окисления, а также иметь низкую стойкость эмульсии с водой и не образовывать пены. Такие свойства турбинных масел обеспечиваются глубокой селективной или кислотно-контактой очисткой или введением композиции присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные, деэмульгирующие, антипенные и прочие свойства. С учетом этого выпускаются две группы турбинных масел — масла без присадок (Т-22, Т-30 и Т-46) и масла с присадками (табл. 2.22). Турбинные масла без присадок вырабатываются из малосернистых беспарафинистых нефтей.

Таблица 2.22 — **Основные характеристики турбинных масел**

Марка масла	Вязкость, сСт		Индекс вязкости	Температура, °С		Область применения
	при 50 °С	при –30 °С		застывания, не более	вспышки, не менее	
Турбинные						
Тп-22	20...23	–	90	–15	186	Паровые и газовые турбины, турбокомпрессоры, редукторы и т. д.
Тп-30	28...32	–	87	–10	190	Гидротурбины, паровые турбины, вентиляторы и дымососы и т. п.
Тп-46	44...48	–	85	–10	195	Судовые паротурбины, гидроприводы и др.
Компрессорные						
Кп-8	7...9	–	45	–15	260	Турбо- и поршневые компрессоры, воздуходувки и др.
К-12	11...14	–	–	–25	216	Одно- и многоступенчатые компрессоры низкого и среднего давления и т. п.
К-19	17...21	–	–	–5	245	То же для среднего и высокого давления
К-28	26...30	–	–	–10	275	Многоступенчатые компрессоры высокого давления
Трансформаторные						
Т-750	9	1800	–	–53	135	Трансформаторы с напряжением до 750 кВ
Т-1500	8	1500	–	–45	135	Электрооборудование линий электропередач постоянного тока до 1500 кВ
ТКп	9	1500	–	–45	135	Охлаждение и изоляция электрооборудования до 500 кВ

Компрессорные масла предназначены для смазки различных узлов и деталей (цилиндров, клапанов и др.) компрессорных машин, а также для создания уплотнительной группы. Требования к качеству компрессорных масел примерно аналогичны требованиям, предъявляемым к качеству моторных масел. Для смазки компрессоров используют нефтяные масла (см. табл. 2.19), различающиеся по вязкости и области применения.

Электроизоляционные масла, к которым относятся трансформаторные, конденсаторные и кабельные, представляют собой специфическую группу несмазочных масел, являются жидкими диэлектриками. Основным их назначением является изоляция токонесущих частей электрооборудования, гашение электродуги в выключателях, а также отвод тепла.

В наибольших количествах и ассортименте производят трансформаторные масла.

Цилиндровые масла предназначены преимущественно для смазывания горячих деталей паровых машин. Они представляют собой дистилляты щелочной очистки или остаточные масла сернокислотной или селективной очистки без присадок. Легкие масла цилиндровые 11, 24 (цифра показывает значение вязкости при 100 °С) предназначены для смазывания цилиндров и золотников паровых машин, работающих насыщенным паром. Тяжелые цилиндровые масла 38 и 52 используют для машин, работающих перегретым паром соответственно до 350 и свыше 350 °С.

Присадки к маслам. В связи с ужесточением требований различных видов техники к эксплуатационным свойствам СМ, в мировой нефтепереработке со второй половины XX в. наблюдается тенденция к непрерывному увеличению количества и ассортимента выпускаемых присадок к маслам. Присадками называют вещества, которые добавляют к маслу в количестве от тысячных долей до 10...12% для улучшения одного или нескольких показателей его качества. Присадки не только улучшают эксплуатационные свойства масел, но и существенно снижают расход последних. В качестве присадок к маслам изучено и предложено несколько тысяч органических соединений. Однако промышленное производство и практическое применение получили только немногим более ста продуктов и композиций. Промышленное производство их в мире исчисляется миллионами тонн в год и является важной отраслью нефтехимии.

Присадки принято классифицировать по назначению, т. е. по функциональному действию, на следующие группы, улучшающие те или иные свойства масел:

- антиокислительные, повышающие стойкость масел к окислению при высокой температуре;
- антикоррозионные, защищающие металлические поверхности от воздействия агрессивных веществ и атмосферной коррозии;
- противоизносные и противозадирные (антифрикционные), улучшающие смазочные свойства масел;
- моющие (детергентно-диспергирующие), препятствующие отложению лаков, нагаров и осадков;

- депрессорные, понижающие температуру застывания масел;
- вязкостные, улучшающие вязкостно-температурные свойства базовых масел;
- антипенные, предотвращающие вспенивание масел;
- антисептики, повышающие устойчивость масел к воздействию грибков и бактерий;
- многофункциональные, улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел.

Вязкостные присадки применяют для получения моторных масел повышенной вязкости с хорошими низкотемпературными свойствами. Наиболее распространенной присадкой этого типа являются высокомолекулярные полимеры двух основных типов: полиизобутилены ММ 5...20 тыс. (КП-5, КП-10, КП-20) и полиметакрилаты ММ = 3...17 тыс.

В качестве депрессорных присадок, улучшающих низкотемпературные свойства масел (воздействуя на кристаллизующиеся частицы твердых углеводородов), используют продукты алк. нафталина или фенола хлорированным парафином (АзНИИ, АзНИИ–ЦИАТИМ-1, АФК) и полиметакрилаты.

2.3.10. Основные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам

Битумы. С давних пор они являются одним из наиболее известных инженерно-строительных материалов. Их адгезионные и гидрофобные свойства использовались уже на заре цивилизации. В настоящее время области использования битумов чрезвычайно широки: дорожное строительство, изготовление кровельных материалов, строительство зданий и сооружений, изоляция трубопроводов, применение в лакокрасочной и кабельной промышленности, для заливочных аккумуляторных мастик и др.

Изготовляют их из окисленных продуктов прямой перегонки нефти и компаундированных окисленных и неокисленных продуктов, получаемых при прямой перегонке нефти и экстракционном разделении нефтепродуктов (асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки).

Битумы принято классифицировать по назначению на дорожные, кровельные, изоляционные, строительные и специальные.

В наибольшем объеме (около ⅔ общего выпуска) выпускаются дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие, предназначенные для выполнения основных дорожно-строительных работ, и жидкие трех классов (быстрогустеющие — БГ, густеющие со средней скоростью — СГ и умеренногустеющие — МГ), предназначенные для удешевления дорожного строительства. Жидкие битумы готовят путем разжижения вязких битумов жидкими нефтепродуктами (керосины, соляры и др.) с добавлением поверхностно-активных веществ. Далее по количеству потребления идут кровельные битумы, которые подразделяются

на пропиточные и покровные. Значительную долю от общего выпуска составляют битумы, применяемые преимущественно в качестве гидроизоляционного материала. Изоляционные битумы используют в основном для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии. Основные показатели качества товарных битумов приведены в табл. 2.23.

Таблица 2.23 — **Основные характеристики нефтяных битумов**

Марка битума	Глубина проникновения иглы в 0,1 мм		Температура, °С			Растяжимость, см, не менее	
	при 25 °С	при 0 °С, не более	размягчения, не менее	хрупкости, не более	вспышки, не менее	при 25 °С	при 0 °С
Вязкие дорожные							
БНД 200/300	201...300	45	35	–20	200	–	20
БНД 130/200	131...200	35	39	–18	220	65	6
БНД 90/130	91...130	28	43	–17	220	60	4,2
БНД 60/90	61...90	20	47	–15	220	50	3,5
БНД 40/60	40...60	13	51	–20	220	40	–
Изоляционные							
БНИ-IV-3	30...50	15	65	–	230	4	–
БНИ-IV	25...40	12	75	–	230	3	–
БНИ-V	>20	9	90	–	230	2	–
Кровельные							
БНК 115/180	140...220	–	40...50	–	240	–	–
БНК 90/40	35...45	–	85...95	–20	240	–	–
БНК 90/30	25...35	–	85...95	–10	240	–	–
БНК 50/50	41...60	–	50	–	220	4	–
БН70/30	21...40	–	70	–	230	3	–
БН90/10	5...20	–	90	–	240	1	–

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью — глубиной проникания стандартной иглы (пенетрацией), температурой размягчения, хрупкости, растяжимостью в нить (дуктильностью), адгезией, температурой вспышки, реологическими и некоторыми другими свойствами.

Нефтяной кокс. Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый черного цвета продукт глубокого уплотнения нефтяных остатков. По способу получения их подразделяют на коксы замедленного коксования и коксы, получаемые коксованием в периодических кубах крекинговых или пиролизных остаточных продуктов переработки нефти. Кокс широко применяют в различных областях народного хозяйства: цветной и черной металлургии, химической промышлен-

ности, производстве карбидов, синтетических алмазов, ядерной энергетике, авиационной и ракетной технике, электро- и радиотехнике и др.

Коксы замедленного коксования подразделяют на марки в зависимости от размеров кусков: КЗ-25 — кокс с размером кусков свыше 25 мм, КЗ-8 — от 8 до 25 мм, КЗ-0 — менее 8 мм. Коксы, получаемые коксованием в кубах, подразделяются на марки в зависимости от исходного сырья и назначения: КНКЭ — крекинговый электродный, КНПЭ — пиролизный электродный и КНПС — пиролизный специальный. Характеристика этих коксов приведена в табл. 2.24.

Таблица 2.24 — **Основные характеристики нефтяных коксов**

Марка кокса	Выход летучих, %, не более	Содержание, %, не более				Действительная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см³
		серы	золы	мелочи менее 25 мм	мелочи менее 8 мм	
Замедленного коксования						
КЗ-25:						
1-й сорт	7	1,3	0,5	10	–	–
2-й сорт	9	1,5	0,6	10	–	–
КЗ-8	9,5	1,5	0,7	–	25	2,10...2,13
КЗ-0	10	1,5	0,8	–	–	–
Кубовые						
КНКЭ	7	0,8	0,6	4	–	2,10...2,13
КНКЭ	6,5	1	0,3	4	–	2,08...2,13
КНКЭ	7	0,4	0,3	4	–	2,04...2,08

3.1. Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке

3.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже — карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает до 90...98%. Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содержащую к тому же легколетучие органические (от метана до бутана) и неорганические (H_2S, CO_2) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без тщательной промысловой подготовки.

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на ее испарение и конденсацию (в 8 раз больше по сравнению с бензином). Возрастание транспортных расходов обусловливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию. Так, вязкость ромашкинской нефти с увеличением содержания в ней воды от 5 до 20% возрастает с 17 до 33,3 сСт, то есть почти вдвое. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти

сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, образуя так называемые «амбарные» нефти, которые не находят рационального применения или утилизации. При большом содержании механических примесей усиливается износ труб и образование отложений в нефтеаппаратах, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи и производительности установок.

Еще более вредное воздействие, чем вода и механические примеси, оказывают на работу установок промысловой подготовки и переработки нефти хлористые соли, содержащиеся в нефти. Хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно интенсивно разъедается продуктами гидролиза хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах — мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

При переработке сернистых и высокосернистых нефтей, в результате разложения сернистых соединений, образуется сероводород, который в сочетании с хлористым водородом является причиной наиболее сильной коррозии нефтеаппаратуры:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2,$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

Хлористое железо переходит в водный раствор, а выделяющийся сероводород вновь реагирует с железом.

Таким образом, при совместном присутствии в нефтях хлоридов металлов и сероводорода во влажной среде происходит взаимно инициируемая цепная реакция разъедания металла. При отсутствии или малом содержании в нефтях хлористых солей интенсивность коррозии значительно ниже, поскольку образующаяся защитная пленка из сульфида железа частично предохраняет металл от дальнейшей коррозии.

Подготовленную на промыслах нефть далее на НПЗ подвергают вторичной, более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0,1 % мас.

На нефтепромыслах эксплуатируются различные системы сбора и подготовки нефти. На смену негерметизированным схемам, эксплуатация которых была связана с потерями газа и легких фракций нефти, пришли экологически более безопасные герметизированные системы сбора, очистки и хранения. Сырая нефть из группы скважин поступает в трапы-газосепараторы, где за счет последовательного снижения давления попутный газ отделяется от жидкости (нефть и вода), затем частично освобождается от увлеченного конденсата в промежуточных приемниках и направляется на газоперерабатывающий завод (или

закачивается в скважины для поддержания в них пластового давления). После трапов-газосепараторов в нефтях остаются еще растворенные газы в количестве до 4% мас. В трапах-газосепараторах одновременно с отделением газа происходит и отстой сырой нефти от механических примесей и основной массы промысловой воды, поэтому эти аппараты называют также отстойниками. Далее нефть из газосепараторов (ГС) поступает в отстойные резервуары, из которых она направляется на установку подготовки нефти (УПН), включающую процессы ее обезвоживания, обессоливания и стабилизации.

В основе процесса обезвоживания лежит разрушение (дестабилизация) нефтяных эмульсий, образовавшихся в результате контакта нефти с водой, закачиваемой в пласт через нагнетательные скважины.

При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая искусственную эмульсию (но с низкой соленостью), которую затем разрушают. Вода очищается на установке и снова закачивается в пласт для поддержания пластового давления и вытеснения нефти.

Стабилизацию нефти осуществляют на промыслах с целью сокращения потерь от испарения при транспортировке ее до НПЗ. Кроме того, присутствие в нефтях газов способствует образованию в трубопроводах газовых пробок, которые затрудняют перекачивание.

Для стабилизации промысловой нефти с малым содержанием растворенных газов применяют одноколонные установки. Двухколонные установки используют для стабилизации нефтей с высоким содержанием газов (более 1,5% мас.), где вторая колонна служит для стабилизации газового бензина.

Принципиальная технологическая схема двухколонной установки стабилизации нефти приведена на рис. 3.1 (без насосов и подробной схемы теплообмена потоков).

Нестабильную нефть из промысловых резервуаров после нагрева в теплообменнике (ТО) и пароподогревателе до температуры около 60 °С подают на верхнюю тарелку первой стабилизационной колонны (СК) К-1. В К-1 поддерживается избыточное давление от 0,2 до 0,4 МПа с целью создания лучших условий

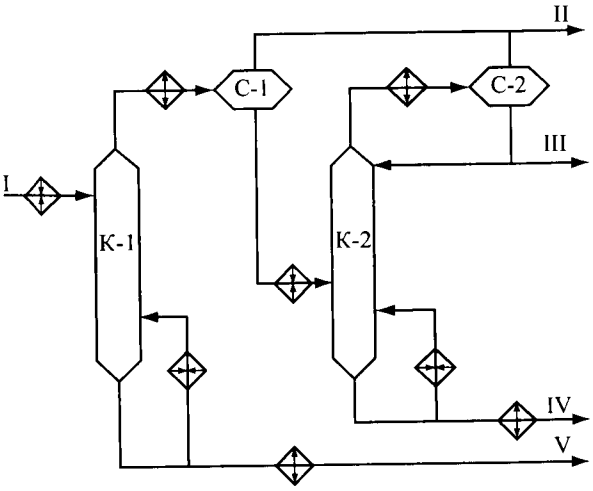


Рисунок 3.1 — Принципиальная схема установки стабилизации нефти:
I — нестабильная нефть; II — сухой газ; III — сжиженный газ; IV — газовый бензин; V — стабильная нефть

для конденсации паров бензина водой или воздухом. Температуру низа К-1 поддерживают в пределах 130...150 °С циркуляцией части стабильной нефти, нагретой в печи. Стабильную нефть, выводимую с низа К-1, после охлаждения в ТО и холодильнике направляют в резервуары и далее транспортируют на НПЗ. Легкие фракции нефти, выводимые с верха К-1, охлаждают в конденсаторе-холодильнике и подают в ГС С-1, где сверху выводят сухой газ, состоящий из метана и этана, а снизу — сконденсированный бензин, который после нагрева в ТО направляется в колонну К-2 для стабилизации. Давление в К-2 поддерживают в пределах 1,3...1,5 МПа (то есть выше, чем в К-1, поскольку здесь требуется конденсировать не бензин, а жирный газ, состоящий в основном из пропана и части бутана). Температуру низа К-2 регулируют в пределах 130...160 °С рециркуляцией части стабилизированного бензина через паровой кипятильник. Требуемую температуру верха К-2 (40...50 °С) обеспечивают подачей части сжиженного газа в виде холодного орошения колонны. С верха К-2 выводят газ, тяжелую часть которого (пропан и бутан) конденсируют в конденсаторе-холодильнике и отделяют в ГС С-2 от несконденсировавшейся сухой части. Конденсат — сжиженный газ — выводят с установки и транспортируют на ГПЗ. Стабильный бензин, выводимый с низа К-2, смешивают со стабилизированной нефтью и направляют на НПЗ.

3.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ

В связи с продолжающимся укрупнением и комбинированием технологических установок и широким применением КП требования к содержанию хлоридов металлов в нефтях, поступающих на переработку, неуклонно повышаются. При снижении содержания хлоридов до 5 мг/л из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соединения мышьяка, а содержание ванадия снижается более чем в 2 раза, что исключительно важно с точки зрения качества РТ и ГТ, нефтяных коксов и других нефтепродуктов. На НПЗ США еще с 60-х гг. обеспечивается глубокое обессоливание нефти до содержания хлоридов менее 1 мг/л и тем самым достигается бесперебойная работа установок прямой перегонки нефти в течение двух и более лет. На современных отечественных НПЗ считается вполне достаточным обессоливание нефтей до содержания хлоридов 3...5 мг/л и воды до 0,1 % мас.

Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных примесей, особенно солей металлов, и пресная вода взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти таковых примесей система нефть — вода образует трудноразделимую нефтяную эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость — дисперсной фазой.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) — гидрофильная и вода в нефти (В/Н) — гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором — капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением — силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это свойство обусловлено тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбционный слой — пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а образование адсорбционного слоя — своеобразного панциря на поверхности глобул — препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий, — деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды — парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от свойств эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, то есть гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные — гидрофильную эмульсию типа Н/В. Следовательно, эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора. В промысловой практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, так как эмульгаторами в этом случае являются растворимые в нефти смолистоасфальтеновые вещества, соли органических кислот, а также тонкоизмельченные частицы глины, окислов металлов и др. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела нефть — вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды. Наоборот, хорошо растворимые в воде и хуже в углеводородах гидрофильные эмульгаторы типа щелочных металлов нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают капельки нефти и, таким образом, способствуют образованию гидрофильной нефтяной эмульсии. При наличии эмульгаторов обоих типов возможно обращение эмульсий, то есть переход из одного типа в другой. Этим явлением пользуются иногда при разрушении эмульсий.

Разрушение нефтяных эмульсий применением деэмульгаторов, представляющих собой синтетические ПАВ, обладающих по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью, может быть результатом:

1) адсорбционного вытеснения с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
2) образования нестабильных эмульсий противоположного типа;
3) химического растворения адсорбционной пленки.

В результате на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбционный слой со слабой структурно-механической прочностью, то есть происходит дестабилизация водонефтяной эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации является лимитирующей суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти. Она состоит, в свою очередь, из двух этапов:

1) доставки деэмульгатора на поверхность эмульсии, то есть транспортной стадии, являющейся диффузионным процессом;
2) разрушения бронирующей оболочки, образованной эмульгатором нефти, или кинетической стадии.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются (даже при слабом перемешивании) с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
- их расход практически не зависит от обводненности нефти;
- оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;
- обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;
- являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозировки.

В качестве растворителей нефтерастворимого деэмульгатора применяются низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый и др.), ароматические углеводороды и их смеси в различных соотношениях.

Водорастворимые деэмульгаторы применяют в виде 1...2%-х водных растворов. Они частично вымываются дренажной водой, что увеличивает их расход на обессоливание.

К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

- они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы (если водорастворимые), нетоксичными, дешевыми, доступными;
- не должны обладать бактерицидной активностью (от которой зависит эффективность биологической очистки сточных вод) и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение ***неионогенные деэмульгаторы***. Они почти полностью вытеснили ранее широко применявшиеся ионоактивные (в основном анионоактивные)

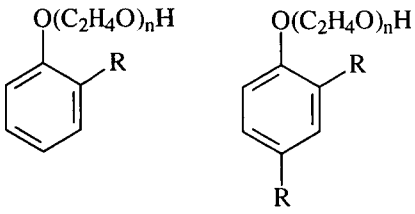
деэмульгаторы, такие как отечественные НЧК. Их расход на установках обессоливания нефти составлял десятки кг/т. К тому же они биологически не разлагаются, и применение их приводило к значительным загрязнениям водоемов. Неионогенные ПАВ в водных растворах не распадаются на ионы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, сложные эфиры, амины и амиды кислот.

Гидрофобные свойства ПАВ регулируют присоединением к нему полиоксипропиленовой цепи. При ее удлинении растворимость ПАВ в воде снижается, и при ММ более 1000 оно практически не растворяется в воде.

Промышленные деэмульгаторы являются обычно не индивидуальными веществами, а смесью полимеров разной ММ, то есть полимолекулярными. В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкенилированные органические соединения.

Оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Для синтеза ОЖК используется кубовый остаток синтетических жирных кислот (СЖК) с числом углеродных атомов более 20 ($C_n > 20$) или 25 ($C_n > 25$). Деэмульгирующая активность и физические свойства (температура застывания, вязкость, плотность и др.) образцов ОЖК зависят от числа групп ОЭ (в пределах 14...25 на одну молекулу ОЖК), вязкость и температура застывания ПАВ снижаются, а плотность и деэмульгирующая его способность повышаются. Среди ОЖК более эффективен деэмульгатор, синтезированный из кислот > C_{25}, с содержанием окиси этилена 65...67% (не уступает по эффективности диссольвану 4411).

Оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10). Представляют собой продукты оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов:



где R — алкильный остаток, содержащий 9...10 атомов углерода, $n \approx 10...12$.

По сравнению с ОЖК деэмульгатор ОП-10 менее универсален и применяется для деэмульгирования ограниченного числа нефтей.

Отечественные блоксополимеры полиоксиалкиленов являются наиболее эффективными и универсальными деэмульгаторами. Высокая их деэмульгирующая эффективность обусловливается, по-видимому, тем, что гидрофобная

часть (оксипропиленовая цепь) ПАВ не направлена вглубь нефтяной фазы, как у обычных деэмульгаторов типа ОЖК, а частично распространена вдоль межфазной поверхности эмульсии (рис. 3.2). Именно этим объясняется очень малый расход деэмульгаторов из блоксополимеров в процессах обезвоживания и обессоливания нефтей (10...30 г/т). В нашей стране для промышленного применения рекомендованы следующие типы блоксополимеров: 186 и 305 — на основе пропиленгликоля; 157, 385 — на основе этилендиамина (дипроксамин 157); 116 и 226 — на основе синтетических жирных кислот и 145 и 295 — на основе двухатомных фенолов. Деэмульгирующая активность и физико-химические свойства блоксополимеров оксиалкиленов существенно зависят от величины и соотношения гидрофильных и гидрофобных частей молекулы, а также от состава и строения исходных веществ. Так, расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает ПАВ более гидрофобными, с более низкой температурой застывания, по сравнению с ПАВ такого состава и ММ, но с расположением оксипропиленовых групп в центре молекулы.

Синтезировано у нас и за рубежом большое число высокоэффективных деэмульгаторов. Из деэмульгаторов ФРГ, применяемых в нашей стране, высокой деэмульгирующей активностью обладают диссольваны 4400, 4411, 4422 и 4433, представляющие собой 65%-е растворы ПАВ в воде или метиловом спирте с ММ 2500...3000, которые синтезированы на основе алкиленгликолей, а также сепарол, бескол, прохалит и др. Характерно, что деэмульгаторы американских и английских фирм «Петролит», «Третолит» и других в большинстве случаев плохо растворимы в воде, по эффективности близки к диссольвану и применяются в виде растворов в ароматических углеводородах, выкипающих в пределах 160...240 °С. Высокой деэмульгирующей активностью обладают деэмульгаторы Голландии, Франции, Италии, Японии и др.

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, который основан на применении методов не только химической, но и электрической, тепловой и механической обработок нефтяных эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-механической прочности эмульсий, создание более благоприятных условий для коалесценции и укрупнения капель и ускорения процессов осаждения крупных глобул воды, осуществляется на установках ЭЛОУ. В отдельности перечисленные выше методы обработки эмульсий не позволяют обеспечить требуемую глубину обезвоживания и обессоливания.

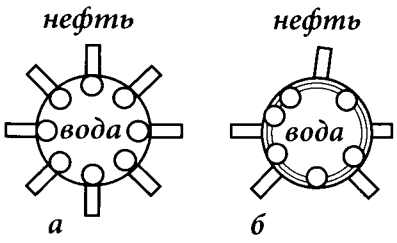


Рисунок 3.2 — Расположение молекул ПАВ на границе раздела фаз нефть — вода: а — обычный ПАВ; б — ПАВ из блоксополимеров; 1 — гидрофильная часть ПАВ; 2 — гидрофобная часть ПАВ

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное, промышленной частоты

и высокого напряжения (15...44 кВ). В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются (вытягиваются) с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов (50 раз в секунду) увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения. В итоге возрастает скорость осаждения глобул с образованием отдельной фазы. По мере увеличения глубины обезвоживания расстояния между оставшимися каплями увеличиваются и коалесценция замедляется. Поэтому конечное содержание воды в нефти, обработанной в электрическом поле переменного тока, колеблется от следов до 0,1 %. Коалесценцию оставшихся капель воды можно усилить повышением напряженности электрического поля до определенного предела. При дальнейшем повышении напряженности поля ускоряются нежелательные процессы электрического диспергирования капель и коалесценция снова замедляется. Поэтому применительно к конкретному типу эмульсий целесообразно подбирать оптимальные размеры электродов и расстояния между ними. Количество оставшихся в нефтях солей зависит как от содержания остаточной воды, так и от ее засоленности. Поэтому с целью достижения глубокого обессоливания осуществляют промывку солей подачей в нефть оптимального количества промывной (пресной) воды. При чрезмерном увеличении количества промывной воды растут затраты на обессоливание нефти и количество образующихся стоков. В этой связи, с целью экономии пресной воды, на ЭЛОУ многих НПЗ успешно применяют двухступенчатые схемы с противоточной подачей промывной воды.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (60...150 °С) в зависимости от ее плотности, вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давления в электродегидраторе (ЭДГ) или отстойнике термохимического обезвоживания. Повышение температуры до определенного предела способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в результате повышения растворимости природных эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в результате снижения вязкости и плотности нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода деэмульгатора.

Обычно как оптимальную в дегидраторах подбирают такую температуру, при которой вязкость нефти составляет 2...4 сСт. Многие нефти достаточно хорошо обессоливаются при 70...90 °С. При повышении температуры нагрева нефти приходится одновременно повышать и давление, чтобы поддерживать жидкофазное состояние системы и уменьшить потери нефти и пожароопасность. Однако повышение давления вызывает необходимость увеличения толщины стенок аппаратов. Современные модели ЭДГ рассчитаны на давление до 1,8 МПа.

На технико-экономические показатели ЭЛОУ влияют также **интенсивность и продолжительность перемешивания** эмульсионной нефти с раствором деэмульгаторов. Так, для деэмульгаторов с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное

и продолжительное перемешивание, но не настолько, чтобы образовалась высокодисперсная система, которая плохо осаждается. Обычно перемешивание нефти с деэмульгатором осуществляют в сырьевом центробежном насосе. Однако лучше иметь такие специальные смесительные устройства, как диафрагмы, клапаны, вращающиеся роторы и т. д. Целесообразно также иметь на ЭЛОУ дозировочные насосы малой производительности.

Основным аппаратом ЭЛОУ является ЭДГ, где кроме электрообработки нефтяной эмульсии осуществляется и отстой (осаждение) деэмульгированной нефти, т. е. он является одновременно отстойником. Среди применяемых в промысловых и заводских ЭЛОУ различных конструкций (вертикальных, шаровых и горизонтальных) более эффективными оказались горизонтальные ЭДГ. По сравнению с использовавшимися ранее вертикальными и шаровыми горизонтальные ЭДГ обладают следующими достоинствами (табл. 3.1):

- более благоприятными условиями для осаждения капель воды, которые можно оценить удельной площадью горизонтального сечения (зеркала отстоя) и линейной скоростью движения нефти;
- примерно в 3 раза большей удельной производительностью при приблизительно в 1,5 раза меньшей удельной массе и стоимости аппарата;
- простотой конструкции, меньшим количеством электрооборудования при большей площади электродов, удобством монтажа, обслуживания и ремонта;
- способностью работать при повышенных давлениях и температурах.

Таблица 3.1 — **Характеристика отечественных электродегидраторов**

Геометрические размеры и основные показатели	**Тип ЭДГ**		
	вертикальный	**шаровой**	**горизонтальный**
Объем V, м^3	30	600	160
Диаметр D, м	3	10,5	3,4
Длина L или высота H, м	4,3	–	17,6
Площадь горизонтального сечения S, м^2	7	86	60
Удельная площадь горизонтального сечения S/V м^2/м^3	0,23	0,13	0,4
Линейная скорость движения нефти V/S, м/с	4,3	7	2,7
Удельная производительность G/V, м^3 (м^3/ч)	0,5...1,0	0,5...1,0	1,5...3,0
Производительность, м^3/ч	15...30	300...60	240...480
Расчетное давление, МПа	0,4...0,6	0,6...0,7	1 или 1,8
Расчетная температура, °С	90	100	160
Масса с электродами, т	–	100	37

Технико-экономические показатели ЭЛОУ значительно улучшаются при применении более высокопроизводительных ЭДГ за счет уменьшения количества

ТО, сырьевых насосов, резервуаров, приборов КИПиА и т. д. (экономический эффект от укрупнения) и при комбинировании с установками прямой перегонки нефти за счет снижения капитальных и энергозатрат, увеличения производительности труда и т. д. (эффект от комбинирования). Так, комбинированный с установкой первичной перегонки нефти (АВТ) ЭЛОУ с горизонтальными ЭДГ типа 2ЭГ-160, по сравнению с отдельно стоящей ЭЛОУ с шаровыми ЭДГ, при одинаковой производительности (6 млн т/г) имеет примерно в 1,5 раза меньшие капитальные затраты, эксплуатационные расходы и себестоимость обессоливания. В последние годы за рубежом и в нашей стране новые АВТ или комбинированные установки (типа ЛК-6у) строятся только с встроенными горизонтальными ЭДГ высокой единичной мощности. В настоящее время разработан и внедряется горизонтальный ЭДГ объемом 200 м^3 типа 2ЭГ-200 производительностью ≈560 м^3/ч (D = 3,4 м и L = 23,5 м) и разрабатывается перспективная его модель с объемом 450 м^3 с улучшенной конструкцией электродов. Одновременно с укрупнением единичных мощностей происходит непрерывное совершенствование конструкций ЭДГ и их отдельных узлов, заключающееся в улучшении интенсивности перемешивания нефти с деэмульгатором и водой, снижении гидравлического сопротивления, оптимизации места ввода нефти и гидродинамической обстановки, организации двойного или тройного ввода нефти и т. д.

Принципиальная технологическая схема установки (секции) электрообессоливания нефти приведена на рис. I цв. вкладок. Смесь сырой нефти, деэмульгатора и содово-щелочного раствора (последний вводится для подавления сероводородной коррозии) нагревается в ТО (в отдельно стоящем ЭЛОУ дополнительно в пароподогревателе) до оптимальной температуры, смешивается в инжекторном смесителе промывной водой из ЭДГ второй ступени и подается в два последовательно работающих ЭДГ — ЭГ-1 и ЭГ-2. На входе в ЭГ-2 в поток частично обессоленной нефти подается свежая вода (речная, оборотная или паровой конденсат) в количестве 5...10% мас. на нефть.

ЭДГ представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри которого посередине параллельно друг другу на расстоянии 25...40 см горизонтально установлены 3 пары электродов, между которыми поддерживается напряжение 32...33 кВ. Ввод сырья в ЭГ и вывод из него осуществляются через расположенные в нижней и верхней частях аппарата трубчатые перфорированные распределители (маточники), обеспечивающие равномерное распределение восходящего потока нефти. В нижней части ЭГ между распределителем и электродами поддерживается определенный уровень воды, содержащей деэмульгатор, где происходит термохимическая обработка эмульсии и отделение наиболее крупных капель воды. В зоне между зеркалом воды и плоскостью нижнего электрода нефтяная эмульсия подвергается воздействию слабого электрического поля, а в зоне между электродами — воздействию электрического поля высокого напряжения. После охлаждения в ТО обессоленная и обезвоженная нефть отводится в резервуары подготовленной нефти, а на секции ЭЛОУ комбинированных установок она без охлаждения подается на установки первичной перегонки нефти.

3.1.3. Подготовка горючих газов к переработке

Под горючими газами обычно подразумевают смеси газообразных горючих веществ: низкомолекулярных углеводородов (алканов и алкенов C_1–C_4), водорода, окиси углерода и сероводорода, разбавленных такими негорючими газами, как диоксид углерода, азот, аргон, гелий и пары воды.

Горючие газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы:

1) природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений;
2) нефтяные (жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (C_1–C_5), добываемые попутно с нефтью;
3) газоконденсатные, по составу аналогичные нефтяным, добываемые из газоконденсатных месторождений;
4) искусственные, к которым относятся:

– нефтезаводские, получаемые при переработке нефти;
– газы переработки твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.).

По содержанию серосодержащих компонентов горючие газы делятся:

– на слабосернистые с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м^3 соответственно (то есть ниже допустимых норм по отраслевому стандарту ОСТ 51.40–83 «Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы»), которые не подвергаются специальной сероочистке;
– сернистые (условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые), содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м^3 соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу (только при переработке малосернистых газов допускается сжигание газов регенерации на факелах).

Сероводород и диоксид углерода являются кислыми коррозионно-агрессивными компонентами горючих газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

Влага, содержащаяся в газе, вызывает различные осложнения в работе газовой аппаратуры. Пары воды в условиях промысловой подготовки и при транспортировании способны конденсироваться и, что особенно опасно, образовывать твердые кристаллогидраты, которые приводят к возникновению аварийных ситуаций. По этой причине горючие природные газы подлежат кроме очистки от кислых компонентов обязательной осушке до допустимых норм (табл. 3.2). На практике о влагосодержании горючих газов судят по их точке росы, понимая под этим термином температуру, ниже которой водяной пар конденсируется (выпадает в виде «росы»).

Таблица 3.2 — **Требования к качеству природных горючих газов, подаваемых в магистральные газопроводы (ОСТ 51.40–83)**

Показатель	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	I*	II*	I	II
Точка росы газа, °С, не выше:				
по влаге	0	–5	–10	–20
по углеводородам	0	0	–5	–10
Содержание, г/м³, не более:				
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
тиоловой серы	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, %, не более	1	1	1	1

* I — с 01.05. по 30.09; II — с 01.10 по 30.04.

В табл. 3.3 приведен состав природных горючих газов некоторых газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР.

Таблица 3.3 — **Примерный состав газа некоторых газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР, % об.**

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{15}H_{12}$ и выше	CO_2	H_2S	N_2
Газовое								
Уренгойское	96,00	0,09	0,01	0,00	0,01	0,49	–	3,40
Медвежье	99,20	0,08	0,01	0,07	0,02	0,06	–	0,57
Ямбургское	95,20	0,04	0,01	0,00	0,01	0,30	–	4,00
Ставропольское	98,80	0,30	0,20	0,10	–	0,20	–	0,40
Газлинское	92,70	3,20	0,90	0,47	0,13	0,10	–	2,50
Газоконденсатное								
Астраханское	54,15	5,54	1,68	0,93	1,57	21,55	12,60	1,98
Оренбургское	81,70	4,50	1,80	1,00	3,55	2,35	4,00	1,10
Карачаганакское	75,31	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	3,69	0,79
Вуктыльское	75,00	9,00	3,90	1,80	5,20	0,10	–	5,00
Шатлыкское	95,70	1,70	0,23	0,04	0,02	1,24	–	1,40
Нефтяное								
Ромашкинское	39,00	20,00	18,50	6,20	4,70	0,10	–	11,50
Туймазинское	41,00	21,00	17,40	6,80	4,60	0,10	2,00	7,10
Ишимбайское	42,40	12,00	20,50	7,20	3,10	1,00	2,80	11,00
Шкаповское	47,00	14,10	27,20	9,50	5,20	–	–	–

Окончание таблицы 3.3

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{15}H_{12}$ и выше	CO_2	H_2S	N_2
Жирновское	82,00	6,00	3,00	3,50	1,00	5,00	–	1,50
Мухановское	30,10	20,20	23,60	10,60	4,80	1,50	2,40	6,80
Небит-Дагское	85,70	4,00	3,50	2,00	1,40	2,09	0,01	1,30

Осушка горючих газов. В газовой промышленности для осушки природных газов наиболее широко используют абсорбционный процесс с применением преимущественно в качестве абсорбента высококонцентрированных растворов гликолей — диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ). В последнее время применяют также пропиленгликоль (ПГ). По таким показателям, как летучесть, следовательно, и расход абсорбента, осушительная способность, склонность к пенообразованию, устойчивость к окислению и термическому разложению, коррозионная активность и некоторым другим, ДЭГ и ТЭГ более предпочтительны и потому находят в абсорбционных процессах осушки газов преимущественное применение по сравнению с моноэтиленгликолем. Процесс осушки газов включает 2 стадии: абсорбцию и десорбцию влаги — и осуществляется соответственно в двух аппаратах колонного типа с тарелками (или насадками) — абсорбере и десорбере. Абсорбция проводится при температуре около 20 °С и повышенном давлении — 2...6 МПа, а десорбция — при пониженном давлении и повышенной температуре 160...190 °С. Принципиальная схема установки осушки газов гликолями представлена на рис. 3.3.

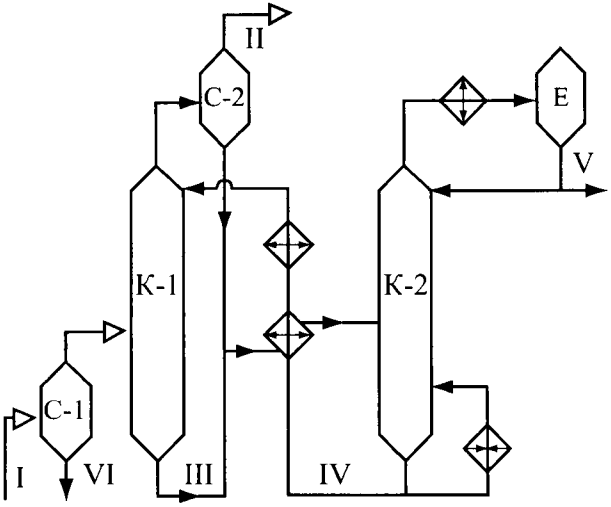


Рисунок 3.3 — Принципиальная схема установки осушки природного газа:
I — сырой газ; II — осушенный газ; III — насыщенный гликоль; IV — регенерированный гликоль; V — конденсат воды; VI — конденсат углеводородов и воды; К-1 — абсорбер; К-2 — десорбер; С-1, С-2 — сепараторы-каплеотбойники; Е — емкость — сборник конденсата

Очистка горючих газов от сероводорода и диоксида углерода. Для очистки горючих газов от кислых компонентов или одного из них промышленное применение в настоящее время нашли следующие основные процессы:

- абсорбционные, основанные на использовании жидких поглотителей — физических или химических абсорбентов или их смесей (комбинированных абсорбентов);
- адсорбционные, с использованием твердых поглотителей (активированных углей, природных или синтетических цеолитов и др.);
- окислительные, основанные на химическом превращении сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) в элементарную серу (Джиаммарко — Ветрокок-, Стретфорд-процессы) или комбинированном использовании процессов щелочной очистки газов и каталитической окислительной регенерации щелочного раствора (типа Мерокс-процесса).

В физических абсорбционных процессах в качестве абсорбентов применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля (селексол-процесс), N-метилпирролидон, пропиленкарбонат (флюор-процесс), трибутилфосфат, ацетон, метанол и др. В качестве химических абсорбентов (хемосорбентов) широко используют амины, щелочь, аммиак, карбонат калия и др. Из комбинированных абсорбционных процессов, использующих в качестве поглотителя смесь физических и химических поглотителей, наиболее широкое практическое распространение получил процесс «Сульфинол» с использованием сульфолана и диизопропаноламина. В отечественной газовой промышленности и нефтепереработке преобладающее применение получили процессы этаноламиновой очистки горючих газов. Из аминов преобладающее применение нашли в нашей стране моноэтаноламин (МЭА), за рубежом — диэтаноламин (ДЭА). Среди аминов МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность, высокая поглотительная емкость, легкость регенерации. Однако ДЭА превосходит МЭА по таким показателям, как избирательность, упругость паров, потери от уноса и химических необратимых взаимодействий, энергоемкость стадии регенерации и некоторым другим.

Процесс моноэтаноламиновой очистки газов от H_2S и CO_2 основан на хемосорбционном их взаимодействии с образованием легко разлагаемых при нагревании солей:

$$2RNH_2 + H_2S \rightleftharpoons (RNH_3)_2S;$$

$$(RNH_3)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2RNH_3HS;$$

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (RNH_3)_2CO_2;$$

$$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2RNH_3HCO_3,$$

где R — группа $OH—CH_2—CH_2—$.

Согласно принципу ЛеШателье, понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию реакций в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления — в обратном направлении. Это положение является определяющим при выборе режимов очистки газа и регенерации насыщенного абсорбента. Обычно стадию абсорбции кислых газов проводят при давлении около 1,5 МПа и температуре 25...40 °С, а регенерацию — при температуре ≈130 °С и давлении 0,15...0,2 МПа. Концентрация МЭА составляет 15...20%.

Этаноламиновая очистка горючих газов ведется на установках (рис. 3.4), состоящих из абсорбера и десорбера колонного типа (оборудованного соответственно ≈20 и 15 тарелками) и вспомогательного оборудования. В низ абсорбера К-1 поступает исходный газ, противотоком контактирует с нисходящим потоком раствора МЭА. С верха К-1 через каплеотбойник уходит очищенный газ, а снизу — насыщенный раствор МЭА, который нагревается в ТО (и при необходимости пароподогревателе) до температуры 80...90 °С и поступает в верхнюю часть десорбера К-2. Из К-2 сверху уходят H_2S и CO_2, снизу — регенирированный раствор МЭА. Часть этого раствора подогревается в паровом кипятильнике и возвращается в десорбер для подвода тепла, а остальное количество охлаждается в ТО и холодильнике и подается на верх абсорбера. На верх десорбера подается водный конденсат из сепаратора С-2, выводимый с верха К-2 вместе с кислыми газами после конденсации в конденсаторе-холодильнике.

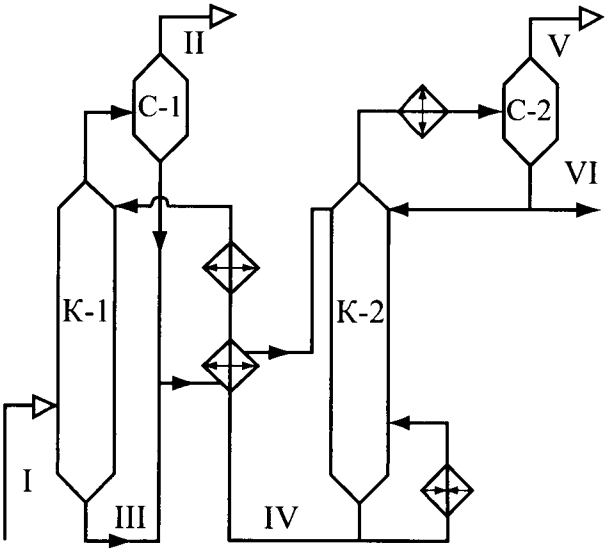


Рисунок 3.5 — Принципиальная схема установки этаноламиновой очистки горючих газов:
I — сырьевой газ; II — очищенный газ; III — насыщенный расвор амина; IV — регенерированный раствор амина; V — кислые газы; VI — водный конденсат; К-1 — абсорбер; К-2 — десорбер; С-1 — каплеотбойник; С-2 — сепаратор

3.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов

С основными закономерностями процессов физической переработки нефти и газов, в частности перегонки и ректификации, а также конструкцией и принципами работы их аппаратов студенты ознакомились в курсе «Процессы и аппараты нефтепереработки». В этой связи ниже будут изложены лишь обобщающие сведения по теоретическим основам процессов, получивших в нефтепереработке наименование первичной (прямой) перегонки (переработки), подразумевая, что продукты этих головных на НПЗ процессов будут подвергаться далее вторичной (физической или химической) переработке с получением товарных нефтепродуктов или их компонентов.

3.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов

Перегонка (дистилляция) — это процесс физического разделения нефти и газов на фракции (компоненты), отличающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам (или температуре) кипения. По способу проведения процесса различают простую и сложную перегонку.

Простая перегонка осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением.

Перегонка с постепенным испарением состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Этот способ перегонки нефти и нефтепродуктов в основном применяют в лабораторной практике при определении их ФС.

При ***однократной перегонке*** жидкость (нефть) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия пары однократно отделяются от жидкой фазы — остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти.

Перегонка с многократным испарением заключается в последовательном повторении процесса однократной перегонки при более высоких температурах или низких давлениях по отношению к остатку предыдущего процесса.

Из процессов **сложной перегонки** различают перегонку с дефлегмацией и перегонку с ректификацией.

При ***перегонке с дефлегмацией*** образующиеся пары конденсируют и часть конденсата в виде флегмы подают навстречу потоку пара. В результате однократного контактирования парового и жидкого потоков уходящие из системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, тем самым несколько повышается четкость разделения смесей.

Перегонка с ректификацией — наиболее распространенный в химической и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах — РК — путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости. Контактирование потоков пара и жидкости может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах), либо ступенчато (в тарельчатых РК). При взаимодействии встречных потоков пара и жидкости на каждой ступени контактирования (тарелке или слое насадки) между ними происходит тепло- и массообмен, обусловленные стремлением системы к состоянию равновесия. В результате каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящими, а жидкость — высококипящими компонентами. При достаточно длительном контакте и высокой эффективности контактного устройства пар и жидкость, уходящие из тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, то есть температуры потоков станут одинаковыми и при этом их составы будут связаны уравнениями равновесия. Такой контакт жидкости и пара, завершающийся достижением фазового равновесия, принято называть равновесной ступенью или теоретической тарелкой. Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давление, соотношение потоков, флегмовое число и др.), можно обеспечить любую требуемую четкость фракционирования нефтяных смесей.

Место ввода в РК нагретого перегоняемого сырья называют питательной секцией (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а другая — нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, — отгонной, или исчерпывающей, секцией.

Различают простые и сложные колонны.

Простые РК обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток — нижний жидкий продукт ректификации.

Сложные РК разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных отпарных колонн, именуемых стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти.

Для разделения бинарных или многокомпонентных смесей на 2 компонента достаточно одной простой колонны (если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта). Для разделения же многокомпонентных непрерывных или дискретных смесей на более чем 2 компонента (фракции) может применяться одна сложная колонна либо система простых или сложных колонн, соединенных между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или (и) жидкими потоками. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими

и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладоагентов, теплоносителей и т. п.

Четкость погоноразделения — основной показатель эффективности работы РК — характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, то есть долей компонентов, выкипающих по кривой ИТК до заданной температурной границы деления смеси в отобранных фракциях (дистиллятах или остатке), а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание температур кипения соседних фракций в продукте. В промышленной практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверхузких фракций потребуются соответственно сверхбольшие капитальные и эксплуатационные затраты. В нефтепереработке, например, в качестве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фракции считается налегание температур кипения соседних фракций в пределах 10...30 °С.

Установлено, что на разделительную способность РК значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами РК (давление, температура, место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответствующее флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (*R*) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как $R = L/D$, где L и D — количества соответственно флегмы и ректификата.

Паровое число (*П*) характеризует соотношение контактирующих потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как $П = G/W$, где G и W — количества соответственно паров и кубового продукта.

Число тарелок (*N*) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок ($N_т$), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактных устройств (обычно КПД

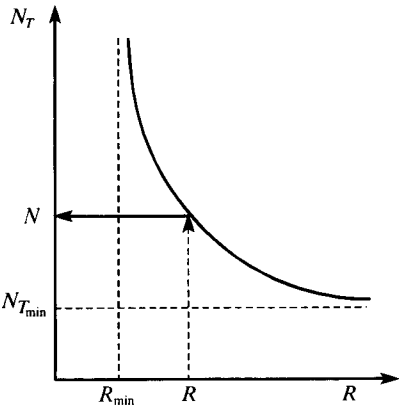


Рисунок 3.5 – Зависимость числа теоретических тарелок $N_т$ в колонне от флегмового числа R при заданной четкости разделения смеси

реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей 1 теоретической тарелке). Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа колонны можно выразить в виде графика, как это представлено на рис. 3.5.

Анализ графика позволяет выявить следующую закономерность, обусловливающую граничные пределы нормального функционирования РК: заданная четкость разделения смесей может быть обеспечена (достигнута) лишь при одновременном выполнении ограничений по флегмовому числу и числу теоретических тарелок:

$$R_{\min} < R < \infty,\ \infty > N_T > N_{T\min},$$

где — $R_{\min}$ и $N_{T\min}$ — минимальные значения соответственно флегмового числа и числа теоретических тарелок.

Любая точка на кривой (см. рис. 3.5) может быть выбрана в качестве рабочей. Это означает, что заданная четкость разделения смеси может быть достигнута бесконечным множеством пар чисел N_T и R. Как следует из рисунка, флегмовое число, следовательно, и количество орошения в колонне изменяется от минимального значения до бесконечно большой величины; при этом необходимое для обеспечения заданной четкости разделения число тарелок будет изменяться соответственно от бесконечно большой величины до некоторой минимальной. Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, а затем расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта эксплуатации РК установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию (рис. 3.6), не намного превышает минимально необходимое $R_{\min}$:

$$R_{опт} = \beta R_{\min},$$

где β — коэффициент избытка флегмы (в пределах 1,0...1,3).

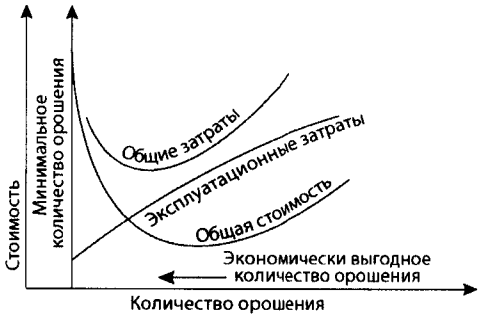


Рисунок 3.6 — Изменение затрат в зависимости от количества орошения в РК

Фактическое число тарелок $N_ф$ определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использованием уравнений равновесия фаз, материального и теплового балансов потоков), либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки η_T:

$$N_ф = N_T/\eta_T.$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне η_T изменяется в пределах 0,3...0,9. На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения РК, кроме ее разделительной способности, в значительной степени влияют физические свойства (ММ, плотность, температура кипения, летучесть и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести (аналогом коэффициенту разделения (селективности) в процессах экстракции).

Коэффициент относительной летучести — отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температуре и давлении:

$$\alpha = K_1/K_2,$$

где K_1 и K_2 — константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

Коэффициент α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha >> 1$, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.

3.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств, обусловливающих некоторые особенности в технологии их переработки.

1. Нефть и особенно ее высококипящие фракции и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между ДТ и мазутом по кривой ИТК, то есть ≈350...360 °С. Нагрев

нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой температуры нагрева сырья, возможно использовать практически единственный способ повышения относительной летучести компонентов — перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давлениях в зоне питания вакуумной колонны (ВК) ≈100 и ≈20 мм рт. ст. (≈133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения соответственно до 500 и 600 °С. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (то есть с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум 2 стадии: атмосферную перегонку до мазута с отбором топливных фракций и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть представляет собой многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения ФС и соответственно летучести компонентов. Расчеты показывают, что значение коэффициента относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фракций нефти, а также по мере сужения температурного интервала кипения фракций. Эта особенность нефтяного сырья обусловливает определенные ограничения как на четкость погоноразделения, особенно относительно высококипящих фракций, так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения, нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, например, индивидуальный чистый углеводород или сверхузкие фракции нефти. Поэтому в нефтепереработке довольствуются получением следующих топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температур:

- бензиновые н. к. 140 °С (180 °С);
- керосиновые 140 (180)…240 °С;
- дизельные 240…350 °С;
- вакуумный дистиллят (ВГ) 350…400 °С, 400…450 °С и 450…500 °С;
- тяжелый остаток — гудрон >490 °С (>500 °С).

Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350 °С, используемого в качестве КТ.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обусловливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной (АК) и особенно ВК.

Эффективная сепарация фаз в секции питания колонн достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т. д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого и с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции РК необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания колонны должна быть на 2...5% больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

3.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн

Нормальная работа РК и требуемое качество продуктов перегонки обеспечиваются путем регулирования теплового режима — отводом тепла в концентрационной и подводом тепла в отгонной секциях колонн, а также нагревом сырья до оптимальной температуры. В промышленных процессах перегонки нефти применяют следующие способы регулирования температурного режима по высоте колонны (рис. 3.7):

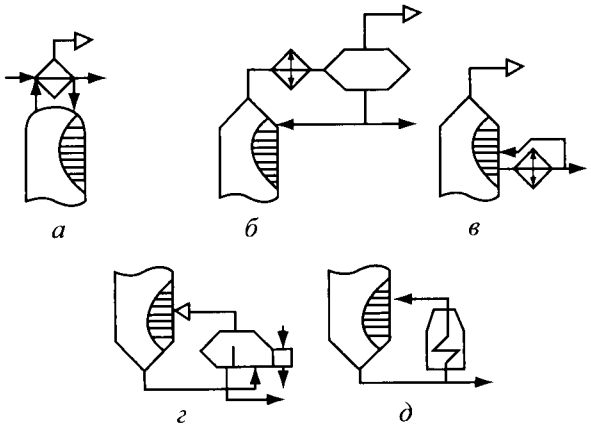


Рисунок 3.7 — Способы регулирования температурного режима в РК:
а — отводом тепла — парциальным конденсатом; б — испаряющимся холодным (острым) орошением; в — неиспаряющимся циркуляционным орошением; г — подводом тепла — подогревателем-кипятильником; д — горячей струей

1. Отвод тепла в концентрационной секции путем:
   а) использования парциального конденсатора;
   б) организации испаряющегося (холодного) орошения;

в) организации неиспаряющегося (циркуляционного) орошения.

2. Подвод тепла в отгонной секции путем:
   а) нагрева остатка ректификации в кипятильнике с паровым пространством;
   б) циркуляции части остатка, нагретого в трубчатой печи (П).

Парциальный конденсатор представляет собой кожухотрубный теплообменный аппарат (рис. 3.7*а*), установленный горизонтально или вертикально наверху колонны. Охлаждающим агентом служит вода, иногда исходное сырье. Поступающие в межтрубное пространство пары частично конденсируются и возвращаются на верхнюю тарелку в виде орошения, а пары ректификата отводятся из конденсатора. Из-за трудности монтажа и обслуживания и значительной коррозии конденсатора этот способ получил ограниченное применение (в малотоннажных установках и при необходимости получать ректификат в виде паров).

Холодное (острое) орошение (рис. 3.7*б*). Этот способ отвода тепла наверху колонны получил наибольшее распространение в практике нефтепереработки. Паровой поток, уходящий с верха колонны, полностью конденсируется в конденсаторе-холодильнике (водяном или воздушном) и поступает в емкость или сепаратор, откуда часть ректификата насосом подается обратно в РК в качестве холодного испаряющегося орошения, а балансовое его количество отводится как целевой продукт.

Циркуляционное неиспаряющееся орошение (рис. 3.7*в*). Этот вариант отвода тепла в концентрационной секции РК в технологии нефтепереработки применяется исключительно широко для регулирования температуры не только наверху, но и в средних сечениях сложных колонн. Для создания циркуляционного орошения с некоторой тарелки РК выводят часть флегмы (или бокового дистиллята), охлаждают в ТО, в котором она отдает тепло исходному сырью, после чего насосом возвращают на вышележащую тарелку.

На современных установках перегонки нефти чаще применяют комбинированные схемы орошения. Так, сложная колонна атмосферной перегонки нефти обычно имеет вверху острое орошение и затем по высоте несколько промежуточных циркуляционных орошений. Из промежуточных орошений чаще применяют циркуляционные орошения, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания циркуляционного орошения с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных колонн вакуумной перегонки мазута отвод тепла осуществляется преимущественно посредством циркуляционного орошения.

Использование только одного острого орошения в РК неэкономично, так как низкопотенциальное тепло верхнего погона малопригодно для регенерации теплообменом. Кроме того, в этом случае не обеспечивается оптимальное распределение флегмового числа по высоте колонны: как правило, оно значительное на верхних и низкое на нижних тарелках колонны. Соответственно по высоте

колонны сверху вниз уменьшаются значения КПД тарелок, а также коэффициента относительной летучести и, следовательно, ухудшается разделительная способность нижних тарелок концентрационной секции колонны, в результате не достигается желаемая четкость разделения. При использовании циркуляционного орошения рационально используется тепло отбираемых дистиллятов для подогрева нефти, выравниваются нагрузки по высоте колонны и тем самым увеличивается производительность РК и обеспечиваются оптимальные условия работы контактных устройств в концентрационной секции.

При подводе тепла в низ колонны кипятильником (рис. 3.7*г*) осуществляют дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством (рибойлере), где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращают под нижнюю тарелку колонны. Характерной особенностью этого способа является наличие в кипятильнике постоянного уровня жидкости и парового пространства над этой жидкостью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Этот способ подвода тепла в низ РК наиболее широко применяется на установках фракционирования попутных нефтяных и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефтей, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтепереработки.

При подводе тепла в низ колонны П (рис. 3.7*д*) часть кубового продукта прокачивается через П, и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой температуры низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (водяной пар и др.) невозможно или нецелесообразно (например, в колоннах отбензинивания нефти).

3.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

При принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок на экономические показатели процессов перегонки наибольшее влияние оказывают давление и температурный режим в колонне. Оба эти рабочих параметра тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, например, только давление без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технологических параметров РК целесообразно выбрать такие значения давления и температуры, которые:

1) обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс ректификации), и возможно большее значение коэффициента относительной летучести;
2) исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;

3) позволяют использовать дешевые и доступные хладоагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (например, водяной пар высокого давления), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конденсаторов, ТО и кипятильников;
4) обеспечивают нормальную работу аппаратов и процессов, связанных с РК с материальными и тепловыми потоками;
5) обеспечивают оптимальный уровень по удельной производительности, капитальным и эксплуатационным затратам.

По величине давления РК, применяемые на промышленных установках перегонки нефтяного сырья, можно подразделить на следующие типы:

а) атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0,1...0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;
б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоким вакуумом) при остаточном давлении в зоне питания (≈100 и 30 гПа соответственно), предназначенные для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;
в) колонны, работающие под повышенным давлением (1...4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных газов.

Повышение или понижение давления в РК сопровождается, как правило, соответствующим повышением или понижением температурного режима. Так, для получения в качестве ректификата пропана требуемая температура верха колонны при давлениях 0,1 и 1,8 МПа составит соответственно –42 и +55 °С. Предпочтительность второго варианта ректификации очевидна, поскольку повышенное давление позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не специальные хладоагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, например, под вакуумом позволяет осуществить отбор без заметного разложения фракций нефти, выкипающих при температурах, превышающих температуру нагрева сырья более чем на 100...150 °С.

Температурный режим, наряду с давлением, является одним из наиболее значимых параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками регулирования являются температуры поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов ректификации.

Как показала практика эксплуатации промышленных установок, перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температуре в зоне питания РК 320... 360 °С, а вакуумная перегонка мазута — при температуре на выходе из печи не выше 430 °С.

Расчет температуры нагрева сырья проводится по уравнению

$$\sum_{i=1}^{m} = \frac{X'_{Fi}}{1 + e'(K_{pi} - 1)} = 1,$$

выведенному совместным решением уравнения материального баланса процесса однократного испарения

$$X'_{Fi} = e'y'_i = (1-e')x'_i,$$

и уравнения равновесия фаз

$$y'_i = K_{pi}x'_i,$$

где X'_{Fi}, y'_i и x'_i — мольные доли компонента i соответственно в исходной смеси, паровой фазе и равновесной жидкости; e' и $(1-e')$ — мольные доли паров и жидкой фазы соответственно; K_{pi} — константа фазового равновесия компонента i при давлении в системе P; i, m — номер и число компонентов соответственно.

Температуры выводимых из РК жидких и парового (верхнего) погонов рассчитываются по нулевой ($e' = 0$) и стопроцентной мольной доле их отгона соответственно при давлениях в точках отбора продуктов ректификации:

$$\sum_{i=1} K_{pi}X_{Fi} = 1 \quad (e' = 0);$$

$$\sum_{i=1}^{m} Y'_{Fi}K_{pi} = 1 \quad (e' = 1).$$

При перегонке с водяным паром температура кубового остатка обычно ниже температуры нагрева сырья на 20... 30 °С, а фракций, уходящих из отпарных колонн, на 10...15 °С по сравнению с температурой, поступающей на отпаривание жидкости. При подводе тепла в низ РК через кипятильник температура кубовой жидкости должна быть на соответствующее число градусов выше температуры поступающей жидкости.

3.2.5. Особенности перегонки с водяным паром

Для подвода дополнительного тепла в низ АК и ВК промышленных установок перегонки нефти такие способы, как кипятильник с паровым пространством или «горячая струя», неприемлемы по причине низкой термостабильности кубовых остатков — мазута и гудрона. В этой связи с целью создания требуемого парового орошения в отгонной секции этих колонн, а также испарения (отпаривания) низкокипящих фракций нефти (попадающих в остаток в условиях однократного испарения в секции питания) на практике широко применяют перегонку с подачей водяного пара.

При вводе водяного пара в отгонную секцию парциальное давление паров снижается и создаются условия, при которых жидкость оказывается как бы пе-

регретой, что вызывает ее испарение (то есть действие водяного пара аналогично вакууму). При этом теплота, необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жидкости, в связи с чем она охлаждается. Испарение жидкости, вызванное водяным паром, прекращается, когда упругость паров жидкости при понижении температуры снизится настолько, что станет равным парциальному давлению. Таким образом, на каждой теоретической ступени контакта установится соответствующее этим условиям равновесие фаз.

Рассмотрим подробнее механизм перегонки с подачей водяного пара, протекающего в отгонных секциях и отпарных колоннах.

Водяной пар, подаваемый в низ колонн, поднимается вверх вместе с парами, образующимися при испарении жидкости (кубового остатка или бокового погона), вступая на вышерасположенной тарелке в контакт со стекающей жидкостью. В результате тепло и массообмена в жидкости, стекающей с тарелки на тарелку, концентрация низкокипящего компонента убывает в направлении сверху вниз. В этом же направлении убывает и температура на тарелках вследствие испарения части жидкости. Причем чем большее количество подается водяного пара и ниже его параметры (температура и давление), тем до более низкой температуры охладится кубовая жидкость. Таким образом, эффект ректификации и испаряющее действие водяного пара будут снижаться на каждой последующей тарелке. Следовательно, увеличивать количество отпарных тарелок и расход водяного пара целесообразно до определенных пределов. Наибольший эффект испаряющего влияния перегретого водяного пара проявляется при его расходе, равном 1,5… 2,0% мас. на исходное сырье. Общий расход водяного пара в АК установок перегонки нефти составляет 1,2…3,5, а в ВК для перегонки мазута — 5…8% мас. на перегоняемое сырье.

Необходимо указать на следующие недостатки применения водяного пара в качестве испаряющего агента:

- увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;
- повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жидкости между тарелками;
- ухудшение условий регенерации тепла в ТО;
- увеличение сопротивления и повышение давления в колонне и других аппаратах;
- обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки;
- усиление коррозии нефтеаппаратуры и образование больших количеств загрязненных сточных вод.

В этой связи в последние годы в мировой нефтепереработке проявляется тенденция к существенному ограничению применения водяного пара и к переводу установок на технологию сухой перегонки.

3.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств

Применяемые в нефте- и газопереработке РК подразделяются:

1) по назначению:
   - для атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута;
   - вторичной перегонки бензина (ВПБ);
   - стабилизации нефти, газоконденсатов, нестабильных бензинов;
   - фракционирования нефтезаводских, нефтяных и природных газов;
   - отгонки растворителей в процессах очистки масел;
   - разделения продуктов термодеструктивных и КП переработки нефтяного сырья и газов и т. д.;
2) по способу межступенчатой передачи жидкости:
   - с переточными устройствами (с одним, двумя или более);
   - без проточных устройств провального типа;
3) по способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз:
   - тарельчатые;
   - насадочные;
   - роторные.

По типу применяемых контактных устройств наибольшее распространение получили тарельчатые, а также насадочные РК.

В РК применяются сотни различных конструкций контактных устройств, существенно различающихся по своим характеристикам и технико-экономическим показателям. При этом в эксплуатации находятся наряду с самыми современными конструкциями контактные устройства таких типов (например, желобчатые тарелки и др.), которые, хотя и обеспечивают получение целевых продуктов, но не могут быть рекомендованы для современных и перспективных производств.

При выборе типа контактных устройств обычно руководствуются следующими основными показателями:

а) производительностью;
б) гидравлическим сопротивлением;
в) коэффициентом полезного действия;
г) диапазоном рабочих нагрузок;
д) возможностью работы на средах, склонных к образованию смолистых или других отложений;
е) материалоемкостью;
ж) простотой конструкции, удобством изготовления, монтажа и ремонта.

Чтобы легче ориентироваться во всем многообразии имеющихся конструкций, на рис. 3.8 мы приводим классификацию контактных устройств, применяемых не только в ректификационных, но и абсорбционных и экстракционных процессах разделения смесей. В соответствии с ней тарельчатые контактные устройства подразделяются:

– по способу организации относительного движения потоков контактирующих фаз — на противоточные, прямоточные, перекрестноточные и перекрестно-прямоточные;
– по регулируемости сечения контактирующих фаз — на тарелки с нерегулируемым и регулируемым сечениями.

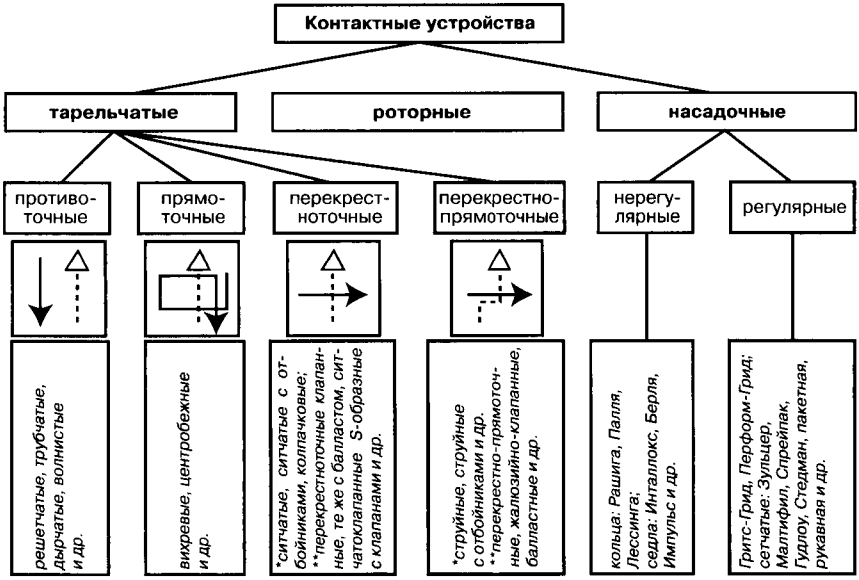


Рисунок 3.8 — Классификация контактных устройств массообменных процессов

Насадочные контактные устройства принято подразделять на следующие два типа: нерегулярные и регулярные.

Противоточные тарелки характеризуются высокой производительностью по жидкости, простотой конструкции и малой металлоемкостью. Основной их недостаток — низкая эффективность и узкий диапазон устойчивой работы, неравномерное распределение потоков по сечению колонны, что существенно ограничивает их применение.

Прямоточные тарелки отличаются повышенной производительностью, но умеренной эффективностью разделения, повышенным гидравлическим сопротивлением и трудоемкостью изготовления, они предпочтительны для применения в процессах разделения под давлением.

К перекрестноточным типам тарелок, получившим в современной технологии переработки нефти и газа преимущественное применение, относятся:

1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз следующих конструкций: ситчатые, ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, S-образными, желобчатыми колпачками (рис. 3.9*а–д*);

2) тарелки с регулируемым сечением следующих конструкций: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекционными клапанами; клапанные с балластом; комбинированные колпачково-клапанные (например, S-образные и ситчатые с клапаном) (рис. 3.9*е–к*) и др.

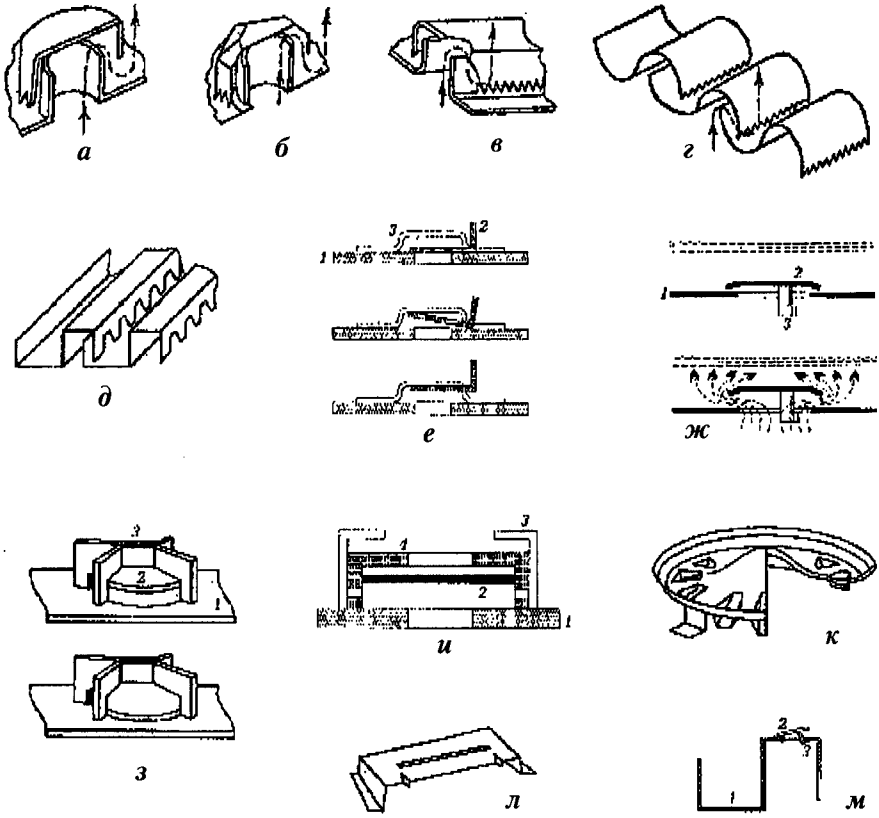


Рисунок 3.9 — Типы некоторых колпачков и клапанов:
колпачки: *а* — круглый; *б* — шестигранный; *в* — прямоугольный; *г* — желобчатый; *д* — S-образный;
клапаны: *е* — прямоугольный; *ж* — круглый с нижним ограничителем; *з* — то же с верхним ограничителем; *и* — балластный; *к* — дисковый эжекционный перекрестноточный; *л* — пластинчатый перекрестноточный; *м* — S-образный колпачок с клапаном; 1 — диск тарелки; 2 — клапан; 3 — ограничитель; 4 — балласт

Перекрестноточные тарелки характеризуются в целом (за исключением ситчатых) наибольшей разделительной способностью, поскольку время пребывания жидкости на них наибольшее по сравнению с другими типами тарелок. К недостаткам **колпачковых** тарелок следует отнести низкую удельную производительность, относительно высокое гидравлическое сопротивление, большую металлоемкость, сложность и высокую стоимость изготовления.

Ситчатые тарелки с отбойниками имеют относительно низкое гидравлическое сопротивление, повышенную производительность, но более узкий рабочий диапазон по сравнению с колпачковыми тарелками. Применяются преимущественно в ВК.

Клапанные и балластные тарелки получают за последнее время все более широкое распространение, особенно для работы в условиях значительно меняющихся скоростей газа, и постепенно вытесняют старые конструкции контактных устройств. Принцип действия клапанных тарелок состоит в том, что свободно лежащий над отверстием в тарелке клапан (их формы могут быть различны) автоматически регулирует величину площади зазора между клапаном и плоскостью тарелки в зависимости от газопаровой нагрузки и тем самым поддерживает постоянной (в пределах высоты подъема клапана) скорость газа и, следовательно, гидравлическое сопротивление тарелки в целом. Высота подъема клапана ограничивается высотой ограничителя (кронштейна, ножки).

Балластные тарелки отличаются по устройству от клапанных тем, что в них между легким клапаном и ограничителем установлен более тяжелый, чем клапан, балласт. Клапан начинает приподниматься при небольших скоростях газа или пара. С дальнейшим увеличением скорости газа клапан упирается в балласт и затем поднимается вместе с ним. В результате балластная тарелка, по сравнению с чисто клапанной, значительно раньше вступает в работу, имеет более широкий рабочий диапазон, более высокую (на 15...20%) эффективность разделения и пониженное (на 10...15%) гидравлическое сопротивление.

Более прогрессивны и эффективны, по сравнению с колпачковыми, комбинированные **колпачково-клапанные тарелки**. Так, S-образная тарелка с клапаном работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов, и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки позволяет повысить производительность РК на 25...30% и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.

Перекрестно-прямоточные тарелки отличаются от перекрестноточных тем, что в них энергия газа (пара) используется для организации направленного движения жидкости по тарелке, тем самым устраняется поперечная неравномерность и обратное перемешивание жидкости на тарелке и в результате повышается производительность колонны. Однако эффективность контакта в них несколько меньше, чем в перекрестноточных тарелках.

Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки, внедрение которых на ряде НПЗ страны позволило улучшить технико-экономические показатели установок перегонки нефти (рис. 3.9*к, л*) [1].

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями (∅ 90 мм) и переливными устройствами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск (∅ 110 мм) с про-

[1] Разработаны и внедрены на Ново-Уфимском НПЗ.

сечными отверстиями (каналами) для эжекции жидкости, имеющий распределительный выступ для равномерного стока жидкости в эжекционные каналы. Клапаны имеют 4 ограничительные ножки и 12 эжекционных каналов. Они изготавливаются штамповкой из нержавеющей стали толщиной 0,8...1,0 мм. Масса одного клапана составляет всего 80...90 г (а капсульного с паровым пространством — 5...6 кг).

При минимальных нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жидкости над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жидкости в надклапанном пространстве. Распределительный выступ на клапане при остановке колонны способствует полному стоку жидкости с тарелки.

Опытно-промышленные испытания показали высокие эксплуатационные их достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жидкости; исключительно высокий КПД (≈80...100 %), высокая производительность, превышающая на ≈20 % производительность колпачковых тарелок, и т. д.

Сравнение эффективности некоторых конструкций тарельчатых контактных устройств приведено на рис. 3.10. Видно, что лучшими показателями по гидравлическому сопротивлению обладают тарелки ситчатые и S-образные с клапанами, а по КПД — клапанная балластная и S-образная с клапаном.

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок, эффективно работающих «всегда и везде», не существует. При выборе конкретного типа тарелок из множества вариантов следует отдать предпочтение той конструкции, основные (не обязательно все) показатели эффективности которой в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения РК. Так, в ВК предпочтительно применение контактных устройств, имеющих как можно меньшее гидравлическое сопротивление.

Насадочные колонны применяются преимущественно в малотоннажных производствах и при необходимости проведения массообменных процессов с малым перепадом давления.

К насадкам предъявляются следующие основные требования:

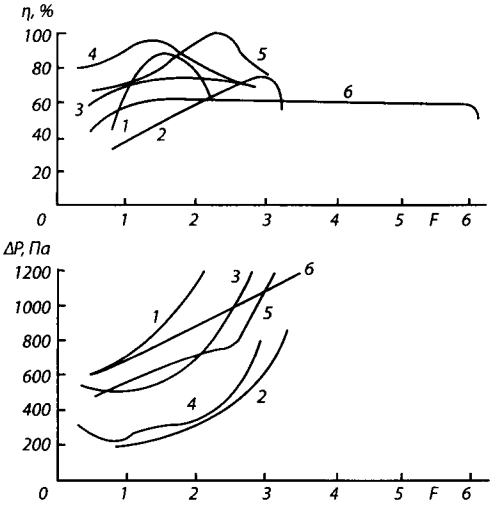


Рисунок 3.10 — Зависимость КПД (η) и гидравлического сопротивления (Δp) тарелок некоторых типов от F-факторов ($F = \varpi\sqrt{\rho}$), где ϖ — скорость пара, ρ — его плотность

1) большая удельная поверхность;
2) хорошая смачиваемость жидкостью;
3) малое гидравлическое сопротивление;
4) равномерность распределения жидких и газовых (паровых) потоков;
5) высокие химическая стойкость и механическая прочность;
6) низкая стоимость.

Насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует, поскольку некоторые из требований противоречивы, например пп. 1 и 3. При нормальной эксплуатации насадочных колонн массообмен происходит в основном в пленочном режиме на смоченной жидкостью поверхности насадок. Естественно, чем больше удельная поверхность насадки, тем эффективнее массообменный процесс. Однако насадки с высокой удельной поверхностью характеризуются повышенным гидравлическим сопротивлением. В химической промышленности и нефтегазопереработке применяют разнообразные по форме и размерам насадки, изготавливаемые из различных материалов (керамика, фарфор, сталь, пластмассы и др.) (рис. 3.11).

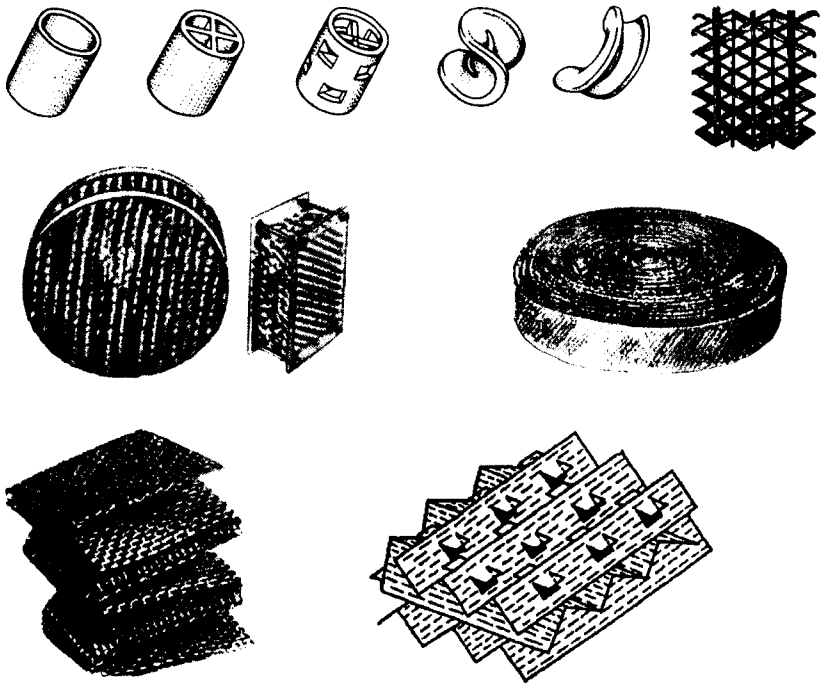


Рисунок 3.11 — Типы насадок:
кольца: а — Рашига; б — Лессинга; в — Паля; седла: г — Берля; д — Инталлокс, ситчатые и из перфорированного металлического листа; е — Спрейпак; ж — Зульцер; з — Гудлоу; и — складчатый кубик; к — Перформ-Грид

Основной недостаток нерегулярных (насыпных) насадок, ограничивающий их применение в крупнотоннажных производствах, — неравномерность распределения контактирующих потоков по сечению аппарата. Регулярные насадки, изготавливаемые из сетки, перфорированного металлического листа, многослойных сеток и т. д., обеспечивают более однородное, по сравнению с традиционными насадками из колец и седел, распределение жидкости и пара (газа) в колоннах. Кроме того, они обладают исключительно важным достоинством, таким как низкое гидравлическое сопротивление — в пределе до 1...2 мм рт. ст. (130...260 Па) на 1 теоретическую тарелку. По этому показателю они значительно превосходят любой из известных типов тарельчатых контактных устройств. В этой связи в последние годы за рубежом и в нашей стране начаты широкие научно-исследовательские работы по разработке самых эффективных и перспективных конструкций регулярных насадок и широкому применению их в крупнотоннажных производствах, в том числе в таких процессах нефтепереработки, как вакуумная и глубоковакуумная перегонка (ГВП) мазутов. На НПЗ ряда развитых капиталистических стран ВК установок перегонки нефти в настоящее время оснащены регулярными насадками, что позволяет обеспечить глубокий вакуум в колоннах и существенно увеличить отбор ВГ и достичь температуры конца кипения до 600°С.

3.2.7. Конденсационно-вакуумсоздающие системы вакуумных колонн

Заданная глубина вакуума в ВК создается с помощью конденсационно-вакуумсоздающих систем (КВС) установок АВТ путем конденсации паров, уходящих с верха колонн, и эжектирования неконденсирующихся газов и паров (водяной пар, H_2S, CO_2, легкие фракции и продукты термического распада сырья и воздух, поступающий через неплотности КВС).

Конденсационно-вакуумсоздающая система современных установок АВТ состоит из системы конденсации, системы вакуумных насосов, барометрической трубы, ГС и сборника конденсата.

Для конденсации паров на практике применяются следующие два способа (рис. 3.12):

1) конденсация с ректификацией в верхней секции ВК посредством:
   - верхнего циркуляционного орошения (ВЦО);
   - острого орошения (ОО);
2) конденсация без ректификации вне колонны в выносных конденсаторах-холодильниках:
   - поверхностного типа (ПКХ) теплообменом с водой или воздухом;
   - барометрического типа (БКС) смешением с водой или газойлем, выполняющим роль хладоагента и абсорбента;
   - в межступенчатых конденсаторах, устанавливаемых непосредственно в пароэжекторных насосах (ПЭК), — водой.

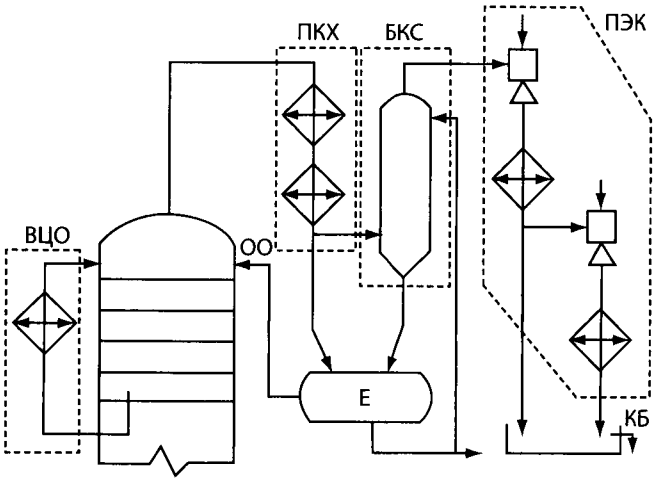


Рисунок 3.12 — Основные способы конденсации паров, применяемые в конденсационно-вакуумсоздающих системах ВК: ВЦО — верхним циркуляционным орошением; ОО — острым орошением; ПКХ — в поверхностных конденсаторах-холодильниках; БКС — в барометрических конденсаторах смешения; ПЭК — в промежуточных конденсаторах пароэжекторного насоса; Е — емкость-сепаратор; КБ — колодец барометрический

Для создания достаточно глубокого вакуума в колонне не обязательно использование одновременно всех перечисленных выше способов конденсации. Так, не обязательно включение в КВС обоих способов конденсации паров с ректификацией в верхней секции колонны: для этой цели вполне достаточно одного из них. Однако ВЦО значительно предпочтительнее и находит более широкое применение, поскольку по сравнению с ОО позволяет более полно утилизировать тепло конденсации паров, поддерживать на верху ВК оптимально низкую температуру в пределах 60...80 °С, тем самым значительно уменьшить объем паров и газов. Из способов конденсации паров без ректификации вне колонны на установках АВТ старых поколений применялись преимущественно барометрические конденсаторы смешения, характеризующиеся низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью теплообмена, кроме того, при этом отпадает необходимость в использовании ГС. Существенный недостаток БКС — загрязнение нефтепродуктом и сероводородом оборотной воды при использовании последней как хладоагента. В этой связи более перспективно использование в качестве хладоагента и одновременно абсорбента охлажденного ВГ. По экологическим требованиям в КВС современных высокопроизводительных установок АВТ, как правило, входят только поверхностные конденсаторы-холодильники в сочетании с ГС.

В качестве вакуум-насосов в настоящее время применяют струйные насосы — одно- и преимущественно двух- или трехступенчатые эжекторы на водя-

ном паре с промежуточной его конденсацией (ПЭН). Пароэжекционные вакуумные насосы обладают рядом принципиальных недостатков (низкий коэффициент полезного действия, значительный расход водяного пара и охлажденной воды для его конденсации, загрязнение охлаждающей воды и воздушного бассейна и т. д.).

По признаку связи с окружающей средой различают сборники конденсата открытого типа — барометрические колодцы (БК) и закрытого типа — емкости-сепараторы (Е). Вместо широко использовавшихся ранее барометрических колодцев на современных установках АВТ применяют сборники преимущественно закрытого типа, обеспечивающие более высокую экологическую безопасность для обслуживающего персонала.

КВС установок АВТ обязательно включают барометрическую трубу (БТ) высотой не менее 10 м, которая выполняет роль гидрозатвора между окружающей средой и ВК.

Глубина вакуума в колоннах при прочих идентичных условиях зависит в значительной степени от температуры хладоагента, подаваемого в выносные конденсаторы-холодильники. При вакуумной перегонке с водяным паром остаточное давление в колонне не может быть меньше давления насыщенных паров воды при температуре их конденсации:

Температура воды, °С	10	15	20	25	30	40	50
Давление насыщенных паров воды, гПа	1,25	17,1	23,4	32,2	42,5	74	124

Поэтому обычно летом вакуум падает, а зимой повышается. Практически давление вверху колонны больше вышеуказанных цифр на величину гидравлического сопротивления потоков паров в трубопроводах и выносных конденсаторах-холодильниках.

В последние годы на вакуумных колоннах (ВК) ряда НПЗ (Московском, Мозырском, Мажейкяйском, Комсомольском, «Уфанефтехиме» и др.) внедрена и успешно эксплуатируется новая высокоэффективная экологически чистая КВС с использованием жидкостного струйного устройства — вакуумного гидроциркуляционного (ВГЦ) агрегата. В ВГЦ-агрегате конденсация паров и охлаждение газов осуществляется не водой, а охлаждающей рабочей жидкостью (применительно к АВТ — газойлевой фракцией, отводимой из ВК). По сравнению с традиционным способом создания вакуума с использованием паровых эжекторов, КВС на базе ВГЦ-агрегатов обладает следующими преимуществами:

- не требует для своей работы расхода воды и пара;
- экологически безопасно, работает с низким уровнем шума, не образует загрязненных сточных вод;
- создает более глубокий вакуум (до 67 Па или 0,5 мм рт. ст.);
- полностью исключает потери нефтепродуктов и газов, отходящих с верха ВК;

– значительно уменьшает потребление энергии и эксплуатационные затраты на тонну сырья;
– позволяет дожимать газы разложения до давления, необходимого для подачи их до установок сероочистки.

Принципиальная технологическая схема КВС для перспективных установок АВТ с использованием ВГУ агрегатов приведена на рис. 3.13.

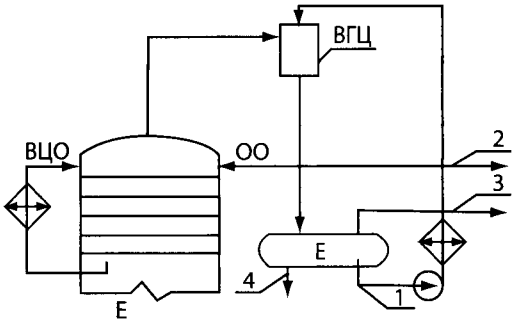


Рисунок 3.13 — Принципиальная схема КВС ВК
с использованием вакуумного гидроциркуляционного агрегата (ВГЦ):
1 — рабочая жидкость (ВГ или тяжелая дизельная фракция); 2 — избыток газойля; 3 — неконденсированный сжатый газ; 4 — водный конденсат

3.3. Современные промышленные установки перегонки нефти и газов

3.3.1. Типы промышленных установок

Технологические установки перегонки нефти предназначены для разделения нефти на фракции и последующей переработки или использования их как компонентов товарных нефтепродуктов. Они составляют основу всех НПЗ. На них вырабатываются практически все компоненты МТ, СМ, сырье для вторичных процессов и для нефтехимических производств. От их работы зависят ассортимент и качество получаемых компонентов и технико-экономические показатели последующих процессов переработки нефтяного сырья. Процессы перегонки нефти осуществляют на так называемых атмосферных трубчатых (АТ) и вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

В зависимости от направления использования фракций установки перегонки нефти принято именовать топливными, масляными или топливно-масляными и соответственно этому — варианты переработки нефти.

На установках АТ осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья процессов последующей (вторичной) переработки их с получением топлив, СМ, кокса, битумов и других нефтепродуктов.

Современные процессы перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ-АТ, ЭЛОУ-АВТ, ЭЛОУ-АВТ-вторичная перегонка и т. д.

Диапазон мощностей отечественных установок перегонки нефти — от 0,5 до 8 млн т нефти в год. До 1950 г. максимальная мощность наиболее распространенных установок АТ и АВТ составляла 500...600 тыс. т/год. В 1950–1960 гг. проектировались и строились установки мощностью 1; 1,5; 2 и 3 млн т/год нефти. В 1967 г. ввели в эксплуатацию высокопроизводительную установку АВТ мощностью 6 млн т/год. Преимущества установок большой единичной мощности очевидны: высокая производительность труда и низкие капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с установками малой производительности.

Еще более существенные экономические преимущества достигаются комбинированием АТ и АВТ (или ЭЛОУ-АТ и ЭЛОУ-АВТ) с другими технологическими процессами, такими как газофракционирование, ГО топливных и газойлевых фракций, каталитический риформинг, КК, очистка масляных фракций и т. д.

Надо отметить, что старые установки малой мощности подверглись модернизации с увеличением их мощности в 2...2,5 раза и более по сравнению с проектной.

Поскольку в эксплуатации находятся АТ и АВТ довоенного и последующих поколений, отечественные установки перегонки нефти характеризуются большим разнообразием схем перегонки, широким ассортиментом получаемых фракций. Даже при одинаковой производительности РК имеют разные размеры, неодинаковое число и разные типы тарелок; по разному решены схемы теплообмена, холодного, горячего и циркуляционного орошения, а также вакуумсоздающей системы. В этой связи ниже будут представлены лишь принципиальные технологические схемы отдельных блоков (секций), входящих в состав высокопроизводительных современных типовых установок перегонки нефти.

3.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6

При выборе технологической схемы и режима атмосферной перегонки нефти руководствуются главным образом ее ФС, и прежде всего содержанием в ней газов и бензиновых фракций.

Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим количеством растворенных газов (до 1,2% по C_4 включительно), относительно невысоким содержанием бензина (12...15%) и выходом фракций до 350°С не более 45% энергетически наиболее выгодно осуществлять на установках (блоках) АТ по схеме с однократным испарением, то есть с одной сложной РК с боковыми отпарными секциями. Установки такого типа широко применяются на зарубежных НПЗ. Они просты и компактны, благодаря осуществлению совместного испарения легких и тяжелых фракций требуют минимальной температуры нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона, характеризуются низкими энергетическими затратами и металлоемкостью. Основной их недостаток — меньшая технологическая гибкость и пониженный (на 2,5...3,0%) отбор светлых нефтепродуктов, кроме того, по сравнению с двухколонной схемой, они требуют более качественной подготовки нефти.

Для перегонки легких нефтей с высоким содержанием растворимых газов (1,5... 2,2%) и бензиновых фракций (до 20...30%) и фракций до 350°С (50...60%) целесообразно применять атмосферную перегонку двухкратного испарения, то есть установки с предварительной отбензинивающей колонной и сложной РК с боковыми отпарными секциями для разделения частично отбензиненной нефти на топливные фракции и мазут.

Двухколонные установки атмосферной перегонки нефти получили в отечественной нефтепереработке наибольшее распространение. Они обладают достаточной технологической гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать нефти различного ФС, так как первая колонна, в которой отбирается 50...60% бензина от потенциала, выполняет функции стабилизатора, сглаживает колебания в ФС нефти и обеспечивает стабильную работу основной РК. Применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давление на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии, разгрузить печь от легких фракций, тем самым несколько уменьшить требуемую от нее тепловую мощность.

Недостатками двухколонной АТ является более высокая температура нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания температуры низа первой колонны горячей струей, на что требуются затраты дополнительной энергии. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой: колонной, насосами, конденсаторами-холодильниками и т. д.

Блок атмосферной перегонки нефти высокопроизводительной, наиболее распространенной в нашей стране установки ЭЛОУ-АВТ-6 функционирует по схеме двухкратного испарения и двухкратной ректификации (см. рис. II цв. вкладок).

Обезвоженная и обессоленная на ЭЛОУ нефть дополнительно подогревается в ТО и поступает на разделение в колонну частичного отбензинивания *1*. Уходящие с верха этой колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и поступают в емкость орошения. Часть конденсата возвращается на верх колонны *1* в качест-

ве острого орошения. Отбензиненная нефть с низа колонны *1* подается в П *4*, где нагревается до требуемой температуры и поступает в АК *2*. Часть отбензиненной нефти из печи *4* возвращается в низ колонны *1* в качестве горячей струи. С верха колонны *2* отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны *3* выводятся топливные фракции 180...220 (230), 220(230)...280 и 280...350 °С. АК кроме острого орошения имеет 2 циркуляционных орошения, которыми отводится тепло ниже тарелок отбора фракций 180...220 и 220...280 °С. В нижние части АК и отпарной колонны подается перегретый водяной пар для отпарки легкокипящих фракций. С низа АК выводится мазут, который направляется на блок вакуумной перегонки. Ниже приведены материальный баланс, технологический режим и характеристика РК блока атмосферной перегонки нефти (типа самотлорской) [2].

Материальный баланс блока АТ

Поступило, %	
Нефть	100
Получено, % на нефть	
Газ и нестабильный бензин (н. к. — 180 °С)	19,1
Фракции:	
180...220 °С	7,4
220...280 °С	11,0
280...350 °С	10,5
Мазут	52,0

Технологический режим работы блока АТ

Колонна частичного отбензинивания нефти	
Температура, °С	
питания	205
верха	155
низа	240
в емкости орошения	70
Давление, МПа	0,5
Кратность острого орошения, кг/кг	0,6 : 1

[2] В зависимости от типа перегоняемой нефти и структуры выпуска товарных нефтепродуктов на разных НПЗ получают фракции, несколько отличающиеся по температурным пределам выкипания.

АК

Температура, °С	
питания	365
верха	146
вывода фракций:	
180…220 °С	196
220…280 °С	246
280…350 °С	312
низа	342
Давление, МПа	0,25
Кратность острого орошения, кг/кг	1,4 : 1

Характеристика РК

	Диаметр, м	Число тарелок [3]
Колонна частичного отбензинивания нефти, в т. ч.	5	24
концентрационная часть		12
отгонная часть		10
АК		
верхняя часть	5	15
средняя часть	7	23
нижняя часть	7	5
Отгонные колонны	2	по 10

Практикой эксплуатации промышленных установок АТ и АВТ были выявлены следующие недостатки схемы, показанной на рис. 2П:

- не обеспечиваются проектные показатели по температуре подогрева нефти на входе в К-1, тем самым и по отбору легкого бензина в ней;
- способ регулирования температуры низа К-1 посредством горячей струи через печь требует повышенных энергозатрат на циркуляцию отбензиненной нефти.

Для интенсификации работы К-1 на ряде НПЗ были переобвязаны ТО по сырью и теплоносителю с целью повышения температуры подогрева нефти на входе в К-1. На одном НПЗ [4] внедрена энергосберегающая технология отбензинивания нефти, которая отличается тем, что часть поступающей в К-1 исходной обессоленной нефти нагревается в конвекционной камере печи (атмосферной

[3] Тип тарелок — клапанная перекрестно-прямоточная.

[4] На ЭЛОУ-АВТ ОАО «Орскнефтеоргсинтез».

или вакуумной) до 180 °С (вместо 205 °С) и подается вторым потоком в секцию питания, а в низ К-1 в качестве испаряющего агента подается водяной пар (≈0,7 % мас.).

3.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6

Основное назначение установки (блока) вакуумной перегонки мазута топливного профиля — получение ВГ широкого ФС (350... 500 °С), используемого как сырье установок КК, ГК или пиролиза и в некоторых случаях — ТК с получением дистиллятного крекинг-остатка, направляемого далее на коксование с целью получения высококачественных нефтяных коксов.

О четкости разделения мазута обычно судят по ФС и цвету ВГ. Последний показатель косвенно характеризует содержание САВ, то есть коксуемость и содержание металлов. Металлы, особенно никель и ванадий, оказывают отрицательное влияние на активность, селективность и срок службы катализаторов процессов гидрооблагораживания и каталитической переработки газойлей. Поэтому при эксплуатации промышленных установок ВТ исключительно важно уменьшить унос жидкости (гудрона) в концентрационную секцию ВК в виде брызг, пены, тумана и т. д. В этой связи ВК по топливному варианту имеют при небольшом числе тарелок (или невысоком слое насадки) развитую питательную секцию: отбойники из сеток и промывные тарелки, где организуется рециркуляция затемненного продукта. Для предотвращения попадания металлоорганических соединений в ВГ иногда в сырье в небольших количествах вводят антипенную присадку типа силоксан.

В процессах вакуумной перегонки, помимо проблемы уноса жидкости, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для максимального отбора целевого продукта без заметного его разложения. Многолетним опытом эксплуатации промышленных установок ВТ установлено, что нагрев мазута в печи выше 420...425 °С вызывает интенсивное образование газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление ВГ. При этом чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идет газообразование и термодеструкция высокомолекулярных соединений сырья. Вследствие этого при нагреве мазута до максимально допустимой температуры уменьшают время его пребывания в печи, устраивая многопоточные змеевики (до четырех), применяют печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают водяной пар и уменьшают длину трансферного трубопровода (между печью и ВК). Для снижения температуры низа колонны организуют рецикл (квенчинг) частично охлажденного гудрона. С целью снижения давления на участке испарения печи концевые змеевики выполняют из труб большего диаметра и уменьшают перепад высоты между вводом мазута в колонну и выходом его из печи. В ВК применяют ограниченное количество тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку;

используют вакуумсоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Количество тарелок в отгонной секции также должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. С этой целью одновременно уменьшают диаметр куба колонн.

В процессах вакуумной перегонки мазута по топливному варианту преимущественно используют схему однократного испарения, применяя одну сложную РК с выводом дистиллятных фракций через отпарные колонны или без них. При использовании отпарных колонн по высоте основной ВГ организуют несколько циркуляционных орошений.

Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 приведена на рис. 3.14.

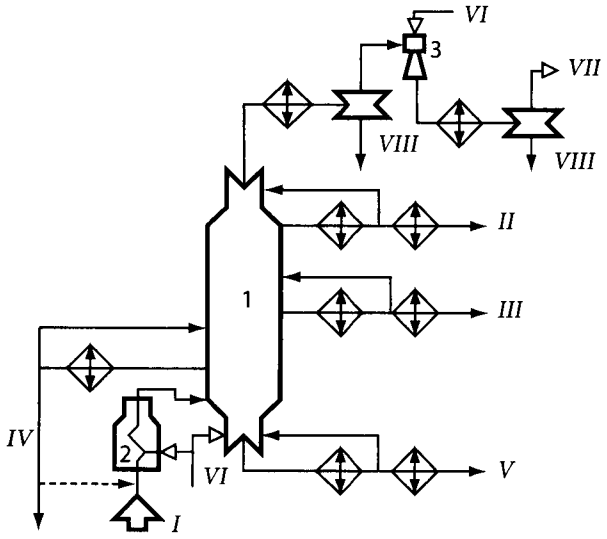


Рисунок 3.14 — Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6: 1 — ВК; 2 — вакуумная печь; 3 — пароэжекторный вакуумный насос; I — мазут из АТ; II — легкий ВГ; III — ВГ; IV — затемненная фракция; V — гудрон; VI — водяной пар; VII — газы разложения; VIII — конденсат (вода или нефтепродукт)

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны (АК) блока АТ, прокачивается параллельными потоками через печь *2* в ВК *1*. Смесь нефтяных и водяных паров, газы разложения (и воздух, засасываемый через неплотности) с верха ВК поступают в вакуумсоздающую систему. После конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике она разделяется в ГС газовую и жидкую фазы. Газы отсасываются трехступенчатым пароэжекторным вакуумным насосом, а конденсаты поступают в отстойник для отделения нефтепродукта от водного конденсата. Верхним боковым погоном ВК отбирают фракцию легкого ВГ (соляр). Часть его после охлаждения в ТО возвращается на верх колонны в качестве верхнего циркуляционного орошения.

Вторым боковым погоном отбирают широкую газойлевую (масляную) фракцию. Часть ее после охлаждения используется как среднее циркуляционное орошение ВК. Балансовое количество целевого продукта ВГ после ТО и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую переработку.

С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемненная фракция, часть которой используется как нижнее циркуляционное орошение, часть — может выводиться с установки или использоваться как рецикл вместе с загрузкой вакуумной печи.

С низа ВК отбирается гудрон и после охлаждения направляется на дальнейшую переработку. Часть гудрона после охлаждения в ТО возвращается в низ колонны в качестве квенчинга. В низ ВК и змеевик печи подается водяной пар.

Материальный баланс блока вакуумной перегонки

Поступило, % на нефть:	
Мазут	52
Получено, % на нефть:	
Легкий ВГ	1,2
ВГ	22,0
Гудрон	28,8

Технологический режим в вакуумной колонне

Температура, °С:	
питания	395
верха	125
низа	352
вывода:	
легкого ВГ	195
широкого ВГ	260
затемненной фракции	300
Давление наверху (абс.), кПа	8,0

Характеристика вакуумной колонны

	Диаметр, м	Число тарелок [5]
Верхняя часть	6,4	4
Средняя часть	9,0	10
Нижняя часть	4,5	4

[5] Тип тарелок: в концентрационной части — клапанная перекрестно-прямоточная, в отгонной — ситчатая с отбойниками.

3.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6

Во фракциях легкого и тяжелого бензинов, отбираемых с верха соответственно отбензинивающей колонны и АК (см. рис. 2П), содержатся растворенные углеводородные газы (C_1–C_4). Поэтому прямогонные бензины должны сначала подвергаться стабилизации с выделением сухого (C_1–C_2) и сжиженного (C_2–C_4) газов и последующим их рациональным использованием.

Прямогонные бензины после предварительной стабилизации не могут быть использованы непосредственно как АБ ввиду их низкой ДС. Для регулирования пусковых свойств и упругости паров товарных АБ обычно используется только головная фракция бензина н. к. — 62 (85 °С), которая обладает к тому же достаточно высокой ДС.

Для последующей переработки стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фракции, направляемые как сырье процессов каталитического риформинга с целью получения высокооктанового компонента АБ или индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. При производстве ароматических углеводородов исходный бензин разделяют на следующие фракции с температурными пределами выкипания: 62...85 °С (бензольную), 85...105 (120 °С) (толуольную) и 105 (120)...140 °С (ксилольную). При топливном направлении переработки прямогонные бензины достаточно разделить на 2 фракции: н. к. — 85 °С и 85...180 °С.

Для стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов с получением сырья каталитического риформинга топливного направления применяют в основном двухколонные схемы, включающие колонну стабилизации и колонну ВПБ на фракции н. к. — 85 и 85...180 °С. Наиболее экономически выгодной схемой разделения стабилизированного бензина на узкие ароматикообразующие фракции признана последовательно-параллельная схема соединения колонн вторичной перегонки, как это принято в блоке стабилизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ-АВТ-6 (см. рис. III цв. вкладок).

В соответствии с этой схемой прямогонный бензин после стабилизации разделяется сначала на 2 промежуточные фракции (н. к. — 105 °С и 105...180 °С), каждая из которых затем направляется на последующее разделение на узкие целевые фракции.

Как видно из рис. 3П, нестабильный бензин из блока АТ после нагрева в ТО поступает в колонну стабилизации (дебутанизатор) *1*. С верха этой колонны отбирают сжиженные газы C_2–C_4, которые проходят конденсатор-холодильник и поступают в ГС. Часть конденсата возвращается в колонну *1* в качестве острого орошения, а балансовое количество выводится с установки. Подвод тепла в низ дебутанизатора осуществляется горячей струей подогретого в печи стабильного бензина. Из стабильного (дебутанизированного) бензина в колонне *2* отбирают фракцию C_5—105 °С. Пары этой фракции конденсируют в аппарате воздушного охлаждения. Часть конденсата возвращают в колонну *2* в качестве

острого орошения, а балансовую часть направляют в колонну *3*. Кроме того, часть паров верха колонны *2* подают без конденсации в колонну *3*. С верха колонны *3* отбирают фракцию C_5 — 62 °С, с куба — 62…105 °С, которая может выводиться с установки как целевая либо направляться в колонну *4* для разделения на фракции 62…85 °С (бензольную) и 85…105 °С (толуольную).

Остаток колонны *2* — фракцию 105…180 °С — направляют на разделение в колонну *5* на фракции 105…140 °С и 140…180 °С.

Тепло в низ колонны *4* подводится через кипятильник, а остальных колонн вторичной перегонки (2, 3 и 5) — с горячей струей подогретого в печи кубового остатка этих колонн.

Расходные показатели установки ЭЛОУ-АВТ-6 на 1 т перерабатываемой нефти:

- топливо жидкое — 33,4 кг;
- электроэнергия — 10,4 кВт·ч;
- вода оборотная — 4,3 м^3;
- водяной пар (1,0 МПа) со стороны — 1,1 кг, собственной выработки — 48 кг.

Материальный баланс блока стабилизации и ВПБ

Поступило, % на нефть:	
нестабильный бензин	19,1
Получено, % на нефть:	
сухой газ (C_1–C_2)	0,2
сжиженный газ (C_2–C_4)	1,13
фракция C_5 — 62 °С	2,67
фракция 62…105 °С	6,28
фракция 105…140 °С	4,61
фракция 140…180 °С	4,21

Технологический режим и характеристика РК блока стабилизации и ВПБ

	№ колонны				
	1	2	3	4	5
Температура, °С					
питания	145	154	117	111	150
верха	75	134	82	96	132
низа	190	202	135	127	173
в емкости орошения	55	97	60	80	110
Кратность орошения, кг/кг	3,5 : 1	1,3 : 1	4 : 1	2,2 : 1	2,4 : 1
Давление, МПа	1,1	0,45	0,35	0,20	0,13

Технологический режим и характеристика РК блока стабилизации и ВПБ

	№ колонны				
	1	2	3	4	5
Диаметр, м					
верхняя часть	2,8	3,6	3,6	2,8	4,0
нижняя часть	3,6	–	–	–	–
Число тарелок [6]	40	60	60	60	60

3.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту

Основное назначение процесса вакуумной перегонки мазута масляного профиля (ВТМ) — получение узких масляных фракций заданной вязкости, являющихся базовой основой для получения товарных масел путем последующей многоступенчатой очистки от нежелательных компонентов (смолистых, асфальтеновых соединений, полициклических ароматических углеводородов, твердых парафинов).

Многие показатели качества (вязкость, индекс вязкости, нагарообразующая способность, температура вспышки и др.) товарных масел, а также технико-экономические показатели процессов очистки масляного производства во многом предопределяются качеством исходных нефтей и их масляных фракций. Поэтому в процессах ВТМ, по сравнению с вакуумной перегонкой топливного профиля, предъявляются более строгие требования к четкости погоноразделения и выбору сырья. Наиболее массовым сырьем для производства масел в нашей стране являются смеси западносибирских (самотлорская, усть-балыкская, соснинская) и волгоуральских (туймазинская, ромашкинская, волгоградская) нефтей. Для получения масел высокого качества из таких нефтей рекомендуется получать узкие 50-градусные масляные фракции (350...400; 400...450 и 450...500 °С) с минимальным налеганием температур кипения смежных дистилятов (не более 30...60 °С). Для обеспечения требуемой четкости погоноразделения на РК ВТМ устанавливают большее число тарелок (до 8 на каждый дистиллят), применяют отпарные секции; наряду с одноколонными широко применяют двухколонные схемы (двухкратного испарения по дистилляту) перегонки (рис. 3.15*а, б*).

Следует отметить, что одноколонные ВТМ превосходят двухколонные по капитальным и эксплуатационным затратам, но уступают по четкости погоноразделения: обычно налегание температур кипения между смежными дистиллятами достигает 70...130 °С. В то же время желаемое повышение четкости ректификации путем увеличения числа тарелок не достигается из-за снижения при этом глубины вакуума в секции питания колонны.

[6] Тип тарелок — клапанные перекрестно-прямоточные.

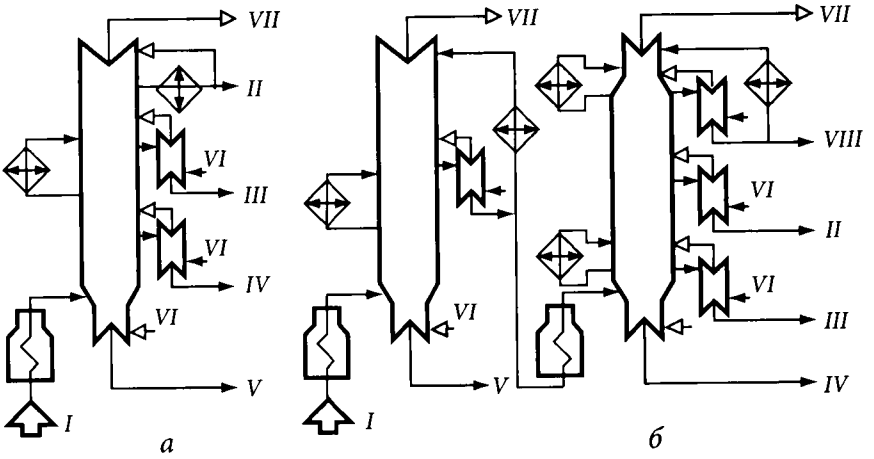


Рисунок 3.15 — Схемы одноколонной (а) и двухколонной (б) перегонки мазута по масляному варианту: I — мазут; II, III и IV — соответственно мало-, средне- и высоковязкий дистилляты; V — гудрон; VI — водяной пар; VII — неконденсированные газы и водяной пар; VIII — легкий ВГ

При работе установки ВТМ по схеме, изображенной на рис. 3.15*а*, давление в секции питания ВК поддерживается порядка 13...33 кПа при давлении вверху 6...10 кПа и температуре нагрева мазута не выше 420 °С. В низ ВК подается 5...10% водяного пара (на гудрон). При работе ВТМ по схеме, показанной на рис. 3.15*б*, необязательно иметь во второй колонне глубокий вакуум, больший эффект разделения в ней достигается увеличением общего числа тарелок. Температура нагрева мазута на входе в первую колонну — 400...420 °С и широкой масляной фракции во второй ступени вакуумной перегонки — 350...360 °С.

3.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах

В последние годы в мировой нефтепереработке все более широкое распространение при вакуумной перегонке мазута получают насадочные контактные устройства регулярного типа, обладающие, по сравнению с тарельчатыми, наиболее важным преимуществом — весьма низким гидравлическим сопротивлением на единицу теоретической тарелки. Это достоинство регулярных насадок позволяет конструировать вакуумные РК, способные обеспечить либо более глубокий отбор газойлевых (масляных) фракций с температурой конца кипения вплоть до 600 °С, либо при заданной глубине отбора существенно повысить четкость фракционирования масляных дистиллятов.

Применяемые в настоящее время высокопроизводительные ВК с регулярными насадками по способу организации относительного движения контактирующих потоков жидкости и пара можно подразделить на следующие 2 типа:

- противоточные;
- перекрестноточные.

Противоточные ВК с регулярными насадками конструктивно мало отличаются от традиционных малотоннажных насадочных колонн: только вместо насадок насыпного типа устанавливаются блоки или модули из регулярной насадки и устройства для обеспечения равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. В сложных колоннах число таких блоков (модулей) равно числу отбираемых фракций мазута.

На рис. 3.16 представлена принципиальная конструкция вакуумной насадочной колонны противоточного типа фирмы «Гримма» (ФРГ). Она предназначена для ГВП мазута с отбором ВГ с температурой конца кипения до 550 °С.

Отмечаются следующие достоинства этого процесса:

- высокая производительность — до 4 млн т/год по мазуту;
- возможность получения глубоковакуумного газойля с температурой к. к. более 550 °С с низкими коксуемостью (< 0,3 % мас. по Конрадсону) и содержанием металлов (V + 10Ni + Na) менее 2,5 ppm;
- пониженная (на 10...15 °С) температура нагрева мазута после печи;
- более чем в 2 раза снижение потери давления в колонне;
- существенное снижение расхода водяного пара на отпарку.

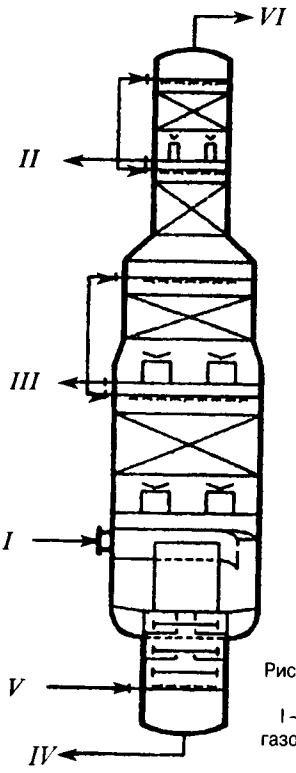


Рисунок 3.16 — Принципиальная конструкция противоточной насадочной колонны фирмы «Гримма» (ФРГ):
I — мазут; II — легкий вакуумный дистиллят; III — глубоковакуумный газойль; IV — гудрон; V — водяной пар; VI — газы и пары в вакуумсоздающей системе

На Шведском НХК (ФРГ) эксплуатируются две установки этой фирмы производительностью по 2 млн т/г по мазуту. ВК оборудована регулярной насадкой типа «Перформ-Грид». Давление в верху и зоне питания колонны поддерживается соответственно 7 и 36 гПа (5,2 и 27 мм рт. ст.).

На ряде НПЗ развитых капиталистических стран эксплуатируются аналогичные высокопроизводительные установки вакуумной (глубоковакуумной) перегонки мазута, оборудованные колоннами с регулярными насадками типа «ГлитчГрид».

На некоторых отечественных НПЗ внедрена и успешно функционирует принципиально но-

вая высокоэффективная технология вакуумной перегонки мазута в **перекрестноточных насадочных колоннах** [7].

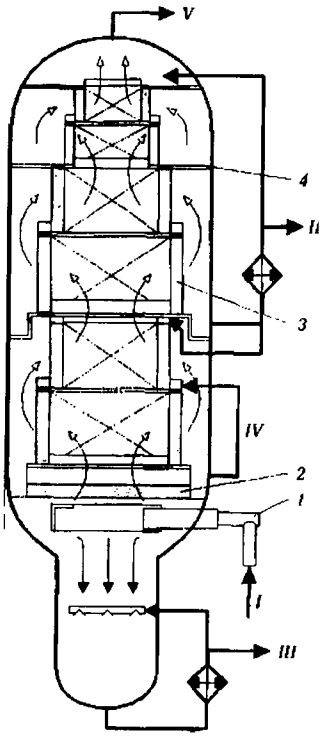
Гидродинамические условия контакта паровой и жидкой фаз в перекрестноточных насадочных колоннах (ПНК) существенно отличаются от таковых при противотоке. В противоточных насадочных колоннах насадка занимает все поперечное сечение колонны, а пар и жидкость движутся навстречу друг другу. В ПНК насадка занимает только часть поперечного сечения колонны (в виде различных геометрических фигур: кольцо, треугольник, четырехугольник, многоугольник и т. д.). Перекрестноточная регулярная насадка изготавливается из традиционных для противоточных насадок материалов: плетеной или вязаной металлической сетки (так называемые рукавные насадки), просечно-вытяжных листов, пластин и т. д. Она проницаема для пара в горизонтальном направлении и для жидкости в вертикальном направлении. По высоте ПНК разделена распределительной плитой на несколько секций (модулей), представляющих собой единую совокупность элемента регулярной насадки с распределителем жидкостного орошения. В пределах каждого модуля организуется перекрестноточное (поперечное) контактирование фаз, то есть движение жидкости по насадке сверху вниз, а пара — в горизонтальном направлении. Следовательно, в ПНК жидкость и пары проходят различные независимые сечения, площади которых можно регулировать (что дает проектировщику дополнительную степень свободы), а при противотоке — одно и то же сечение. Поэтому перекрестноточный контакт фаз позволяет регулировать в оптимальных пределах плотность жидкого и парового орошений изменением толщины и площади поперечного сечения насадочного слоя и тем самым обеспечить почти на порядок превышающую при противотоке скорость паров (в расчете на горизонтальное сечение) без повышения гидравлического сопротивления и значительно более широкий диапазон устойчивой работы колонны при сохранении в целом по аппарату принципа и достоинств противотока фаз, а также устранить такие дефекты, как захлебывание, образование байпасных потоков, брызгоунос и другие, характерные для противоточных насадочных или тарельчатых колонн.

Экспериментально установлено, что перекрестноточный насадочный блок конструкции Уфимского государственного нефтяного университета (УГНТУ), выполненный из металлического сетчатовязаного рукава, высотой 0,5 м, эквивалентен одной теоретической тарелке и имеет гидравлическое сопротивление в пределах всего 1 мм рт. ст. (133,3 Па), то есть в 3...5 раз ниже по сравнению с клапанными тарелками. Это достоинство особенно важно тем, что позволяет обеспечить в зоне питания вакуумной ПНК при ее оборудовании насадочным слоем, эквивалентным 10...15 тарелкам, остаточное давление менее 20...30 мм рт. ст. (27...40 гПа) и, как следствие, значительно углубить отбор ВГ и тем самым существенно расширить ресурсы сырья для КК или ГК. Так, расчеты показывают, что при ГВП нефтей типа западно-сибирских выход утяжеленного

[7] Разработчики — профессор УГНТУ К. Ф. Богатых с сотрудниками.

ВГ 350...690 °С составит 34,1 % (на нефть), что в 1,5 раза больше по сравнению с отбором традиционного ВГ 350...500 °С (выход которого составляет 24,2 %). С другой стороны, процесс в насадочных колоннах можно осуществить в режиме обычной вакуумной перегонки, но с высокой четкостью погоноразделения, например, масляных дистиллятов. Низкое гидравлическое сопротивление регулярных насадок позволяет «вместить» в ВК стандартных типоразмеров в 3...5 раза большее число теоретических тарелок. Возможен и такой вариант эксплуатации глубоковакуумной насадочной колонны, когда перегонка мазута осуществляется с пониженной температурой нагрева или без подачи водяного пара.

Отмеченное выше другое преимущество ПНК — возможность организации высокоплотного жидкостного орошения — исключительно важно для эксплуатации высокопроизводительных установок вакуумной или ГВП мазута, оборудованных колонной большого диаметра. Для сравнения сопоставим потребное количество жидкостного орошения применительно к ВК противоточного и перекрестноточного типов диаметром 8 м (площадью сечения ≈50 м^2). При противотоке для обеспечения даже пониженной плотности орошения ≈20 м^3/м^{2}ч на орошение колонны требуется 50 · 20 = 1000 м^3/ч жидкости, что технически не просто осуществить. При этом весьма сложной проблемой становится организация равномерного распределения такого количества орошения по сечению колонны.



В ПНК, в отличие от противоточных колонн, насадочный слой занимает только часть ее горизонтального сечения площадью на порядок и более меньшую. В этом случае для организации жидкостного орошения в вакуумной ПНК аналогичного сечения потребуется 250 м^3/ч жидкости, даже при плотности орошения 50 м^3/м^{2}ч, что энергетически выгоднее и технически проще.

На рис. 3.17 представлена принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны, внедренной на АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез». Она предназначена для вакуумной перегонки мазута арланской нефти с отбором широкого ВГ — сырья КК. Она представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат (ранее бездействующая ВК) с расположением насадочных модулей внутри колонны по квадра-

Рисунок 3.17 — Принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез»:
1 — телескопическая трансферная линия; 2 — горизонтальный отбойник; 3 — блок перекрестноточной регулярной насадки квадратного сечения; I — мазут; II — ВГ; III — гудрон; IV — затемненный газойль; V — газы и пары

ту. Диаметр колонны 8 м, высота укрепляющей части около 16 м. В колонне смонтирован телескопический ввод сырья, улита, отбойник и шесть модулей из регулярной насадки УГНТУ. Четыре верхних модуля предназначены для конденсации ВГ, пятый является фракционирующим, а шестой служит для фильтрации и промывки паров. Для снижения крекинга в нижнюю часть колонны вводится охлажденный до 320 °С и ниже гудрон в виде квенчинга. Поскольку паровые и жидкостные нагрузки в ПНК различны по высоте, насадочные модули выполнены различными по высоте и ширине в соответствии с допустимыми нагрузками по пару и жидкости. Предусмотрены циркуляционное орошение, рецикл затемненного продукта, надежные меры против засорения сетчатых блоков механическими примесями, против вибрации сетки и проскока брызгоуноса в ВГ.

Давление в зоне питания ВК составило 20...30 мм рт. ст., или 27...40 гПа, а температура верха — 50...70 °С; конденсация ВГ была почти полной: суточное количество конденсата легкой фракции (180...290 °С) в емкости — отделителе воды — составило менее 1 т. В зависимости от требуемой глубины переработки мазута ПНК может работать как с нагревом его в вакуумной печи, так и без нагрева за счет самоиспарения сырья в глубоком вакууме, а также в режиме сухой перегонки. Отбор ВГ ограничивался из-за высокой вязкости арланского гудрона и составлял 10...18 % на нефть.

3.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов

Перекрестноточные насадочные колонны (ПНК) в зависимости от количества устанавливаемых в них насадочных блоков и, следовательно, от достигаемого в зоне питания глубины вакуума можно использовать в следующих вариантах:

а) вариант ГВП с углубленным отбором, но менее четким фракционированием вакуумных дистиллятов, если ПНК оборудованы ограниченным числом теоретических ступеней контакта;
б) вариант обычной вакуумной перегонки, но с более высокой четкостью фракционирования отбираемых дистиллятов, когда ПНК оборудована большим числом теоретических ступеней контакта.

Второй вариант особенно эффективен для фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов с более узким температурным интервалом выкипания за счет снижения налегания температур кипения смежных фракций.

На одном из НПЗ России («Орскнефтеоргсинтез») проведена реконструкция вакуумного блока установки АВТМ, где ранее отбор масляных дистиллятов осуществлялся по типовой двухколонной схеме с двухкратным испарением по дистилляту (см. рис. 3.15*б*) с переводом ее на одноколонный вариант четкого фракционирования мазута в ПНК. Принципиальная конструкция этой колонны представлена на рис. 3.18.

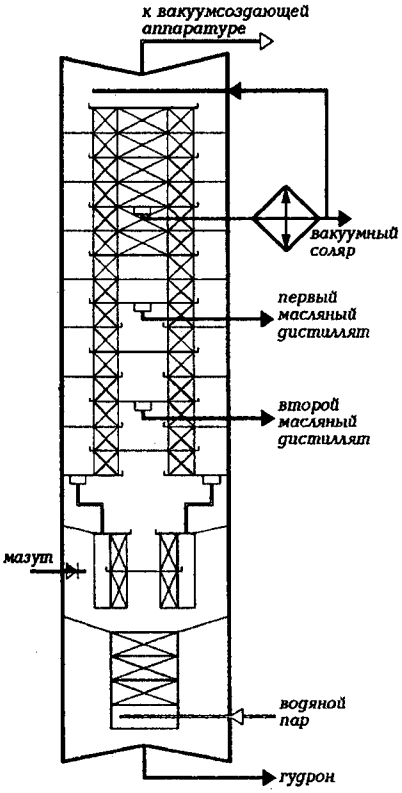


Рисунок 3.18 — Вакуумная перекрестноточная насадочная колонна для четкого фракционирования мазута на масляные дистилляты (авторы разработки К. Ф. Богатых и С. К. Чураков)

При реконструкции ВК было смонтировано 20 перекрестноточных насадочных блоков (из просечно-вытяжного листа конструкции УГНТУ с малым гидравлическим сопротивлением), в т. ч. 17 из которых — в укрепляющей части, что эквивалентно 10,8 теоретическим тарелкам (вместо 5,6 до реконструкции).

При эксплуатации реконструированной установки АВТМ были получены следующие результаты по работе ПНК и качеству продуктов разделения:

Показатели	До реконструкции	После реконструкции
Производительность, т/ч	46…48	55
Остаточное давление, мм рт. ст:		
на верху колонны	40…70	40…60
в зоне питания	96…126	53…73
Температура, °С:		
сырья	365…375	350…360
верха	165…175	165…175
низа	340…355	340…350
Расход, т/ч:		
верхнего циркуляционного орошения	30…35	30…48
водяного пара	0,5…0,8	0,2…0,42

Показатели	До реконструкции	После реконструкции
Число теоретических тарелок в укрепляющей секции	5,6	10,8
Отбор на нефть, % мас.		
I погон	8,6…9,0	10,0…10,4
II погон	9,0…9,5	13,0…15,6
Температурный интервал выкипания фракций, °С ($t^{к}_{95\%}$…$t^{к}_{5\%}$)		
I масляный погон	130…140	100…110
II масляный погон	150…160	105…125
Налегание масляных фракций, °С	70…105	27…60
Температура вспышки, °С:		
I масляный погон	175…178	184…190
II масляный погон	213…217	214…221
гудрон	247…268	260…290
Вязкость при 50 °С, сСт:		
I масляный погон	10,5…14	11,7…17
II масляный погон	35…59	39…60
Цвет, ед. ЦНТ:		
I масляный погон	1,5…2,0	1,5…2,0
II масляный погон	4,5…5,0	3,5…4,5

Как видно из приведенных выше данных, применением ПНК достигается значительная интенсификация процесса вакуумной перегонки на установках АВТМ. По сравнению с типовым двухколонным энергоемким вариантом вакуумной перегонки энергосберегающая технология четкого фракционирования мазута в одной перекрестноточной насадочной колонне имеет следующие достоинства:

- исключается из схемы вакуумной перегонки вторая П и вторая ВК со всем сопутствующим оборудованием и вакуумсоздающей системой;
- температура нагрева мазута на входе в ПНК ниже на 10…15 °С;
- расход водяного пара меньше в 2 раза;
- масляные дистилляты имеют более узкий фракционный состав: 100...110 вместо 130…140 °С;
- отбор масляных дистиллятов увеличивается с 18,5 до 25% на нефть;
- производительность вакуумного блока увеличивается примерно на 10%.

3.3.8. Особенности технологий фракционирования газоконденсатов

Добыча и переработка газоконденсатного углеводородного сырья по сравнению с нефтью и природным газом является сравнительно новой отраслью нефтегазового комплекса страны. История открытия и эксплуатации ГК в бывшей СССР началась в 1955 г. с Карадагского месторождения в Азербайджане. Затем были открыты газоконденсатные месторождения в Краснодарском (Ахтырско-Бугундырское, Украинское, Крымское, Калужское и др.), Ставропольском (Северо-Ставропольское, Мелагеидинское, Журавлевское, Русский Хутор и др.) краях, Дагестане, Калмыкии, Ростовской, Астраханской и Оренбургской областях. С 1961 по 1980 гг. были открыты ГК месторождения в Туркмении (всего 38), Узбекистане (52), Казахстане (где наиболее крупное Карачаганакское) и в Украине (Шебелинское, Глебовское и др.), Республике Коми (Вуктыльское). С открытия в 1985 г. Уренгойского месторождения центр запасов ГК переместился в Западную Сибирь. Наиболее крупными в настоящее время являются Ямбургское, Уренгойское. Северо-Уренгойское, Ен-Яхтинское, Песцовое и Заполярное месторождения севера Тюменской области, Бованенковское, Харасавейское, Крузенштерновское на полуострове Ямал, Марковское в Иркутской области и др.

Среди принятых в эксплуатацию имеются газоконденсаты исключительно уникальные но ХС. Так, например, ГК Сеноманской залежи Уренгойского месторождения характеризуется низким содержанием общей серы (около 0,01 %), исключительно высокой концентрацией нафтеновых углеводородов (95,7 % мас.) и практически полностью состоит из бензиновых и дизельных фракций.

В последние годы в переработку стали широко вовлекать ГК. Основные его запасы находятся в районах Западной Сибири, Европейского Севера и Прикаспийской низменности. В районах добычи выделенный газовый конденсат подвергается стабилизации, при этом из него удаляются фракции C_1–C_4 и частично C_5. Образующийся стабильный газовый конденсат содержит в основном (85 %) бензиновые и дизельные фракции (до 360 °С). Себестоимость добычи ГК в 2...4 раза ниже себестоимости добычи нефти, а при квалифицированном ведении процесса продукты его переработки оказываются примерно в 1,5 раза экономичнее нефтепродуктов. Переработка газовых конденсатов, в отличие от традиционных нефтей, позволяет без значительных капитальных затрат существенно повысить глубину переработки нефти и выход моторных топливных фракций от исходного сырья. Основной способ получения топлив заключается в прямой перегонке газового конденсата на отдельные бензиновые и дизельные фракции.

В большинстве случаев бензиновые фракции обладают низкими ОЧ и подвергаются дополнительному облагораживанию. Керосиновые и дизельные фракции газового конденсата Западной Сибири в основном соответствуют требованиям ГОСТа на товарную продукцию, а в случае получения зимних и арктических сортов топлива их подвергают процессу деперафинизации.

В некоторых случаях из газовых конденсатов Сибири и Дальнего Востока по простейшей технологии получают непосредственно на промыслах ДТ, что

крайне важно для обеспечения потребности в нем в труднодоступных отдаленных районах страны. Основная трудность при переработке газового конденсата, добываемого в районах Западной Сибири и Европейского Севера, заключается в обеспечении стабильности его поставок на НПЗ из-за удаленности промыслов от транспортных магистралей. Сложные проблемы возникают при переработке газовых конденсатов и легких нефтей Прикаспийской низменности (Оренбургская, Уральская, Гурьевская и Астраханская области). Характерная особенность ХС газовых конденсатов — это наличие в них аномально высоких концентраций меркаптановой серы — в пределах 0,1...0,7% мас., при содержании общей серы до 1,5%. Этот показатель позволяет выделить сернистые газовые конденсаты и сопутствующие им легкие нефти в особый класс меркаптансодержащего нефтяного сырья, которое недопустимо, однако, смешивать с традиционными нефтями. Объем поставки на НПЗ таких видов сырья (карачаганакский и оренбургский газоконденсаты, жанажольские и тенгизские легкие нефти) до 2000 г. составил около 25 млн т/год. Меркаптансодержашие виды нефтяного сырья требуют более тщательной подготовки на установках их обессоливания и разработки специального комплекса мероприятий для защиты оборудования технологических установок от коррозии. Вследствие высокого содержания в бензинах, керосинах и дизельных фракциях как меркаптановой, так и общей серы они должны подвергаться ГО или демеркаптанизации в процессах типа «Мерокс», основанных на экстракции меркаптанов щелочью и последующей регенерации меркаптидосодержащих щелочных растворов.

Поскольку ГК почти полностью состоят из светлых фракций, во многих случаях выгоднее их перерабатывать по упрощенной относительно НПЗ технологической схеме без вакуумной перегонки. По такой схеме производится переработка ГК на Астраханском газоперерабатывающем заводе (ГПЗ), Ново-Уренгойском заводе переработки ГК (ЗМГК) и Сургутском заводе стабилизации конденсата (ЗСК), где имеются установки по производству МТ (бензина и дизтоплива) и безводородного каталитического риформинга «Петрофакс». На перечисленных выше заводах по переработке ГК осуществляется вначале частичное испарение стабильного ГК в испарителе с последующим фракционированием остатка испарителя в основной РК с боковой отгонной секцией, а паровой фазы — в отбензинивающей колонне. Исключение составляет технология переработки Карачаганакского ГК на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», где фракционирование конденсата производят на установке ЭЛОУ-АВТ-4 с некоторыми отличительными от нефтеперегонки особенностями технологии.

Атмосферная перегонка в отбензинивающей колонне К-1. В верхнюю часть К-1 подают 10...14% обессоленного ГК непосредственно с блока ЭЛОУ с температурой 70...80 °С, что способствует снижению расхода острого орошения. Остальное количество обессоленного ГК после подогрева в ТО до 160...170 °С направляют в испаритель И-1, из которого газовую среду (8...10%) подают в среднюю часть К-1, а остаток И-1 после дополнительного резерва в ТО до 210...230 °С вводят в нижнюю часть К-1.

Атмосферная перегонка в сложной ректификационной колонне К-2. Нагрев остатка И-1 до температуры 385 °С осуществляют в печи П-1 с вертикальным расположением радиантных труб, тем самым обеспечивают равномерное распределение паровой и жидкой фаз по сечению трубы без образования эффекта «сухой стенки» с прогаром труб. В К-2 боковыми погонами отбирают: керосиновую фракцию через отпарную колонну К-3/1; легкую дизельную фракцию через К-3/2, а тяжелую дизельную фракцию без отпарки. С верха К-2 выводят тяжелую бензиновую фракцию, которую подвергают совместно с легким бензином К-1 стабилизации в колонне К-4. Для более полной утилизации тепла выводимых потоков применяют циркуляционные орошения под отбором каждого бокового потока и над отбором тяжелой дизельной фракции. В отгонную секцию К-2 для отпарки мазута подают перегретый водяной пар.

Вакуумную перегонку мазута в колонне К-5 осуществляют без применения водяного пара при давлении вверху 2,7 кПа (20 мм рт. ст.) и испарительной зоне 4,7 кПа (35 мм рт. ст.). К-5 запроектирована на перспективу как глубоковакуумная колонна с отбором ВГ с к. к. 540 °С (однако в настоящее время эксплуатируется в режиме обычной вакуумной перегонки). К-5 снабжена пятью модулями из ситчатой перекрестноточной насадки. Из К-5 боковыми погонами без отпарки отбирают дизельную фракцию н. к. — 360 °С и ВГ 360…500 (540) °С. В колонне применены два циркуляционных орошения — одно на верху К-5, второе — в средней части концентрационной зоны. Предусмотрены рециркуляция (либо отбор) затемненной фракции над эвапорационной частью и квенчинг охлажденного в ТО мазута в низ колонны. Температура нагрева мазута в печи М-2 составляет 390…420 °С. Температуру верха К-5 поддерживают на уровне около 30 °С, что существенно облегчает работу конденсационно-вакуумсоздающей системы, состоящей из трех паровых эжекторов и емкости-сепаратора закрытого типа.

По результатам 15-суточного опытного пробега установки в режиме ГВП Карачаганакского ГК были получены следующие показатели по отборам фракций (% мас. на сырье):

Нестабильный бензин	39,4
Керосиновая фракция	12,9
Дизельная фракция	27,7
Сумма светлых	20,0
Глубоковакуумный газойль	15,2
Гудрон (> 540 °С)	4,3
Газ + потери	0,5
Качество глубоковакуумного газойля	
Содержание фракций до 350 °С	2…3 %
Коксуемость	0,2…0,35 %
Содержание металлов, % мас.:	
ванадия	$6 \cdot 10^{-6}$
никеля	$1 \cdot 10^{-5}$

По качеству глубоковакуумный газойль удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сырью процессов КК и ГК.

3.3.9. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки

Процессы газофракционирования предназначены для получения из нефтезаводских газов индивидуальных низкомолекулярных углеводородов C_1–C_6 (как предельных, так и непредельных, нормального или изостроения) или их фракций высокой чистоты, являющихся компонентами высокооктановых АБ, ценным нефтехимическим сырьем, а также сырьем для процессов алк. и производств метил-*трет*-бутилового эфира и т. д.

Источником углеводородных газов на НПЗ являются газы, выделяющиеся из нефти на установках АТ, АВТ и образующиеся в термодеструктивных или КП переработки нефтяного сырья, а также газы стабилизации нестабильных бензинов (табл. 3.4).

Таблица 3.4 — **Состав газов различных процессов переработки ромашкинской нефти, % мас.**

Компонент	Газы процессов переработки						Сжиженные газы стабилизации			
	АВТ	КР	ГО дизтоплива	ЗК	пиролиз	КК	АВТ	КР	КК	ЗК
Водород	–	5,50	–	0,40	16,00	2,50	–	–	–	–
Метан	2,65	12,50	34,00	32,50	34,40	11,00	–	–	–	–
Этилен	–	–	–	4,50	29,30	6,00	–	–	0,12	3,50
Этан	13,32	24,50	24,50	21,50	5,00	8,00	0,80	1,60	0,84	5,00
Пропилен	–	–	–	4,00	10,50	22,00	–	–	23,00	7,50
Пропан	41,29	32,00	20,50	15,00	0,20	12,50	21,70	46,90	7,89	6,60
Изобутилен	–	–	–	2,20	1,30	6,00	–	–	19,81	2,15
н-Бутилен	–	–	–	4,40	1,20	14,00	–	–	18,81	6,60
Изобутан	8,02	11,00	21,00	7,00	–	14,00	14,80	26,20	17,47	12,90
н-Бутан	24,50	14,50	–	8,50	0,50	4,00	48,20	21,10	4,14	15,50
Амилены	–	–	–	–	–	–	–	–	3,07	13,25
Изопентан	5,05	–	–	–	–	–	8,10	2,20	4,43	2,10
н-Пентан	3,27	–	–	–	–	–	3,50	2,00	0,90	11,50
Гексаны и выше	1,90	–	–	–	–	–	2,90	–	0,06	13,00
Примеси	–	–	–	–	1,50	–	–	–	0,09	0,75

В зависимости от ХС различают предельные и непредельные газы. Предельные углеводородные газы получаются на установках перегонки нефти и гидрокаталитической переработки (каталитического риформинга, ГО, ГК) нефтяного сырья. В состав непредельных газов, получающихся при термодеструктивной и термокаталитической переработке нефтяного сырья (в процессах КК, пиролиза, коксования и др.), входят низкомолекулярные моно-, иногда диолефины как нормального, так и изостроения.

Как правило, предельные и непредельные углеводородные газы на НПЗ перерабатываются раздельно вследствие их различного назначения. При фракционировании предельных газов получают следующие узкие углеводородные фракции:

- метан-этановую (сухой газ), иногда этановую, которую используют как сырье пиролиза или в качестве хладоагента на установках глубокой депарафинизации масел и т. д.;
- пропановую, используемую как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладоагент для производственных установок;
- изобутановую, являющуюся сырьем установок алк., производств синтетического каучука;
- бутановую для получения бутадиена или используемую как бытовой сжиженный газ и как компонент АБ для регулирования их пусковых свойств;
- изопентановую, которая служит сырьем для производства изопренового каучука и высокооктановым компонентом АБ;
- пентановую фракцию — сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т. д. Иногда смесь пентанов и более тяжелых углеводородов не разделяют на фракции, а используют как газовый бензин.

На ГФУ непредельных газов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:

- пропан-пропиленовая (ППФ) — сырье процессов полимеризации и алк., нефтехимических производств;
- бутан-бутиленовая — сырье установок алк. для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;
- этан-этиленовая и пентан-амиленовая фракции, используемые как нефтехимическое сырье.

Получаемые на ГФУ фракции углеводородных газов должны по качеству соответствовать техническим условиям на эти нефтепродукты.

До фракционирования углеводородные газы направляются вначале в блоки очистки от сероводорода и осушки.

На нефте- и газоперерабатывающих заводах наибольшее распространение получили следующие физические процессы разделения углеводородных газов на индивидуальные или узкие технические фракции: конденсация, компрессия, ректификация и абсорбция. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Компрессия и конденсация — процессы сжатия газа компрессорами и охлаждения его в холодильниках с образованием двухфазной системы газа

и жидкости. С повышением давления и понижением температуры выход жидкой фазы возрастает, причем сконденсировавшиеся углеводороды облегчают переход легких компонентов в жидкое состояние, растворяя их. Обычно применяют многоступенчатые (2-, 3- и более) системы компрессии и охлаждения, используя в качестве хладоагентов воду, воздух, испаряющиеся аммиак, пропан или этан. Разделение сжатых и охлажденных газов осуществляют в ГС, откуда конденсат и газ направляют на дальнейшее фракционирование методами ректификации или абсорбции.

Абсорбция — процесс разделения газовых смесей, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов сырья жидким поглотителем — абсорбентом. Растворимость углеводородов в абсорбенте возрастает с повышением давления, ростом ММ и понижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа.

Абсорбция — обратимый процесс, и на этом основано выделение поглощенного газа из жидкости — **десорбция**. Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно применять поглотитель и выделять из него поглощенный компонент. Для десорбции благоприятны условия, противоположные тем, при которых проводят абсорбцию, то есть повышенная температура и низкое давление. Наилучшим абсорбентом для углеводородных газов являются близкие им по строению и ММ жидкие углеводороды, например бензиновая или керосиновая фракции.

Ректификация является завершающей стадией разделения углеводородных газов. Особенность ректификации сжиженных газов, по сравнению с ректификацией нефтяных фракций, — необходимость разделения очень близких по температуре кипения компонентов или фракций сырья при высокой четкости фракционирования. Так, разница между температурами кипения этана и этилена составляет 15 °С. Наиболее трудно разделить бутан-бутиленовую фракцию: температура кипения изобутана при нормальном давлении составляет 11,7 °С, изобутилена — 6,9, бутена — 1…6,29, а *н*-бутана — 0,5.

Ректификацию сжиженных газов приходится проводить при повышенных давлениях в колоннах, поскольку для создания жидкостного орошения необходимо сконденсировать верхние продукты колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду.

Конкретный выбор схемы (последовательности) разделения, температуры, давления и числа тарелок в колоннах определяется составом исходной газовой смеси, требуемой чистотой и заданным ассортиментом получаемых продуктов.

На НПЗ для разделения нефтезаводских газов применяются преимущественно 2 типа газофракционирующих установок (ГФУ), в каждый из которых входят блоки компрессии и конденсации: ректификационный — сокращенно ГФУ и абсорбционно-ректификационный — АГФУ. На рис. 3.19 и 3.20 приведены принципиальные схемы ГФУ для разделения предельных газов и АГФУ для фракционирования жирного газа и стабилизации бензина КК (на схемах не показаны блоки сероочистки, осушки, компрессии и конденсации). В блоке ректификации ГФУ (рис. 3.19) из углеводородного газового сырья сначала в де-

этанизаторе *1* извлекают сухой газ, состоящий из метана и этана. На верху колонны *1* поддерживают низкую температуру подачей орошения, охлаждаемого в аммиачном конденсаторе-холодильнике. Кубовый остаток деэтанизатора поступает в пропановую колонну *2*, где разделяется на пропановую фракцию, выводимую с верха этой колонны, и смесь углеводородов C_4 и выше, направляемую в бутановую колонну *3*. Ректификатом этой колонны является смесь бутанов, которая в изобутановой колонне *4* разделяется на изобутановую и бутановую фракции. Кубовый продукт колонны *3* подается далее в пентановую колонну *5*, где в виде верхнего ректификата выводится смесь пентанов, которая в изопентановой колонне *6* разделяется на *н*-пентан и изопентан. Нижний продукт колонны *5* — фракция C_6 и выше — выводится с установки.

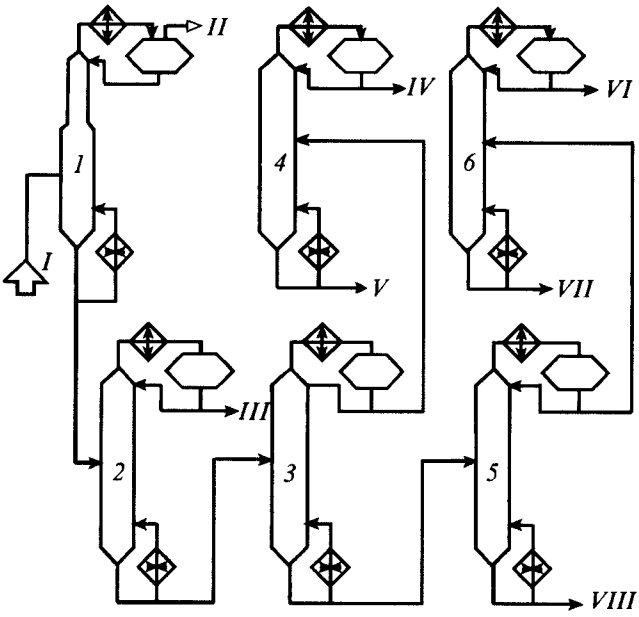


Рисунок 3.19 — Принципиальная схема газофракционирующей установки (ГФУ):
1 — деэтанизатор; 2 — пропановая колонна; 3 — бутановая колонна; 4 — изобутановая колонна; 5 — пентановая колонна; 6 — изопентановая колонна; I — сырье; II — сухой газ; III — пропановая фракция; IV — изобутановая фракция; V — бутановая фракция; VI — изопентановая фракция; VII — пентановая франция; VII — фракция C_6 и выше

Для деэтанизации газов КК на установках АГФУ (рис. 3.20) используется фракционирующий абсорбер *1*. Он представляет собой комбинированную колонну абсорбер-десорбер. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, то есть поглощение из газов целевых компонентов (C_3 и выше), а в нижней — частичная регенерация абсорбента за счет подводимого тепла. В качестве основного абсорбента на АГФУ используется нестабиль-

ный бензин КК. Для доабсорбции унесенных сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть фракционирующего абсорбера подается стабилизированный (в колонне *4*) бензин. Абсорбер оборудован системой циркуляционных орошений для съема тепла абсорбции (на рис. 3.20 не показана). Тепло в низ абсорбера подается с помощью «горячей струи». С верха фракционирующего абсорбера *1* выводится сухой газ (C_1–C_2), а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3 и выше. Деэтанизированный бензин, насыщенный углеводородами C_3 и выше, после подогрева в ТО подается в СК *2*, нижним продуктом которого является стабильный бензин, а верхним — головка стабилизации. Из нее (иногда после сероочистки) в пропановой колонне *3* выделяют ППФ фракцию. Кубовый продукт пропановой колонны разделяется в бутановой колонне *4* на бутан-бутиленовую фракцию и остаток (C_5 и выше), который объединяется со стабильным бензином.

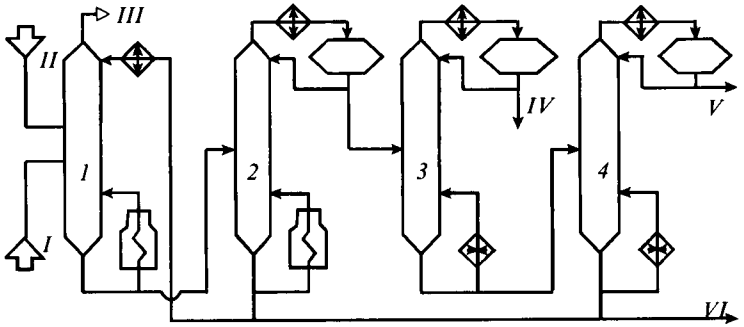


Рисунок 3.20 — Принципиальная схема абсорбционно-газофракционирующей установки (АГФУ): 1 — фракционирующий абсорбер; 2 — СК; 3 — пропановая колонна; 4 — бутановая колонна; I — очищенный жирный газ; II — нестабильный бензин; III — сухой газ; IV — пропан-пропиленовая фракция; V — бутан-бутиленовая фракция (ББФ); VI — стабильный бензин

В табл. 3.5–3.6 приведен технологический режим РК установок ГФУ и АГФУ.

Таблица 3.5 — **Технологический режим колонн ГФУ**

РК*	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
Деэтанизатор (1)	2,6...2,8	25...30	110...115
Пропановая (2)	1,2...1,4	62...68	145...155
Бутановая (3)	2,0...2,2	58...65	110...115
Изобутановая (4)	1,0...1,2	65...70	80...85
Пентановая (5)	0,3...0,4	75...80	120...125
Изопентановая (6)	0,35...0,45	78...85	95...100

* Общее число тарелок — от 390 до 720.

Таблица 3.6 — **Технологический режим колонн АГФУ**

Параметр	РК			
	1	2	3	4
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С:				
верха	35	78	44	48
питания	40	150	86	61
низа	130	218	107	106
Число тарелок	60	60	60	60
Флегмовое число	–	2	3	3

Известно, что затраты при ректификации определяются преимущественно флегмовым числом и числом тарелок в колонне. Для близкокипящих компонентов с малой относительной летучестью эти параметры особенно велики. Поэтому из общих капитальных и эксплуатационных затрат на газофракционирование существенная (около половины) часть приходится на разделение фракций i-C_4–$н$-C_4 и i-C_5–$н$-C_5. В этой связи на НПЗ часто ограничиваются фракционированием предельных газов без разделения фракций C_4 и выше.

Назначение, классификация, основные показатели, сорта, требования к качеству СМ изложены в п. 2.3.9.

Практически любое СМ представляет собой масляную основу — базовое масло, в которое вводят присадки разного функционального назначения.

Масляная основа нефтяных СМ представляет собой сложную смесь высококипящих углеводородов с числом углеродных атомов 20...60 (ММ 300...750), выкипающих в интервале 300...650 °С. Сырьем для их производства является мазут, а главным процессом — вакуумная перегонка, в результате которой получают узкие масляные фракции (от 1 до 4) и гудрон. В этих фракциях содержатся: парафиновые углеводороды (алканы нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (цикланы), содержащие пяти- и шестичленные кольца с парафиновыми цепями разной длины; ароматические углеводороды (арены моно- и полициклические); гибридные углеводороды, а также смолисто-асфальтеновые вещества и серо-, азот- и кислородсодержащие гетероорганические соединения. В исходных масляных фракциях нефти содержатся компоненты, составляющие основу базовых масел, и так называемые нежелательные компоненты, ухудшающие физико-химические и эксплуатационные свойства товарных масел, такие как смолисто-асфальтеновые, полициклические ароматические и высокомолекулярные парафиновые углеводороды. Поэтому технология производства базовой основы СМ основана на избирательном удалении из масляных фракций нежелательных углеводородов при максимально возможном сохранении компонентов, обеспечивающих требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства конечных товарных масел.

Методы удаления нежелательных компонентов, то есть очистки масляных фракций, делятся на химические и физические.

При **химической очистке** используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонентами. Наиболее старыми, но до сих пор используемыми методами являются сернокислотная и щелочная очистки. В процессе сернокислотной очистки из исходного сырья удаляются преимущественно смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды. Кислые вещества, остающиеся в очищенном масле после удаления кислого гудрона, удаляют обработкой водным раствором щело-

чи или контактированием с отбеливающими землями. При гидрогенизационных методах очистки требуемое качество масел достигается химическим преобразованием нежелательных компонентов сырья в углеводороды нужной структуры.

Физические методы очистки масел предусматривают разделение масляной фракции на две части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья.

Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей в производствах СМ наибольшее распространение получили экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях. В этих процессах фракционирование масляного сырья осуществляется не по температурным пределам кипения, а по химическому углеводородному составу. Одни групповые химические компоненты сырья хорошо растворяются в выбранном для данного экстракционного процесса растворителе, а другие, наоборот, плохо или совсем не растворяются.

В последние годы в технологии производства базовых масел все более широкое применение находят ГКП, такие как ГО, ГК, гидроизомеризация, гидродепарафинизация. В этих процессах улучшение качества СМ достигается не удалением нежелательных компонентов, а химическим преобразованием их в высокоиндексные низкозастывающие углеводороды с низким содержанием гетероатомов под действием водорода и катализаторов при повышенных температурах и давлениях.

4.1. Основные понятия и определения экстракционных процессов

Целевое назначение экстракционных процессов масляных производств — удаление из исходного сырья низкоиндексных и коксогенных компонентов, таких как смолисто-асфальтеновые и полициклические углеводороды, а также высокоплавких парафинов, ухудшающих низкотемпературные свойства товарных масел. В производстве нефтяных СМ применяются следующие 3 типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфальтизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель : сырье (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырье. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них — дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с рас-

творенными компонентами, а другая — дисперсная фаза — нерастворенные компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья, и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную, систему. Кривая растворимости масляного сырья в растворителях может быть различной в зависимости от качества сырья и типа растворителя. На рис. 4.1 в качестве примера представлена типичная кривая растворимости масляного дистиллята парафинистой нефти в фурфуроле: внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее — область полной взаимной растворимости.

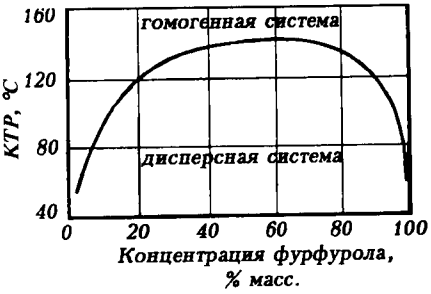


Рисунок 4.1 — Зависимость КТР для системы масло из парафинистой нефти — фурфурол

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя.

Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

В масляных производствах после отгонки растворителей из обеих фаз получают полупродукты под следующими названиями:

	Из дисперсионной среды	Из дисперсной фазы
Деасфальтизация	деасфальтизат	асфальтит
Селективная очистка	экстракт	рафинат
Депарафинизация кристаллизацией	депарафинизат	гач или петролатум

Растворяющая способность и избирательность растворителя — два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

Растворяющая способность — показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяю-

щей способности растворителей до сих пор нет. Принято этот показатель оценивать:

1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;
2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;
3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одного и того же растворенного компонента сырья.

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от ХС сырья.

Требования к растворителям. В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов.

Промышленные экстрагенты должны обладать прежде всего следующими эксплуатационными свойствами:

- оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обусловливают выход и качество целевых продуктов);
- низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;
- достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

- иметь высокие химическую и термическую стабильности;
- быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;
- не вызывать коррозии аппаратуры.

К растворителям отдельных экстракционных процессов предъявляется дополнительно ряд специфических требований. Так, растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

- иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;
- обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинизата и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;
- способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

- обладать хорошей коагулирующей способностью;
- иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях;
- не растворять или плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол, крезол и N-метилпирролидон. В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, дихлорэтан, метиленхлорид.

Типы экстракционных аппаратов. Процессы экстракций отличаются в конкретных случаях используемыми растворителями и технологическими параметрами, но подчиняются общим закономерностям массообменных процессов и осуществляются в типовых аппаратах, называемых экстракторами.

Эффективность экстрактора при прочих равных условиях зависит от совершенствования контактирования исходной жидкой смеси и растворителя, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а четкость разделения (расслоения) — обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе или созданием центробежных сил.

К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии и др. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых

наибольшее применение в производстве масел получили колонные экстракторы непрерывного противоточного контактирования фаз.

В качестве критерия эффективности экстракторов преимущественно используют, как и в РК, **число теоретических тарелок.**

По сравнению с ректификацией в экстракционных процессах для получения целевого продукта заданного качества с его отбором, близким к потенциальному, требуется значительно меньшее число теоретических тарелок. Так, в экстракционных процессах масляных производств считается вполне достаточным 5...7 теоретических тарелок.

В зависимости от типа растворителя экстракторы подразделяются на следующие два типа: с верхней и нижней подачей растворителя.

Экстракторы 1-го типа применяются в тех случаях, когда используют более плотный, по сравнению с сырьем, растворитель, как, например, фенол, фурфурол, N-метилпирролидон и др.

Экстракторы 2-го типа с нижней подачей более легкого, чем сырье, растворителя применяют в процессах деасфальтизации пропаном, бутаном или легким бензином.

В настоящее время в производствах СМ эксплуатируются экстракционные колонны разных поколений: от старых насадочных (с кольцами Рашига) до тарельчатых с более эффективными контактными устройствами или экстракторов с регулярными насадками. В последние годы находят применение экстракторы типа роторно-дисковых контакторов и центробежные.

4.2. Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел

Физико-химическую сущность, механизм и количественные закономерности экстракционных процессов в настоящее время большинство отечественных и зарубежных исследователей трактуют с позиций молекулярной теории растворов, в соответствии с которой фазовое состояние химических веществ определяется двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием, обусловливающим потенциальную энергию молекул, и, с другой — тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия в растворах углеводородов. Согласно современным представлениям о межмолекулярном взаимодействии, в растворах диэлектриков (в частности, углеводородов) действуют силы Ван-дер-Ваальса (трех типов) и водородные связи.

Ориентационное взаимодействие. Когда молекулы жидкости или растворителя и сырья обладают полярностью, то есть дипольным моментом (дипольный момент молекулы равен произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов), то между различными частями молекул, несущими электри-

ческий заряд, в зависимости от взаимного их расположения (ориентации) возникают либо силы отталкивания (положение *а*), либо силы притяжения (положение *б*). Так, положение *а*, отвечающее взаимному отталкиванию обоих концов молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение *б*, при котором усиливается взаимное притяжение между молекулами жидкости (или молекулами растворителя и сырья), будет более вероятным и устойчивым (рис. 4.2). Ориентационному взаимодействию в среде полярных растворителей в большей степени подвержены гетероорганические соединения масляного сырья.

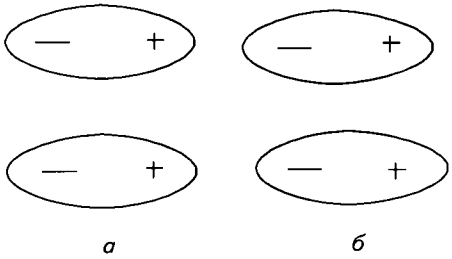


Рисунок 4.2 — Расположение молекул по полярности

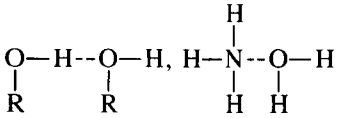
Индукционное взаимодействие. Установлено, что растворители, обладающие значительным дипольным моментом, способны индуцировать дипольный момент у молекул асимметричной и слабоасимметричной структуры. Следовательно, индуцированию подвержены как полярные, так и некоторые неполярные углеводороды масляного сырья. Под влиянием электростатического поля растворителя в таких молекулах масляной фракции возникает деформация внешнего электронного слоя, что приводит к неравномерному распределению зарядов на отдельных участках молекул. В результате неполярная молекула временно превращается в индуцированный диполь. Молекулы с индуцированным дипольным моментом подвергаются далее ориентационному взаимодействию и переходят в раствор полярного растворителя.

Дисперсионное взаимодействие. Молекулы не могут находиться в состоянии покоя даже при температуре абсолютного нуля, поэтому в процессе движения электронов в отдельные моменты времени распределение зарядов может стать несимметричным, то есть может образоваться такая конфигурация, в результате которой молекула приобретает мгновенный дипольный момент. Эти быстро меняющиеся (виртуальные) диполи создают вокруг молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних молекулах дипольные моменты. Это приводит, в свою очередь, к появлению постоянно возобновляющихся сил притяжения, что обусловливает взаимную ориентацию неполярных молекул. Следовательно, природа дисперсионного взаимодействия тоже дипольная.

Дисперсионное взаимодействие проявляется при взаимодействии не только неполярных, но и полярных молекул и является наиболее универсальным по сравнению с остальными силами межмолекулярного взаимодействия.

Водородная связь. Атом водорода в соединениях с кислородом, азотом, фтором, хлором, иногда серой и фосфором обладает способностью связывать не один, а два атома этих элементов. С одним из них водород связывается прочной химической (ковалентной) связью, а с другим — менее прочной, так называемой водородной связью. Возможность образования такой Н-связи обусловливается

тем, что атом водорода содержит всего один электрон; отдав свой единственный электрон для образования прочной химической связи, ядро водорода с диаметром в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов приобретает способность подойти исключительно близко к другим атомам молекул, не вызывая при этом сил отталкивания, и вступать во взаимодействие с их электронами. Высокая ассоциация молекул спиртов R–OH, образование гидратов аммиака, кристаллическое состояние карбамида обусловливаются образованием водородной связи:



Водородная связь объясняет аномально высокие температуры кипения и плавления ряда веществ, аномальную диэлектрическую проницаемость и не соответствующую строению молекул растворимость. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах; с повышением температуры водородные связи ослабляются или рвутся вследствие усиления теплового движения молекул.

Классификация растворителей. По способности растворять групповые химические компоненты нефтяного сырья органические и некоторые неорганические растворители можно классифицировать на две группы.

К первой группе относятся неполярные растворители, не обладающие дипольным моментом, межмолекулярное взаимодействие которых с растворяемым осуществляется за счет дисперсионных сил. Неполярными (или слабополярными) растворителями являются низкомолекулярные жидкие или сжиженные алканы, бензол, а также соединения с очень небольшим дипольным моментом — толуол, четыреххлористый углерод, этиловый эфир, хлороформ и т. д.

Ко второй группе относятся полярные растворители с высоким дипольным моментом. Взаимодействие полярных растворителей с растворяемым веществом носит смешанный характер и складывается из дисперсионного и ориентационного эффектов, причем последний часто является преобладающим. Полярными растворителями, широко применяемыми при очистке масел, являются фенол, фурфурол, крезолы, N-метилпирролидон, ацетон, метилэтилкетон и другие.

Выбор растворителей для промышленных экстракционных процессов очистки масляного сырья значительно облегчается тем обстоятельством, что удаление нежелательных компонентов масел осуществляют путем последовательной (ступенчатой) экстракции: вначале проводят деасфальтизацию и обессмоливание гудронов (I ступень), затем деароматизацию деасфальтизата и масляных дистиллятов (II ступень) и далее депарафинизацию рафинатов (III ступень). Следовательно, целевым назначением каждой ступени экстракции становится извлечение только одного компонента, а не сразу всех нежелательных компонентов масляного сырья, для чего, естественно, значительно легче подобрать оптимальный растворитель.

4.3. Основы технологии процесса пропановой деасфальтизации гудрона

Назначение процесса — удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости.

Традиционным сырьем процессов деасфальтизации является остаток вакуумной перегонки нефтей — гудрон.

Целевым продуктом являются деасфальтизаты, используемые для выработки остаточных масел, и побочным — асфальты, служащие сырьем для производства битумов или компонентами КТ.

Растворители. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95...96%-й чистоты. В состав технического пропана (получаемого обычно из установок алк.) входят примеси этана и бутанов. Допускается содержание этана не выше 2 % мас. и бутанов не более 4 % мас. При повышенных концентрациях этана в техническом пропане, хотя и улучшаются избирательные свойства растворителей, повышается давление в экстракционной колонне и системе регенерации. При избыточном содержании бутанов за счет повышения растворяющей способности растворителя ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудшается цвет). Особенно нежелательно присутствие в пропане олефинов (пропилена и бутиленов), снижающих его селективность, вследствие чего возрастает содержание смол и полициклических ароматических углеводородов в деасфальтизате.

В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси с пропаном, а также легкий бензин.

Качество сырья. Требуемое качество деасфальтизата обеспечивается регулированием технологических параметров процесса и ФС сырья деасфальтизации на стадии вакуумной перегонки мазута.

При недостаточно четкой вакуумной перегонке мазута получающийся гудрон содержит большое количество фракций, выкипающих до 500 °С. Низкомолекулярные углеводороды, содержащиеся в остаточном сырье, более растворимы в пропане в области предкритических температур, чем высокомолекулярные фракции. Растворяясь в пропане, они действуют как промежуточный растворитель, повышая растворяющую способность растворителя по отношению к высокомолекулярным и полициклическим углеводородам и смолам. В результате ухудшаются показатели деасфальтизата по коксуемости и вязкости. При деасфальтизации более концентрированных остатков получающийся деасфальтизат характеризуется более низкой коксуемостью, лучшим цветом, меньшим содержанием металлов (ванадия и никеля), серы и т. д. При этом в силу низкого потенциального содержания ценных масляных фракций выход деасфальтизата, естественно, ниже, чем при переработке облегченных остатков. Однако чрез-

мерная концентрация остатка вакуумной перегонки также нецелесообразна, поскольку при этом помимо снижения отбора целевого продукта значительно повышается вязкость деасфальтизата, что не всегда допустимо.

На выбор ФС сырья деасфальтизации влияет и ХС остаточных фракций перерабатываемой нефти. При деасфальтизации остатков нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений целесообразно оставлять в гудроне до определенного предела низкомолекулярные фракции, повышающие растворяющую способность пропана. При переработке малосмолистых нефтей целесообразна, наоборот, более высокая концентрация гудронов.

Таким образом, для получения оптимального выхода деасфальтизата с заданными свойствами в зависимости от качества сырья необходимо подбирать оптимальные ФС гудрона и режим его деасфальтизации.

Температура экстракции. При пониженных температурах (50...70 °С) пропан проявляет высокую растворяющую способность и низкую избирательность и является преимущественно осадителем асфальтенов. При повышенных температурах экстракции (85 °С и выше) у пропана, наоборот, низкая растворяющая способность и повышенная избирательность, что позволяет фракционировать гудроны с выделением групп углеводородов, различающихся по структуре и ММ. Следовательно, в этой температурной области пропан является фракционирующим растворителем. Антибатный характер зависимости растворяющей способности и избирательности пропана от температуры можно использовать для целей регулирования выхода и качества деасфальтизата созданием определенного температурного профиля по высоте экстракционной колонны: повышенной температуры вверху и пониженной — внизу. Более высокая температура в верхней части колонны будет способствовать повышению качества деасфальтизата, а пониженная температура низа колонны — обеспечивать требуемый отбор целевого продукта.

Кратность пропана к сырью. В экстракционных процессах растворитель расходуется, во-первых, на насыщение сырья растворителем и, во-вторых, на последующее разбавление насыщенного раствора с образованием двухфазной системы. Первая составляющая расхода растворителя, очевидно, будет зависеть симбатно от потенциального содержания в сырье растворимых компонентов, а вторая — от гидродинамических условий в экстракционных аппаратах, благоприятствующих четкости разделения фаз. Чрезмерное разбавление дисперсионной среды свыше оптимальной величины нерационально, поскольку при этом возрастают затраты энергии на регенерацию растворителя, снижается производительность установок по исходному сырью и, что очень важно, это может привести к ухудшению качества целевого продукта из-за снижения избирательности растворения.

Эксплуатацией промышленных установок пропановой деасфальтизации установлено, что чем выше содержание коксогенных соединений в гудроне, тем при более низкой оптимальной кратности растворителя получается деасфальтизат требуемого качества (с коксуемостью около 1 %).

Выход деасфальтизата в зависимости от качества сырья при отсутствии экспериментальных данных можно приближенно рассчитать по формуле Б. И. Бондаренко:

$$y = 94 - 4x + 0{,}1(x - 10)^2,$$

где y — выход в процентах деасфальтизата с коксуемостью 1,1...1,2 %; x — коксуемость сырья (x = 4...18 %).

В табл. 4.1 приведены режимы деасфальтизации типичных видов отечественного сырья.

Таблица 4.1 — **Типовой технологический режим деасфальтизации гудронов из различных нефтей**

Показатель	Сырье — гудроны из нефтей				
	западносибирских	туркменоузбекских	волгоуральских (туймазинской, ромашкинской)	пермских	волгоградских (жирновской, коробковской)
Число ступеней деасфальтизации	1	2	1	1	1
I ступень					
Кратность пропан : сырье (по объему)	5 : 1	7 : 1	5 : 1	7 : 1	8 : 1
Температура в экстракционной колонне, °С					
верх	78...82	77...79	79...82	78...80	75...77
низ	58...63	62...66	55...61	61...63	57...59

Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата разной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации того же сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающим технологическим процессам глубокой переработки нефтяного сырья.

Установки пропановой деасфальтизации гудрона включают следующие основные секции: секцию деасфальтизации гудрона в экстракционной колонне с получением растворов деасфальтизата и битума; секцию четырехступенчатой регенерации пропана из раствора деасфальтизата; секцию двухступенчатой регенерации пропана из битумного раствора; секцию обезвоживания влажного пропана и секцию защелачивания обезвоженного пропана от сероводорода, вызывающего коррозию аппаратуры.

4.4. Основы технологии процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизатов

Назначение процессов селективной очистки — удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости (по признаку извлечения нежелательного компонента его можно назвать процессом деароматизации масел).

Сырьем процессов служат масляные дистилляты, получаемые при вакуумной перегонке мазутов, и деасфальтизаты гудронов.

Целевые продукты процессов — рафинаты — направляются на депарафинизацию с целью улучшения низкотемпературных свойств масел. Побочные продукты селективной очистки — экстракты — используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент КТ.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон (NMП).

На результаты очистки влияют качество сырья, природа и количество растворителя, температурный режим и эффективность экстракционного аппарата.

Качество сырья. Поскольку целевым назначением процесса очистки масел избирательными растворителями является повышение индекса вязкости, то качество сырья следует рассматривать в первую очередь с точки зрения содержания в нем высокоиндексных компонентов.

Известно, что в масляных фракциях нефтей парафино-нафтенового основания содержится больше углеводородов, обеспечивающих высокий индекс вязкости, чем в соответствующих фракциях тяжелых высокоароматизированных нефтей. Поэтому, с точки зрения производства масел с хорошими вязкостно-температурными свойствами, более предпочтительны нефти нафтенового основания.

Чем уже температурные пределы выкипания дистиллятных фракций, тем более эффективно проходит их очистка селективным растворителем.

При очистке деасфальтизатов важную роль играет глубина деасфальтизации, оцениваемая коксуемостью. Очевидно, что легче «деароматизировать» деасфальтизат с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, то есть деасфальтизат с меньшей коксуемостью. Поэтому коксуемость деасфальтизатов не должна превышать 1,2 % мас. (предпочтительно около 1,0 % мас.).

Природа растворителя. В настоящее время в мировой нефтепереработке для селективной очистки масел применяются в основном следующие три избирательных растворителя: фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

Фенол — оксибензол — сильно токсичен. По растворяющей способности он значительно превосходит фурфурол, поэтому очистка масел фенолом производится при меньшем расходе растворителя и более низких температурах.

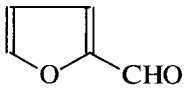


При очистке масел фенолом достаточно полно извлекаются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями. В значительно меньшей степени извлекаются фенолом смолистые соединения. Практически совсем не растворимы в феноле асфальтены, поэтому остаточные продукты (гудроны, полугудроны) должны быть предварительно деасфальтизированы.

При фенольной очистке масляные фракции одновременно обессериваются и деазотируются в результате их удаления в составе полициклических углеводородов и смол.

Сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления, вязкость и поверхностное натяжение фенола при температурах очистки, относящиеся к его недостаткам, затрудняют массообмен и способствуют образованию эмульсии. В результате при очистке масел фенолом не могут быть использованы высокоэффективные экстракционные аппараты, в частности роторно-дисковые контакторы, хорошо зарекомендовавшие себя при очистке фурфуролом.

Фурфурол — гетероциклический альдегид фуранового ряда. Фурфурол относится к числу избирательных растворителей с высокой селективностью и сравнительно низкой растворяющей способностью. При фурфурольной очистке масел достигается четкое экстрагирование низкоиндексных компонентов из сырья и, как следствие, высокие выходы рафината, однако процесс требует повышенного расхода растворителя по сравнению с фенольной очисткой.



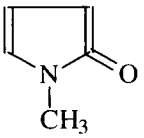
Фурфурол обладает более высокой плотностью, и в этой связи сепарация рафинатной и экстрактной фаз по высоте экстракционной колонны будет осуществляться более полно при очистке масел.

Фурфурол имеет более низкую температуру плавления, а это, в свою очередь, обеспечивает более широкий диапазон рабочих температур в экстракционной колонне при фурфурольной очистке масел. Температура низа экстракционной колонны при фенольной очистке ограничена температурой плавления фенола.

Фурфурол имеет и более низкую температуру кипения, что снижает тепловые затраты при регенерации растворителей из фаз.

Из-за пониженной растворяющей способности фурфурол применяется при очистке преимущественно дистиллятных масляных фракций.

Основным недостатком фурфурола являются его низкие термическая и окислительная способности. По этой причине в технологическую схему фурфурольной очистки масел приходится ввести дополнительную стадию деаэрации сырья, где под вакуумом с подачей перегретого водяного пара из сырьевого потока удаляются воздух и влага. Кроме того, для предотвращения окисления фурфурола его вынуждены хранить под защитным слоем масла или инертного газа.



N-метилпирролидон имеет более высокую растворяющую способность по сравнению с фурфуролом и несколько меньшую — по сравнению с фенолом. От фенола N-метилпирролидон (NMП) отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел NMП обеспечивает больший (на 5…7 %) выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, NMП не образует азеотропа с водой, что практически исключает необходимость водного контура в блоке регенерации растворителя, при этом достигается снижение энергозатрат примерно на 25…30 %.

В структуре мощностей селективной очистки масел за рубежом, особенно в США, преобладают процессы с использованием NMП (~45 %) и фурфурола (~35 %), а в бывшем СССР — главным образом фенола (>70 %).

Кратность растворителя. Количество растворителя подбирается в зависимости от качества сырья и требуемого качества рафината. Чем выше содержание низкоиндексных компонентов в сырье, тем выше должна быть кратность растворителя к сырью. Аналогично, ужесточение требований к качеству рафината требует увеличения расхода растворителя. При прочих равных условиях деароматизация дистиллятного сырья широкого ФС, по сравнению с сырьем более узкого ФС, требует большей кратности растворителя. При селективной очистке деасфальтизатов требуемая кратность растворителя симбатно возрастает с повышением их коксуемости:

Увеличение кратности растворителя к сырью сопровождается дополнительным растворением компонентов сырья и переходом их в экстрактный раствор. Поэтому выход рафината с увеличением кратности растворителя монотонно снижается, а его индекс вязкости и стабильность против окисления повышаются. Однако улучшение качества масел наблюдается лишь до определенного момента, после которого как индекс вязкости, так и стабильность против окисления ухудшаются.

Температурный режим экстракции подбирается в зависимости от КТР сырья и требуемого качества рафината.

Чем выше температура кипения сырья, тем выше величина его КТР и тем при более высокой температуре можно его очищать. Повышенное содержание асфальтосмолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов понижает КТР и требует более низкой температуры экстракции. Практически температура очистки поддерживается на 10…25 °С ниже КТР сырья в зависимости от требуемого качества рафината и составляет 55…70 °С для дистиллятного сырья, 75…95 °С для деасфальтизатов при очистке фенолом, 60…90 и 95…115 °С соответственно при использовании фурфурола.

Как и в процессе деасфальтизации, для улучшения четкости разделения процесс селективной очистки масел целесообразно вести при высоком температурном градиенте. На установках фурфурольной очистки масел градиент экстракции поддерживают на уровне 30…40 °С, а на фенольной — всего 10…20 °С.

4.5. Основы технологии процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией

Назначение процессов депарафинизации — удаление из рафинатов высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания.

Различают процессы:

- обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от –10 до –15 °С;
- глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания –30 °С и ниже.

Целевым продуктом депарафинизации являются депарафинизаты — депарафинированные дистиллятные и остаточные масла.

В качестве **побочных продуктов** получают гачи из дистиллятного и петролатумы из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов, широко применяемых в различных областях (в бумажной, текстильной, полиграфической, кожевенной, спичечной, лакокрасочной, пищевой промышленностях; в медицине для изготовления свечей, вазелинов, восковых композиций, консистентных смазок; в химической промышленности для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств, α-олефинов и др.).

Процесс представляет собой одну из разновидностей процесса экстракции — экстрактивную кристаллизацию — и основан на разной растворимости углеводородных компонентов масел в некоторых растворителях при низких температурах.

Наибольшее распространение как растворители в современных производствах масел получили кетонароматические углеводороды: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом. За рубежом все более широкое распространение получает смесь МЭК с метилизобутилкетоном.

В качестве хладоагентов на установках депарафинизации применяются пропан или аммиак, использование которых позволяет получать масла с температурой застывания до –20 °С. На установках глубокой депарафинизации при производстве масел с температурой застывания –30 °С и ниже в дополнение к охлаждению аммиаком или пропаном применяется охлаждение этаном или этиленом.

Природа, состав и кратность растворителя к сырью. Растворители в процессе депарафинизации выполняют следующие функции:

1) снижение вязкости обрабатываемого сырья для облегчения последующего отделения выкристаллизовавшегося парафина от депарафинизируемого масла. Чтобы выполнить эту функцию, сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость в широком интервале температур вплоть до температур кристаллизации;
2) функции избирательного растворителя. Они должны при температурах депарафинизации хорошо и полностью растворять низкозастывающие масляные

углеводороды и не растворять при этом кристаллизующиеся компоненты сырья.

В неполярных растворителях, ранее применявшихся для депарафинизации (сжиженном пропане, бутане и гептане), твердые углеводороды при температурах плавления растворяются неограниченно, причем их растворимость изменяется экстремально с ростом ММ растворителя.

В полярных растворителях твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. В связи с этим большая часть растворителей, применяемых при депарафинизации и обезмасливании, представляет собой смеси полярных и неполярных растворителей, в которых первый является осадителем твердых парафинов, а второй — растворителем вязкостно-застывающих компонентов масляного сырья. Наибольшее распространение в производствах масел получили смеси низкомолекулярных кетонов (ацетон, метилэтилкетон) с бензолом и толуолом, а в последнее время — только с толуолом — менее токсичным по сравнению с бензолом. Метилэтилкетон (МЭК), по сравнению с ацетоном, обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и потому требует меньших количеств добавки толуола. При прочих равных условиях выход депарафинизата с применением МЭК в качестве осадителя больше, чем с ацетоном, а температурный градиент депарафинизации (ТГД) и содержание масла в твердой фазе меньше. Это обусловливается тем, что с ростом ММ кетонов повышается роль дисперсионных сил, а следовательно, и растворяющая их способность. При увеличении содержания ароматического растворителя в смеси с кетонами увеличиваются продолжительность фильтрования (то есть работы фильтров без забивки), ТГД и выход депарафинизата, но повышается температура его застывания.

На практике содержание ацетона или МЭК в смеси с толуолом составляет соответственно 25...40 и 40...60 %.

На зарубежных НПЗ в последние годы широко применяют в качестве растворителей в процессах депарафинизации кетоны большей ММ, такие как метилизобутилкетон, метилпропилкетон, метилизопропилкетон и др. Эти кетоны, по сравнению с ацетоном и МЭК, обладают повышенной растворяющей способностью при лучшей избирательности и применяются без добавления бензола или толуола. Важным их достоинством является низкий (практически нулевой) ТГД, большая относительная скорость фильтрования и больший выход депарафинизата. К недостаткам этих кетонов следует отнести их дефицитность в нашей стране и дороговизну.

Разбавление сырья депарафинизации маловязким растворителем не только вызывает снижение вязкости кристаллизуемого раствора, но и положительно влияет на микроструктуру выделяющегося парафина. Кристаллические образования, возникающие из маловязкого раствора, имеют более крупные и четкие формы.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость раствора снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации

и, следовательно, образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. С другой стороны, чрезмерное разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе, что вызывает возникновение большого количества мелкодисперсных кристаллов парафинов. Оптимальная величина кратности растворителя зависит от ФС и ХС сырья, его вязкости, химической природы растворителя и требований к качеству депарафинизатов. При этом следует учесть то обстоятельство, что с увеличением кратности растворителя повышаются эксплуатационные затраты. Очевидно, что с повышением вязкости сырья и глубины депарафинизации требуемая кратность растворителя будет возрастать.

Качество сырья. По влиянию качества сырья на эффективность процессов депарафинизации установлены следующие закономерности:

1. Чем выше температура кипения и вязкость сырья, тем меньше полнота выделения твердых парафинов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания депарафинизата. Поэтому процесс депарафинизации остаточных рафинатов характеризуется меньшими скоростями фильтрации и более низкой производительностью установок.
2. Чем выше вязкость сырья и содержание в нем кристаллизующихся компонентов, тем большая кратность растворителя требуется.
3. Чем уже ФС сырья, тем выше скорость фильтрации, выход депарафинизата и меньше содержание масла в гаче.

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из важных параметров процессов депарафинизации и обезмасливания, который обусловливает микроструктуру кристаллов парафинов. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинизата. Кроме того, при этом повышается содержание масла в гаче или петролатуме. При снижении скорости охлаждения раствора образуются агрегаты кристаллов, разделенные жидкой фазой и свободно перемещающиеся в дисперсионной среде. Это позволяет проводить процесс депарафинизации с высокой скоростью фильтрования. Выбор оптимальной скорости охлаждения определяется ФС сырья, природой и кратностью растворителя. Обычно чем выше температура выкипания масляной фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора. При прочих равных условиях последняя для дистиллятного сырья выше, чем для остаточного.

Практикой эксплуатации установок депарафинизации установлено, что скорость охлаждения наиболее важна на начальной стадии охлаждения, то есть в момент образования первичных центров кристаллизации. При температурах конечного охлаждения, когда основная масса парафинов выкристаллизовалась из раствора, скорость охлаждения может быть повышена.

На полноту и четкость отделения кристаллов парафинов от дисперсионной среды влияет также предварительная термическая обработка раствора до температуры, на 10…15 °С превышающей температуру полной растворимости мельчайших частиц парафинов в масле, которые могут стать первичными центрами кристаллизации с образованием мелких кристаллов твердых углеводородов.

Порционная подача растворителя является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы в процессах депарафинизации и обезмасливания. При порционной подаче растворителя создаются условия для раздельной кристаллизации высоко- и низкоплавких парафинов. При первом разбавлении сырья часть растворителя подается в количестве, достаточном для образования первичных, наиболее крупных, кристаллов из высокоплавких парафинов нормального строения. При дальнейшем охлаждении раствора с подачей следующей порции растворителя осуществляется кристаллизация на первичных кристаллах более низкоплавких компонентов, в состав которых могут входить низкомолекулярные *н*-алканы, изоалканы и циклические углеводороды. Такой способ подачи растворителя позволяет не только повысить скорость фильтрования и выход депарафинизата, но и проводить процесс с большей скоростью охлаждения.

Порционная подача растворителя особенно эффективна при депарафинизации и обезмасливании дистиллятного сырья широкого ФС. При депарафинизации рафинатов узкого ФС этот способ менее эффективен из-за большей однородности состава кристаллизующихся парафинов.

Температура конечного охлаждения (фильтрования) должна быть ниже заданной температуры застывания депарафинизата на величину, равную ТГД (5…10 °С) для кетонсодержащих растворителей.

Глубокая депарафинизация применяется при производстве низкозастывающих маловязких масел, таких как трансформаторное, конденсаторное, арктическое и др. Процесс проводят также в растворе кетон-толуол при температурах конечного охлаждения и фильтрования суспензий от –62 до –64 °С. Такая низкая температура охлаждения не может быть достигнута в аммиачных кристаллизаторах, поэтому на конечной стадии охлаждения в качестве хладоагента используют сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются только маловязкие рафинаты, твердые углеводороды, которые состоят в основном из *н*-алканов, образующих крупные кристаллы, что позволяет при фильтровании с достаточной полнотой отделять твердую фазу от жидкой и получать масла с температурами застывания от –45 до –55 °С. Выход глубокодепарафинированного масла составляет 55…65 % мас. от сырья.

Технологическая схема процесса глубокой депарафинизации аналогична схеме обычной депарафинизации, за исключением того, что после регенеративных и аммиачных (или пропановых) кристаллизаторов раствор рафината дополнительно охлаждается в этановых кристаллизаторах. Глубокую депарафинизацию обычно проводят с двухступенчатым фильтрованием, а иногда и в три ступени, последовательно повышая температуру.

5.1. Типы и назначение термолитических процессов

Под термолитическими процессами (ТП) подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья — совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т. е без применения катализаторов. Основные параметры ТП, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов, — качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза [1].

Типы ТМ, применяемые в современной нефтепереработке, перечислены ниже.

Термический крекинг (ТК) высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2...4 МПа) и температуре 500...540 °С с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. основным назначением этого «знаменитого» в свое время процесса было получение из ТНО дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной ДС (60...65 пунктов по ОЧММ), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием таких более эффективных КП, как КК, каталитический риформинг, алк. и др., процесс ТК остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил свое промышленное значение. В настоящее время ТК применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к ТНО промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получившая название ВБ, — процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлении (1,5...3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости КТ.

Коксование — длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и темпе-

[1] Термин, употребляемый применительно к термолитическим процессам, по аналогии с катализом в каталитических процессах.

ратуре 470...540 °С. Основное целевое назначение коксования — производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования — малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

Пиролиз — высокотемпературный (750...800 °С) термолиз газообразного, легкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого ФС с большим содержанием непредельных углеводородов.

Процесс получения технического углерода (сажи) — исключительно высокотемпературный (свыше 1200 °С) термолиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твердого высокодисперсного углерода — продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья, по существу, на составляющие элементы.

Процесс получения нефтяных пеков (пекование) — новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термолиза (карбонизации) тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360...420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта — пека — в процессе получают газы и керосино-газойлевые фракции.

Процесс получения нефтяных битумов — среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) ТНО (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250...300 °С.

5.2. Теоретические основы термолитических процессов переработки нефтяного сырья

5.2.1. Основы химической термодинамики термолитических реакций углеводородов

В ТП и КП нефтепереработки одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация), так и экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алк., полимеризация, конденсация) и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство,

что в продуктах термолиза (и катализа) нефтяного сырья всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных до самых высокомолекулярных: от водорода и сухих газов до смолы пиролиза, крекинг-остатка и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давления процесса, ХС и ММ сырья возможен термолиз с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при газофазном пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза, как в жидкофазном процессе коксования ТНО. Часто ТП и КП в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка водорода с целью подавления реакций коксообразования.

Из курса физической химии известно, что термодинамическая вероятность протекания химических реакций, независимо от того, являются они или нет термическими или каталитическими (поскольку катализатор не влияет на равновесие реакций), определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса (ΔZ) j-й реакции.

Если уравнение какой-либо (j-й) химической реакции написать в виде

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_{ij} A_i = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots s), \tag{5.1}$$

где i — номер химического вещества A; j — номер реакции; m — общее число участвующих в реакции химических веществ A_i; s — число независимых реакций; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент при A_i в j-й реакции (со знаком плюс для конечных и минус для исходных веществ), то изменение свободной энергии Гиббса для этой реакции можно рассчитать как

$$\Delta Z_j = \sum_{i=1}^{m} \nu_i \Delta Z_{A_i}, \tag{5.2}$$

где ΔZ_{A_i} — свободная энергия образования A_i химического вещества из элементов [2].

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия K_p этой реакции следующей зависимостью:

$$\ln K_{pj} = \frac{-\Delta Z_j}{RT}, \tag{5.3}$$

где R — газовая постоянная; T — температура, К.

Отрицательное значение ΔZ_j при температуре T и давлении p означает, что при этих условиях данная (j-я) химическая реакция может протекать самопроизвольно. При этом чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔZ_j, тем больше вероятность протекания реакции и тем больше будут равновесные концентрации ее продуктов.

---

[2] В качестве примера можно привести реакцию дегидроциклизации *н*-гексана $C_6H_{14} = C_6H_6 + 3H_2$, для которой $\Delta Z_j = \Delta Z_{C_6H_6} + 3\Delta Z_{H_2} - \Delta Z_{C_6H_{14}}$.

В табл. 5.1 приведены данные по свободной энергии образования некоторых углеводородов при различных температурах и стандартном давлении (101 325 Па). Видно, что значение ΔZ_{Aj} для всех углеводородов зависит от молекулярной структуры и существенно возрастает с ростом их ММ и повышением температуры (кроме ацетилена). Из этих данных следует вывод о том, что высокомолекулярные углеводороды, обладающие, по сравнению с низкомолекулярными, большим запасом энергии образования ΔZ_{Aj} термически менее стабильны и более склонны к реакциям распада, особенно при высоких температурах термолиза.

Таблица 5.1 — **Свободная энергия образования (в кДж/моль) некоторых углеводородов при разных температурах**

Углеводород	Температура, К			
	298,16	**500**	**800**	**1200**
Метан	–50,828	–32,817	–2,302	41,039
Этан	–32,898	4,889	66,633	151,563
Пропан	–23,498	34,857	127,443	255,362
Бутан	–17,143	60,857	185,039	355,096
Изобутан	–20,928	60,229	188,852	364,811
Пентан	–8,371	90,031	245,983	458,857
Гексан	–0,293	118,446	305,875	561,322
Гептан	8,119	147,076	366,024	664,072
Октан	16,532	175,874	426,503	767,331
Декан	33,358	233,507	547,468	970,101
Этилен	68,146	80,546	102,501	134,317
Пропилен	62,741	93,965	145,701	218,278
Бутен-1	75,531	123,682	206,974	321,197
Изобутилен	58,095	112,085	198,771	318,351
Пентен-1	79,357	151,601	266,118	422,443
Гексен-1	87,644	180,315	326,554	525,743
Гептен-1	96,057	209,108	387,037	628,992
Октен-1	104,468	245,439	447,514	732,256
Децен-1	121,292	245,533	568,472	938,722
Циклопентан	38,633	122,426	256,994	441,279
Циклогексан	31,767	142,603	317,928	554,918
Метилциклопентан	35,786	138,121	301,063	423,071
Бензол	129,901	164,243	221,157	300,476
Толуол	122,343	175,004	260,488	378,793
Кумол	137,028	232,125	382,889	588,901
Ацетилен	209,281	197,541	180,733	159,423
Бутадиен-1,3	150,722	180,189	228,029	294,236

Поскольку в реакциях крекинга из исходных высокомолекулярных углеводородов образуются низкомолекулярные, а при синтезе, наоборот, низкомолекулярные превращаются в высокомолекулярные продукты, то эти две группы реакций термолиза должны антибатно различаться не только по тепловым эффектам (эндо- и экзотермические), но и по температурной зависимости энергии Гиббса ΔZ_j.

Как следует из рис. 5.1, значения ΔZ_j с ростом температуры уменьшаются для эндотермических реакций крекинга углеводородов и повышаются для экзотермических реакций синтеза (на рисунке отложены отрицательные значения ΔZ_j). Это означает, что термодинамическая вероятность протекания реакций возрастает в эндотермических реакциях крекинга с повышением температуры, а в экзотермических реакциях синтеза — наоборот, при понижении температуры. По этому признаку реакции крекинга являются термодинамически высокотемпературными, а синтеза — термодинамически низкотемпературными.

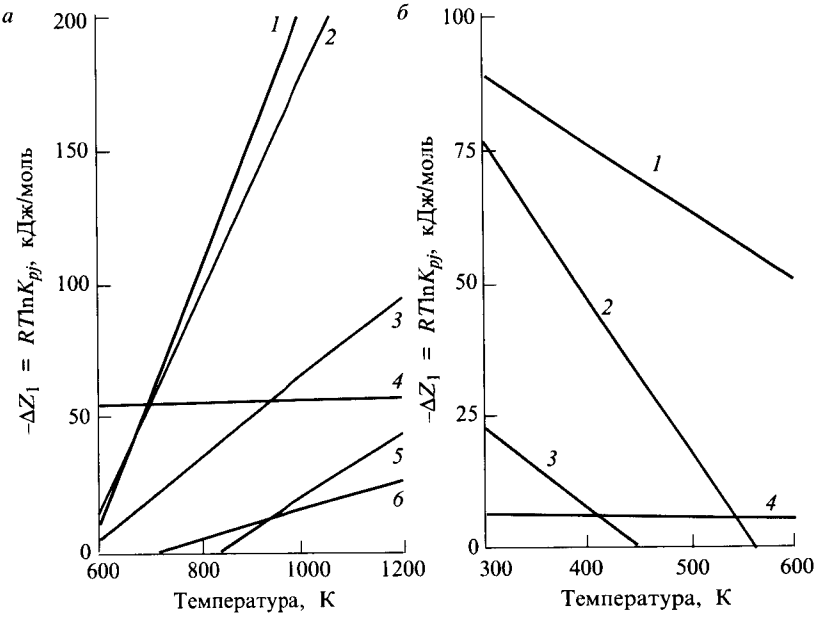


Рисунок 5.1 — Температурная зависимость изменения энергии Гиббса:
а — для эндотермических реакций деструкции углеводородов: 1 — дегидроциклизации *н*-гептана ($C_7H_{12} = C_6H_5CH_3 + 4H_2$); 2 — дегидрирования циклогексана ($C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$); 3 — крекинга (*н*-$C_{20}H_{42}$= $= C_{20}H_{22} + C_{10}H_{20}$); 4 — гидрокрекинга (*н*-$C_{20}H_{42} + H_2 = 2C_{10}H_{22}$); 5 — деалкилирования этилбензола ($C_6H_5C_2H_5 = C_6H_6 + C_2H_4$); 6 — циклизации *н*-гептана ($C_7H_{16} = C_6H_{11}CH_3 + H_2$); *б* — экзотермических реакций: 1 — гидрирования *н*-бутена в бутан; 2 — полимеризации *н*-бутена ($3C_4H_8 = C_{12}H_{24}$); 3 — алк. изобутана изобутиленом в изооктан (2,2,4-триметилпентан); 4 — изомеризации *н*-пентана в изопентан

Качественно аналогичный вывод вытекает и из принципа ЛеШателье: повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций слева направо, а экзотермических реакций — в обратном направлении.

Как следует из рис. 5.1, в интервале температур, имеющем место в промышленных процессах нефтепереработки (300...1200 °С), энергия Гиббса изменяется от температуры по линейной зависимости

$$-\Delta Z_j = a + bT. \tag{5.4}$$

Причем знак температурного коэффициента в этом уравнении зависит от энергетики реакций: для эндотермических реакций $b > 0$ и для экзотермических — наоборот, $b < 0$. Численное значение коэффициента b зависит от величины теплового эффекта: оно увеличивается симбатно с ростом теплового эффекта реакций. Так, в реакциях с малым тепловым эффектом (например, изомеризации и ГК) энергия Гиббса слабо зависит от температуры, в то время как для сильно эндо- и экзотермических реакций она изменяется от температуры значительно сильнее.

Для реакций, идущих с изменением мольности, т. е объема системы, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Исходя из принципа Ле-Шателье следует, что повышение давления способствует реакциям синтеза, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для реакций крекинга, идущих с увеличением объема, благоприятны низкие давления. Для реакций, протекающих без изменения объема, таких как изомеризация или замещение, давление не оказывает влияния на их равновесие.

Для прогнозирования вероятности образования того или иного продукта реакций в термодинамике пользуются данными по энергиям связи в химических веществах.

Энергией связи называется количество энергии, необходимое для разрыва или образования определенного типа связи между атомами в молекулах. При возникновении связи происходит переход химической системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся выделением тепла. Следовательно, энергия образования связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается, и энергия разрыва связи отрицательна.

Из сопоставительного анализа данных, приведенных в табл. 5.2, можно сформулировать некоторые качественные выводы о влиянии структуры и ММ углеводородов на величину энергий разрыва связей между атомами углерода, углерода с водородом и углерода с серой.

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль), и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до четырех и затем становится постоянной (на уровне 394 кДж/моль).
2. В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль). Например, в молекуле нормального октана она составляет: 394; 373; 364; 360; 360; 364; 373; 394 кДж/моль.
3. Энергия отрыва атома водорода от вторичного и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.

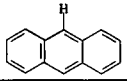
4. В молекуле алкенов энергия отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, — значительно ниже, чем энергия С–Н-связи в алканах.
5. В нафтеновых кольцах прочность связи С–Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов.
6. В молекулах бензола и алкилароматических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С–Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия С–Н-связи в алканах.
7. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С–Н-связи (примерно на 50 кДж/моль).
8. В молекулах алканов длина, строение цепи и местоположение разрываемой связи оказывают влияние на энергию разрыва углерод-углеродной связи качественно аналогично влиянию их на прочность С–Н-связи. Так, связь между крайними углеродными атомами ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов (от 360 для этана до 335 кДж/моль для пентана и выше), а связь между внутренними углеродными атомами — по мере приближения к середине цепи (до 310 кДж/моль). Например, энергия разрыва связи С–С в молекуле *н*-октана в зависимости от ее местоположения изменяется следующим образом: 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335 кДж/ моль.
9. Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С–С-связи в комбинациях с первичным, вторичным ($C_{ВТ}$) и третичным ($C_{ТР}$) атомами углерода. Энергия разрыва углерод-углеродной связи (D_{C-C}) уменьшается в следующей последовательности:

$$D_{C-C} > D_{C-C_{ВТ}} > D_{C-C_{ТР}} > D_{C_{ВТ}-C_{ВТ}} > D_{C_{ВТ}-C_{ТР}} > D_{C_{ТР}-C_{ТР}}$$

10. В алкенах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее (но менее чем в 2 раза), чем С–С-связи в алканах. Так, энергия разрыва С=С-связи в этилене составляет 500 кДж/моль. Однако С–С-связи, сопряженные с двойной (т. е. находящиеся к ней в β-положении), значительно слабее С–С-связи в алканах.
11. Энергия разрыва С–С-связи в кольце циклопентана (293 кДж/моль) и циклогексана (310 кДж/моль) несколько меньше у С–С-связи в середине цепи нормального гексана (318 кДж/моль).
12. В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом ($C–C_{АР}$), менее прочна, чем связь С–С в алканах. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность углерод-углеродной связи приблизительно в такой же степени, как и сопряжение с двойной связью. Сопряжение с несколькими бензольными кольцами снижает прочность С–С-связи еще больше.

13. Энергия разрыва атомов водорода в молекуле водорода (диссоциации) несколько выше C–H-связи в наиболее термостойком метане и составляет 435 кДж/моль.
14. По прочности связь в меркаптанах и связь S–S в дисульфидах сопоставима со связью C–C в алканах.

Таблица 5.2 — **Энергия разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях**

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H–H	435	CH_3–CH_3	360
CH_3–H	431	C_2H_5–CH_3	348
C_2H_5–H	410	C_3H_7–CH_3	339
C_3H_7–H	398	C_4H_9–CH_3	335
C_4H_9–H	394	C_2H_5–C_2H_5	335
u-C_4H_9–H	390	C_3H_7–C_3H_7	318
m-C_4H_9–H	373	*u*-C_3H_7–*u*-C_3H_7	320
CH_2=CH–H	435	C_4H_3–*u*-C_3H_7	318
CH_2=$CHCH_2$–H	301	C_4H_9–C_4H_9	310
ц-C_6H_{11}–H	389	*m*-C_4H_9–*m*-C_4H_9	264
ц-C_5H_9–H	389	CH_2=CH_2	502
C_6H_5–H	427	CH_2CH–CH_3	394
$C_6H_5CH_2$–H	348	CH_2CHCH_2–CH_3	260
$C_6H_5CH_2CH_2$–H	394	$CH_2C(CH_3)$–C_2H_5	268
$(C_6H_5)_2$CH–H	310		310
	423		293
	406		364
CH_3–SH	293	C_6H_5–CH_3	381
$C_2H_5CH_2$–SH	289	C_6H_5–C_2H_5	368
C_6H_5–SH	222	C_6H_5–C_3H_7	360
CH_3–SCH_3	301	$C_6H_5CH_2$–CH_3	264
C_2H_5–SC_2H_5	289	C_6H_5–C_6H_5	414
CH_3S–SCH_3	293	$C_6H_5CH_2$–$CH_2C_6H_5$	197
C_2H_5S–SC_2H_5	293	$(C_6H_5)_2CH$–$CH(C_6H_5)_2$	159

Примечание. Сокращения: *u* — изо; *m* — третичный; *ц* — циклический.

Очевидно, что при термолизе углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения термических, а также КП. Однако компонентный состав и концентрации продуктов химических реакций в реальных промышленных процессах не всегда совпадают с результатами термодинамических расчетов.

При проектировании, математическом моделировании, оптимизации, научных исследованиях и решении проблем интенсификации химико-технологических процессов принято пользоваться кинетическими закономерностями химических реакций.

Не следует противопоставлять химическую кинетику и химическую термодинамику. На основе термодинамических закономерностей проектировщик, инженер или исследователь устанавливает в целом наиболее благоприятную, с точки зрения выхода целевого продукта, область протекания химических реакций. Химическая же кинетика позволяет в термодинамически разрешенной области рассчитать концентрации (не равновесные, а кинетические) продуктов реакций, материальный баланс, геометрические размеры реакционных аппаратов и оптимизировать технологические параметры процессов.

5.2.2. Основные положения механизма термолитических реакций нефтяного сырья

На основании многочисленных исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом почти за столетний период, в настоящее время общепризнано, что:

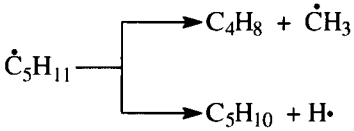
- в основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму;
- в реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации — долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Свойства и реакции радикалов. Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путем разрыва менее прочной С–С-связи: $C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$, а также С–Н-связи: $C_2H_6 \longrightarrow H\cdot + \dot{C}_2H_5$.

Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

Радикалы высокой ММ термически малостабильны и распадаются с образованием низкомолекулярного более устойчивого радикала, в том числе водородного:



При термолизе протекают следующие типы реакций радикалов.

Мономолекулярные реакции распада могут быть двух типов с образованием:

1) монорадикала и молекулы с двойной связью



2) бирадикала:



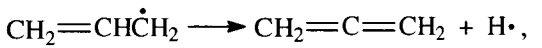
Из двух типов реакций энергетически более выгоден распад 1-го типа. Бирадикалы при дальнейшем распаде образуют только молекулы с двойной связью и далее не участвуют в цепных реакциях термолиза.

Распад радикалов с образованием водородного радикала энергетически менее выгоден, чем образование алкильного радикала.

Если распад радикала возможен по двум путям с образованием в обоих случаях олефина и алкильного радикала, то энергетически более выгоден распад с образованием большего радикала. С перемещением свободной валентности ближе к центру радикала возрастает энергия, необходимая для его распада.

Наиболее вероятные направления радикалов — требующие наименьшей энергии активации. Легче всего происходит распад С–С-связи в β-положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.

При распаде алкильных радикалов энергетически значительно выгоднее образование алкадиенов и водородного радикала



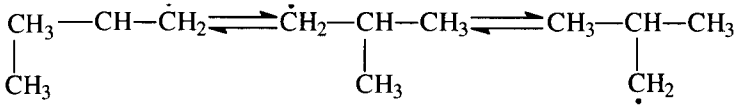
чем образование бирадикала

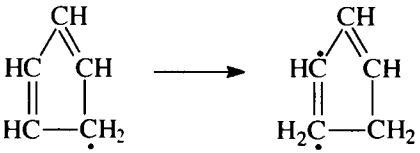


Распад нафтенового радикала с наибольшей скоростью проходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода кольца.

Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они склонны главным образом к реакциям рекомбинации и поликонденсации.

Реакции изомеризации. В процессах термолиза углеводородов могут происходить кроме распада реакции структурной и скелетной изомеризации радикалов:





Реакции замещения представляют собой, по существу, обмен атомом водорода между радикалом ($H^{\bullet}$, $\dot{C}H_3$ и $\dot{C}_2H_5$) (присоединяет) и молекулой углеводорода (отдает):

$$R^{\bullet} + R'H \longrightarrow RH + R^{\bullet\prime}.$$

Реакции присоединения имеют место при взаимодействии радикала с молекулой, имеющей двойную (т.е. π) связь:

$$R^{\bullet} + CH_2 = CH{-}R' \longrightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}R'$$

(например, $\dot{C}_2H_5 + C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_4H_9$).

Реакция рекомбинации обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:

$$R^{\bullet} + R^{\bullet\prime} \longrightarrow RR'$$

(например, $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_8$).

Реакция диспропорционирования радикалов является обратной (обратимой) по отношению к реакции бимолекулярного их образования:

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4, \text{ или } 2\dot{C}_2H_5 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6.$$

Цепные реакции. Первичной реакцией термолиза нефтяного сырья является образование первичного радикала в результате мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия молекул углеводородов.

Концентрация радикалов в реакционной системе обычно невелика, и вероятность их столкновения между собой ничтожно мала. При термолизе более значительно преобладают взаимодействия между радикалом и молекулами исходного сырья. Поскольку радикал имеет свободный неспаренный электрон,

то его реакция с молекулами, все электроны которых спарены, должна в силу принципа неуничтожимости свободной валентности привести к образованию нового вторичного радикала. Если последний не является малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с новой молекулой сырья и т. д.

Так как число радикалов, могущих образоваться при термолизе, велико, на некоторой стадии образуется радикал, принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или более последовательно параллельных элементарных реакций с образованием конечных продуктов. Этот процесс продолжится до тех пор, пока радикал не «погибнет» в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Реакции такого типа называются **цепными**.

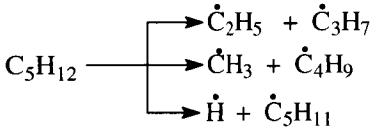
Первичная элементарная реакция с образованием первичного радикала из молекул сырья называется реакцией **инициирования цепи**. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется сырье, называются реакциями **продолжения цепи**. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации, диспропорционирования или образования малоактивного радикала, называются реакциями **обрыва цепи**.

Обрыв цепи может произойти также при добавлении или в присутствии в сырье веществ — **ингибиторов**, которые приводят к замене активных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепи.

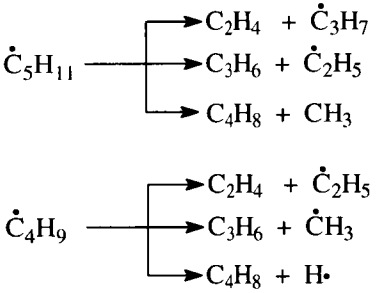
Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых дает цепной процесс, называют **звеном цепи**. В результате реакций обрыва цепи на каждый радикал, инициирующий цепной процесс, приходится некоторое конечное число звеньев, называемое **длиной цепи**.

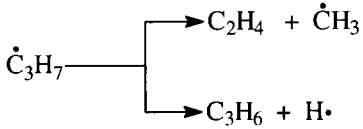
Рассмотрим в качестве иллюстрации термический распад нормального пентана.

Инициирование цепи:

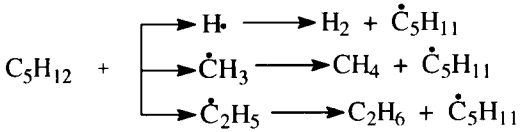


Распад высокомолекулярных алкильных радикалов:

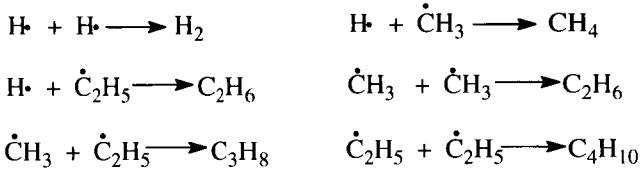




Продолжение цепи:

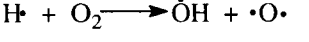


Обрыв цепи:

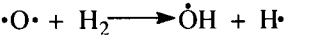


В процессе термолиза пентана протекают также реакции изомеризации, циклизации и далее поликонденсации с образованием высокомолекулярных ароматизированных продуктов.

Разветвленные цепные реакции — разновидность цепных реакций, в которых превращение активных промежуточных продуктов приводит к увеличению числа свободных радикалов. Например, одной из элементарных стадий окисления водорода является реакция



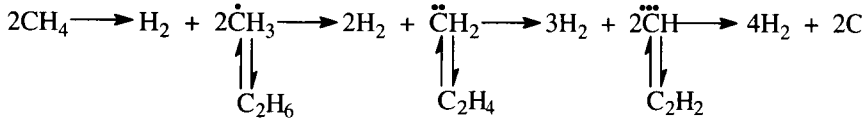
В этой реакции вместо одной свободной валентности у атома водорода образуются три новые свободные валентности — одна у гидроксила и две (т.е. бирадикал) у атома кислорода. Последующая реакция бирадикала кислорода с молекулой водорода приводит к образованию двух новых свободных монорадикалов:



Таким образом, одна цепь как бы разветвляется на три, откуда и происходит термин «разветвление». Примером такого механизма разветвления цепей являются кроме горения водорода реакции с участием перекисей углеводородов, например детонационное горение АБ.

5.2.3. Химизм газофазного термолиза нефтяного сырья

Термолиз алканов приводит преимущественно к образованию более термостойких низкомолекулярных алкенов и алканов. Из алканов наибольшей термостабильностью обладает метан. Его термическая деструкция термодинамически возможна при температуре выше 560 °С. С заметной скоростью распад метана протекает при температуре выше 1000 °С. Высокая термостабильность метана объясняется тем, что в его молекуле отсутствуют связи С–С, энергия разрыва которых меньше, чем для связей С–Н. При высокотемпературном пиролизе метана кроме водорода (и пироуглерода) образуются этилен, этан, ацетилен и арены. Синтез этих продуктов можно выразить следующей схемой:

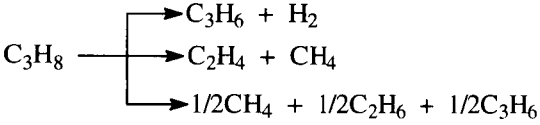


Ароматические углеводороды образуются в результате вторичных реакций синтеза из ацетилена и этилена.

Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре 500 °С. При пиролизе этана образуются преимущественно этилен и водород, а также метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Пропан начинает разлагаться при 460 °С, а *н*-бутан и изобутан — около 435 °С.

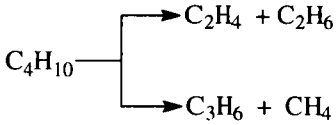
Основные направления пиролиза пропана:



Все другие продукты пиролиза пропана (бутадиен, ацетилен, ароматические углеводороды и др.) являются, несомненно, продуктами вторичного происхождения.

Начиная с бутана при термолизе алканов преобладающим становится распад по связи С–С. Относительная скорость их термолиза возрастает с увеличением ММ, что обусловливается уменьшением энергии разрыва С–С-связей по мере приближения к середине цепи и увеличения степени разветвленности молекул.

В процессе пиролиза *н*-бутана преобладают следующие две реакции его распада:



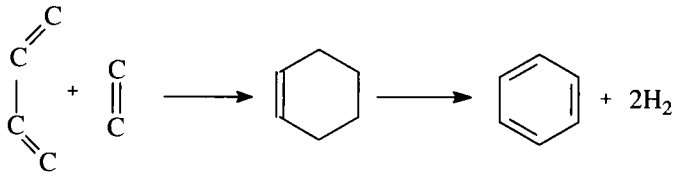
Характерно, что чем выше температура пиролиза бутана, тем больше отодвигается место его распада по С–С-связи к краю молекулы. На это указывает непрерывное возрастание содержания метана в газообразных продуктах реакции вплоть до 900 °С. Аналогичные реакции распада характерны для термолиза более высокомолекулярных алканов. Для них при умеренных температурах (400...500 °С) наблюдается симметричный разрыв молекулы с образованием олефина и парафина приблизительно одинаковой ММ. При более высоких температурах в продуктах их термолиза обнаруживаются низшие алканы и высокомолекулярные алкены и арены, вероятно, как результат вторичных реакций.

Алкены характеризуются ввиду наличия двойной связи высокой реакционной способностью в реакциях присоединения, но повышенной, по сравнению с алканами, термостойкостью в отношении реакций распада. Этилен из алкенов наиболее устойчивый. Он всегда содержится в продуктах термолиза нефтяного сырья как первичный и вторичный продукт их превращений. По термической стабильности он занимает промежуточное положение между метаном и этаном. Термический распад этилена заметно начинается при температуре 660 °С. При 400...600 °С в основном протекает его полимеризация:

$$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$$

В тех же условиях в продуктах пиролиза этилена содержатся высокомолекулярные олефины — продукт сополимеризации бутиленов с этиленом. При температурах 600 °С и выше в продуктах термолиза этилена появляются бутадиен и водород в результате дегидрирования бутена-1.

Оптимальная температура образования диенов при пиролизе этилена — 750 °С. При температурах выше 900 °С бутадиен в продуктах пиролиза исчезает, вероятно, превращаясь по диеновому синтезу в арены:



Пропилен по термической стабильности уступает этилену и при термолизе образует метан и этилен:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2{=}CH \xrightarrow{+H_2} \dot{C}H_4 + CH_2{=}CH_2$$

Термолиз бутиленов приводит к образованию метана, пропилена и бутадиена:

$$C_4H_8 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2;$$

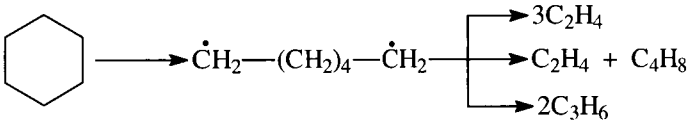
$$C_4H_8 + H_2 \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$$

При этом одновременно начинается интенсивное образование ароматизированных жидких продуктов.

В процессе термолиза высших алкенов при умеренных температурах основной реакцией является полимеризация. При повышении температуры развивается реакция распада по С–С-связи (т. е обратная реакции полимеризации). С малой скоростью происходит также изомеризация алкенов с образованием более стабильных симметричных олефинов.

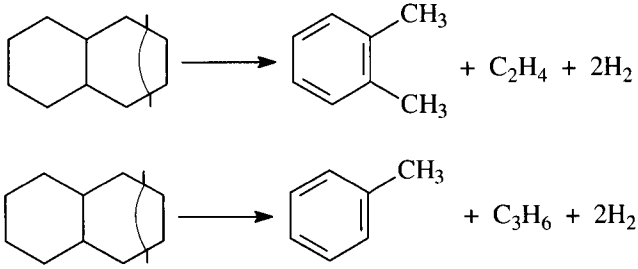
С увеличением ММ алкенов возрастает тенденция к разрыву С–С-связи. Для высокомолекулярных алкенов наличие двойной связи практически не влияет на термостойкость алкенов, и по устойчивости они становятся близкими алканам с тем же углеродным атомом.

Нафтены при термолизе более стабильны, чем соответствующие алканы. Наиболее устойчивыми среди нафтенов являются циклопентан и циклогексан. Реакции термолиза незамещенных циклоалканов протекают по нецепному механизму посредством разрыва одной из С–С-связей и образования бирадикала, который далее распадается на стабильные молекулы:



Дегидрирования незамещенных цикланов по цепному механизму не происходит, так как по сравнению с ним распад с образованием бирадикала протекает со значительно большей (на несколько порядков) скоростью. Алкилнафтены при термолизе ведут себя, как алканы: преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму.

Бициклические нафтены при 600 °С и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:



Термолиз ароматических углеводородов. Термостойкость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекуле. Арены, имеющие С–С-связь, сопряженную с кольцом, распадаются легче алканов, преимущественно по третьему правилу. Основным направлением их превращения является крекинг алкиль-

ных цепей и деалкилирование по радикально-цепному механизму с участием алкильных радикалов.

Незамещенные (голоядерные) и метилзамещенные арены значительно более термоустойчивы, чем алканы. При термолизе они преимущественно подвергаются дегидроконденсации.

Бензол конденсируется по цепному механизму по следующей схеме:

$$C_6H_6 \longrightarrow \dot{C}_6H_5 + H\cdot$$

$$\dot{C}_6H_5 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}\dot{C}_6H_6$$

$$C_6H_5{-}\dot{C}_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + H\cdot$$

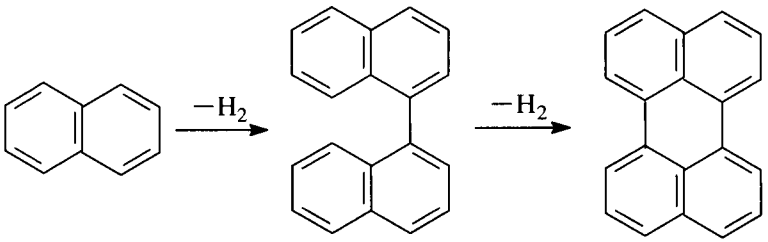
$$H\cdot + C_6H_6 \longrightarrow H_2 + \dot{C}_6H_5$$

$$2C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2$$

Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:

$$2C_{10}H_8 \longrightarrow C_{10}H_7{-}C_{10}H_7 + H_2$$

В результате конденсации бензола и нафталина образуются дифенил, динафтил, а также более высококонденсированные арены:



Нафталин Динафтил Перилен

Ароматические углеводороды накапливаются в жидких продуктах термолиза тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе они являются главной составной частью так называемой смолы пиролиза.

Термолиз смеси углеводородов. Цепные реакции, протекающие при термолизе углеводородов, всегда взаимозаменяемы. Инициирование в радикально-цепных процессах термолиза является самой энергоемкой и, следовательно, лимитирующей стадией. Дальнейшие превращения радикалов происходят со значительно меньшими энергиями активации. Термолиз смеси углеводородов,

по сравнению с индивидуальными углеводородами, во многих случаях протекает с большей скоростью вследствие увеличения скорости инициирования активными радикалами, которые не всегда могут образоваться при распаде отдельных классов углеводородов. Отдельные углеводороды, например нафтены, распадающиеся в чистом виде по нецепному пути из-за малой скорости инициирования, в смесях могут превращаться по цепному механизму. В качестве инициаторов цепных реакций могут участвовать и отдельные продукты, образующиеся при термолизе углеводородных смесей.

Основные выводы по химизму газофазного термолиза различных классов углеводородов сводятся к следующему:

1. Алканы подвергаются реакциям распада на предельные и непредельные углеводороды. ММ полученных углеводородов постоянно снижается за счет последовательного крекинга.
2. Алкены полимеризуются и вступают в реакцию деструктивной полимеризации. В меньшей степени выражена реакция деполимеризации. Возможна также реакция циклизации.
3. Цикланы и арены претерпевают реакции деалкилирования алкильных цепей, образуя алканы, алкены и цикланы с короткой боковой цепью. Шестичленные цикланы дегидрируются в арены, а последние подвергаются поликонденсации, образуя высокомолекулярные жидкие продукты.

Из вышеизложенного следует, что при термолизе нефтяного сырья протекает множество консекутивных реакций и получаются продукты чрезвычайно сложного состава. Исследовать ход превращений и конечную судьбу каждого компонента смеси не представляется возможным. Несмотря на это, зная средний состав сырья, можно приблизительно прогнозировать групповой (не индивидуальный) состав конечных продуктов термолиза.

5.2.4. Краткая характеристика сырья термолитических процессов

В качестве сырья ТП процессов нефтепереработки кроме пиролиза используются остатки прямой перегонки (мазуты, полугудроны, гудроны), ТК, пиролиза (смолы), деасфальтизации (деасфальтизат или асфальтит) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов (экстракты масляного производства, тяжелые газойли КК, коксования, дистиллятные крекинг-остатки и др.). В процессах пиролиза наилучшим видом сырья являются парафиновые углеводороды, дающие максимальный выход олефинов: газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины и керосино-газойлевые фракции). ТНО представляют собой исключительно сложную многокомпонентную и полидисперсную по ММ смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих кроме углерода и водорода серу, азот, кислород и такие металлы, как ванадий, никель, железо, молибден и др. Основными компонентами первичных (нативных) ТНО

являются масла, смолы (мальтены) и асфальтены. Во вторичных ТНО, подвергнутых термодеструктивному воздействию, могут присутствовать кроме перечисленных компонентов карбены и карбоиды.

Качество ТНО как сырья ТП кроме группового их состава определяется в значительной степени и содержанием в них гетеросоединений. Как правило, с утяжелением нативных ТНО практически все основные гетероатомные элементы концентрируются в высокомолекулярной их части. Содержание гетеросоединений в ТНО колеблется в широких пределах в зависимости от качества исходной нефти, глубины отбора и технологии получения остатков.

Основными типами сернистых соединений в ТНО являются высокомолекулярные сульфиды с углеводородной частью парафинового, нафтенового, ароматического и смешанного строения, а также гомологи тиофанов и тиофенов. ММ сернистых соединений составляет 250...10 000. Основная часть сернистых соединений в ТНО связана с ароматическими и смолисто-асфальтеновыми структурами, в состав которых могут входить и другие гетероатомы. Проявляется следующая закономерность в распределении гетеросоединений: в нативных ТНО с высоким содержанием смол и асфальтенов (т. е с высокой коксуемостью) содержится больше сернистых, азотистых, кислородных и металлоорганических (преимущественно ванадия и никеля) соединений.

Содержание азота в ТНО составляет 0,2...0,6 % мас. Установлено, что азотсодержащие соединения в ТНО можно отнести преимущественно к структурам с третичным атомом азота. Среди них преобладают алкил и циклоалкилпроизводные пиридинов, хинолинов, акридинов и нейтральные соединения типа пиррола, индола и карбазола. В остатках высокосернистых нефтей распределение основных азотистых соединений примерно следующее (в % от общего их содержания):

Хинолин и их нафтеновые гомологи	50...70
Бензхинолины и их нафтеновые гомологи	25...40
Бензтиазолы и их нафтеновые гомологи	7...15

Кислородные соединения в ТНО входят в основном в состав смол и асфальтенов.

Основная часть металлоорганических соединений концентрируется также в смолисто-асфальтеновых компонентах ТНО. В масляной части ванадий практически полностью отсутствует, а часть никеля присутствует и в дистиллятах. Содержание ванадия в ТНО тем больше, чем выше содержание азота. В ТНО малосернистых нефтей содержание никеля выше, чем ванадия. Установлено, что основное количество ванадия и никеля представлено в нефтяных остатках в виде металлорганических соединений непорфиринового характера (например, 62 и 60% соответственно в мазуте ромашкинской нефти), а меньшая их часть — в виде металлопарафиновых комплексов (27 и 33 % соответственно).

В табл. 5.3 приведены данные, характеризующие качество нативных и вторичных остатков некоторых нефтей России.

Таблица 5.3 — **Характеристика остатков некоторых нефтей России**

Показатель	Мазуты (>350 °С)			Гудроны (>500 °С)			ТКГ	ЭМФ4
	1	2	3	1	2	3	4	4
Плотность, г/см^3	932	985	965	993	1050	1014	941	968
Коксуемость, % мас.	6,04	12,8	9,9	13	26,05	18,52	2,3	1
Содержание, % мас:								
углерода	85,08	84,04	85,38	85,7	84	85,66	–	–
водорода	11,44	11,15	11,53	10,86	10,38	10,8	–	–
серы	2,05	4,11	3,12	2,86	4,35	2,98	1,48	3,08
азота	0,25	0,41	0,36	0,4	0,63	0,44	–	–
Содержание металлов, мг/г:								
ванадия	56	210	120	140	485	260	–	–
никеля	22	90	42	55	230	74	–	–
Групповой ХС, % мас:								
Масла,	85,1	74	74,6	70,4	48,4	59	93,7	95,2
в т. ч.:								
парафинонафтеновые	33	–	–	16,3	–	–	–	–
легкие ароматические	18,4	–	–	15,9	–	–		
средние ароматические	9,3	–	–	7,6	–	–	57,2	74,6
тяжелые ароматические	26,1	–	–	30,6	–	–		
Смолы	13,2	18	18,1	25,1	34,4	26,3	5,9	4,8
Асфальтены	1,7	8	7,3	4,5	17,2	14,7	0,4	Нет
Выход на нефть, %	48	57	–	22…23	30	–	–	–

Примечание. ТКГ — тяжелый газойль КК; ЭМФ-4 — экстракт фенольной очистки четвертой масляной фракции; 1, 2, 3 и 4 — остатки соответственно западносибирской, арланской, ромашкинской и смеси туймазинской и шкаповской нефтей.

На практике для оценки качества сырья термодеструктивных процессов кроме перечисленных в табл. 5.3 (плотность, коксуемость, элементный состав, групповой ХС) пользуются такими показателями, как вязкость, температура размягчения, индекс корреляции и др.

5.2.5. Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков

Жидкофазный термолиз имеет место в таких ТП нефтепереработки, как ТК, ВБ, пекование и коксование ТНО.

Основной отличительной кинетической особенностью жидкофазных химических реакций является высокая, на два-три порядка выше, чем в газофазных, концентрация реагирующих веществ в единице объема реактора (РР). В силу этого проведение реакций в жидкофазном состоянии при атмосферном давлении равносильно проведению их в газовой фазе под давлением порядка 10...100 МПа. Это означает, что в жидкофазных процессах будет значительно выше вероятность столкновения реагирующих молекул; в результате преимущественно ускоряются вторичные бимолекулярные реакции. При этом, однако, низкомолекулярные продукты первичного распада высокомолекулярного сырья и алкильные радикалы в зависимости от условий проведения процесса могут «разлетаться» в газовую фазу и не участвовать во вторичных жидкофазных реакциях. В этих условиях цепной процесс жидкофазного термолиза нефтяного сырья будет осуществляться с участием более высокомолекулярных, так называемых долгоживущих, бензильных и фенильных радикалов. В результате при равных температурах жидкофазный термолиз углеводородов дает значительно больший выход продуктов конденсации и меньший выход продуктов распада.

На суммарный результат жидкофазного термолиза нефтяного сырья существенное влияние оказывает «клеточный эффект». При газофазном распаде молекулы углеводорода образующиеся радикалы мгновенно разлетаются. В жидкой же фазе радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул. Для удаления радикалов на расстояние, при котором они становятся кинетически независимыми частицами, необходимо преодолеть дополнительный активационный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки. Тем самым клеточный эффект приводит к изменению энергии активации жидкофазной реакции относительно газофазной, а также стационарной концентрации радикалов.

Из результатов многочисленных исследований зарубежных и отечественных ученых отметим следующие общепризнанные закономерности жидкофазного термолиза нефтяного сырья.

1. Термолиз нефтяного сырья в жидкой фазе протекает через последовательные или параллельно-последовательные стадии образования и расходования промежуточных продуктов уплотнения по схеме: легкие масла → полициклические ароматические углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды → кокс. При этом на каждой стадии образуются газы и менее низкомолекулярные жидкие продукты по сравнению с образовавшимися промежуточными продуктами уплотнения. Так, при термолизе смол образуются кроме асфальтенов масла и газы. Это обстоятельство позволяет процесс термолиза рассматривать как обратимый процесс, хотя вторичные продукты уплотнения по молекулярной структуре не вполне идентичны исходным нативным компонентам сырья.
2. При термолизе ТНО имеют место фазовые превращения групповых компонентов. Так, при осуществлении ТП с образованием кокса в коксующейся системе происходит несколько фазовых переходов: первый связан с образованием и выделением из раствора фазы асфальтенов, а следующий — с за-

рождением и осаждением не растворимых в ароматических растворителях карбенов, которые затем превращаются в карбоиды и конечный твердый продукт — кокс.

Проведенными за последние два десятилетия специальными (спектральными, микроскопическими и др.) исследованиями (Брукса, Тейлора, Уайта, Хонда, З. И. Сюняева и Р. Н. Гимаева) в продуктах карбонизации органических полимеров, нефтяных и каменноугольных пеков, ароматизированных дистиллятных нефтяных остатков были обнаружены анизотропные микросферические структуры размером 0,1...20 мкм, обладающие специфическими свойствами жидких кристаллов и получившие название мезофазы. Это открытие имеет исключительно важное научное и практическое значение и позволяет более точно установить механизм жидкофазного термолиза нефтяного сырья. Мезофаза представляет собой слоистый жидкий кристалл, состоящий преимущественно из конденсированных ароматических структур с числом бензольных (или нафталиновых) колец от 10 до 15, соединенных посредством алкильных или гетероалкильных групп (метиленовых, диариловых, аминных, амидных и т. д.), имеет примерно на порядок выше парамагнитность. По мнению З. И. Сюняева, мезофаза — это ассоциаты асфальтенов, образованные за счет межмолекулярных физических сил. С ростом температуры физические силы переходят в химические, и формируется углеродный кристаллит анизатропной структуры. Нерастворимость части мезофазы обусловливается появлением поперечных связей между плоскоконденсированными структурами. В условиях термолиза (пекования или коксования ТНО) микросферы мезофазы растут за счет подвода молекул из карбонизируемой среды и коалесценции мелких сфер с последующим осаждением их за счет разности плотностей анизотропной и изотропной фаз.

3. На интенсивность (скорость) термолиза ТНО существенное влияние оказывает растворяющая способность дисперсионной среды, которая определяет значение так называемой «пороговой» концентрации асфальтенов. Если дисперсионная среда представлена парафино-нафтеновыми углеводородами, обладающими слабой растворяющей способностью (т. е. являющимися «плохим» растворителем), асфальтены выпадают из раствора при низких их концентрациях. Наоборот, в среде «хорошего» растворителя, например полициклических ароматических углеводородов или смол, выпадение асфальтенов происходит только при превышении значения их пороговой концентрации (с показателем растворяющей способности тесно связано и такое понятие, как «агрегативная устойчивость» сырья или реакционной среды, широко применяемое при объяснении причин и разработке способов защиты против расслоения и закоксовывания змеевиков печей и новых сортов высоковязких топлив, вяжущих, связующих материалов и др.).
4. При термолизе ТНО растворитель не только служит дисперсионной средой, но и является реагирующим компонентом. К тому же сами асфальтены полидисперсны не только по ММ, но и по растворимости в данном растворителе.

В связи с этим в ходе жидкофазного термолиза непрерывно изменяются ХС и растворяющая способность дисперсионной среды. По мере уплотнения и насыщения раствора асфальтенами в первую очередь будут выделяться наиболее высокомолекулярные плохо растворимые асфальтены, а затем — асфальтены с более совершенной структурой, мезофаза и кокс.

Останавливая процесс термолиза на любой стадии, т. е. регулируя глубину превращения ТНО, можно получить продукты требуемой степени ароматизации или уплотнения, например крекинг-остаток с определенным содержанием смол и асфальтенов и умеренным количеством карбенов, кокс с требуемой структурой и анизотропией.

Таким образом, можно заключить, что ТП переработки ТНО, особенно коксования, представляют собой исключительно сложные многофакторные нестационарные гетерогенные и гетерофазные диффузионные процессы со специфическим гидродинамическим, массообменным и тепловым режимом.

5.2.6. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термолиза нефтяных остатков

Качество сырья. На качество продуктов термолиза наиболее существенное влияние оказывает групповой углеводородный состав сырья, прежде всего содержание полициклических ароматических углеводородов. Групповой состав ТНО определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях термолиза. При термолизе ароматизированного сырья образовавшиеся асфальтены более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие химические превращения (обрыв боковых цепочек, образование крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т. д.). В результате образуются более упорядоченные карбоиды и кокс с лучшей кристаллической структурой.

Нефтяные коксы с высокой упорядоченностью, в частности игольчатые, получаются только из ароматизированных дистиллятных видов сырья с низким содержанием гетеросоединений (дистиллятные крекинг-остатки, смолы пиролиза, тяжелые газойли КК, экстракты масляного производства и др.). В связи с этим в последние годы значительное внимание как в России, так и за рубежом уделяется проблеме предварительной подготовки сырья для процесса коксования и термополиконденсации.

Временную зависимость процесса термолиза при заданных температуре и давлении можно представить следующим образом (рис. 5.2). При термолизе ТНО в начале процесса в результате радикально-цепных реакций распада и поликонденсации происходит накопление в жидкой фазе полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (т. е происходит как бы по-

следовательная химическая «эволюция» групповых компонентов). Признаком последовательности протекания сложных реакций в химической кинетике общепринято считать наличие экстремума на кинетических кривых для концентрации промежуточных продуктов. Как видно из рис. 5.2, при термолизе ТНО таковые экстремумы имеются для полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов и карбенов. Отсутствие экстремума для смол объясняется высоким их содержанием в исходном сырье. В дальнейшем по мере накопления в системе промежуточных продуктов уплотнения происходят два фазовых перехода в жидкой среде. Сначала из карбонизирующегося раствора при достижении пороговой концентрации выделяется фаза асфальтенов, затем в этой среде зарождается фаза анизотропной кристаллической жидкости — мезофаза. Последующая длительная термообработка асфальтенов в растворе в молекулярно-диспергированном состоянии способствует более полному отщеплению боковых заместителей и повышению доли ароматического углеводорода в структуре молекул асфальтенов. Это создает предпосылки к формированию мезофазы с более совершенной структурой, что, в свою очередь, приводит при дальнейшей термообработке к улучшению кристаллической структуры конечного продукта — кокса.

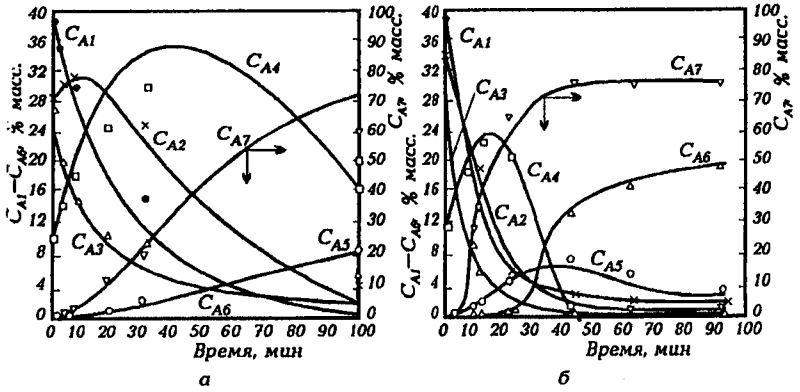


Рисунок 5.2 — Изменение концентрации групповых компонентов дистиллятного крекинг-остатка Красноводского НПЗ от продолжительности термолиза при давлении 0,1 МПа и температуре 420 (а) и 490 °С (б):
C_{A1} — легкие масла; C_{A2} — полициклические ароматические углеводороды; C_{A3} — смолы; C_{A4} — асфальтены; C_{A5} — карбены; C_{A6} — карбоиды; C_{A7} — летучие (данные Г. Г. Валявина)

Влияние температуры. Поскольку значения энергии активации отдельных реакций термолиза различаются между собой весьма существенно, то температура как параметр управления процессом позволяет не только обеспечить требуемую скорость термолиза, но прежде всего регулировать соотношение между скоростями распада и уплотнения и, что особенно важно, между скоростями реакций поликонденсации, тем самым свойства фаз и условия кристаллизации

мезофазы. При этом регулированием продолжительности термолиза представляется возможным обрывать на требуемой стадии «химическую эволюцию» в зависимости от целевого назначения процесса. С позиций получения кокса с лучшей упорядоченностью структуры коксование сырья целесообразно проводить при оптимальной температуре. При пониженной температуре ввиду малой скорости реакций деструкции в продуктах термолиза будут преобладать нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения и формированию мезофазы. При температуре выше оптимальной скорость реакций деструкции и поликонденсации резко возрастают. Вследствие мгновенного образования большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Возникающие при этом сшивки и связи между соседними кристаллами затрудняют перемещение и рост ароматических структур. Более упорядоченная структура кокса получается при средней (оптимальной) температуре коксования (=480 °С), когда скорость реакций деструкции и уплотнения соизмерима с кинетикой роста мезофазы. Коксующий слой при этом более длительное время остается пластичным, что способствует формированию крупных сфер мезофазы и более совершенных кристаллитов кокса.

Влияние давления. Давление в термодеструктивных процессах следует рассматривать как параметр, оказывающий значительное влияние на скорость газофазных реакций, на фракционный и групповой углеводородный состав как газовой, так и жидкой фаз реакционной смеси, тем самым и дисперсионной среды. Последнее обстоятельство обусловливает, в свою очередь, соответствующее изменение скоростей образования и расходования, а также молекулярной структуры асфальтенов, карбенов и карбоидов. Анализ большого количества экспериментальных данных свидетельствует, что в процессе термолиза нефтяных остатков с повышением давления:

- почти пропорционально возрастают скорости радикально-цепных газофазных реакций распада с преимущественным образованием низкомолекулярных газов, в результате возрастает выход H_2 и газов C_1–C_4, а выход суммы летучих продуктов снижается;
- за счет повышения роли физической конденсации низкомолекулярной части продуктов термолиза в дисперсионной среде увеличивается содержание парафино-нафтеновых углеводородов — высадителей асфальтенов. При этом пороговая (соответственно и равновесная) концентрация асфальтенов снижается, они раньше выпадают во вторую фазу. В результате выход карбоидов возрастает почти пропорционально давлению. Увеличение выхода карбоидов возможно также за счет образования их, минуя стадию образования асфальтенов, например адсорбцией полициклических ароматических углеводородов на поверхности мезофазы;
- концентрации полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов с ростом давления термолиза изменяются незначительно;

– при термолизе нефтяных остатков с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов с ростом давления несколько улучшается кристаллическая структура карбоидов.

Коэффициент рециркуляции. Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30...40% полициклических ароматических углеводородов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и к возрастанию эксплуатационных затрат. Повышенный коэффициент рециркуляции (1,4...1,8) оправдан лишь в случае производства высококачественного, например игольчатого, кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции газойлевой фракции.

5.3. Технология современных термолитических процессов переработки нефтяного сырья

5.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья

Как уже отмечалось ранее (п. 5.1), процесс ТК ТНО в последние годы в мировой нефтепереработке практически утратил свое «бензинопроизводящее» значение. В настоящее время этот процесс получил новое назначение — термоподготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля — сырья для последующего получения технического углерода (сажи).

В качестве сырья установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) предпочтительно используют ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжелые газойли КК, тяжелую смолу пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счет преимущественного протекания реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафино-нафтеновых углеводородов, а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ароматизация сырья (см. табл. 5.4).

Основными целевыми продуктами ТКДС являются термогазойль (фракция 200...480 °С) и дистиллятный крекинг-остаток — сырье установок замедленного коксования (УЗК) — с целью получения высококачественного кокса, например игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фракцию.

Наиболее важными показателями качества термогазойля являются индекс корреляции, содержание серы, коксуемость, ФС, вязкость и температура застывания.

Индекс корреляции термогазойля ($И_к$) принято рассчитывать в зависимости от плотности (d_4^{20}) и средней температуры кипения ($T_{кип}$) по формуле:

$$И_к = 474d_4^{20} - 456{,}8 + \frac{48640}{T_{кип}}.$$

Таблица 5.4 — **Качество термогазойлей**

Показатель	Термогазойль			
	серийный сернистый	малосернистый	гидроочищенный	вакуумный
Плотность при 20 °С, кг/м^3	993	990,5	994,5	1028
Коэффициент преломления при 20 °С, n_d^{20}	1,577	1,5875	1,5834	1,5985
ММ	234	230	226	246
ФС, °С:				
н. к.	208	191	210	242
5%	262	280	240	302
50%	358	352	350	393
95%	450	467	449	497
к. к.	484	500	460	499
Коксуемость, % мас.	0,84	0,8	0,35	0,9
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм^2/с	9,86	15	11,45	22,3
Температура застывания, °С	10	14	6	10
Зольность, % мас.	0,008	0,009	0,003	0,11
Коэффициент ароматизированности	136	148	147	170
Индекс корреляции	90	90	91	105
Групповой состав, % мас:				
парафиново-нафтеновые	22	21,8	18,4	13,2
ароматические	75,5	77,1	79,7	83,4
легкие	5,2	5,5	12	6,1
средние	13,3	6,5	15,6	12,9
тяжелые	57	65,1	52,1	64,4
смолистые вещества	2,5	1,1	1,9	3,4

Между индексом корреляции и коэффициентом ароматизованности ($А$) сырья установлена следующая зависимость:

$$И_к = 0{,}58A + 9,$$

где $A = K_0C_0$; K_0 — число ароматических колец в гипотетической молекуле сырья; C_0 — содержание углерода в циклической структуре, %.

Эта формула дает удовлетворительные результаты при изменении A в пределах 140...200 или $И_к$ в диапазоне 90...120.

Выход сажи и ее дисперсность зависят прежде всего от $И_к$ термогазойля. Поэтому потребители сажевого сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизованности и плотности. В термогазойле ограничиваются коксуемость, зольность и содержание смолисто-асфальтеновых веществ.

Кроме термолитической ароматизации $И_к$ термогазойля возможно значительно повысить путем вакуумной перегонки продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновременно с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отечественных НПЗ установки ТКДС были дооборудованы ВК.

По технологическому оформлению установки ТКДС практически мало чем отличаются от своих предшественников — установок двухпечного крекинга нефтяных остатков бензинового профиля. Это объясняется тем, что в связи с утратой бензинопроизводящего назначения крекинг-установок появилась возможность использовать их без существенной реконструкции по новому назначению, переняв при этом богатейший опыт многолетней эксплуатации этих нелегких в управлении процессов. Причем переход на дистиллятное сырье, которое выгодно отличается от остаточного меньшей склонностью к закоксовыванию, значительно облегчает эксплуатацию установок ТКДС.

Еще в ранний период создания крекинг-процессов было установлено, что при однократном крекинге не удается достичь требуемой глубины термолиза тяжелого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов. Большим достижением в совершенствовании их технологии являлась разработка двухпечных систем ТК, в которых в одной из печей проводят мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй — жесткий крекинг более термостойких средних фракций термолиза. На современных установках ТКДС сохранен оправдавший себя принцип двукратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых средних фракций крекинга, что позволяет достичь требуемой глубины ароматизации термогазойля.

Принципиальная технологическая схема установки ТКДС для производства вакуумного термогазойля представлена на рис. IV цв. вкладок.

Установка состоит из следующих секций: реакторное отделение, включающее печи крекинга тяжелого (П-1) и легкого сырья (П-2) и выносную реакционную колонну (К-1); отделение разделения продуктов крекинга, которое включает испарители высокого (К-2) и низкого (К-4) давления для отделения крекинг-остатка, комбинированную РК высокого давления (К-3), ВК (К-5) для отбора вакуумного термогазойля и тяжелого крекинг-остатка и ГС (С-1 и С-2) для отделения газа от нестабильного бензина.

Исходное сырье после нагрева в ТО подают в нижнюю секцию колонны К-3. Она разделена на 2 секции полуглухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Потоки тяжелого и легкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора К-3, подают в змеевики трубчатой печи П-1 и П-2, где нагревают до температуры соответственно 500 и 550 °С и далее направляют для углубления крекинга в выносную реакционную камеру К-1. Продукты крекинга затем подают в испаритель высокого давления К-2, крекинг-остаток и термогазойль через редукционный клапан — в испаритель низкого давления К-4, а газы и пары бензино-керосиновых фракций — в колонну К-3.

Уходящие с верха К-3 и К-4 газы и пары бензиновой фракции охлаждают в конденсаторе-холодильнике и подают в ГС С-1 и С-2. Газы направляют на разделение на ГФУ, а балансовое количество бензинов — на стабилизацию.

Крекинг-остаток, выводимый с низа К-4, подвергают вакуумной разгонке в колонне К-5 на вакуумный термогазойль и вакуум-отогнанный дистиллятный крекинг-остаток.

Ниже приводятся основные технологические показатели установки ТКДС с получением вакуумного термогазойля:

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Печь П-1:		
вход	390…410	5,0…5,6
выход	490…500	2,2…2,8
Печь П-2:		
вход	290…320	5,0…6,0
выход	530…550	2,3…2,9
Реакционная камера К-1:		
верх	495…500	2,0..2,6
низ	460…470	–
Испаритель высокого давления К-2:		
верх	450…460	1,0…1,3
низ	430…440	–
РК К-3:		
верх	180…220	–
аккумулятор	300…330	0,9…1,3
низ	390…410	–
Испарительная колонна низкого давления К-4:		
верх	170…200	–
низ	400…415	0,25…0,40
ВК К-5:		
вход	305…345	0,007…0,013
верх	70…90	–
низ	300…320	–

Материальный баланс установки ТКДС при получении серийного I и вакуумного II термогазойлей следующий (в % мас.):

	I	II
Газ	5,0	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3	19,9
Потери	1,1	1,1

5.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья

Наиболее распространенный прием углубления переработки нефти — это вакуумная перегонка мазута и раздельная переработка ВГ (КК и ГК) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе ГВП, непосредственно не может быть использован как КТ из-за высокой вязкости. Для получения товарного КТ из таких гудронов без их переработки требуется большой расход дистиллятных разбавителей, что сводит практически на нет достигнутое вакуумной перегонкой углубление переработки нефти. Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов — это ВБ с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20...25% мас., а также соответственно общее количество КТ. Обычно сырьем для ВБ является гудрон, но возможна и переработка тяжелых нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов деасфальтизации. ВБ проводят при менее жестких условиях, чем ТК, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжелое, следовательно, легче крекируемое сырье; во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440...500 °С, давление 1,4...3,5 МПа).

Исследованиями установлено, что по мере увеличения продолжительности (т.е углубления) крекинга вязкость крекинг-остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом. В исходном сырье (гудроне) основным носителем вязкости являются нативные асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обусловливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей ММ. Последующее возрастание вязкости крекинг-остатка объясняется образованием продуктов уплотнения — карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости крекингостатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности ВБ. Этот факт свидетельствует о том, что температура и продолжи-

тельность крекинга не полностью взаимозаменяемы между собой. Такой вывод следует из того, что энергия активации для реакций распада значительно выше, чем реакций уплотнения, то есть не может быть полной аналогии в материальном балансе, и особенно по составу продуктов между различными типами процессов ВБ. В последние годы в развитии ВБ в России и за рубежом определились два основных направления. Первое — это «печной» (или ВБ в печи с сокинг-секцией), в котором высокая температура (480...500 °С) сочетается с коротким временем пребывания (1,5...2 мин). Второе направление — ВБ с реакционной камерой (сокерной), который, в свою очередь, может различаться по способу подачи сырья в РР на ВБ с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

В ВБ второго типа требуемая степень конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430...450 °С) и длительном времени пребывания (10...15 мин). Низкотемпературный ВБ с реакционной камерой более экономичен, так как при одной и той же степени конверсии тепловая нагрузка на печь ниже.

Несмотря на очевидные экономические преимущества, процесс имеет ряд недостатков, основной из которых — сложность очистки печи и сокерной камеры от кокса. Эта очистка проводится реже, чем на установке со змеевиковой печью, однако для нее требуется более сложное оборудование.

Обычно кокс из сокера удаляют путем резки водой под высоким давлением. В результате образуется значительное количество воды, загрязненной частицами кокса, которую необходимо удалять, фильтровать и возвращать для повторного использования. В отличие от УЗК, установки ВБ обычно не оснащены оборудованием для резки кокса и очистки загрязненной воды. Затраты на это оборудование на установке ВБ экономически не оправданны.

Качество и выходы продуктов на установках обоих типов при одинаковой жесткости режима в целом одинаковы и не зависят от конфигурации установки.

Однако при «печном» крекинге получается более стабильный крекинг-остаток с меньшим выходом газа и бензина, но с повышенным выходом газойлевых фракций. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья ВБ в связи с повышением глубины отбора дистиллятных фракций и вовлечением в переработку остатков более тяжелых нефтей с высоким содержанием асфальтосмолистых веществ повышенной вязкости и коксуемости, что существенно осложняет их переработку. Эксплуатируемые отечественные установки ВБ несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путем реконструкции установок АТ или ТК. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличием или отсутствием выносной реакционной камеры. Принципиальная технологическая схема типовой установки печного ВБ производительностью 1 млн т гудрона приведена на рис. V цв. вкладок.

Остаточное сырье (гудрон) прокачивают через ТО, где нагревают за счет тепла отходящих продуктов до температуры 300 °С и направляют в нагревательно-реакционные змеевики параллельно работающих печей. Продукты ВБ выводят из печей при температуре 500 °С, охлаждают подачей квенчинга (висбрекинг-

остатка — ВБО) до температуры 430 °С и направляют в нижнюю секцию К-1. С верха этой колонны отводят парогазовую смесь, которую после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках подают в ГС С-1, где разделяют на газ, воду и бензиновую фракцию. Часть бензина используют для орошения верха К-1, а балансовое количество направляют на стабилизацию.

Из аккумулятора К-1 через отпарную колонну К-2 выводят фракцию легкого газойля (ЛГ) (200...350 °С) и после охлаждения в холодильниках направляют на смешение с ВБО или выводят с установки. Часть ЛГ используют для создания промежуточного циркуляционного орошения колонны К-1.

Кубовая жидкость из К-1 поступает самотеком в колонну К-3. За счет снижения давления с 0,4 до 0,1...0,05 МПа и подачи водяного пара в переток из К-1 в К-3 происходит отпарка легких фракций.

Парогазовая смесь, выводимая с верха К-3, после охлаждения и конденсации поступает в ГС С-2. Газы из него направляют к форсункам печей, а легкую флегму возвращают в колонну К-1.

Из аккумулятора К-3 выводят тяжелую флегму, которую смешивают с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток ВБ с низа К-3 после охлаждения в ТО и холодильниках выводят с установки.

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей (объемно-настильного пламени) в них предусматривают подачу турбулизатора — водяного пара на участке, где температура потока достигает 430...450 °С.

Висбрекинг с вакуумной перегонкой. На ряде НПЗ (Омском, Ново-Уфимском и Уфимском) путем реконструкции установок ТК разработана и освоена технология комбинированного процесса ВБ гудрона и вакуумной перегонки крекинг-остатка на легкий и тяжелый ВГ и тяжелый ВБО. Целевым продуктом процесса является тяжелый ВГ, характеризующийся высокой плотностью (940...990 кг/м^3), содержащий 20...40 % полициклических углеводородов, который может использоваться как сырье для получения высокоиндексного термогазойля или электродного кокса, а также в качестве сырья процессов КК или ГК и ТК как без, так и с предварительной ГО. Легкий ВГ используется преимущественно как разбавитель тяжелого гудрона. В тяжелом ВБО сконцентрированы полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Поэтому этот продукт может найти применение как пек, связующий и вяжущий материал, неокисленный битум, компонент КТ и СТ и сырье коксования. Для повышения степени ароматизации газойлевых фракций и сокращения выхода остатка процесс ВБ целесообразно проводить при максимально возможной высокой температуре и сокращенном времени пребывания. Комбинирование ВБ с вакуумной перегонкой позволяет повысить глубину переработки нефти без применения вторичных КП, сократить выход остатка на 35...40 %. Ниже приведены материальный баланс (в % мас.) комбинированного процесса и ВБ гудрона [3] западносибирской нефти:

[3] Такой процесс, целевым назначением которого является производство неокисленного битума, получил название «висбит».

	ВБ	ВБ с вакуумной перегонкой
Газ	3,7	3,0
Головка стабилизации	2,5	2,5
Бензин	12,0	8,5
ВБО	81,3	–
Легкий ВГ	–	6
Тяжелый ВГ	–	20
Вакуумный ВБО	0,5	29,5
Потери	0,5	0,5

5.3.3. Установки замедленного коксования

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно квалифицированное применение в различных отраслях народного хозяйства. Другие разновидности процессов коксования ТНО — периодическое коксование в кубах и коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса — нашли ограниченное применение. Здесь рассматриваются только УЗК.

Основное целевое назначение УЗК — производство крупнокускового нефтяного кокса. Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире и в нашей стране являются производства анодной массы и обожженных анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавления. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в химической и электротехнической промышленностях, космонавтике, ядерной энергетике и др.

Кроме кокса на УЗК получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан-бутановой фракции — ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5...16% мас.) характеризуются невысокими ОЧ (≈60 по ММ) и низкой химической стабильностью (>100 г 12/100 г), повышенным содержанием серы (до 0,5% мас.), и требуется их дополнительное гидрогенизационное и каталитическое облагораживание. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты ДТ, ГТТ и СТ или в качестве сырья КК или ГК, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Процесс замедленного коксования на протяжении XX в. являлся и в настоящее время остается одним из способов углубления переработки нефти, что обусловливается как большой потребностью в коксе, так и отсутствием дешевых каталитических методов переработки ТНО из-за высокого содержания в них металлов-ядов катализаторов.

Возможность перегонки различных ТНО в сочетании со сравнительно невысокими капитальными и эксплуатационными затратами обусловливает высокую рентабельность УЗК т особое привлекательное значение при оптимизации действующих и перспективных схем НПЗ глубокой переработки нефти.

В табл. 5.5 приведены показатели ведущих стран мира по мощностям первичной переработки нефти ($N_{пп}$), коксования ($N_к$) и глубине переработке нефти за 2004 г. Из приведенных данных следует, что мировые мощности коксования по сырым составам ~253 млн т, в т. ч. США — 136,3 млн т, что составляет более половины от мировых (53,9%). Производство нефтяного кокса в 2004 г. составило: в мире ~60 млн т, в США — ~36 млн т, в России — ~1 млн т.

Таблица 5.5 — **Показатели нефтепереработки развитых стран мира и РФ по мощностям первичной переработки нефти ($N_{пп}$), коксования ($N_к$) и глубине переработке нефти в 2004 г., млн т**

Страны	$N_{пп}$	$N_к$	$\frac{N_к}{N_{пп}} \cdot 100$	$\frac{N_к}{\sum N_к} \cdot 100$	ГПН, %
США	842,5	136,3	16,2	53,9	97,6
Китай	232,1	15,4	6,6	6,1	–
Венесуэла	67,3	8,8	13,1	3,5	–
Германия	117,3	5,7	4,9	2,25	93,1
Япония	231,7	5,3	2,3	2,1	82,3
Россия	268,6	5,3	2,0	2,1	71,1
Бразилия	96,6	5,0	5,3	2,0	–
Великобритания	91,1	3,8	4,1	2,0	84,3
Западная Европа	752,3	18,7	2,5	7,4	–
Всего в мире	4115,7	252,9	6,1	100	88

Помимо США, ведущие позиции в мире по мощностям коксования занимают Китай (15,4 млн т, или 6,1% от мировых мощностей), Венесуэла (соответственно 8,8 млн т и 3,5%), Германия (5,7 млн т и 2,3%), Япония и Россия (по 5,3 млн т и 2,1%). характерно, что в перечисленных выше странах, кроме России, мощности коксования сбалансированы мощностями КК и ГК, что обеспечивает практически безостановочную переработку нефти и, что особенно важно, существенную экономию сырой нефти.

В отличие от ряда развитых стран мира, например США, где процессы коксования развиваются преимущественно для получения газойлей коксования с последующей переработкой их в смеси с ВГ на установках КК или ГК, коксование в России традиционно рассматривалось и создавалось только для получения целевого продукта — нефтяного кокса.

В России и странах бывшего СССР УЗК строились исключительно для производства специальных видов кокса, потребляемых цветной и черной металлургией, т.е для производства анодного и электродного коксов с низким содержанием металлов и серы. В этой связи УЗК строились только на тех НПЗ, где была доступна местная малосернистая нефть (Баку, Красноводск, Гурьев, Херсон, Волгоград, Фергана) или была обеспечена поставка западносибирских малосернистых нефтей (Ангарск, Омск, Павлодар). На трех УЗК — в Перми, Уфе и Новокуйбышеве — ныне выпускают сернистые и высокосернистые коксы.

На начало 2005 г. на отечественных НПЗ находилось 8 УЗК общей мощностью 5,3 млн т/год (табл. 5.6).

Таблица 5.6 — **Типы и мощности (по сырью) ($N_К$) в России на начало 2005 г.**

НПЗ	Количество УЗК	Тип УЗК	Год ввода	$N_К$, тыс. т/год		
				Проектная	Установленная	
Новокуйбышевский	1	12-10/5к	1986	1500	1392	
Волгограднефтепереработка	1	21-10/300	1963	300	351	1272
	1	21-10/600	1966	600	658	
	1	21-10/7	1982	240	263	
Пермнефтеоргсинтез	1	12-10/5к	1970	600	1000	
Омский НПЗ	1	21-10/3м	1970	600	600	
Ангарская НХК	1	21-10/3м	1971	600	600	
Ново-Уфимский НПЗ	1	21-10/300	1955	340	430	
Всего по РФ	8	–		478	5284	

Сырьем установок коксования являются остатки перегонки нефти — мазуты, гудроны; производства масел — асфальты, экстракты; термокаталитических процессов — крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль КК и др. Кроме того, за рубежом используют каменноугольные пеки, сланцевую смолу, тяжелые нефти из битуминозных песков и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой ХС. Коксуемость сырья определяет прежде всего выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При замедленном коксовании остаточного сырья выход кокса составляет 1,5…1,6 от коксуемости сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества коксов являются содержание серы, золы, летучих, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура и др.

По содержанию серы коксы делят на малосернистые (до 1%), среднесернистые (до 1,5%), сернистые (до 4%) и высокосернистые (выше 4,0%); по гранулометрическому составу — на кусковой (фракция с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фракция 8...25 мм) и мелочь (менее 8 мм); по содержанию золы — на малозольные (до 0,5%), среднезольные (0,5...0,8%) и высокозольные (более 0,8%).

Содержание серы в коксе зависит почти линейно от содержания ее в сырье коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содержание серы в коксе всегда больше ее содержания в сырье коксования.

Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед ее переработкой. Теоретические основы (химизм, механизм реакций и влияние технологических параметров) процессов коксования изложены в пп. 5.2.5 и 5.2.6.

Первые промышленные УЗК были построены за рубежом в середине 1930 гг. и предназначались в основном для получения дистиллятных продуктов. Кокс являлся побочным продуктом и использовался в качестве топлива. Однако в связи с развитием электрометаллургии и совершенствованием технологии коксования кокс стал ценным целевым продуктом нефтепереработки. Постоянно возрастающие потребности в нефтяном коксе обусловили непрерывное увеличение объемов его производства путем строительства новых УЗК. В нашей стране УЗК эксплуатируются с 1955 г. (УЗК на Ново-Уфимском НПЗ) мощностью 300, 600 и 1500 тыс. т/год по сырью. Средний выход кокса на отечественных УЗК ныне составляет около 20% мас. на сырье (в США ~30,7% мас.), в то время как на некоторых передовых НПЗ, например на УЗК НУНПЗ, выход кокса значительно выше (33% мас.). Низкий показатель по выходу кокса на многих УЗК обусловливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преимущественно гудрон с низкой температурой начала кипения (<500 °С), что связано с неудовлетворительной работой ВК АВТ, а также с тем, что часто из-за нехватки сырья в переработку вовлекается значительное количество мазута.

Название «замедленное» в рассматриваемом процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков П и РР (камер) коксования. Сырье необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470...510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем.

Поскольку сырье представляет собой тяжелый остаток, богатый смолами и асфальтенами (т. е коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой температуре оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксова-

ния должен быть «задержан» до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счет высокой удельной теплонапряженности радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, специальной ее конструкции, подачи турбулизатора и т. д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит и от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжелое сырье, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения агрегативной устойчивости на современных УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного производства, тяжелые газойли КК, тяжелая смола пиролиза и др.

Процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. Установки замедленного коксования включают в себя следующие два отделения: нагревательно-реакционно-фракционирующее, где осуществляется собственно технологический процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов, и отделение по механической обработке кокса, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от производительности, УЗК различаются количеством и размерами коксовых камер, количеством и мощностью нагревательных печей. На установках первого поколения приняты печи шатрового типа и две или три камеры коксования с диаметром 4,6 м и высотой 27 м, работающие поочередно по одноблочному варианту. УЗК последующих поколений преимущественно являются двухблочными четырехкамерными, работающими попарно. На современных модернизированных УЗК используются печи объемно-настильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры большего диаметра (5,5...7,0 м; высота — 27...30 м). В них предусмотрены высокая степень механизации трудоемких работ и автоматизации процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различаются между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырье → нагрев в конвекционной секции печи → нагрев в нижней секции РК теплом продуктов коксования → нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи → коксовые камеры → фракционирование.

Технологическая схема УЗК. На рис. VI цв. вкладок представлена принципиальная технологическая схема нагревательно-реакционно-фракционирующей секции двухблочной установки замедленного коксования. Сырье — гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) — нагревают в ТО и конвекционных змеевиках печи и направляют на верхнюю каскадную тарелку колонны К-1. Часть сырья подают на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рисайкла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны — горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов

и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390...405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

Вторичное сырье с низа колонны К-1 забирают печным насосом и направляют в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно), расположенные в радиантной их части. В печах вторичное сырье нагревается до 490...510 °С и поступает через четырехходовые краны двумя параллельными потоками в две работающие камеры; две другие камеры в это время находятся в цикле подготовки. Входя в низ камер, горячее сырье постепенно заполняет их; так как объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно, и там происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну К-1, а утяжеленный остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает основную РК К-1, отпарные колонны К-2 и К-3, фракционирущий абсорбер К-4 для деэтанизации газов коксования и колонну стабилизации бензина К-5.

Колонну К-1 разделяют полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является как бы конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции РК. В верхней части К-1 осуществляют разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелые газойли. В колонне К-1 температурный режим регулируется верхним острым и промежуточным циркуляционными орошениями. Легкий и тяжелый газойли выводят через отпарные колонны соответственно К-2 и К-3.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора С-1 направляют в фракционирующий абсорбер К-4. В верхнюю часть К-4 подают охлажденный стабильный бензин, в нижнюю часть подводят тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха К-4 выводят сухой газ, а снизу — насыщенный нестабильный бензин, который подвергают стабилизации в колонне К-5, где от него отгоняют головку, состоящую из пропан-бутановой фракции. Стабильный бензин охлаждают, очищают от сернистых соединений щелочной промывкой и выводят с установки.

Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда камера заполнится примерно на 70...80% по высоте, поток сырья с помощью переключающих кранов переводят в другую камеру. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают вначале в колонну К-1. После того как температура кокса понизится до 400...405 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). Водяным паром кокс охлаждают до 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушают струей воды давлением 10...15 МПа. Над каждой камерой устанавливают буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. На вышке закреп-

ляют гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривают центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком, снабженным соплами, из которых подают сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка в склады. Ниже приводим типичный цикл работы камер (в ч):

Заполнение камеры сырьем и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Закрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
Резервное время	3,0
Итого	48,0

Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, спрессовывают и прогревают сначала острым водяным паром, затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до температуры 360...370 °С и после этого переключают в рабочий цикл коксования.

Подготовительные операции УЗК занимают 24...34 ч. В отличие от непрерывных нефтехимических процессов, в реакционных камерах УЗК химические превращения осуществляются в нестационарном режиме с периодическими колебаниями параметров процесса, прежде всего температуры и времени. Продолжительность термолиза в жидкой фазе изменяется от максимального значения с начала заполнения камеры до минимального к моменту переключения на подготовительный цикл. На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса термолиза, а также величина потерь тепла в окружающую среду. Это обстоятельство обусловливает непостоянство качества продуктов коксования по времени, в том числе кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характеризуется высокой пористостью, низкой механической прочностью и высоким содержанием летучих веществ (т. е кокс недококсован). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится в середине по высоте и сечению камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21-10/1500) для создания условий, гарантирующих получение стабильного по качеству электродного кокса, предусмотрен подвод дополнительного тепла в коксовые камеры в виде паров тяжелого газойля коксования. Для этой цели часть тяжелого газойля, отбираемого с аккумулятора К-1, после нагрева в специальных змеевиках печи до

температуры 520 °С подают в камеры вместе с вторичным сырьем. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Технологический режим УЗК

Температура входа сырья в камеры, °С	490…510
Температура выхода паров из камеры, °С	440…460
Давление в коксовой камере, МПа	0,18…0,4
Коэффициент рециркуляции	1,2…1,6

В табл. 5.7 приведен материальный баланс отечественных УЗК при коксовании различных видов сырья.

Таблица 5.7 — **Материальный баланс отечественных УЗК за 2004 г., % от исходного сырья**

Продукты УЗК	Новокуйбышевский НПЗ	Омский НПЗ	Волгограднефтепереработка			Ново-Уфимский НПЗ	Пермнефтеоргсинтез	Ангарская НХК
			21-10/300	21-10/7	21-10/600			
Газ	11,4	8,3	13,2	8,7	9,3	8,0	9,6	8,2
Бензин	10,2	8,7	8,3	11,0	14,1	4,0	14,9	15,5
Дизельная фракция	–	–	–	–	–	–	–	28,0
350...400 °С	–	–	–	–	–	–	–	3,9
ЛГ	31,1	18,3	25,6	27,4	35,0	19,0	22,5	–
Тяжелый газойль	14,6	34,1	25,5	25,4	14,1	35,0	28,4	12,9
Кокс	31,1	28,3	26,7	26,8	26,8	33,0	25,7	27,6
Потери	1,6	2,3	0,7	0,7	0,7	1,0	0,9	3,9
Бензин + ЛГ	41,3	27,0	33,9	38,4	49,1	23,0	37,4	47,4

5.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококачественные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30…35 Ом/см^2). Зарубежный и отечественный опыт показывает, что получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого

игольчатого, кокса. Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость. Потребности металлургии в таких сортах коксов за рубежом и в бывшем СССР непрерывно возрастают.

Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного: ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Наиболее традиционное сырье для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистиллятные остатки ТК, газойлей КК, экстрактов масляного производства, тяжелой смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольной смолы. Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК. Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше кратность рециркуляции и давление в РР. Прокалка игольчатого кокса, по сравнению с рядовым, проводится при более высоких температурах (1400...1500 °С).

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки ТКДС и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускают через ТК под повышенным давлением (6...8 МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксуемости остатка. Далее дистиллятный крекинг-остаток (ДКО) направляют на УЗК. Из сернистых гудронов ДКО для производства игольчатого кокса можно получить путем термического крекирования гудрона, вакуумной перегонки крекинг-остатка и последующей ГО тяжелого крекингового ВГ. Для этой цели можно использовать также процесс деасфальтизации остатков, в частности процесс «Добен»: полученный деасфальтизат далее подвергается ГО и ТКДС.

5.3.5. Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков

В последние годы все более актуальной становится проблема получения заменителя каменноугольного пека, применяющегося во все возрастающих количествах в ряде отраслей промышленности. Острота этой проблемы обусловливается непрерывным ростом дефицита и повышенной канцерогенностью пеков каменноугольного происхождения.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях — обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязкотекучее состояние. Пеки в зависимости от применения классифицируются на следующие группы:

I — пеки-связующие, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита;

II — пропитывающие;

III — брикетные пеки-связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии);

IV — волокнообразующие;

V — специальные пеки;

VI — сырье коксования.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и нефтяных коксов) являются производства анодов и графитированнных электродов. Роль пека-связующего при изготовлении углеродистых изделий заключается в следующем. Специально подготовленный твердый наполнитель — шихта из фракций различного помола коксов — смешивается в обогреваемом смесителе с определенным количеством связующего. Смешение осуществляется в заданное время, в течение которого пек расплавляется, обволакивает тонкой пленкой частицы наполнителя, проникает в его поры, и в конечном итоге образуется углеродная масса. Полученная в переделе смешения масса поступает на передел прессования, где из нее выпрессовываются изделия заданной формы и размеров. Спрессованные сырые (зеленые) заготовки затем проходят передел обжига, в результате чего получаются обожженные изделия определенной формы и размеров. На этой стадии в ряде производств (обожженных анодов, коксобрикетов и др.) заканчивается процесс изготовления углеродистого изделия. Многие углеродистые изделия (графитированные электроды, конструкционные материалы, электрощетки и др.) кроме стадии обжига подвергаются еще высокотемпературной графитации и механической обработке. Роль связующего на стадии обжига заключается в создании прочной связи между частицами наполнителя за счет образования кокса из связующего (коксовый мостик). Таким образом, пек при изготовлении углеродистых изделий выполняет две основные функции:

— на переделах смешения и прессования он связывает частицы твердого наполнителя и обеспечивает массе определенные пластические и прессовые свойства;

— на переделе обжига пек проявляет свои спекающие свойства за счет образования прочной коксовой связи.

Исходя из двух основных технологических функций — связующей и спекающей способности — к пекам предъявляются следующие общие требования: пек в зависимости от назначения должен обладать определенной температурой размягчения, плотностью, вязкостью, коксовым остатком, иметь наиболее удовлетворительный ХС и удовлетворять потребителя по содержанию серы, зольных компонентов и влаги, а также быть стабильным при хранении, нетоксичным и дешевым. При этом спекающая его способность в большей степени оценивается его коксуемостью, коксовым остатком и содержанием α- и β-фракций, а связующая способность — преимущественно температурой размягчения, плотностью, вязкостью и содержанием α-фракций. Нефтеперерабатывающая промышленность располагает широкими сырьевыми ресурсами для производства пеков. В настоящее время во многих странах мира с развитой нефтеперера-

боткой разрабатываются и интенсивно строятся новые установки по производству нефтяных пеков термоконденсацией ТНО.

В нашей стране научно-исследовательские работы в масштабе лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установок с испытанием полученных образцов нефтяных пеков у потребителей проведены в УГНТУ (Л. В. Долматовым, З. И. Сюняевым), БашНИИ НП (И. Р. Хайрутдиновым) совместно со специалистами НПЗ и отраслевых НИИ (ВАМИ, ГосНИИЭП) и др. Разработанные в результате работ требования приведены в табл. 5.8. Из всех продуктов вяжущими и спекающими свойствами в наибольшей степени обладают нефтяные остатки, ресурсы которых достаточно велики. Так, для получения электродных связующих и пропитывающих пеков наиболее благоприятным сырьем считаются высокоароматизированные смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг-остатки. Для получения брикетных связующих материалов, в том числе нефтяных спекающих добавок (НСД), можно использовать недефицитные нефтяные остатки: асфальты деасфальтизации, крекинг-остатки ВБ гудрона и др. Однако все они обладают низкими значениями коксуемости (10...25% мас. по Конрадсону) и температурой размягчения, низким содержанием асфальтенов и карбенов и поэтому не могут быть использованы в качестве пеков без дополнительной термической обработки. Процесс термоконденсации нефтяных остатков с получением пеков (пекование) по технологическим условиям проведения во многом подобен ТК и ВБ, но отличается пониженной температурой (360...420 °С) и давлением (0,1...0,5 МПа), а по продолжительности термолиза (0,5...10 ч) и аппаратурному оформлению — замедленному коксованию.

Так, на одном из НПЗ (Ново-Уфимском) были проведены опытно-промышленные испытания по получению нефтяного пека и намечена для внедрения в производство этой технологии реконструкция установки ТК гудрона с вакуумной перегонкой (см. рис. IV цв. вкладок) с дооборудованием ее РР пекования Р-1 и П П-3 по схеме (рис. 5.3).

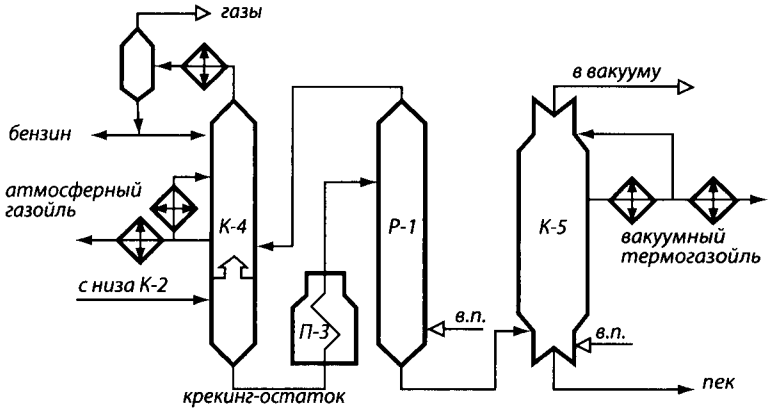


Рисунок 5.3 — Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки ТК гудрона и пекования крекинг-остатка

Таблица 5.8 — **Требования к нефтяным пекам**

Показатель	Связующие			Брикетные		
	анодные	электродные	пропитывающие	из смолы пиролиза	из вакуум-отогнанного ДКО	из крекингового гудрона и асфальта
Температура размягчения, °С						
по К и С	85 ± 5	75…80	60…90	–	–	–
по К и Ш	–	–	–	50…70	50…70	50…70
Плотность пикнометрическая, кг/м^3, не менее	1250	–	–	–	–	–
Выход летучих веществ, % мас.	–	57...60	58…64	–	70…74	–
Коксовый остаток, % мас.	85 [1]	–	–	25…40	–	25…35
Вязкость при 140 °С, Па·с, не более	2,5 ± 5	–	–	–	–	–
Групповой химсостав, % мас.						
γ-фракция (мальтены)	–	–	–	50…55	76…66	–
β-фракция (асфальтены)	–	–	–	20…25	22…30	–
α_2-фракция (карбены)	–	–	–	18...22	–	–
α_1-фракция (карбоиды)	<4	–	–	0…2	–	–
α-фракция (карбены + карбоиды)	>25	>25…25	>17…22	–	2…4	–
Содержание, % мас., не более						
серы [2]	1	–	–	–	–	–
золы	0,3	–	–	0,5	0,5	0,5
влаги	4	–	–	0,5	0,5	0,5

Примечание: 1. По методике ВАМИ. 2. Содержание серы в брикетных связующих для плавки чугуна в вагранках — 2,5%, а для плавки руд цветных металлов — не ограничивается.

Ниже приводятся данные по выходу продуктов пекования из гудрона [4], % мас.:

газы	8,5
бензин	15,0
суммарный газойль	40,0
пек	36,5

5.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья

Назначением процессов пиролиза, получивших в современной мировой нефтехимии исключительно широкое распространение, является производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьем (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Процесс пиролиза в зависимости от целевого назначения может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом, в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы и др.) и полициклических (нафталин, антрацен и др.) ароматических углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др.

Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Основные направления использования жидких продуктов пиролиза — получение бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, как компонента АБ, КТ, сырья для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

Сырьем в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды: газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосино-газойлевые фракции.

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов — смолы пиролиза (табл. 5.7).

Из технологических параметров на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывают температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

[4] Данные И. Р. Хайрутдинова и А. Ф. Ишкильдина.

Таблица 5.9 — **Выход продуктов пиролиза нефтяных фракций при 820…850 °С и времени контакта, при котором достигается максимальный выход этилена (данные Р. З. Магарила)**

Температура пиролиза, °С	Фракция, °С	Групповой состав, %			$\tau_{опт}$, °С	Выход, % мас., на сырье						
		алканы	цикланы	арены		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_4H_6	C_5 и >	пиро-углерод
820	30...60	100	0	0	0,5	26	41	6	11	3	8	0,05
820	60...85	85,1	11,6	3,3	0,5	19	35	6	18	5	15	0,12
820	85...120	46,1	46,2	7,7	0,55	16	33	6	15	7	22	0,3
820	120...150	39,7	46,6	13,7	0,6	15	31	6	15	следы	31	0,6
820	150...200	11,8	66,8	21,4	0,8	13	32	5	13	3	33	0,77
Деароматизированные фракции												
820	60...85	88	12	0	0,5	26	38	6	9	5	14	0,1
820	85...120	50	50	0	0,5	23	36	6	13	3	18	0,2
820	120...150	46	54	0	0,5	19	35	6	13	4	22	0,38
820	150...200	15	85	0	0,5	16	35	6	19	2	19	0,46
Пиролиз с разбавлением водяным паром при мольном соотношении разбавитель/сырье 7 : 1												
850	100...180	65	20	15	0,13	16,4	42,4	3,1	19,5	9,9	35,3	0,14
Пиролиз с разбавлением водородом при мольном соотношении разбавитель/сырье 6,8 : 1												
850	110...180	65	20	15	0,11	23	45,1	7	15,4	4,6	29,1	0,04

При данной температуре пиролиза с увеличением времени контакта (τ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растет, достигает максимального значения при $\tau_{опт}$, затем падает (рис. 5.4). С повышением температуры величина максимума выхода олефина растет, и этот максимум достигается при меньших значениях $\tau_{опт}$ (рис. 5.5). Причем для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза).

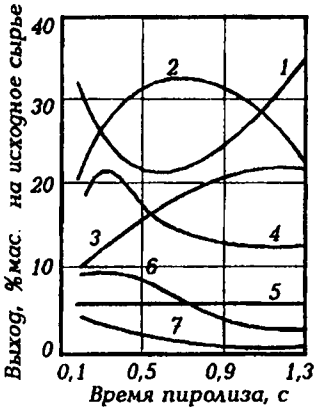


Рисунок 5.4 — Кинетика образования основных продуктов пиролиза фракций 85...120 °С при 810 °С и атмосферном давлении:
1 — жидкие продукты (C_5 и выше); 2 — этилен; 3 — метан; 4 — пропилен; 5 — этан; 6 — бутадиен; 7 — бутен (данные Р. З. Магарила)

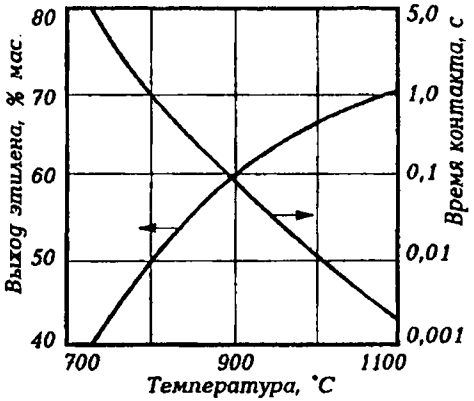


Рисунок 5.5 — Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730...1100 °С

Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путем разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом (см. табл. 5.9).

Как известно из химической кинетики, наличие экстремума в кинетической кривой «концентрация — время контакта» свидетельствует о протекании в данном процессе последовательных реакций. Газофазный высокотемпературный пиролиз можно рассматривать как химический процесс, в котором протекают (используя метод объединения химических групповых компонентов) следующие последовательные реакции:

$$P \longrightarrow O \longrightarrow A,$$

где *P* — парафиновые углеводороды сырья (дающие максимальный выход олефинов); *O* — олефины (в частности, этилен), являющиеся основными продуктами первичных реакций крекинга сырья; А — ароматические углеводороды — продукты вторичных реакций синтеза из олефинов (сначала

через диеновый синтез, затем дегидроконденсацией моноароматики с образованием полициклических углеводородов).

Как показали кинетические исследования, энергия активации (следовательно и температурный коэффициент скорости реакции) в реакциях крекинга значительно больше, чем в реакциях уплотнения. Применительно к последовательным реакциям пиролиза это означает, что с повышением температуры должно расти отношение скоростей образования олефинов в первичных реакциях крекинга и образования жидких ароматизированных продуктов по вторичным реакциям уплотнения. Отсюда следует вывод о том, что пиролиз углеводородного сырья с максимальным выходом целевого олефина следует проводить при технически возможных высоких температурах и оптимальном времени контакта. Необходимо, однако, иметь в виду, что при чрезмерно высоких температурах пиролиза увеличивается выход таких нежелательных продуктов глубокого дегидрирования сырья, как ацетилен и пироуглерод.

Как видно из табл. 5.9, разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но и, что исключительно важно, эффективно замедляет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Этот факт легко объясняется, если допустить, что вторичные реакции синтеза имеют кинетический порядок реакции выше единицы (например, как бимолекулярные реакции — второй порядок). Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжелых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

Промышленное оформление процесса. На современных высокопроизводительных этиленовых установках (ЭП-300 и ЭП-450 производительностью соответственно 300 и 450 тыс. т этилена в год) применяют мощные пиролизные печи, специально сконструированные для условий интенсивного высокотемпературного нагрева (до 870...920 °С) с временем пребывания сырья в реакционных змеевиках в пределах 0,01...0,1 с. Они характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения (или факельными горелками с настильным пламенем). Проход по трубам радиантного змеевика организован в виде нескольких (от 4 до 12) параллельных потоков (секций). Каждая секция состоит из нескольких жаропрочных труб (от 3 до 12) длиной от 6 до 16 м и диаметром 75...150 мм. Мощность одной пиролизной печи достигает до 50 тыс. т этилена в год. Схема одной из современных пиролизных печей представлена на рис. 5.6.

Следующий по значимости аппарат пиролиза — закалочный аппарат, предназначенный для осуществления быстрого охлаждения продуктов процесса. Ранее для этой цели применяли закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. На современных пиролизных установках применяют закалочноиспарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы. В результате высокой

линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на их стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое (за 0,015...0,03 с) охлаждение до 350...400 °С. За счет этого тепла из водяного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11...13 МПа), который отделяется в паросборнике, перегревается до 450 °С в одной из секций пиролизной печи и затем используется для привода турбокомпрессоров.

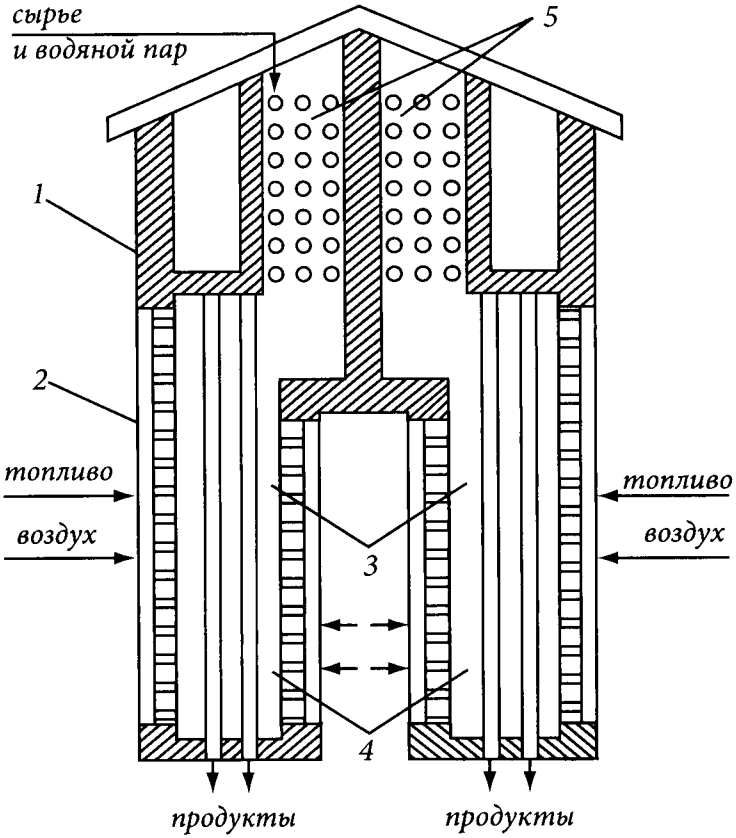


Рисунок 5.6 — Схема печи пиролиза:
1 — корпус; 2 — панельные горелки; 3 — радиантные камеры; 4 — вертикальные трубы;
5 — конвекционная камера

Принципиальная технологическая схема установки пиролиза ЭГТ-300 приведена на рис. 5.7. Сырьем установки служит фракция 62...180 °С прямогонного бензина и фракция 62...140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

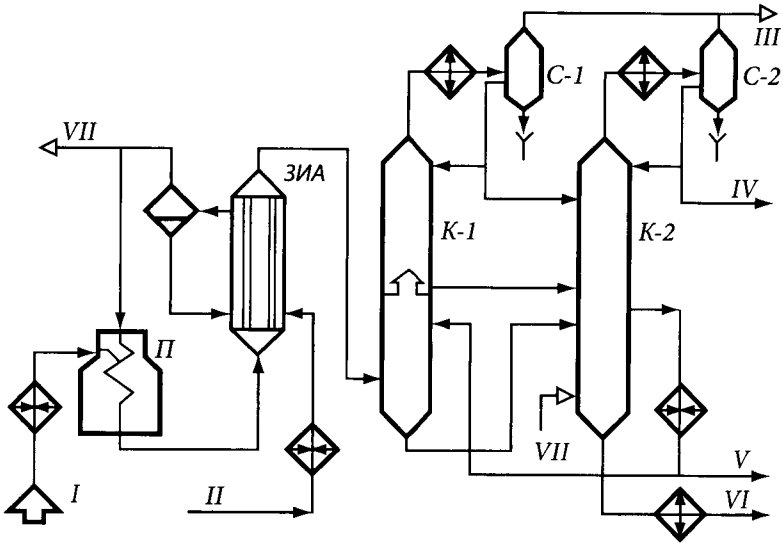


Рисунок 5.7 — Принципиальная схема установки пиролиза бензина:
I — сырье; II — конденсат; III — газы пиролиза; IV — бензиновая фракция (н. к. — 150 °С); V — легкая смола; VI — тяжелая смола; VII — водяной пар

Бензин после нагрева в ТО подается в девять параллельно работающих П (на схеме показана одна), а этан-пропановая фракция — в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50% мас. по бензину и 30% мас. по этан-пропану. Температура на выходе из змеевиков печей 810...840 °С, продолжительность реакции 0,3...0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в трубы закалочных аппаратов ЗИА. Охлажденные до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны К-1, где при контакте с охлажденным квенчингом (фракцией 150...250 °С) охлаждаются до 180 °С и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелый конденсат с низа К-1 подается на ректификацию в колонну К-2.

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части К-1, проходят полуглухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора К-1 подается также в колонну К-2. Выходящий с верха колонны К-1 пирогаз с парами легких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в ГС С-1. Легкий конденсат подается на орошение верха К-1 и на ректификацию в К-2. Выводимый с верха С-1 пирогаз подается на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из К-2 выводятся с установки пиробензин (фракция н. к. — 150°С), легкая смола (150...250 °С) и тяжелая смола (>250 °С). Часть легкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну К-1.

Материальный баланс установки ЭП-300, % мас.

Продукты	
Водород-метановая фракция	17,7
Этилен	25,5
Пропилен	16,2
Пропан	1,0
Бутан-бутилены	12,2
Фракция н. к. — 150 °С	19,9
150...250 °С	1,5
Остаток > 250 °С	3,3
Потери	2,7

5.3.7. Производство технического углерода

Технический углерод — сажа — является, в отличие от нефтяного кокса и пироуглерода, особой дисперсной формой углерода, получаемого при более высокотемпературном, по сравнению с коксованием и пиролизом, термолизе углеводородного сырья (1200...2000 °С). Основными наиболее крупнотоннажными потребителями сажи являются шинная и резино-техническая промышленности (более 90% от всего объема производства саж). Сажа находит применение также в производствах пластмасс, электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

В качестве сырья наиболее широко используют нефтяной термогазойль (см. 5.3.1), а также антраценовое масло, хризеновую фракцию и пековый дистиллят — продукты коксохимии. Некоторые марки саж получают из газового сырья. Жидкое сажевое сырье представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60...90% мас.).

Наиболее важным показателем качества саж является дисперсность, используемая при их маркировке. Дисперсными принято называть материалы, состоящие из весьма малых частиц-коллоидных (10...1000 Е) или близких к ним размеров. Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Е, то есть в пределах размеров коллоидных частиц, поэтому сажу иногда называют «коллоидным углеродом». Более дисперсным материалам соответствуют меньший диаметр частиц и более высокие значения удельной поверхности (S). Из частиц сажи формируются агломераты — рыхлые цепные образования разветвленной структуры (подобные снегу). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать нескольких микрон (0,2...0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В произ-

водственных условиях ее оценивают по маслоемкости — масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, размеры и рыхлость агломератов сажи).

Принятая в нашей стране маркировка саж основана на способе их производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки саж указывает на способ производства: П — печная, Т — термическая, Д — диффузионная; следующая буква означает сырье: М — жидкое (масло), Г — газовое; цифры указывают величину удельной поверхности. Например, сажа марки ПМ-100 означает, что она получена печным способом из жидкого сырья, имеет удельную поверхность 100 $м^2/г$.

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи делятся на активные ($S > 65$ $м^2/г$), полуактивные ($S = 30...50$ $м^2/г$) и малоактивные ($S < 25$ $м^2/г$).

Наиболее массовые марки саж, применяемые при изготовлении шин и резинотехнических изделий, — печные сажи, получаемые из термогазойля, следующих марок: ПМ-30; ПМ-50; ПМ-75 и ПМ-100.

Кроме дисперсности и структурности о качестве саж судят по таким показателям, как адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др. Для некоторых марок оценивают показатели теплоэлектрофизических свойств, содержание частиц кокса (грита) и др.

Образование сажи происходит при температурах более 1200 °С. Выход сажи возрастает с увеличением температуры термолиза и парциального давления углеводорода. Различные углеводороды в разной степени склонны к образованию сажи. Наиболее высокий выход с высокой дисперсностью обеспечивают высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью и высоким индексом корреляции.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считает, что этот процесс имеет радикальную природу. Первичным актом сажеобразования считается образование радикала-зародыша. При его взаимодействии с молекулами исходного сырья могут образоваться новые радикалы, но в отличие от обычного цепного радикального процесса ММ радикала-зародыша сажевой частицы растет. По мере роста активность укрупненных радикалов уменьшается и в некоторый момент радикал-зародыш теряет свойства радикала, приобретает свойства физической поверхности и превращается в минимально возможную сажевую дисперсную частицу.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда предшествует образование ацетилена. Предполагают, что в этом случае зародыши сажевых частиц из него и образуются.

В процессе сажеобразования лимитирующей стадией является образование радикалов-зародышей, энергия активации которых высока: для аренов она составляет 460...500 кДж/моль, для ацетилена — 710...750 кДж/моль.

Принципиальная технологическая схема печной активной сажи представлена на рис. 5.8.

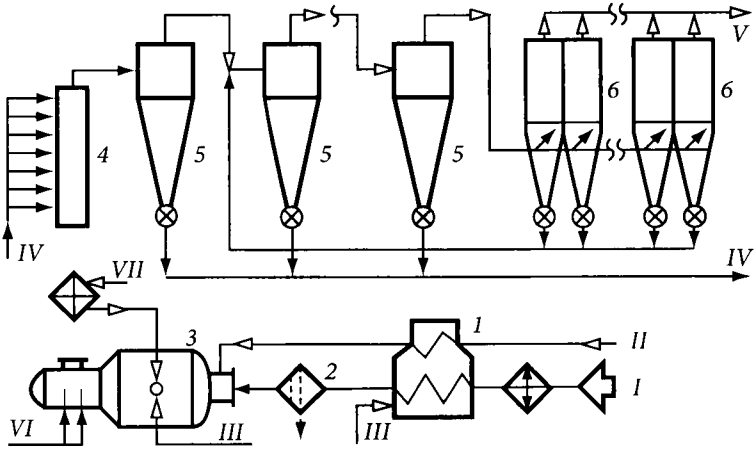


Рисунок 5.8 — Принципиальная технологическая схема печной активной сажи:
1 — печь беспламенного горения; 2 — фильтр тонкой очистки сырья; 3 — циклонный РР;
4 — холодильник-ороситель; 5 — циклоны; 6 — рукавные фильтры для улавливания сажи; I — сырье;
II — воздух высокого давления; III — топливо; IV — сажа; V — отходящие газы; VI — химочищенная вода; VII — воздух низкого давления

Основной аппарат процесса — циклонный РР, в котором осуществляются следующие три процесса:

- сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
- разложение сырья с образованием сажи;
- охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов.

Осушенное и подогретое в ТО до 100...120 °С сырье проходит через змеевик беспламенного подогревателя *1*, где нагревается до 270...320 °С, и затем через фильтры тонкой очистки сырья *2* для удаления кокса, образующегося при нагревании сырья в печи. Подогретое и очищенное сырье направляется к сырьевым форсункам циклонного РР *3*. На технологическом потоке установлено восемь РР мощностью 500 кг/ч по сырью, из которых 5...7 работают, остальные находятся в ремонте или резерве. Иногда устанавливают 3 РР повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два в работе, один в резерве. В РР подается сырье под давлением 0,8 МПа, сжатый воздух высокого давления (ВВД) для распыления сырья под давлением 0,5...0,7 МПа, который подогревается в подогревателе *1*. Для поддержания в РР рабочей температуры в него подаются топливо и воздух низкого давления (ВНД), нагретый до 300...400 °С в воздухоподогревателе. Процесс в РР протекает при температуре 1250...1550 °С в зависимости от марки сажи и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определенную точку РР впрыскивается химочищенная вода. Охлажденная до 650...700 °С сажегазовая смесь поступает из РР в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель *4*. Сначала охлажденная водой до 280 °С сажегазовая смесь направляется в систему улавливания сажи, состоящую из последовательно установленных (четырех) циклонов *5* и восьмисекционного рукавного филь-

тра *6*. Сажа, уловленная в циклонах, направляется на гранулирование. Газы из фильтров подаются на установку дожига. Выход сажи, в зависимости от качества используемого сырья, изменяется в пределах 42...60% мас. на сырье.

5.3.8. Производство нефтяных битумов

Нефтяные битумы представляют собой жидкие, полутвердые или твердые нефтепродукты, состоящие из асфальтенов, смол и масел (мальтенов): асфальтены придают твердость и высокую температуру размягчения; смолы повышают цементирующие свойства и эластичность; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы, набухают асфальтены. Области применения нефтяных битумов, их марки и требования к их качеству приведены в 2.3.7 (табл. 2.14).

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью (пенетрацией), температурой размягчения, растяжимостью в нить (дуктильностью), температурой хрупкости, адгезией, температурой вспышки, реологическими свойствами и др.

Пенетрация характеризует глубину проникания в битумы стандартной иглы при определенных условиях (при 25 °С, нагрузке 1000 Н, прилагаемой в течение 5 с). Она составляет (40...60) · 0,1 мм.

Температура размягчения, определяемая по методу «кольцо в шар» (КиШ), колеблется от 25 до 150 °С.

Растяжимость (дуктильность) битума характеризуется расстоянием, на которое его образец можно вытянуть при определенных условиях в нить до разрыва.

Температура хрупкости — это температура, при которой пленка битума, нанесенная на стальную пластинку, дает трещину при изгибе этой пластинки (от –2 до –30 °С). Чем ниже эта температура, тем выше качество битума. Окисленные битумы имеют меньшую температуру хрупкости, чем остаточные битумы той же пенетрации.

Вязкость битумов наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения. При максимальной температуре применения вязкость должна быть как можно выше.

Адгезию (прилипание) оценивают по степени покрытия битумом поверхности частиц щебня или гравия после обработки образца в кипящей воде. Адгезионная способность битума зависит от его ХС: в присутствии парафина она снижается, поэтому его содержание ограничивается (не более 5%). С повышением ММ асфальтенов, входящих в состав битума, его адгезионные свойства улучшаются.

Для производства нефтяных битумов используют следующие три основных способа:

1. Концентрирование ТНО путем их перегонки под вакуумом (остаточные битумы).

2. Окисление кислородом воздуха различных ТНО (окисленные битумы).
3. Компаундирование остаточных и окисленных битумов и различных ТНО (компаундированные битумы).

Битумы вырабатываются в основном из ТНО: гудронов, мазутов тяжелых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и др. Оптимальным сырьем для производства битумов являются остатки из асфальтосмолистых нефтей нафтенового или нафтено-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства. Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы, должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых и других гетеросоединений в сырье не ухудшает товарных свойств битумов.

При окислении ТНО часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. В результате количество смол практически остается неизменным, а отношение А /С и (А + С)/ М приближается к оптимальным значениям. Наибольшее распространение получило производство окисленных битумов.

Технология окисления битумного сырья. Основными факторами процесса окисления (точнее, окислительной дегидроконденсации) являются температура, расход воздуха и давление. Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо. Чем больше вводится в зону воздуха, тем меньше времени требуется для окисления (то есть кислород является инициатором процесса). При слишком большой подаче воздуха температура в реакционной зоне может подняться выше допустимой. Так как реакция окисления экзотермическая, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру процесса.

С повышением давления в зоне реакции процесс окисления интенсифицируется и качество окисленных битумов улучшается благодаря конденсации части масляных паров. В частности, повышается пенетрация битума при одинаковой температуре его размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа.

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума является либо трубчатый РР, либо окислительная колонна. Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые РР — в производстве строительных битумов. Отдельные установки в своем составе имеют оба аппарата. Ниже, на рис. 5.9, представлена принципиальная технологическая схема битумной установки (одного блока) с РР обоих типов.

Если исходное сырье поступает из резервуаров, то для его нагрева на установке имеются ТО и П *1*. Если же оно поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда сырье вводят в РР, минуя ТО и П. В РР колонного типа *б* вводят непрерывно сырье (с температурой 140...200 °С), сжатый воздух и битумрециркулят. На верх колонны для регулирования температурного режима и для понижения концентрации кислорода подают водяной пар и воду. Окисление сырья в колонне осуществляется в барботажном режиме при температуре 240...270 °С.

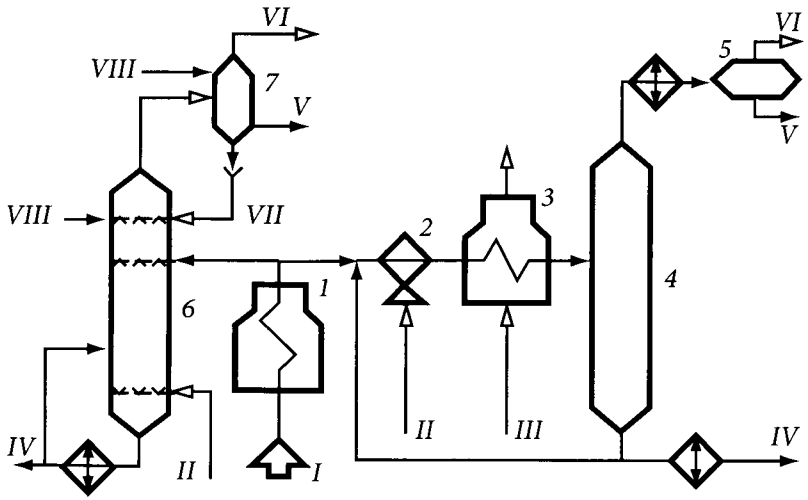


Рисунок 5.9 — Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с РР колонного и змеевикового типа:
1 — печь; 2 — смеситель; 3 — змеевиковый РР; 4 — испаритель; 5 — сепаратор; 6 — окислительная колонна; 7 — сепаратор смешения; I — сырье; II — сжатый компрессором воздух; III — воздух на охлаждение змеевикового РР; IV — битум; V — черный соляр; VI — газы и печь; VII — водяной пар; VIII — вода

Поток сырья, направляемый в РР змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260...270 °С в смеситель *2*, где смешивается со сжатым воздухом и битумом-рециркулятом, затем в змеевиковый РР *3*. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе *2* в пенном режиме и продолжается в змеевике РР *3*. Для съема тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство РР 3 вентилятором подается воздух. Смесь продуктов окисления из РР 3 поступает в испаритель 4, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы-холодильники (воздушного охлаждения) в сепаратор *5*. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига.

Конденсат, так называемый «черный соляр», используется как компонент КТ. Целевой продукт установки — битум — после охлаждения направляется в приемники — битумораздаточники. Выход дорожных окисленных битумов на сырье составляет около 98% мас., а строительных — 94...96% мас.

Комбинированное применение на одной битумной установке РР двух типов позволяет одновременно получить разные марки битумов, более полно использовать тепло реакции и отходящих потоков.

На некоторых НПЗ эксплуатируются установки, в которых применено последовательное комбинирование РР: сырье сначала окисляется в РР колонного типа, затем частично окисленный битум доокисляется в РР змеевикового типа.

6.1. Общие сведения о катализе и катализаторах

Катализ (этот термин впервые был предложен шведским химиком Берцелиусом в 1835 г.) является исключительно эффективным методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время до 90% всей химической продукции мира изготавливается каталитическим путем. От развития катализа в значительной степени зависит технический прогресс химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Катализ — многостадийный физико-химический процесс избирательного изменения механизма и скорости термодинамически возможных химических реакций веществом-катализатором, образующим с участниками реакций промежуточные химические соединения.

Различают ***положительный катализ*** — увеличение скорости реакции под влиянием катализатора и ***отрицательный катализ***, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, энергетически более выгодный (т. е. с меньшей высотой энергетического барьера), по сравнению с термолизом, реакционный путь (маршрут). При отрицательном катализе, наоборот, подавляется (ингибируется) быстрая и энергетически более легкая стадия химического взаимодействия. Следует отметить, что под термином «катализ» подразумевают преимущественно только положительный катализ.

Важной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа и не значится в стехиометрическом уравнении суммарной каталитической реакции. Это означает, что катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора и, следовательно, **катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие химических реакций**. Вблизи состояния равновесия катализатор

в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

То, что катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакций, не означает абсолютной неизменности его состава и свойств. Под влиянием реагентов, примесей, основных и побочных продуктов реакций, циркуляции и температуры катализатор всегда претерпевает физико-химические изменения. В этой связи в промышленных КП предусматриваются операции замены, периодической или непрерывной регенерации катализатора.

Следующей важной особенностью катализа является **специфичность действия катализатора**. Нельзя рассматривать каталитическую активность как универсальное свойство катализатора. Многие катализаторы проявляют каталитическую активность в отношении одной или узкой группы реакций. Для каждой реакции целесообразно использовать свой наиболее активный и селективный катализатор.

Классификация катализа и каталитических реакций. По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора различают гомогенный катализ, когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе, и гетерогенный катализ, когда каталитическая система включает несколько фаз. В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым катализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие три класса:

1) гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму;
2) гетеролитический катализ — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия;
3) бифункциональный (сложный) катализ, включающий оба типа химического взаимодействия.

Ценность этой классификации заключается в том, что именно природа промежуточного химического взаимодействия, а не агрегатное состояние реакционной системы определяет свойства, которыми должен обладать активный катализатор. Так, при гомолитическом катализе разрыв электронных пар в реагирующем веществе обычно требует большой затраты энергии. Для того чтобы тепловой эффект, а следовательно, и энергия активации этой стадии не были бы слишком большими, одновременно с разрывом электронных пар должно протекать и образование новых электронных пар с участием неспаренных электронов катализатора.

По гомолитическому, преимущественно так называемому электронному катализу протекают реакции окислительно-восстановительного типа (такой катализ поэтому часто называют окислительно-восстановительным): гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза гетероорганических соединений нефти, окисления и восстановления в производстве элементной серы, паровой конверсии углеводородов в производстве водорода, гидрирования окиси углерода до метана и др.

Каталитической активностью в отношении таких реакций обладают переходные металлы (с незаполненными *d* или *f*-оболочками) первой подгруппы (Cu, Ag) и восьмой группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др.

Гетеролитический, или так называемый ионный, катализ, имеет место в каталитических реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, алк., деалкилирования, полимеризации углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, гидролиза и многих других химических и нефтехимических процессах.

К катализаторам ионных реакций относят жидкие и твердые кислоты и основания (по этому признаку гетеролитический катализ часто называют кислотно-основным): H_2SO_4, HF, HCl, H_3PO_4, HNO_3, CH_3COOH, $AlCl_3$, BF_3, SbF_3, окислы алюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

В техническом катализе (например, в процессах каталитического риформинга и ГК) нашли широкое применение бифункциональные катализаторы, состоящие из носителя кислотного типа (окись алюминия, алюмосиликаты, промотированные галоидами, цеолитом и др.) с нанесенным на него металлом — катализатором гомолитических реакций (Pt, Pd, Co, Ni, Mo и др.).

Гетерогенные катализаторы. Под термином «гетерогенный катализатор» подразумевают обычно твердый катализатор, нашедший преимущественное применение в КП химической технологии.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям технологии КП, основные из которых следующие:

1) высокая каталитическая активность;
2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;
5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
6) оптимальные форма и геометрические размеры, обусловливающие гидродинамические характеристики РР;
7) небольшие экономические затраты на производство катализатора.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора.

Активность катализатора определяется удельной скоростью данной каталитической реакции, т. е. количеством продукта, образующегося в единицу времени на единицу объема катализатора или РР.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии данного катализатора, помимо основной реакции, протекает еще ряд побочных параллельных или последовательных реакций. Доля прореагировавших исходных веществ с образо-

ванием целевых продуктов характеризует **селективность катализатора**. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров КП, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции. Селективность зависит также от термодинамического равновесия. В нефтепереработке иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например таких, как бензин / газ, бензин / кокс или бензин / газ + кокс.

Стабильность является одним из важнейших показателей качества катализатора, характеризует его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технологическое оформление, расход катализатора, материальные и экономические затраты, вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические показатели процесса и др.

В процессе длительной эксплуатации катализаторы с определенной интенсивностью претерпевают физико-химические изменения, приводящие к снижению или потере их каталитической активности (иногда селективности), т. е. катализаторы подвергаются физической и химической дезактивации.

Физическая дезактивация (спекание) катализатора происходит под воздействием высокой температуры (в некоторых КП) и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции. Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента (в результате рекристаллизации — коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

Химическая дезактивация катализатора обусловливается:

1) отравлением его активных центров некоторыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядом (например, сернистыми соединениями в случае алюмоплатиновых катализаторов риформинга);
2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается каталитическая активность после регенерации катализатора, различают соответственно обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации катализатор в конечном счете «стареет» и приходится выгружать его из РР.

Гетерогенные катализаторы редко применяются в виде индивидуальных веществ и, как правило, содержат носитель и различные добавки, получившие название модификаторов. Цели их введения разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение механических и структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу и пористую структуру поверхности катализатора.

В смешанных катализаторах, где компоненты находятся в соизмеримых количествах (например, в алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовых катализаторах процессов ГО нефтяного сырья) могут образоваться новые, более

активные соединения, их твердый раствор в основном компоненте или же многофазные системы, обладающие специфическим каталитическим действием. Так, Co или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей активностью, но исключительно чувствительны к отравляющему действию сернистых соединений. Mo в отношении этой реакции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют Mo и Co или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетероорганических соединений нефтяного сырья.

Не менее важна роль носителей гетерогенных катализаторов, особенно в случае дорогостоящих металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni, Co, Ag). Подбором носителя достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. В качестве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и другие природные и синтетические материалы. На роль носителей бифункциональных катализаторов указывалось выше.

Особый класс представляют цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы крекинга нефтяного сырья. Главную роль в них играют кристаллические цеолиты, имеющие каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров, связывающими полости между собой. В 1 г цеолита имеется около 1020 полостей и 800 м^2 поверхности, способной к ионному обмену на металлы. Цеолиты диспергируются в аморфной матрице, которая выполняет роль носителя с крупными порами и при крекинге способствует первичному распаду высокомолекулярного нефтяного сырья и тем самым готовит сырье для последующих вторичных реакций на цеолите.

Большое влияние на качество катализатора оказывает способ его получения. Поскольку каталитическая реакция протекает на поверхности, целесообразно получить катализатор с максимально развитой поверхностью с большим количеством пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также их комбинации. Не менее важны форма и размер зерен катализатора — от этого зависят удельная производительность, гидравлическое сопротивление слоя катализатора и конструкция реакционных аппаратов (со стационарным, движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора). Кроме того, сама активность единицы поверхности катализатора зависит не только от его ХС, но и от способа его приготовления.

Теории гетерогенного катализа. В настоящее время еще нет единой и общепризнанной теории катализа. В разное время исследователями ряда стран предлагались взаимно дополняющие друг друга частные теории, базирующиеся на различных физико-химических аспектах каталитического действия [1]. Их можно подразделить на две группы:

1) теории, утверждающие преобладающую роль в катализе физических, прежде всего адсорбционных, свойств катализатора;

[1] Теорию катализа студенты подробно изучают в курсе «Физическая химия».

2) теории, базирующиеся на химическом подходе к сущности каталитического действия.

К первой группе можно отнести так называемые теории адсорбционного катализа со следующими видами адсорбции:

- точечной (одноцентровой) адсорбцией на однородной и неоднородной поверхностях (И. Лэнгмюр, Х. С. Тейлор, С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, М. И. Темкин и др.);
- многоцентровой адсорбцией (мультиплетная теория А. А. Баландина (принцип геометрического соответствия) и теория активных ансамблей Н. И. Кобозева).

Ко второй группе можно отнести:

- ранние теории промежуточного химического соединения (Д. И. Менделеев, П. Сабатье, Н. Д. Зелинский, В. Н. Ипатьев);
- электронную теорию катализа (Ф. Ф. Волькенштейн);
- принцип энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина;
- современную физико-химическую теорию гетерогенного катализа Г. К. Борескова.

Надо отметить, что в катализе одинаково важны как физические, так и химические закономерности каталитического действия. Так, без знания химической сущности (т. е. «химизма») катализа невозможен научно обоснованный подбор типа и ХС катализатора. А кинетическое описание каталитической реакции на данном катализаторе невозможно без знания закономерностей физических (точнее, физико-химических) процессов, протекающих на границе раздела фаз, например адсорбционных (хемосорбционных) процессов.

6.2. Адсорбция и катализ

В гетерогенном катализе на твердом катализаторе промежуточное химическое взаимодействие реактантов с катализатором осуществляется лишь на его доступной для молекул реагирующих веществ, так называемой реакционной, поверхности посредством адсорбции. Удельная реакционная поверхность гетерогенного катализатора определяется его пористой структурой, т. е. количеством, размером и характером распределения пор.

Однако не всякая поверхность твердого тела обладает каталитической активностью. На поверхности одних веществ может происходить лишь физическая адсорбция, а других — хемосорбция с более прочной химической связью. Так, на поверхности активированного угля водород и азот могут адсорбироваться лишь физически, а кислород и при высоких температурах водяной пар подвергаются химической адсорбции и при их десорбции выделяются не O_2 и H_2O, а продукты их хемосорбции в виде CO, CO_2 и H_2. Это свидетельствует о том, что

тип и прочность промежуточной (т. е. поверхностной) химической связи обусловливаются химическим строением твердого тела, а также сродством последнего по отношению к молекулам реактантов.

Адсорбция, как физическая, так и химическая, обусловливается избыточной свободной энергией поверхности. Если валентные связи между атомами и ионами, расположенными внутри объема твердого тела, взаимно скомпенсированы (насыщены), то такой компенсированности межмолекулярных сил на его поверхности (как и на поверхности жидкости) не происходит. Кроме того, поверхность твердого тела не является идеально гладкой, а имеет многочисленные ультрамикроскопические выступы и углубления различных форм в зависимости от геометрии кристаллической решетки. Сама кристаллическая решетка также не всегда идеальна и однородна, и на ней имеются различного рода дефекты и примеси. Естественно, степень компенсированности валентных сил на различных участках неоднородной поверхности твердого тела различна и, следовательно, неоднородна адсорбционная активность этой поверхности. Наиболее активные участки (центры) поверхности будут более энергично адсорбировать (хемосорбировать) молекулы реактантов. Отсюда следует вывод о том, что **адсорбция (хемосорбция) неоднородна**.

Физическая и химическая адсорбции различаются между собой по следующим признакам:

1. Теплоты физической адсорбции всегда малы и близки к теплотам конденсации (10…50 кДж/моль). Теплоты же хемосорбции близки к теплотам химических реакций (80…400 кДж/моль и более).
2. Физическая адсорбция осуществляется обычно при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата. Химическая адсорбция может иметь место как при низких, так и гораздо более высоких температурах.
3. Физическая адсорбция протекает практически без энергии активации. Хемосорбция, подобно химической реакции, осуществляется со значительной энергией активации, и с повышением температуры ее скорость возрастает в соответствии с величиной энергии активации по закону Аррениуса.
4. Физическая адсорбция не обладает значительной специфичностью. Благодаря этой особенности она используется для измерения удельной поверхности твердых катализаторов и твердых тел. В противоположность этому хемосорбция, вследствие своей химической природы, очень специфична.
5. Физическая адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе может установиться равновесие адсорбция $\leftrightarrows$ десорбция. Хемосорбция может быть и необратимой.
6. Физическая адсорбция может привести к образованию полимолекулярного слоя адсорбата. При хемосорбции, за некоторым исключением, всегда образуется монослой сорбированных молекул.
7. Физическая адсорбция всегда экзотермична, в то время как хемосорбция может быть и эндотермической.

8. Под действием яда хемосорбция (и каталитическая реакция) может подавляться полностью, в то время как адсорбция может протекать с заметной скоростью.

Для гетерогенного катализа, протекающего на поверхности твердых катализаторов, имеют значение все формы адсорбции, однако решающая роль в гетерогенном катализе принадлежит хемосорбции: все гетерогенные КП начинаются с хемосорбции и заканчиваются практически хемодесорбцией.

Физическая адсорбция, хотя и не играет решающей роли в гетерогенном катализе, тем не менее полезна как средство для исследования пористой структуры твердых тел. Она удобна для определения удельной поверхности, формы и размеров пор, наличия закрытых пор и других деталей геометрического строения пористых катализаторов и носителей, особенно в сочетании с электронной микроскопией и ртутной порометрией.

6.3. Энергетика и химическая природа катализа

В соответствии с современными физико-химическими представлениями о сущности катализа катализатор и реагирующие вещества следует рассматривать как единую каталитическую реакционную систему, в которой химические превращения испытывают не только реактанты под действием катализатора, но и катализатор при взаимодействии с реагентами. В результате такого взаимного воздействия в реакционной системе устанавливается стационарный состав поверхности катализатора, определяющий его каталитическую активность. Отсюда следует, что катализатор — не просто место осуществления реакции, а непосредственный участник химического взаимодействия, и его каталитическая активность обусловливается химической природой катализатора и его химическим сродством к реактантам.

Исходя из основного постулата о химической природе взаимодействия в каталитической реакционной системе можно сформулировать некоторые важные для предвидения каталитического действия термодинамические и кинетические принципы.

1. Катализатор должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реагирующих веществ (с образованием координационных, ионных или ковалентных связей).
2. Изменение свободной энергии процессов взаимодействия в каталитической реакционной системе должно быть менее отрицательным, чем изменение свободной энергии катализируемой реакции, т. е. соединения реагирующих веществ с катализатором должны быть термодинамически менее прочными, чем продукты реакции (если это требование не соблюдается, катализатор быстро выходит из строя, образуя нерегенерируемое прочное химическое соединение).

3. Многостадийный КП термодинамически будет наиболее выгодным (вероятным), если изменения свободной энергии на каждой из стадий примерно одинаковы и равны половине изменения теплового эффекта суммарного процесса.
4. В кинетическом отношении каталитическая реакция будет идти с большей скоростью, если в результате промежуточного химического взаимодействия катализатор будет снижать энергию активации химической реакции (или одновременно повышать предэкспонент Аррениуса). Это правило согласуется с принципом компенсации энергии разрывающихся связей в катализе. Оно согласуется также с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина.
5. Установлена определенная закономерность между специфичностью каталитического действия и типом кристаллической структуры твердых тел. Каталитической активностью ионного и электронного типов обладают твердые тела соответственно с ионной и металлической кристаллической структурой, а также кристаллы промежуточного (ионнометаллического) типа. Молекулярные и ковалентные кристаллы в отношении катализа практически инертны.

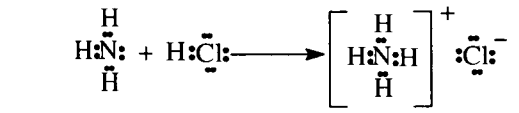
Ионный катализ. Катализаторами в ионном (гетеролитическом) катализе являются кислоты и основания. Каталитическая активность кислот и оснований обусловливается способностью их к обмену реагирующей молекулой ионом или парой электронов с образованием промежуточного соединения ионного типа, обладающего высокой реакционной способностью.

Согласно **протонной теории Бренстеда и Лоури**, кислота и основание — вещества (нейтральные молекулы или ионы), являющиеся соответственно донором или акцептором протона, т. е.

$$\underset{\text{Кислота}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{Протон}}{H^+} + \underset{\text{Основание}}{A^-}$$

В теории Бренстеда — Лоури отличительным признаком кислоты считается наличие в ее молекуле протона. Эта теория не рассматривает проявления кислотного характера веществами, не содержащими водорода, например $SnCl_4$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, алюмосиликата, цеолита и др. Недостатки протонной теории устранены и дополнены в электронной теории кислот и оснований Льюиса.

По **электронной теории Льюиса** кислотой и основанием являются вещества, являющиеся соответственно акцептором и донором электронных пар. Льюисовские кислоты (*L*-кислоты) и основания могут не содержать протонов и, следовательно, являются апротонными. Кислотноосновное взаимодействие заключается в образовании донорноакцепторной связи типа



Основание Кислота Соль

Большинство катионов являются *L*-кислотами, а анионов — льюисовскими основаниями. Соли — типичные кислотно-основные комплексы. Как видно, электронная теория Льюиса рассматривает вопрос о кислотах и основаниях более широко, чем другие теории.

Наиболее типичным примером реакций, протекающих по механизму общего кислотного катализа, являются каталитические превращения углеводородов нефти, имеющие место в таких важных в нефтепереработке процессах, как КК, изомеризация и алк.

Апротонные кислоты Льюиса ($AlCl_3$, BF_3, ZnCl, SbF_4) часто катализируют те же реакции, что и протонные кислоты Бренстеда, причем активность апротонных кислот иногда выше, чем протонных. Обусловливается это тем, что в водных средах (например, в КК в присутствии водяного пара) апротонные кислоты превращаются в протонные:

$$AlCl_3 + H_2O \longrightarrow AlCl_3(\overline{OH})\ H^+$$

При взаимодействии с кислотами углеводороды ведут себя как слабые основания. Из всех классов углеводородов наибольшей основностью обладают алкены, при этом основность изоалкенов выше.

Полициклические арены являются значительно более сильными основаниями по сравнению с моноциклическими. Алканы характеризуются наименее слабой основностью.

В нефтепереработке принято называть образующиеся при взаимодействии углеводородов с кислотным катализатором первичное (промежуточное) соединение карбений-ионом или карбкатионом, а катализ — соответственно карбений-ионным.

Карбкатионы наиболее легко образуются при передаче протона от бренстедского кислотного катализатора к молекуле олефина, который может образоваться при термолизе углеводородов:

$$RCH{=}CH_2 + H^+A^- \longrightarrow R\dot{C}HCH_3 + A^-$$

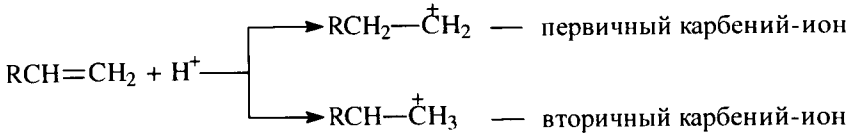
Надо отметить, что протон H^+ (гидрид-ион, гидрид-радикал H) характеризуется исключительно высокой реакционной способностью, что объясняется отсутствием у него электронной оболочки. Гидридион — единственный катион, не имеющий электрона. Диаметр H^+ примерно в 104 раз меньше диаметра любого другого катиона.

Карбкатион, образующийся при взаимодействии протона с олефином, называют карбений-ионом. Термин «карбоний-ион», часто неправильно используемый в литературе, относят к карбкатиону, образующемуся в результате присоединения протона к парафину:

$$CH_4 + H^+ \longrightarrow CH_5^+\ ;\ C_2H_6 + H^+ \longrightarrow C_2H_7^+ \text{ и т. д.}$$

При атаке протоном олефина π-электроны двойной связи используются для образования новой σ-связи между протоном и одним из углеродных атомов, образующим двойную связь, при этом второй углеродный атом углеводорода заряжается положительно. Таким образом, карбений-ион является промежуточной структурой между олефином, имеющим π-связь, и парафином, в котором есть только σ-связь.

При взаимодействии олефина с протоном возможно образование двух разных карбений-ионов:



Расчеты показывают, что теплота образования первичных карбениевых ионов на 81 кДж/моль больше, чем для вторичных, и на 81 + 61 кДж/моль больше, чем для третичных. Вследствие этого первичные карбениевые ионы быстро переходят в третичные.

Карбениевые ионы являются высокоактивными частицами, вступающими во вторичные реакции с углеводородами с исключительно большой скоростью. Активность (константа скорости) карбений-ионов на несколько порядков выше активности радикалов.

Основными реакциями карбкатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по β-правилу и бимолекулярные реакции замещения и присоединения. Существенное отличие карбкатионов от радикалов — способность первых к изомеризации, что объясняется значительным снижением свободной энергии при переходе от первичного к вторичному и третичному карбкатионам.

Электронный катализ. В электронном (окислительно-восстановительном) катализе ускоряющее действие катализаторов достигается облегчением электронных переходов в гомолитических реакциях за счет свободных электронов переходных металлов.

Переходные металлы являются активными катализаторами в подавляющем большинстве окислительно-восстановительных реакций. Железо, например, является классическим катализатором синтеза аммиака. Кобальт, никель, медь и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования, а также окисления. Серебро является практически единственным катализатором парциального окисления (например, этилена до его окиси).

Характерной особенностью переходных металлов является незавершенность их электронных *d*-оболочек, определяющая их специфические химические (переменная валентность, склонность к комплексообразованию), многие физические (образование кристаллов металлического типа, работа выхода электрона из металла, электропроводимость, магнитные свойства и др.) и каталитические свойства.

В кристаллическом состоянии часть электронов из *d*-оболочек переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между *d*- и внешней *s*-оболочкой. Энергетическая легкость подобного перехода (определяемая работой выхода электрона из металла) приводит к тому, что на внешней поверхности кристалла образуется определенное число свободных электронов. Их наличие приводит к появлению на поверхности свободных валентностей — положительных в случае свободного электрона (электроннодонорная проводимость) и отрицательных при отсутствии электрона (электронно-акцепторная, так называемая «дырочная» проводимость) у частицы, расположенной на поверхности кристалла.

Наличие свободных валентностей на поверхности электронных катализаторов определяет прежде всего их адсорбционные (хемосорбционные) свойства. При этом возможны два различных механизма процесса хемосорбции.

1. Поверхность катализатора обладает меньшим сродством к электрону адсорбирующегося атома или молекулы, как, например, хемосорбция кислорода на металлической поверхности. В этом случае возникает ковалентная связь за счет перехода свободных электронов из металла к кислороду (т. е. кислород является окислителем).
2. Поверхность металла обладает большим сродством к электрону, по сравнению со сродством к электрону адсорбирующегося атома. Типичный пример — хемосорбция водорода на металлической поверхности (например, платины). В этом случае происходит переход электрона от адсорбирующейся молекулы в металл (водород является восстановителем).

Бифункциональный катализ имеет место в других промышленно важных процессах, в которых одни стадии сложной реакции протекают по ионному, а другие — электронному катализу. По такому ионноэлектронному катализу осуществляются реакции ароматизации (дегидроциклизации) нормальных алканов и пятичленных нафтенов в процессе каталитического риформинга бензина, реакции деструктивного гидрирования в процессе ГК, а также изомеризации C_4–C_6 алканов.

Естественно, катализаторы бифункционального катализа должны содержать в своем составе одновременно оба типа центров — и металлические (м. ц.), и кислотные (к. ц.). Так, полиметаллический алюмоплатиновый катализатор риформинга представляет собой платину, модифицированную редкоземельными металлами (например, Re), на носителе — окиси алюминия, промотированном кислотой (хлором). В катализаторе ГК, например алюмокобальтмолибденцеолитовом (или алюмоникельмолибденцеолитовом), Co + Mo или Ni + Mo осуществляют гидрирующе-дегидрирующие функции, а цеолит является кислотным компонентом. В качестве примера приведем возможные схемы протекания подобных реакций.

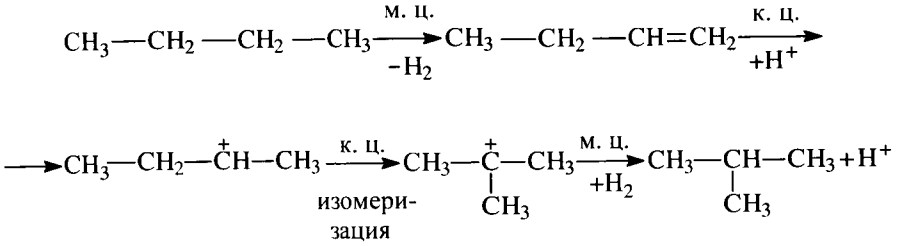
1. Реакция дегидроциклизации нормального гексана:

$$C_6H_{14} \xrightarrow[-H_2]{\text{м. ц.}} C_6H_{12} \xrightarrow[\text{циклизация}]{\text{к. ц}} u\text{–}C_6H_{12} \xrightarrow[-3H_3]{\text{м. ц.}} C_6H_6$$

2. Реакция ГК $C_{16}H_{34}$:



3. Реакции изомеризации *н*-бутана



6.4. Технология процесса каталитического крекинга

6.4.1. Значение и назначение процесса

Процесс КК является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Основное целевое назначение КК — производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов — сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метил-*трет*-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе ЛГ используется обычно как компонент ДТ, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов — как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого).

Процессы КК получили наибольшее развитие в США, где удельный вес их в 1999 г. составил 34,2 % от первичной переработки нефти, причем на некоторых

НПЗ этот показатель составляет более 50 %. Доля этого процесса на НПЗ других развитых капиталистических стран составляет 10...15 % мас.

Еще в 1919–1920 гг. академиком Н. Д. Зелинским была предложена идея осуществления низкотемпературного КК (≈200 °С) нефтяного сырья на хлориде алюминия. На основе его работ была создана и испытана установка по получению бензина. Но из-за существенных недостатков хлорида алюминия как катализатора (сильная коррозия аппаратуры, большой расход катализатора вследствие образования комплексных соединений с углеводородами, периодичность процесса и др.) эта идея не нашла промышленного внедрения.

Первая промышленная установка по КК керосино-газойлевых фракций, которая была пущена в США в 1936 г., представляла собой периодически регенерируемый процесс со стационарным слоем катализатора из природной глины. В 1940 г. природная глина была заменена на более активный синтетический гранулированный алюмосиликатный катализатор (установки Гудри). В 1942 г. промышленный процесс КК переводят на непрерывную схему с применением шарикового катализатора, циркулирующего между РР и регенератором (РГР) (зарубежные установки термофор, гудрифлоу, гудрезид, отечественные с 1946 г. типа 43-1, 43-102). В последующие годы возникли и нашли широкое промышленное внедрение более совершенные установки КК с кипящим (псевдоожиженным) слоем микросферического катализатора (зарубежные установки флюид, модели I, II, III и IV, Ортофлоу, модели А, В и С; отечественные установки типа 1-Б, 1-А, 43-103,43-104 и ГК-3).

Решающее значение для дальнейшего усовершенствования и интенсификации установок КК сыграли разработка в 1962 г. и промышленное внедрение цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов, более высокие активность, селективность и термостабильность которых позволили существенно увеличить выход бензина, а также разработать и внедрить (1971 г.) высокоинтенсивные технологии КК с прямоточным РР — с восходящим потоком микросферического катализатора в так называемом лифт-реакторе (отечественные установки Г-43-107 и КТ-1, зарубежные типа ЮОП, Р-2-Р, Эйч-ОуСи и др.).

В 1991 г. фирма «Барко» (США) предложила технологию нового (4-го поколения) процесса КК с ультракоротким временем контакта — так называемый КК миллисекундный (ККМС).

6.4.2. Сырье каталитического крекинга

В качестве сырья в процессе КК в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого ФС (350...500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, ГК, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540...620 °С. На специально запроектированных установках КК подвергают остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси с дистиллятным сырьем без или после предварительного облагораживания ГО, деасфальтизацией или деметаллизацией.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степени влияния на процесс КК условно можно подразделить на следующие три группы:

1) показатели, влияющие на выход (т.е. на материальный баланс) и качество продуктов крекинга: ФС и групповой ХС и содержание гетероорганических соединений;
2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию катализатора, такие как плотность, коксуемость и содержание сернокислотных смол;
3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию катализатора: содержание металлов, прежде всего ванадия и никеля.

По ФС к сырью процесса предъявляются следующие требования:

- практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на ОЧ бензина;
- ограниченное (до 10%) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;
- ограниченная температура конца кипения (500...620 °С), что обусловливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смол и асфальтенов) и гетероорганических соединений и металлов.

Групповой ХС сырья гораздо значительнее влияет на выход и качество продуктов крекинга. В большинстве ВГ, направляемых на КК, в зависимости от типа исходной нефти содержание групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15...35, нафтеновых 20...40 и ароматических 15...60%.

Как видно из табл. 6.1, наилучшим для КК по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса. Сернистые и кислородные соединения однотипного по ХС сырья не оказывают существенного влияния на материальный баланс КК, но ухудшают качество продуктов. Однако следует указать, что с увеличением содержания гетероорганических соединений в сырье, как правило, одновременно повышается содержание в нем полициклических углеводородов и смол.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азо-

тистые соединения сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно судить косвенно по плотности, а количественно — по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе.

Таблица 6.1 — **Влияние группового углеводородного состава ВГ на выход продуктов КК (катализатор цеолитсодержащий, температура 538 °С)**

Выход продуктов крекинга, % об.	Сырье		
	парафиновое	нафтеновое	ароматическое
Сухой газ (C_1–C_2 + H_2) *	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ C_3–C_4	34,5	27,5	24,3
Бензин C_3–221 °С	73	70	54,2
ЛГ	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс *	4,8	5,4	6,3

* Массовый выход.

Обычно на установках КК преимущественно перерабатывают типовое сырье (ВГ 350...500 °С) с коксуемостью не более 0,3...0,5 % мас. Если РГР имеет запас мощности по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2...3 % мас. На специальных установках, предназначенных для крекинга остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из РГР, допускается коксуемость сырья до 5 % мас.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей ММ. После выжига кокса активность отравленного азотистыми основаниями катализатора полностью восстанавливается. Цеолитсодержащие катализаторы, благодаря молекулярно-ситовым свойствам, отравляются азотом в значительно меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к **необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга**. Блокируя активные центры катализатора, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содержания никеля и ванадия, являющихся, как известно, дегидрирующими металлами, в продуктах КК интенсивно возрастает выход водорода и сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках КК, на которых не предусмотрены специальные приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содержание их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для переработки сырья с коксуемостью более 10% мас. и содержанием металлов 10...30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

6.4.3. Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга

С целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье до такой степени, чтобы его последующая каталитическая переработка была бы более экономична, т. е. при умеренных габаритах РГР и без чрезмерного расхода дорогостоящего катализатора, осуществляется его подготовка.

Из процессов облагораживания сырья КК в настоящее время широко применяется каталитическая ГО преимущественно ВГ и более тяжелого сырья с ограниченным содержанием металлов.

К сырью гидрогенизационных процессов, по сравнению с КК, не предъявляется столь жестких ограничений по коксуемости, поскольку скорости коксообразования в этих процессах несопоставимы. Однако по содержанию металлов к сырью обоих процессов предъявляются практически одинаковые ограничения, поскольку металлы сырья одинаково необратимо дезактивируют как металлические центры, так и кислотные центры катализаторов.

Необходимо отметить следующие достоинства комбинированной каталитической переработки с предварительной ГО сырья крекинга:

- существенно снижается содержание сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах КК и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;
- полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья при ГО подвергаются частичному ГК с образованием алкилароматических углеводородов с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование в процессе КК;
- существенно снижается содержание металлов в гидроочищенном сырье, что снижает расход катализаторов крекинга;
- при КК гидроочищенного сырья (табл. 6.2) увеличивается выход целевых (более высокого качества) продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

К недостаткам комбинированной переработки следует отнести увеличение капитальных и эксплуатационных затрат и возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некаталитическим процессам подготовки сырья к КК не предъявляются таковые ограничения по содержанию металлов, что позволяет значительно расширить ресурсы сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья. Но они характе-

ризуются повышенными капитальными и эксплуатационными затратами, из-за чего сдерживается их широкое применение в современной нефтепереработке.

Таблица 6.2 — **Влияние ГО на материальный баланс КК ВГ**

Выход продуктов, % мас.	Фракция 350...500 °С		Фракция 350...580 °С	
	исходная, S = 1,6 %	гидроочищенная, S = 0,2 %	исходная, S = 1,7 %	гидроочищенная, S = 0,32 %
Газ до С4	18,7	20	21,9	19,5
В т. ч.				
C_1–C_2	3,4	2,7	5,9	3,1
$\sum C_3$	6,1	7	6,8	5,8
$\sum C_4$	9,3	10,3	9,2	10,6
Бензин C_5–195 °С	40,1	46,7	38,6	42,9
ЛГ (195...270 °С)	5,7	4,5	7,2	12,2
Тяжелый газойль (>270 °С)	28,3	23	24,5	17,9
Кокс и потери	7,2	5,8	7,8	7,5

Из внедренных в промышленном масштабе в нефтепереработке методов некаталитической подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации.

Сольвентная деасфальтизация с использованием в качестве растворителей пропана, бутана, пентана или легкого бензина (C_5–C_6) основана на технологии подобной пропановой деасфальтизации гудронов, применяемой в производстве СМ. В этих процессах наряду с деасфальтизацией и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация, а также частичное обессеривание и деазотирование ТНО, что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку. Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы «РОЗЕ» фирмы «КеррМакти» и «Демекс» фирмы «ЮОП», проводимые при сверхкритических температуре и давлении, что значительно снижает их энергоемкость, а также процесс «Добен» (деасфальтизация бензином), разработанный сотрудниками БашНИИ НП, в котором использование в качестве растворителя легкой бензиновой фракции позволяет снизить кратность растворитель : ТНО, уменьшить размеры аппаратов, потребление энергии и, следовательно, капитальные и эксплуатационные затраты.

В процессах **термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации** (ТАДД) облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углеводородов и гетеросоединений сырья и последующей адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соединений на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной деасфальтизации, в процессах ТАДД ТНО не образуется

такого трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Из внедренных в нефтепереработку промышленных процессов ТАДД ТНО следует отметить установку АРТ, а из рекомендованных к внедрению — 3D фирмы Барко, АКО ВНИИНП, ЭТКК УГНТУ.

АРТ — процесс ТАДД ТНО с высокими коксуемостью и содержанием металлов — разработан в США и пущен в 1983 г. в эксплуатацию мощностью около 2,5 млн т/год. Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке каталитического крекинга с лифт-реактором (ККЛР) (рис. 6.1).

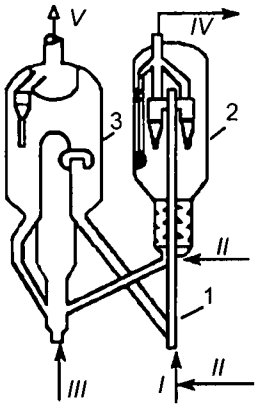


Рисунок 6.1 — Схема реакторного блока установки АРТ:
1 — лифт-реактор; 2 — бункер-отстойник; 3 — РГР; I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — продукты ТАДД; V — дымовые газы

Реакторный блок установки АРТ состоит из лифт-реактора *1* с бункером-отстойником *2*, где при температуре 480...590 °С и очень коротком времени контакта асфальтены и гетеросоединения частично крекированного сырья сорбируются на специальном широкопористом микросферическом адсорбенте (арткат) с малыми удельной поверхностью и каталитической активностью; РГР *3*, в котором выжигается кокс, отлагающийся на адсорбенте. В процессе АРТ удаление металлов достигает свыше 95%, а серы и азота — 50...85%, при этом реакции крекинга протекают в минимальной степени (адсорбент не обладает крекирующей активностью). Примерный выход (в % об.) продуктов АРТ при ТАДД гудрона составляет: газы C_3–C_4 — 3...8; нафта — 13...17; ЛГ — 13...17; тяжелый газойль — 53...56 и кокс — 7...11 % мас. Смесь легкого и тяжелого газойлей с незначительным содержанием металлов является качественным сырьем КК, где выход бензина достигает более 42% мас. (табл. 6.3).

В случае применения некаталитических процессов облагораживания ТНО возможна трехступенчатая переработка остаточного сырья по схеме: деасфальтизация гудрона (сольвентная или термоадсорбционная) → $ГО_б$ смеси деасфальтизата и ВГ → КК гидрогенизата.

Целевым назначением ***процесса 3D*** (дискриминационной деструктивной дистилляции) является подготовка нефтяных остатков (тяжелых нефтей, мазутов, гудронов, битуминозных нефтей) для последующей каталитической переработки путем жесткого термоадсорбционного крекинга в реакционной системе с ультракоротким временем контакта (доли секунды) циркулирующего адсорбента (контакта) с нагретым диспергированным сырьем. В отличие от АРТ, в процессе 3D вместо лифт-реактора используется РР нового поколения, в котором осуществляется исключительно малое время контакта сырья с адсорбентом на коротком горизонтальном участке трубы на входе в сепаратор циклонного типа. Эксплуатационные испытания демонстрационной установки показали, что выход и качество продуктов 3D выше, чем у процесса АРТ.

Таблица 6.3 — **Показатели работы различных процессов подготовки остаточного сырья для КК**

Показатель	ГО$_6$ мазута	Сольвентная деасфальтизация гудрона			ТАДД гудрона АРТ
		пропаном	бутаном	Розе	
Выход облагороженного продукта:					
% мас.	–	45	81	80	71,3
% об.	–	–	–	82,8	–
Плотность, г/см^3:					
сырья	–	0,969	0,969	1,002	0,953
продукта	–	0,89	0,937	0,995	–
Коксуемость, % мас.:					
сырья	–	16,4	16,4	20,8	9
продукта	–	1,6	7,1	13	6,9
Содержание Ni + V, г/т:					
в сырье	41,5	80	80	90,8	102
в продукте	1,5	2,5	14	29	9,5
Содержание серы, % мас.:					
в сырье	1,5	4	4	4	1,6
в продукте	0,1	2,5	3,5	3,6	0,85

Процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) разрабатывался во ВНИИНП в 1980–1990-х гг. и испытан в широких масштабах. Он предназначен для глубокой очистки нефтяных остатков от нежелательных примесей; по аппаратурному оформлению реакционной системы (лифт-реакторного типа) аналогичен процессу АРТ. В качестве адсорбента используется природный мелкозернистый каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Типичный режим процесса: массовая скорость подачи сырья — 20 ч$^{-1}$; время контактирования — 0,5 с; температура в РР — 520 °С. В результате очистки мазута происходит удаление тяжелых металлов на 95…98%, серы — на 35…45, азота — на 50…60, а коксуемость снижается на 75…80% мас. Процесс АКО характеризуется низкими выходами газа и бензина (5…6 и 6…8% мас. соответственно) и высокими выходами газойлевой фракции (порядка 80% мас.). Выход кокса составляет 125% от коксуемости сырья по Кондрадсону. Тяжелый газойль и широкая газойлевая фракция являются качественным сырьем КК после предварительной ГО. Применяемый в процессе адсорбент позволяет полностью исключить выбросы оксидов серы с газами регенерации.

В УГНТУ разрабатываются технологические и кинетические основы перспективного процесса ТАДД ТНО под названием ***ЭТКК*** (экспресс-термоконтактный крекинг) [2]. Процесс ЭТКК по технологическому режиму, материальному

[2] Известия вузов. Нефть и газ. — 2003. — № 3. — С. 129.

балансу, схеме циркуляции адсорбента и продолжительности контакта (доли секунды) является прототипом процесса 3Д, однако отличается от него более совершенной конструкцией РР и РГР, а также типом адсорбента (порошкообразные рудные и нерудные материалы и отходы их переработки).

6.4.4. Катализаторы крекинга

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов КК, осуществляемых при высоких температурах (500...800 °С) в режиме интенсивного массо и теплообмена в РР, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие:

1) из матрицы (носителя);
2) активного компонента — цеолита;
3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов КК преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов. Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например жидкого стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3$. ХС аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $Na_2O(Al_2O_3 \cdot xSiO_2)$, где x — число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3. Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6...30% мас.

Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности их обрабатывают раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+}. Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греч. цео — *кипящий*, литос — *камень*) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой общей формулы:

$$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O,$$

где n — валентность катиона металла Me; x — мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов Me, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами, или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Например, в цеолите типа шабазит имеется $3 \cdot 10^{20}$ полостей диаметром 11,4 Å, в каждую полость которого может поместиться 24 молекулы воды. Диаметр окон шабазита составляет 4,9 Å. При нагреве цеолита вода удаляется и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает 700…1000 м/г. Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов. Разумеется, если диаметр адсорбируемого вещества больше, чем сечение канала, то оно не может проникнуть во внутренние поры цеолита (ситовой эффект). Так, при диаметре канала (окна) 4 Å цеолит не может адсорбировать углеводороды нормального строения, диаметр молекул которых равен ≈4,9 Å.

Обычно тип структуры синтетического цеолита обозначают буквами латинского алфавита A, X, Y, … L и т. д. Перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY — соответственно лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Принято подразделять цеолиты в зависимости от величины силикатного модуля x на следующие структурные типы:

Тип цеолита	x
Цеолит A	1,8…2,0
Цеолит X	2,3…3,0
Цеолит Y	3,0…6,0
Эрионит (цеолит T)	6,0…7,0
Морденит	8,3…10,7
Цеолит L	10,0…35,0

За рубежом цеолиты классифицируют иначе: перед буквой, обозначающей тип цеолита, ставят цифру, соответствующую максимальному диаметру молекул (в ангстремах), адсорбируемых данным цеолитом. По этой классификации цео-

литу NaA соответствует цеолит 4А, цеолиту CaA — 5А, цеолиту NaX — 13X, цеолиту CaX — 10X и т. д.

Ниже приводим размеры полостей и окон для некоторых синтетических цеолитов:

Цеолит	Диаметр	
	полости	окон
LiA	12	4,4
Na	11...12	4,0
KA	11	3,3
CaA	11	5,0
NaX и NaY	11...13	9,0
CaX и CaY	11...13	8,0
Саморденит	7	4,0
Н-морденит	7	6,6

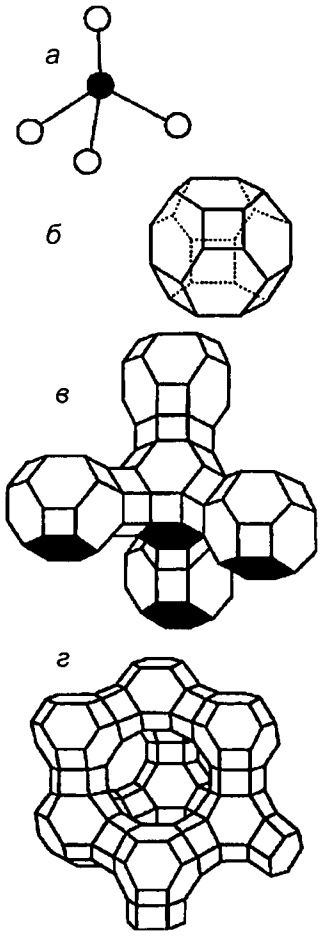


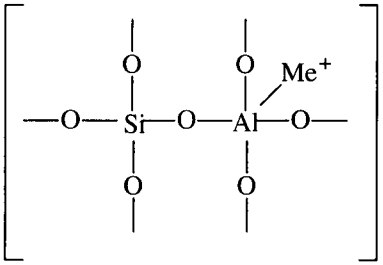
Рисунок 6.2 — Строение цеолитов типа фожазита:
а — тетраэдр; б — содалитовая клетка; в — суперклетка; г — элементарная ячейка

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (3,3...5 Å) и небольшой силикатный модуль (1,8...2,0), как правило, не используются в КП и применяются в качестве адсорбентов. В КП, в том числе крекинга нефтяного сырья, наибольшее применение нашли цеолиты типа X и Y — оба аналоги природного фожазита. В последние годы широкое распространение получают высококремнеземные трубчатые цеолиты L с силикатным модулем более 30 (например, ZSM).

Первичной основой (структурной единицей) кристаллической решетки цеолитов X и Y является тетраэдр, состоящий из четырех анионов кислорода, которые окружены значительно меньшими по размерам ионами кремния или алюминия (рис. 6.2*а*). 24 тетраэдра образуют вторичную структурную единицу — усеченный октаэдр (кубооктаэдр, который содержит восемь шестиугольных и шесть квадратных поверхностей), так называемую содалитовую клетку (рис. 6.2*б*). На следующей ступени структурирования четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого при помощи шестиугольных призм, образуя суперклетку (рис. 6.2*в*). В результате объединения множества суперклеток (в фожазите их восемь) в регулярную систему формируется элементарная ячейка цеолита (рис. 6.2*г*).

Тетраэдры из оксидов кремния и алюминия расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой

удельной поверхностью. Химическую формулу первичной структурной единицы — тетраэдров кремния и алюминия — можно представить в виде:



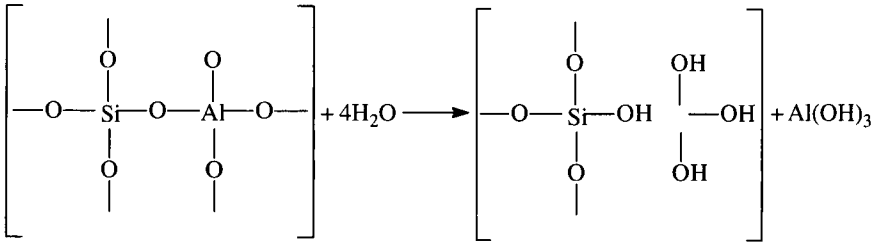
Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона Me^{+} (сначала катионом Na^{+}, поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена — катионами других металлов, катионом NH_4 или протоном H^{+}).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обусловливает кислотные свойства и, следовательно, его каталитическую активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степени ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством — высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в мировой нефтепереработке.

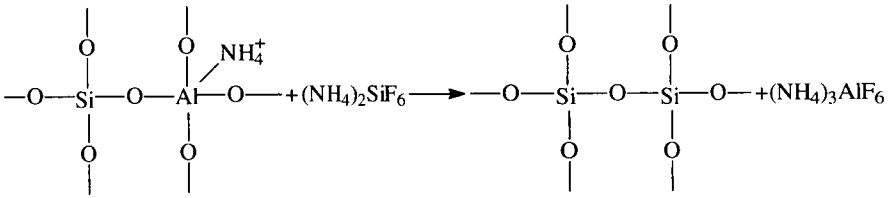
Важным этапом в области дальнейшего совершенствования цеолитных катализаторов крекинга явилась разработка (в 1985 г. фирмой «Юнион карбаид») нового поколения цеолитов, не содержащих редкоземельных элементов, — так называемых химически стабилизированных цеолитов.

В условиях воздействия высоких температур и водяного пара цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В результате гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что является причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, который не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает, кроме того, нежелательной каталитической активностью (кислотностью Льюиса, ускоряющей реакции образования легких газов и кокса).

Химическая стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной химической обработке их фторосиликатом аммония по реакции:



В результате обмена ионов Al на ионы Si образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решеткой без пустот. Еще одно достоинство этого процесса, обозначенного как процесс LS-210, — это то, что фтороалюминат аммония растворим и полностью выводится из кристаллической решетки цеолита. Цеолиты LS-210 (торговые марки Альфа, Бета, Эпсилон и Омега) характеризуются повышенной гидротермической стабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами, но пониженной активностью в реакциях переноса водорода, что способствует повышению выхода изоолефинов в газах крекинга и ОЧ бензинов.

Подавляющую часть катализаторов КК производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокалки, компаундирования и т. д.

В последние годы было разработано и широко внедряется новое исключительно эффективное поколение катализаторов крекинга «без связующего» фирмы «Энгельгард» (например, марки Д8Р-840). По этой технологии синтез цеолита осуществляется непосредственно в порах носителя без использования связующего компонента. Характерная особенность этих катализаторов — весьма высокая их насыпная масса (0,92...0,96 г/мл), что обеспечивает высокую эффективную работу циклонов, устойчивое и стабильное псевдоожижение, устойчивую регулируемую скорость циркуляции и перенос большого количества тепла из РГР в РР. Надо отметить также следующие достоинства катализаторов фирмы «Энгельгард»:

- высокие активность и термопаровая стабильность;
- высокие механическая прочность и износостойкость;

– больший выход бензина (53 вместо 49% у Супер Д) при более высоком ОЧ (92 против 87) и меньшем выходе кокса;
– меньший удельный расход (0,27 вместо 0,34 кг/г).

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и потому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10...20% мас.

Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент — цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы КК требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т. д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

Ниже приводится перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (<0,1% мас.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание CO над слоем катализатора в РГР, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие ОЧ бензинов на 1...2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию КК с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производи-

тельность установки (в настоящее время пассиваторы применяют на 80% установок КК остатков в США и около 50% установок в Западной Европе). В последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой — ловушкой ванадия и никеля, содержащей оксиды Ca, Mg, титанат бария и др., адсорбирующие в 6...10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

г) при КК негидроочищенного сырья образуются (в РГР) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности промышленных процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой катализатор становится переносчиком оксидов серы из РГР в РР по схеме:

в РГР: $MgO + SO_3 \longrightarrow MgSO_4$;

в РР: $MgSO_4 + 4H_2 \longrightarrow MgO + H_2S + 3H_2O$;

или $2MgSO_4 + CH_4 \longrightarrow 2MgO + 2H_2S + CO_2$.

Образующийся сероводород, выводимый из РР вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

д) для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α-форму). Кроме того, для снижения потерь катализатора от испарения и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянец, способствующий снижению истирания.

Промышленные катализаторы крекинга. На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ).

Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2% La_2O_3), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4% La_2O_3), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны следующие марки катализаторов: Дюрабед (5, 6, 8, 9), Супер (Д, экстра Д), (1–7), CBZ (1–4), Октакэт-11, Резидкэт (20, 30) и другие.

Мировое производство катализаторов крекинга в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Девисон» (США, Германия — 43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды — 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия — 26%).

6.4.5. Механизм и химизм каталитического крекинга

Из изложенных выше закономерностей катализа и анализа физико-химических свойств катализаторов и сырья крекинга можно констатировать, что:

- химические превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента — цеолита;
- оба участника каталитической реакционной системы характеризуются неоднородностью по реакционной способности: неоднородность поверхности катализатора обусловливается наличием каталитических центров различной силы кислотности, следовательно, активности, а сырье крекинга неоднородно по ММ и ХС;
- каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между катализатором и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора. Следовательно, в каталитическом химическом процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности катализатора;
- КП может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно реакции скелетной изомеризации) хемосорбции;
- более вероятно, что за один акт хемосорбции химическая реакция не завершается с образованием конечного продукта: она осуществляется многостадийно, т. е. по цепному механизму, через образование и последующие превращения промежуточных веществ;
- поскольку поверхность цеолитов, имеющих поры малых размеров, недоступна для диффузии крупных молекул исходного сырья, первичные химические реакции, например крекинга или деалкилирования, должны протекать преимущественно на поверхности матрицы катализатора.

Химические превращения углеводородов крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму на поверхности ЦСК, можно представить в целом в следующей последовательности.

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С –С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных (н. м.) углеводородов:

   а) крекинг парафинов с образованием н. м. парафина и олефина:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2};$$

   б) крекинг олефинов с образованием н. м. олефинов:

$$C_nH_{2n} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p};$$

   в) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

$$ArC_nH_{2n+1} \longrightarrow ArH + C_nH_{2n} \longrightarrow ArC_mH_{2m-1} + C_pH_{2p};$$

г) крекинг нафтенов с образованием олефинов:

$$u\text{-}C_nH_{2n} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p},$$

где $n = m + p$.

Первичные реакции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на апротонных (льюисовских) центрах алюмосиликатной матрицы ЦСК:

$$RH + L \longrightarrow R^+ + LH\ ,$$

$$R^+ \longrightarrow \text{н. м. олефин} + R^{+\prime},$$

$$R^{+\prime} + LH \longrightarrow R'H + L \text{ или}$$

$$R^{+\prime} \longrightarrow H^+ + \text{олефин}.$$

2. Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину (инициирование цепи):

$$RCH{=}CH_2 + HA \longrightarrow R\overset{+}{C}HCH_3 + A^-$$

Различие по реакционной способности образующихся карбкатионов обусловливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду

$$\overset{+}{C}H_3 < \overset{+}{C}_2H_5 < \text{первичный} < \text{вторичный} < \text{третичный карбений-ионы}$$

Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарафиновых углеводородов, особенно изобутана, при КК.

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С –С-связи, перенос гидридиона (Н-перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алк., полимеризацию, поликонденсацию и др.

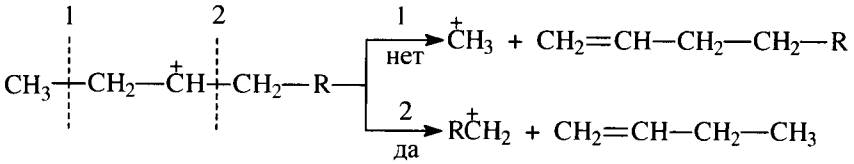
Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

Распад С–С-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и C_3–C_4 углеводородов в газах КК. Для этой реакции применимы следующие правила:

а) легче всего разрывается С –С-связь, находящаяся в β-положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило — β-распада);

б) у образующихся олефинов имеется двойная связь у первого углеродного атома;

в) из нескольких возможных вариантов более вероятен β-распад карбений-иона с образованием олефина с меньшей длиной цепи:

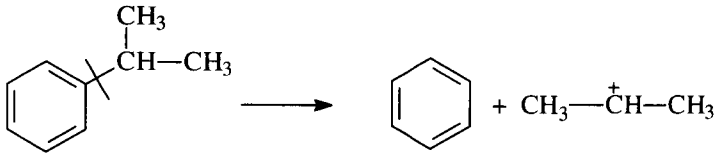


$$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-R \xrightarrow{1,\ \text{нет}} \overset{+}{C}H_3 + CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-R$$

$$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-R \xrightarrow{2,\ \text{да}} R\overset{+}{C}H_2 + CH_2{=}CH-CH_2-CH_3$$

Продукт первичного β-распада — карбений-ион $R\overset{+}{C}H_2$ — может снова крекироваться до образования более стабильных карбкатионов или углеводородов (после отдачи протона или присоединения электрона);

г) более выгодным для алкилароматических или алкилнафтеновых углеводородов является отрыв всей алкильной группы:



$$\text{Ar}-CH(CH_3)-CH_3 \longrightarrow \text{Ar} + CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

Поскольку образование $\overset{+}{C}H_3$ и $\overset{+}{C}_2H_5$ требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбкатионов прерывается до образования карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3...5.

Перенос гидрид-иона (Н-перенос) можно проиллюстрировать следующим образом:

$$R_1H + R^+ \longrightarrow R_1^+ + R_2H$$

Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтены, полициклические нафтены или нафтено-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Нафтеновые, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях Н-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов являются наименее стабильные высокореакционноспособные карбений-ионы или углеводороды, содержащие несколько π-связей, например диолефины. Именно Н-перенос обусловливает повышенные выход топливных фракций и химическую стабильность бензинов КК. По Н-переносу осуществляются следующие реакции КК:

$$\text{олефин} + \text{нафтен} \longrightarrow \text{парафин} + \text{арен},$$

$$\text{олефин} + \text{парафин} \longrightarrow \text{парафин} + \text{олефин},$$

$$\text{олефин} + \text{олефин} \longrightarrow \text{арен} + \text{парафин},$$

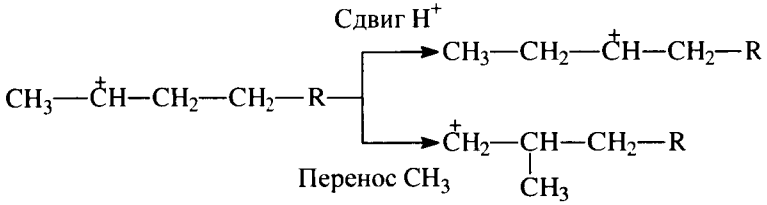
$$\text{олефин} + \text{олефин} \longrightarrow \text{арен} + \text{водород},$$

$$\text{арен} + \text{арен} \longrightarrow \text{кокс} + \text{парафин} + \text{водород и т. д.}$$

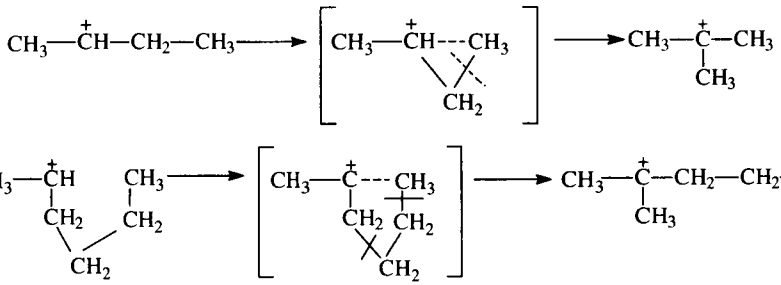
Изомеризация карбениевых ионов является наряду с распадом важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов КК.

В большинстве случаев изомеризация протекает быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β-распаду. Сочетание реакций изомеризации и β-распада обусловливает повышенное содержание в продуктах КК углеводородов изостроения.

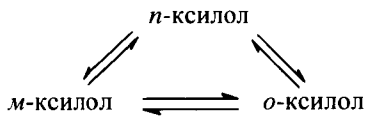
Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



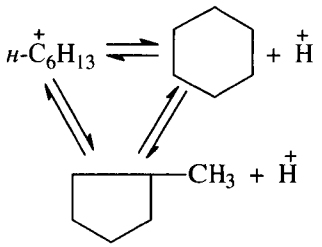
Для реакций изомеризации предложен механизм, согласно которому процесс осуществляется через образование промежуточных циклических структур, например циклопропана, циклобутана и т. д. (по-видимому, посредством многоточечной, т. е. мультиплетной хемосорбции):



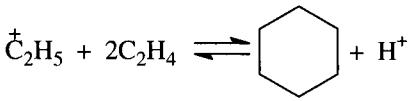
и переносом метильной группы внутри молекулы при изомеризации ди- и полиметилбензолов. Так, ксилолы подвергаются взаимопревращению:



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают, по-видимому, через мультиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез:



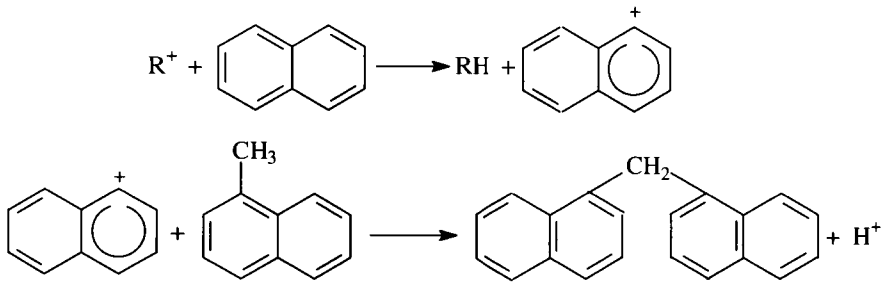
Циклопентаны в условиях КК более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством Н-переноса.

При наличии длинных боковых цепей в циклоалкановом карбениевом ионе возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование.

Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Алкилирование и полимеризация — реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При температурах ниже 400 °С они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой ММ, вплоть до кокса, характерна для КК. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



Коксообразование. При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений.

При крекинге ароматических углеводородов кокс получается более обогащенным углеродом, чем при крекинге парафинистого сырья. В составе кокса крекинга сернистого нефтяного сырья всегда содержится сера. В среднем отношение содержания серы в коксе к ее содержанию в сырье крекинга близко к единице.

Вследствие экранизации активных центров ЦСК коксовыми отложениями активность катализатора крекинга быстро снижается. Эта дезактивация является обратимой, так как после окислительной регенерации первоначальная активность практически полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации полезно используется для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся при выводе из сырья избытка углерода водород полезен в реакциях Н-переноса, тем самым для увеличения выхода бензина на сырье и повышения его химической стабильности.

Образующийся при крекинге нефтяного сырья кокс принято подразделять на четыре типа:

1) «каталитический» кокс, который образуется на кислотных катализаторах;
2) «дегидрогенизационный» кокс, образующийся в результате реакций дегидрирования на металлах, осадившихся из сырья;
3) «хемосорбционный» кокс, получающийся в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолисто-асфальтеновых компонентов сырья (т. е. связанный непосредственно с коксуемостью сырья);
4) «десорбируемый» кокс, остающийся в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Ниже приведен примерный выход на катализаторе каждого из типов в общей массе образующегося кокса, % отн.

Тип кокса	ЦСК	Аморфный
1	65	45
2	15	30
3	5	5
4	15	20

Образование «каталитического» кокса непосредственно связано с реакциями циклизации олефинов, конденсации, алк. и Н-переноса. Полициклические арены, олефины и полиолефины более коксогенны, чем парафины и нафтены.

Коксообразующая способность полициклических аренов возрастает при увеличении их числа в ряду бензол → нафталин → антрацен и в ряду бензол → дифенил → терфенил.

Интенсивность образования «дегидрогенизационного» кокса определяется содержанием и типом отлагающегося на катализаторе металла сырья. Наибольший выход этого типа кокса обеспечивают кобальт, никель, медь и в меньшей степени ванадий, молибден, хром и железо. Интенсивность образования кокса, помимо свойств катализатора и ХС сырья, определяется также кинетическими параметрами технологического процесса.

Из сопоставления качества продуктов можно указать на следующие преимущества КК на ЦСК перед термическим:

- КП протекает более селективно и приводит к преимущественному образованию C_3–C_4 углеводородов в газах, в то время как в газах ТК преобладают C_1–C_2 углеводороды;
- благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации (двойных связей и скелетной) и ароматизации в продуктах КК содержится значительно больше алканов и алкенов изостроения и ароматических углеводородов;
- в продуктах КК благодаря реакциям Н-переноса отсутствуют диолефины и содержится значительно меньше моноолефинов;
- КП позволяет получить бензины с более высокими ОЧ и химической стабильностью и большим выходом.

6.5. Основы управления процессом каталитического крекинга

6.5.1. Технологические параметры

Результаты КК определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Под глубиной превращения сырья принято считать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья ФС. При крекинге традиционного сырья — ВГ (фракция 350…500 °С) — такими продуктами являются газ + бензин + дизельная фракция (ЛГ) + кокс. Тяжелый газойль, выкипающий при тех же температурных пределах, что и сырье, обычно принимают как непревращенную часть сырья, хотя он отличается от последнего по ХС.

Целевыми продуктами процесса, как указывалось ранее, являются бензин и сжиженный газ. Кокс хотя и фигурирует в материальном балансе процесса (вместе с потерями), но не выводится из установки и полностью сгорает в РГР, обеспечивая тепловой баланс реакторного блока.

Требуемые глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов КК достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его оперативными параметрами.

К нерегулируемым параметрам КК можно отнести качество сырья, качество катализатора (например, его индекс активности [3]), тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технологический режим и производительность по сырью.

К оперативным, т. е. регулируемым, относят обычно те параметры, которые входят в кинетические уравнения (или математические модели) химико-технологических процессов, т. е. температуру t, время контакта τ и концентрацию реактантов. Применительно к рассматриваемому процессу КК оперативными параметрами РР являются температура в зоне крекинга, время контакта сырья с катализатором, кратность циркуляции катализатора и коэффициент рециркуляции остатка крекинга.

Вместо времени контакта τ на практике более часто употребляется термин «объемная» или «массовая скорость подачи сырья» — отношение количества сырья, подаваемого в РР в единицу времени, к количеству (объему или массе) катализатора в РР. По существу, обратная функция от объемной скорости подачи сырья есть время контакта, правда, фиктивное, поскольку в этих расчетах не учитывается порозность слоя катализатора, иногда и температура.

Кратность циркуляции катализатора $K_{цк}$ — термин, употребляемый только в применении к КП, осуществляемым с циркуляцией катализатора между РР и РГР. $K_{цк}$ определяется как отношение количества катализатора к сырью, подаваемого в РР в единицу времени. По кинетическому признаку $K_{цк}$ характеризует концентрацию катализатора в реагирующей системе: чем выше $K_{цк}$, тем на большей реакционной поверхности катализатора осуществляется гетерогенная каталитическая реакция. Следует добавить, что величина $K_{цк}$ влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Процессы КК чаще всего проводят с рециркуляцией газойлевых фракций с блока ректификации продуктов крекинга на установках раннего поколения с применением аморфных алюмосиликатных катализаторов, обладающих невысокой активностью. Рециркуляция продуктов крекинга осуществлялась с целью увеличения конверсии сырья, а также возврата катализатора, вынесенного с парами продуктов из РР — катализаторного шлама. В качестве рециркулята при этом использовались не только тяжелые газойли, но и ЛГ.

С переходом на ЦСК резко повысилась глубина конверсии за проход, в связи с чем необходимость рециркуляции газойлей снизилась (с 30 % на АСК до 10...15 % на ЦСК). На современных установках крекинга на ЦСК рециркуляцию тяжелого газойля осуществляют с целью:

- возврата катализаторного шлама;
- регулирования теплового режима работы реакторного блока;

---

[3] Индекс активности катализаторов крекинга определяется выходом бензина из стандартного сырья на модельной установке.

– улучшения качества тяжелых фракций (270…420 °С), используемых в качестве термогазойля — сырья для производства технического углерода. Катализаторный шлам вместе с частью тяжелого газойля рекомендуется возвращать на крекинг не вместе с сырьем, а по отдельной линии в верхнюю часть РР или зоны десорбции, так как полициклические углеводороды из тяжелого газойля резко снижают активность ЦСК. Имеются даже разновидности КК (двухступенчатый крекинг), в которых крекинг рециркулята проводится в отдельном РР.

Давление в системе РР — РГР поддерживается практически постоянным для данного типа установок. Повышение давления несколько ухудшает селективность крекинга и приводит к росту газо- и коксообразования.

6.5.2. Типы реакторов

На глубину конверсии сырья в значительной степени оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с катализатором, осуществляемый в РР различных типов.

В РР с движущимся слоем шарикового катализатора катализ, массо- и теплообмен осуществляют фильтрацией прямотоком в режиме, близком к идеальному вытеснению, т. е. в РР интегрального типа. Недостатки РР этого типа:

– катализ проводят на поверхности крупнозернистого катализатора, что отдаляет процесс от чисто кинетической области реагирования;
– при прямотоке, в отличие от противотока, завершающую стадию крекинга осуществляют на поверхности закоксованного катализатора после потери им первоначальной активности;
– большое время контакта в РР этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности крекинга в результате интенсивного протекания вторичных реакций.

В РР с псевдоожиженным (кипящим) слоем микросферического катализатора катализ, тепло- и массообмен осуществляют при идеальном перемешивании реактантов с катализатором в режиме, характерном для безградиентных РР (т. е. дифференциального типа). Как наиболее значимые достоинства РР этого типа следует отметить:

– их высокую удельную производительность;
– легкость транспортирования микросферического катализатора и регулирования технологического режима;
– осуществление КП в области, близкой к чисто кинетической;
– отсутствие байпасных участков и градиента температуры в кипящем слое и некоторые другие.

Из недостатков РР с кипящим слоем можно указать следующие:

– неравномерность времени пребывания сырья в зоне реакции, в результате некоторая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а другая часть — легкому крекингу;

– среднее фиктивное время контакта, хотя и меньше, чем в РР с движущимся слоем шарикового катализатора, но недостаточно малое (3…15 мин), чтобы обеспечить максимально высокую селективность крекинга.

РР КК двух перечисленных выше типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенными — **прямоточными РР с восходящим потоком газо-катализаторной смеси (лифт-реактор)**. По газодинамическим характеристикам этот РР приближается к РР идеального вытеснения (т. е. интегрального типа), более эффективным для КК по сравнению с РР с псевдоожиженным слоем катализатора. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности снижается в лифт-реакторе примерно на два порядка (до 2…6 с). Высокая термостабильность современных катализаторов (редкоземельных обменных форм цеолитов или бесцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить реакции крекинга при повышенных температурах и малом времени контакта, т. е. осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий крекинг (подобно процессам пиролиза).

Заметно улучшаются выходы и качество продуктов крекинга при использовании системы «лифт-реактор + форсированный псевдоожиженный слой» для цеолитсодержащих катализаторов.

РР последнего (4-го) поколения процесса ККМС представляет собой сепаратор циклонного типа, на горизонтальном патрубке небольшой длины которого осуществляется ультракороткой продолжительности контакт катализатора с нагретым сырьем. Малое время контакта (менее 0,1 с) позволяет значительно уменьшить долю нежелательных вторичных реакций, в результате возрастает выход бензина и ΣC_3–C_4, снижается выход газойлевых фракций и кокса. Капитальные затраты на монтаж РР ККМС примерно на 20...30% меньше, ввиду небольших размеров и малой высоты по сравнению с лифт-реакторами.

Дополнительного улучшения выходных показателей крекинга (т. е. глубины конверсии и качества продуктов) на современных зарубежных установках КК достигают:

– применением современных высококачественных катализаторов;
– переходом на лифт-реакторы без форсированного псевдоожиженного слоя, но заканчивающиеся разделительными циклонами;
– переходом на многоточечный ввод сырья в лифт-реактор и др.

РГР предназначены для непрерывной регенерации закоксованного катализатора путем выжига кокса кислородом воздуха при температуре 650…750 °С. На установках с движущимся слоем катализатора регенерацию шарикового катализатора проводят в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка тепла водяными змеевиками, соединенными с котлом-утилизатором.

Регенерацию закоксованного катализатора на установках КК 2-, 3-, 4-го поколения осуществляют в аппаратах с псевдоожиженным слоем. При выжиге кокса выделяется большое количество тепла (25 000…31 500 кДж/моль, т. е. 6000…7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до CO и CO_2, причем их соотношение зависит от ХС катализатора и реакционной способности кокса. При

значительной концентрации CO возможно возникновение ее неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введением в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняют образование CO. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул катализатора.

При регенерации в псевдоожиженном слое катализатора практически устраняется возможность локальных перегревов, что позволяет проводить регенерацию при более высокой температуре, тем самым ввести в РР более высокопотенциальное тепло и при необходимости сократить кратность рециркуляции катализатора.

На установках КК сырья с высокой коксуемостью регенерацию катализатора осуществляют в двухступенчатых РГР, снабженных холодильником для снятия избыточного тепла. Это позволяет раздельно регулировать температурный режим как в РГР, так и в РР.

На рис. 6.3...6.5 представлены схемы реакторного блока отечественных установок КК с движущимся слоем катализатора и установки ККЛР фирмы «ЮОП».

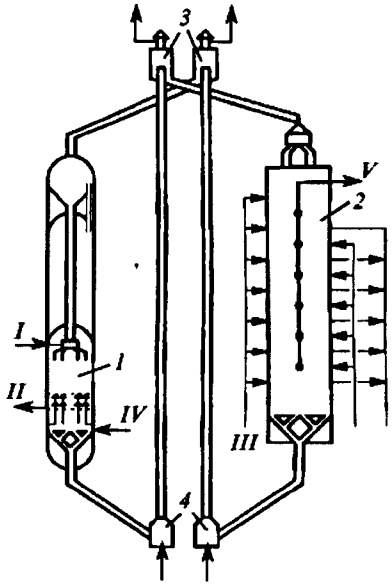


Рисунок 6.3 — Схема реакторного блока установки КК с движущимся слоем шарикового катализатора (43-102):
1 — РР; 2 — РГР; 3 — сепараторы; 4 — дозеры; I — сырье; II — продукты крекинга; III — воздух; IV — водяной пар; V — дымовые газы; VI — вода

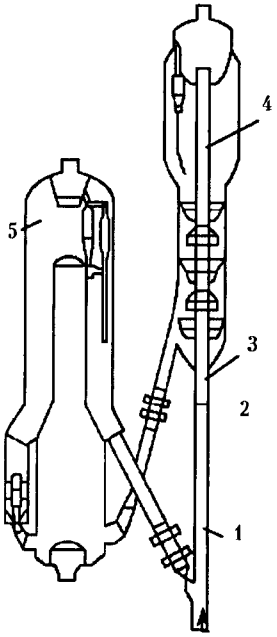


Рисунок 6.4 — Схема реакторного блока установки ККЛР фирмы «ЮОП»:
1 — зона подъема катализатора; 2 — сырьевой распылитель; 3 — переточное устройство с восходящим потоком идеального вытеснения; 4 — лифт-реактор; 5 — РГР

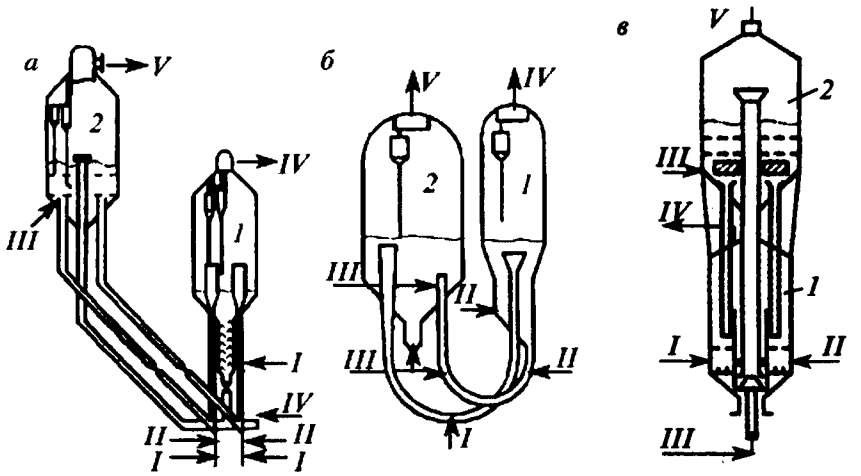


Рисунок 6.5 — Схемы реактивных блоков отечественных установок КК
с псевдоожиженным слоем шарикового катализатора:
а — 1А/1М; б — 43-103; в — ГК-3; 1 — РР; 2 — РГР; I — сырье; II — водяной пар; III — воздух;
IV — продукты крекинга; V — дымовые газы

6.5.3. Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга

Варьирование оперативных параметров КК (t, τ и $K_{ц}$) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса — материальный баланс и качество продуктов. Это влияние целесообразно рассматривать прежде всего с точки зрения выхода и качества целевых продуктов — бензина и сжиженных газов.

Наиболее легко регулируемым и значимым параметром КК является температура. С повышением температуры скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально энергиям их активации по закону Аррениуса, т. е. температурным коэффициентам реакций. Следует отметить, что в процессе крекинга одновременно с каталитическими реакциями может иметь место протекание и нежелательных термических реакций (энергия активации которых выше, чем для каталитических).

В процессе КК возможность для варьирования времени контакта (или то же самое, что объемной (массовой) скорости подачи сырья) ограничена узкими пределами из-за необходимости поддержания, с одной стороны, заданной производительности по сырью и, с другой — требуемой глубины конверсии.

Снижение (или увеличение) τ можно компенсировать соответствующим повышением (или понижением) температуры крекинга, как это часто применяется

в некоторых химико-технологических процессах, но в тех, в которых протекает одна простая химическая реакция.

В случае сложного многостадийного процесса КК нефтяного сырья по причине того, что энергия активации отдельных первичных и вторичных реакций крекинга различается весьма существенно, идентичной компенсации антибатного влияния τ и t на выход и качество продуктов не может быть достигнуто, за исключением глубины конверсии сырья. Кратность циркуляции катализатора ($K_{цк}$) оказывает на конверсию сырья и выход продуктов влияние, примерно аналогичное влиянию τ: с ростом $K_{цк}$ повышается глубина конверсии примерно так же, как при увеличении τ. Исключение составляет выход кокса на сырье, который возрастает пропорционально $K_{цк}$, но при этом удельное содержание кокса на катализаторе несколько снижается и соответственно возрастает средняя активность катализатора.

Из вышеизложенного следует, что при варьировании оперативными параметрами процесса КК выходные показатели крекинга будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обусловливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения максимального выхода целевых продуктов высокого качества.

6.5.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором

Промышленные установки КК имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В отечественной нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 — с циркулирующим шариковым катализатором; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 — с кипящим слоем микросферического катализатора и типа Г-43-107 — с лифт-реактором. Основное развитие в перспективе получат комбинированные установки КК Г-43-107 и их модификации. В их состав кроме собственно установки КК входят блок ГО сырья крекинга производительностью 2 млн т/год и блок газофракционирования и стабилизации бензина.

Технологическая схема секций КК и ректификации установки Г-43-107 представлена на рис. VII цв. вкладок. Гидроочищенное сырье после подогрева в ТО и печи П смешивают с рециркулятом и водяным паром и вводят в узел смешения прямоточного лифт-реактора Р-1 (рис. 6.6). Контактируя с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырье испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р-1. Продукты реакции отделяют от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть РК К-1 на разделение.

Закоксованный катализатор из отпарной зоны Р-1 по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя РГР Р-2, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора. Воздух на регенерацию нагнетают воздуходувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котел-утилизатор).

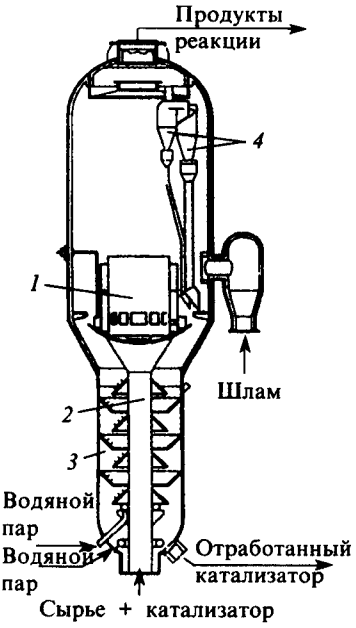


Рисунок 6.6 — Лифт-реактор:
1 — зона псевдоожиженного слоя; 2 — лифт-реактор; 3 — отпарная секция; 4 — циклоны

В К-1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое и промежуточные циркуляционные (в средней и нижней частях) орошения. Отбор легкого и тяжелого газойля осуществляют через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны является отстойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращают в отпарную зону Р-1.

Часть тяжелого газойля подают в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в ГС С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводят с установки. Ниже приведены материальный баланс, технологический режим установки Г-43-107 и качество сырья крекинга.

Материальный баланс установки Г-43-107

Продукт крекинга	Выход, % мас.
Сухой газ	1,96
Пропанпропиленовая фракция	5,61
ББФ	9,04
C_5–195 °С	43,04
195…350 °С	28
350 °С	8,35
Кокс + потери	4

Технологический режим установки Г-43-107

Показатель	Значение
Производитель по гидроочищенному сырью, т/ч (содержание фракций до 350 °С — 18…20 % об.)	160
Расход шлама, % мас., на сырье	6…7
Температура, °С:	
подогрева сырья	340
в лифт-реакторе	540…560
в РГР	640…650
Давление, МПа:	
в РР	0,21…0,22
в РГР	0,23…0,24
Скорость циркуляции катализатора, т/ч	900…1000
Содержание кокса на катализаторе, % мас.:	
закоксованном	0,5…0,6
регенерированном	0,05…0,1
Содержание в дымовых газах, % об.:	
CO	0,5
кислорода	2…4

Качество гидроочищенного ВГ

Показатель	Значение
Плотность, г/см^3	0,834
Содержание серы, % мас.	0,21
Коксуемость, % мас.	0,08
ФС, % мас.:	
до 350 °С	8
до 500 °С	96

6.6. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга

В США, Японии, Китае, Индонезии, Южной Корее и странах Западной Европы широкое внедрение получили установки ККЛР (3-е поколение) с двухступен-

чатым РГР для переработки остаточных видов сырья. На этих установках производительностью от 2 до 4 млн т/год перерабатывают преимущественно смеси прямогонных газойлей с мазутом или гидроочищенным мазутом, реже с гудроном после деметаллизации и деасфальтизации или без подготовки с коксуемостью до 8...10% и содержанием суммы ванадия и никеля до 66 мг/кг. Общей характерной особенностью этих процессов является наличие в РГР холодильников (комбусторов) катализатора для снятия избыточного тепла регенерации. Отличаются они друг от друга (рис. VIII цв. вкладок) прежде всего расположением ступеней регенерации (нижним — рис. VIII*б* цв. вкладок, либо верхним — рис. VIII*а* цв. вкладок — расположением первой ступени), а также способом отвода дымовых газов регенерации (из каждой — рис. VIII*б* цв. вкладок или из последней — рис. VIII*а* цв. вкладок ступеней). Отличительная особенность реакторного блока процесса НОС — соосное расположение РР и РГР с внешним монтажом лифт-реактора (на рисунке не показано).

На установках, на которых утилизируют остаточные виды сырья, в отличие от перерабатывающих вакуумные и глубоковакуумные газойли, предварительный подогрев сырья в среднем снижен на 30 °С, температуры в РР и РГР повышены примерно на 10 и 25 °С соответственно, используются дожиг СО, иногда обогащение воздуха кислородом, пассивация металлов, впрыск водяного пара на распыл сырья и более эффективные форсунки. С переходом на переработку остаточных видов сырья существенно повысилась концентрация металлов на равновесных катализаторах, что привело к повышению расхода катализаторов (от 0,5 до 4 кг/м^3).

В процессах RCC, R-2-R и НОС достигается выход ≈55...65% об. бензина (н. к. — 220 °С) и 22...28% об. $\sum C_3$–C_4 (табл. 6.4).

В табл. 6.5 приведены технологические параметры и материальный баланс процесса ККМС.

Таблица 6.4 — **Качество сырья и выходы продуктов ККЛР**

Параметр	РСС мазут	R-2-R мазут	НОС мазут
Коксуемость по Конрадсону	–	6,0	5,9
Содержание металлов (Ni + V), г/т	44,0	22,0	29,3
Выход:			
сухой газ + H_2S, % мас.	3,3	4,7	3,4
C_3–C_4, % об.	25,2	28,4	23,5
бензин с к. к 221 °С, % об.	57,8	60,9	65,3
ЛГ с к. к. 343 °С, % об.	15,0	12,1	14,5
тяжелый газойль >343 °С, % об.	8,4	5,7	4,0
кокс, % мас.	8,4	7,5	8,7

Таблица 6.5 — **Режим и материальный баланс установки ККМС (сырье — гидроочищенный ВГ (350…500 °С) западносибирской нефти, коксуемость — 6,5 %)**

Катализатор DA-250	I	II
Температура, °С		
сырья	274	243
в РР	510	527
в РГР	695	704
Кратность циркуляции катализатора	6,9	8,3
Выход, % мас.:		
C_2	2,81	3,19
C_3	5,15	6,07
C_4	8,95	10,44
C_5 + бензин	43,54	47,90
ЛКГ	25,26	19,18
ТКГ	9,40	7,63
кокс	4,89	5,60

6.7. Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга

Сжиженные газы КК состоят преимущественно из C_3–C_4 углеводородов, представляющих собой смесь олефинов и парафинов как нормального, так и изостроения. Выход их в зависимости от режима крекинга, качества сырья и катализатора составляет 12…25 % мас. Наиболее эффективное и рациональное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов — синтез высокооктановых компонентов бензинов. В результате достигаются дальнейшее углубление переработки нефтяного сырья, увеличение ресурсов бензинов и, что не менее важно, повышение качества товарных авиа- и автобензинов. Олефины, особенно менее дефицитный пропилен, широко используются ныне как ценное сырье для нефтехимического синтеза, в частности для производства полипропилена, изопропилбензола и других нефтехимических продуктов.

В 1930 гг. широкое распространение в мировой нефтепереработке получили процессы каталитической полимеризации бутиленов, позднее пропилена, содержащихся в газах КК (с последующим гидрированием димеров), с целью получения высокооктанового компонента авиабензина (полимеризацию проводили на катализаторе — фосфорная кислота на кизельгуре — при 200…230 °С, 6…7 МПа и объемной скорости сырья 2…3 $ч^{-1}$). Однако впоследствии этот про-

цесс потерял свое бензинопроизводящее значение и был вытеснен более эффективным процессом каталитического алк. изобутана бутиленами.

Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автобензины не только с высокой ДС, но и, что также важно, с меньшим содержанием в них ароматических углеводородов.

В последние годы на базе газов КК начато широкое внедрение в нефтепереработку нового перспективного КП синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из изобутилена и метанола — более ценного и эффективного по сравнению с алкилатом октаноповышающего компонента АБ, особенно их головных фракций.

6.7.1. Каталитическое алкилирование изобутана олефинами

Назначение процесса — производство высокооктанового изокомпонента бензинов С-алк. изобутана бутиленами и пропиленом. Целевой продукт процесса — алкилат, состоящий практически целиком из изопарафинов, имеет высокое ОЧ (90...95 по ОЧММ). ОЧ основного компонента алкилата — изооктана (2,2,4-триметилпентана) — принято, как известно, за 100.

В 1932 г. В. Н. Ипатьев показал возможность считавшегося до того инертным взаимодействия изобутана с олефинами. В качестве катализатора сначала использовался $AlCl_3$, затем серная и фтористоводородная кислоты. Первая промышленная установка сернокислотного алк. была введена в эксплуатацию в США в 1938 г., а фтористоводородного — в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиабензина, и лишь в послевоенные годы на базе газов КК алк. стали использовать для улучшения моторных качеств товарных АБ. Первая отечественная установка сернокислотного алк. была введена в 1942 г. на Грозненском НПЗ.

Теоретические основы. Алк. [4] изоалканов олефинами в общем виде описывается уравнением

$$C_nH_{2n+2} = C_mH_{2m} \rightleftharpoons C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

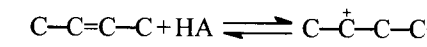
Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов алк. являются обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа — кислотному. Реакции алк. протекают с выделением 85...90 кДж/моль (20...22 ккал/моль) тепла в зависимости от вида олефина и образующегося изопарафина, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алк. Из парафинов

[4] Термин используется в органической химии для обозначения введения алкильной группы в молекулу органического вещества по двойной углерод-углеродной связи.

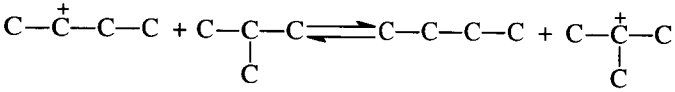
к каталитическому алк. способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием *изо*-C_8H_{18}, по температуре кипения наиболее пригодный в качестве компонента бензинов.

Алк. протекает, как и КК, по карбений-ионному цепному механизму. Рассмотрим механизм алк. на примере реакции изобутана с бутеном-2.

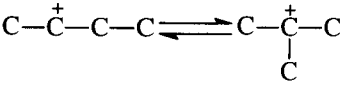
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



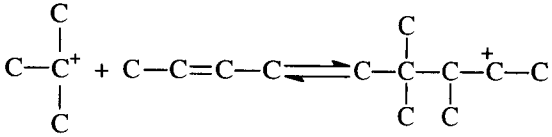
2. При высоком отношении изобутан : бутен бутильный карбений-ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений-иона:



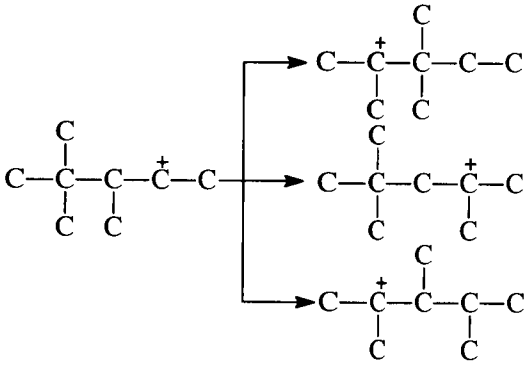
2а. Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами:



3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:



4. Далее вторичный октильный карбкатион изомеризуется в более устойчивый третичный:



5. Изомеризованные октильные карбкатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса — 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны:

$$изо\text{-}\overset{+}{C}_8H_{17} + изо\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons изо\text{-}C_8H_{18} + изо\text{-}\overset{+}{C}_4H_9$$

Реакции 2, 3, 4 и 5 представляют собой звено цепи, повторение которого приводит к цепному процессу.

6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбкатиона к аниону кислоты:

$$изо\text{-}\overset{+}{C}_8H_{17} + A^- \rightleftharpoons изо\text{-}C_8H_{18} + HA$$

Наряду с основными реакциями алк. изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов. К таковым относят реакции деструктивного алк., самоалкилирование изобутана, алк. с участием C_3 и C_5 алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алк. происходит в результате β-распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию углеводородов C_5–C_7. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

Полимеризация алкенов, катализируемая также кислотами, дает продукты большей ММ, чем C_8. Протекание этих реакций подавляется избытком изобутана.

Реакции самоалкилирования, осуществляемые с Н-переносом, протекают при большом избытке изобутана и малой концентрации бутиленов:

$$2изо\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \longrightarrow изо\text{-}C_8H_{18} + изо\text{-}C_4H_{10}$$

Эта реакция нежелательна, поскольку вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного *н*-бутана.

Катализаторы алкилирования. Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алк. применение получили только серная и фтористоводородная кислоты, некоторые свойства которых приведены ниже (для 100%-х кислот):

Показатель	H_2SO_4	HF
Плотность, кг/м³	1830,5 (при 20 °С)	955 (при 25 °С)
Температура, °С:		
плавления	10,4	–83,4
кипения	296,2	19,4

Показатель	H_2SO_4	HF
Вязкость, сП (мПа · с)	33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С)
Поверхностное натяжение, Н/м · 103	55 (при 20 °С)	8,6 (при 18 °С)
Функция кислотности Гаммета	–12,2	–10,2
Растворимость при 13,3 °С, % мас:		
изобутана в кислоте	0,10	3,1
кислоты в изобутане	≈0,01	0,6
олефинов в кислоте	значительная	значительная

Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем кислот является растворимость в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в HF. Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации олефинов, что обусловливает большую вероятность протекания реакций полимеризации олефинов. Это обстоятельство, а также высокие значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения кислот, особенно H_2SO_4 обусловливает протекание реакций алк. в диффузионной области с лимитирующей стадией массопереноса реактантов к поверхности раздела фаз. Для ускорения химических реакций алк. в среде H_2SO_4 и HF необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По совокупности каталитических свойств HF более предпочтителен, чем H_2SO_4 Процессы фтористоводородного алк. характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (всего 0,7 кг вместо 100–160 кг H_2SO_4 на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25…40 °С вместо 7…10 °С при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость РР (в 10…15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25…35 раз меньше, чем у каскадного РР);
- легкая регенеруемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах алк. В отечественной неф-

тепереработке применяются только процессы сернокислотного алк. На НПЗ США около половины от суммарной мощности установок приходится на долю фтористоводородного алк.

Сырье. Алк. в нефтепереработке чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан (последний является ценным компонентом АБ (его ОЧИМ=93). Существенное влияние на показатели процесса оказывает состав алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, но сульфатируется и полимеризуется. Пропилен легко вступает в реакцию с изобутаном, но ОЧ меньше, чем при алк. бутиленами (табл. 6.6). Высшие алкены (C_5 и выше) более склонны к реакциям деструктивного алк. с образованием низкомолекулярных и низкооктановых продуктов.

Таблица 6.6 — **Зависимость показателей процесса сернокислотного алк. изобутана от состава алкенов**

Показатель	Сырье		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175...187	170...172	155...160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127...135	111...117	96...114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м^3	216...240	48...72	120
ОЧ алкилата:			
моторный метод	88..90	92...94	91
исследовательский метод	89...91	94...96	92...93

Как видно из табл. 6.6, оптимальным сырьем для алк. изобутана являются бутилены. В нефтепереработке в качестве алкенового сырья обычно используют ББФ в смеси с ППФ с содержанием пропилена менее 50% от суммы алкенов.

Алканы нормального строения C_3–C_5 в реакцию алк. не вступают и являются инертными примесями.

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает ее расход. Поэтому диеновые углеводороды не должны содержаться в сырье. К сырью алк. предъявляются также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соединений. Если сырье КК не подвергалось предварительной ГО, то ББФ крекинга — сырье алк. — обычно очищают щелочью или в процессах типа «Мерокс» от сернистых соединений.

Основы управления процессом сернокислотного алкилирования. Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов алк., являются давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношения изобутан : олефин, кислота : сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давление. При сернокислотном жидкофазном алк. изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Давление должно ненамного пре-

вышать упругость паров углеводородов сырья при температуре катализа. Обычно в РР с внутренней системой охлаждения при алк. изобутана бутиленами поддерживают давление 0,35...0,42 МПа. Если сырье содержит ППФ, то давление в РР несколько повышают.

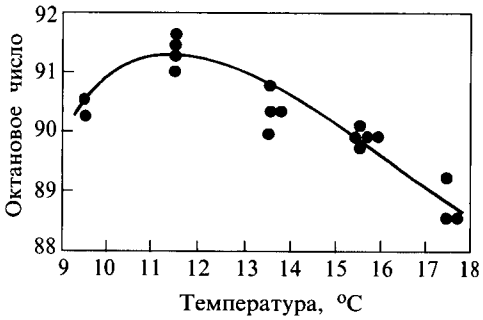


Рисунок 6.7 — Влияние температуры на ОЧ алкилата

Температура. При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования. Это обусловливает большую скорость сорбции углеводородов кислотой и, следовательно, большую скорость всех протекающих реакций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и катализатора, что улучшает экономические показатели процесса.

Однако повышение температуры выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции деструктивного алк., полимеризации и сульфирования углеводородов в большей степени, чем целевую реакцию. При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакций алк., возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата (рис. 6.7).

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество алкилата. Лимитирующим фактором при снижении температуры реакции является чрезмерное повышение вязкости кислоты, что затрудняет создание эмульсий с высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал температур при алк. изобутана бутиленами составляет 5...13 °С, а пропиленом — 10...22 °С. Фтористоводородное алк. наиболее экономично проводить при отводе тепла реакции охлаждением водой, что соответствует температурному интервалу 25...40 °С.

Соотношение изобутан : олефин является одним из важнейших параметров алк. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алк. Ниже показано влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернокислотного алк.

Соотношение изобутан : олефин	7 : 1	5 : 1	3 : 1
Выход алкилата (н. к. –177 °С), % об.	163	160	156
ОЧ алкилата (ОЧММ)	93,5	92,5	91,5

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10 : 1 нерентабельно.

Концентрация кислоты. Для алк. бутан-бутиленовых углеводородов обычно используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98 % моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соединений и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация кислоты становится ниже 88 %, усиливаются побочные реакции, приводящие к ухудшению качества алкилата (рис. 6.8).

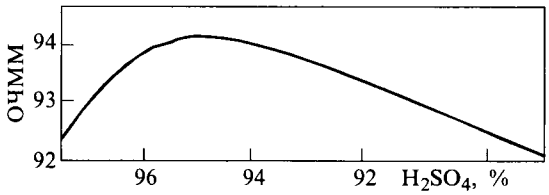


Рисунок 6.8 — Влияние концентрации серной кислоты на ОЧ алкилбензина

Кривая зависимости ОЧММ дебутанизированного алкилбензина, полученного из фракции C_4, от концентрации H_2SO_4 имеет четко выраженный максимум при концентрации 95...96 %. При алк. пропиленом лучше использовать более концентрированную — 100...101%-ю — кислоту. Разбавление H_2SO_4 водой более интенсивно снижает активность катализатора, чем разбавление высокомолекулярными соединениями. В этой связи рекомендуется тщательно осушать сырье и циркулирующие в системе углеводороды.

Соотношение серная кислота : сырье характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса алк. в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций кислоты и углеводородов на границе раздела фаз (т. е. поверхностных концентраций). Соотношение катализатор : сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет около 1,5.

Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в РР. Влияние этого параметра на результаты алк. во многом зависит от конструкции РР и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства. Если перемешивание недостаточно эффективно, возможно, что не вся масса кислоты контактирует с углеводородным сырьем. Экспериментально установлено: при оптимальных значениях остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в РР — 200...1200 с, что соответствует объемной скорости подачи олефинов 0,3...0,5 $ч^{-1}$.

Промышленные установки сернокислотного алкилирования. На отечественных установках применяются РР двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла — охлаждением хладоагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения

избыточного изобутана. В первом случае в алкилаторе-контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых хладоагент испаряется, и его пары направляются в холодильную установку, где снова превращаются в жидкость.

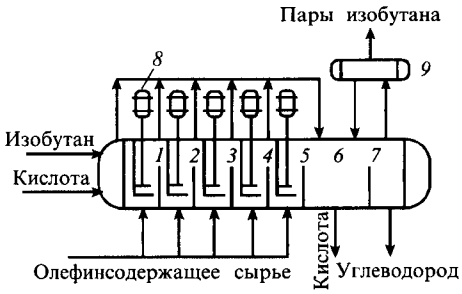


Рисунок 6.9 — Схема горизонтального каскадного реактора:
1–5 секции реактора; 6, 7 — отстойные зоны;
8 — мешалки; 9 — сепаратор

На современных установках алк. большой мощности применяют более эффективные РР второго типа — горизонтальные каскадные, в которых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облегчает регулирование температуры. РР представляет собой (рис. 6.9) полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на пять секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Бутилен подводят отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные реакции. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислоту отделяют от углеводородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт алк., поступающий на фракционирование. Тепло реакции снимают частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону.

Применение каскадных РР, работающих по принципу «автоохлаждения», упрощает и удешевляет установки алк., так как позволяет отказаться от хладоагента. Ниже приводим сопоставительные выходные показатели алк. с двумя типами РР.

	Вертикальный контактор	**Каскадный РР**
Выход легкого алкилата, % мас. от суммарного алкилата (СА)	90...93	93...96
Удельный расход H_2SO_4, кг/м, СА	200...250	60...100
ОЧММ легкого алкилата	90...91	92...95

Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алк. представлена на рис. IX цв. вкладок.

Исходную углеводородную смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждают испаряющимся изобутаном в холодильнике и подают пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора-алки-

латора Р; в первую секцию вводят циркулирующую и свежую серную кислоту и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилатора выводят продукты алк., которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляют в колонну К-2 для отделения циркулирующего изобутана. При некотором избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки.

Испарившиеся в РР изобутан и пропан через сепаратор-ресивер компрессором через холодильник подают в колонну-депропанизатор К-1. Нижний продукт этой колонны — изобутан — через кипятильник и ТО присоединяют к циркулирующему потоку изобутана из К-2. Нижний продукт колонны К-2 поступает в колонну-дебутанизатор К-3, а остаток К-3 — в колонну К-4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирают целевой продукт — легкий алкилат, а с низа — тяжелый алкилат, используемый обычно как компонент ДТ.

Технологический режим алк.

Секция алк.

Температура, °С	5…15
Давление, МПа	0,6…1,0
Мольное соотношение изобутан : бутилены	(6…12) : 1
Объемное соотношение кислота : сырье	(1,1…1,5) : 1
Объемная скорость подачи олефинов, $ч^{-1}$	0,3…0,5
Концентрация H_2SO_4, по моногидрату	88…99

Секция ректификации

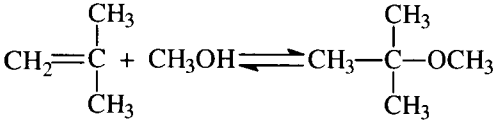
	К-1	**К-2**	**К-3**	**К-4**
Давление, МПа	1,6…1,7	0,7	0,4	0,12…0,13
Температура, °С:				
верха	40…45	45…50	45…50	100…110
низа	85…100	95…100	130…140	200…220
Число тарелок	40	80	40	20

Материальный баланс алк. определяется составом перерабатываемого сырья. Ниже приводится материальный баланс алк. смеси ББФ и ППФ:

	Взято, % мас.	**Получено, % мас.**
Пропан	6,8	6,3
Пропилен	19,7	0,0
Изобутан	49,5	2,1
Бутилены	19,8	0,0
н-Бутан	4,2	4,5
Легкий алкилат (н. к. –195 °С)	–	83,1
Тяжелый алкилат (>195 °С)	–	3,0
Потери	–	1,0
Всего	100	100

6.7.2. Каталитическая этерификация метанола изобутиленом

Назначение процесса — производство высокооктанового кислородсодержащего компонента АБ этерификацией метанола изобутиленом:



Целевой продукт процесса — метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) — имеет следующие свойства:

Плотность,	0,7405
Температура, °С:	
кипения	55,2
замерзания	–108,6
Теплота испарения, кДж/к	342,3
ОЧ:	
исследовательский метод	115...135
моторный метод	98...101

МТБЭ, по сравнению с алкилатом, обладает более высоким ОЧ и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить ОЧ преимущественно головных фракций базового бензина, тем самым и равномерность распределения ДС по его фракциям.

В товарные АБ МТБЭ добавляют в количестве 5...15%. Эфирсодержащие бензины характеризуются дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

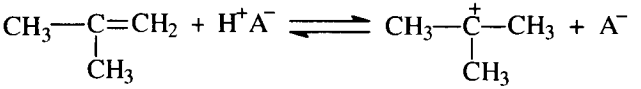
Для промышленного производства этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из ненефтяного сырья (угля или древесины), а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки КК или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

Первая промышленная установка производительностью 100 тыс. т/год по МТБЭ была пущена в 1973 г. в Италии. Затем аналогичные установки были введены в эксплуатацию в ФРГ в 1976 г. и США в 1980 г. С тех пор мировое производство МТБЭ непрерывно возрастало, особенно интенсивно в США, где нефтепереработка характеризуется исключительно высокой насыщенностью процессами КК. Производство МТБЭ в 1990 г. составило в мире 7,5 млн т, в том числе в США — около 1,5 млн т.

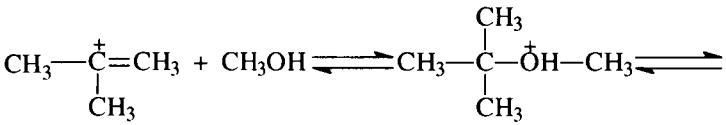
Теоретические основы. Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает, как и алк., по цепному карбений-ионному механизму с выделением

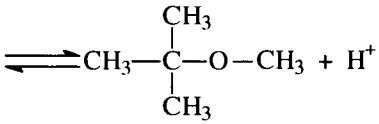
66 кДж/моль тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

1. Первой стадией этерификации метанола изобутеном является протонирование последнего гидрид-ионом кислотного катализатора



2. Образовавшийся третичный бутеновый карбениевый ион вступает в реакцию с метанолом (при его избытке)

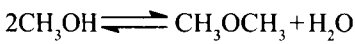




3. Образовавшийся протон далее реагирует с изобутеном, как и в стадии 1.
4. Причиной обрыва цепи может стать возврат протона к катализатору

Помимо основной целевой реакции, при синтезе МТБЭ протекают следующие побочные реакции:

- димеризация изобутена с образованием изооктилена;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с образованием диметилового эфира:



- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его этерификации с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
- если в метаноле содержится этанол, то образуется этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и т. д.

Катализаторы. Из предложенных гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфоугли и др.) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее

распространение получили сульфированные ионообменные смолы. В качестве полимерной матрицы сульфокатионов используются полимеры различного типа: поликонденсационные (фенолформальдегидные), полимеризационные (сополимер стирола с дивинилбензолом), фторированный полиэтилен, активированное стекловолокно и некоторые другие. Самыми распространенными являются сульфокатиониты со стиролдивинилбензольной матрицей двух типов: с невысокой удельной поверхностью — около 1 $м^2/г$ (дауэкс-50, КУ-2) и макропористые с развитой удельной поверхностью —20…400 $м^2/г$ (амберлист-15, КУ-23 и др.). Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов в промышленном синтезе МТБЭ, связаны с большим гидродинамическим сопротивлением катализаторного слоя. С целью получения необходимой совокупности катализирующих, массообменных и гидродинамических свойств разработан отечественный (в НИИМСК) высокоэффективный формованный ионитный катализатор КИФ-2, имеющий большие размеры гранул и высокую механическую прочность:

Насыпная плотность, $г/см^3$	0,55
Внешний вид	Цилиндрические гранулы от темно-серого до черного цвета
Размер гранул	d = 4…6 мм, l = 6…10 мм
Массовая доля влаги, %	50…60
Массовая доля свободной H_2SO_4, не более	0,3

Кализатор КИФ-2 характеризуется достаточно высокой активностью, продолжительным сроком службы, удобными размерами и формой гранул, позволяющей использовать его одновременно как ректификационную насадку. Сочетание РР с ректификацией в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:

- обеспечить практически полную конверсию за счет исключения термодинамических ограничений путем непрерывного вывода целевого продукта из зоны реакции [5];
- проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции для проведения процессов ректификации непосредственно в РР, снижая энергоемкость процесса;
- упростить аппаратурное оформление и значительно сократить металлоемкость процесса и др.

Сырье. В качестве углеводородного сырья в процессах синтеза МТБЭ наибольшее применение получила ББФ двух процессов — КК и пиролиза. Примерный состав этих фракций следующий (в % мас.):

---

[5] При удалении из реакционной системы изобутен + метанол ⟶ МТБЭ продукта реакции МТБЭ скорость обратной реакции деалкилирования в результате снижения концентрации МТБЭ существенно замедляется, а скорость алк., наоборот, возрастает. Это означает, что в реакционно-ректификационном аппарате, по существу, протекает необратимая реакция изобутен + метанол ⟶ МТБЭ.

Компонент	ББФ КК	ББФ пиролиза после очистки от бутадиена
$\sum C_3$	1,9	<1,0
Изобутан	32,0	2,0
н-Бутан	10,0	12,0
Бутен-1 + бутен-2	44,4	37,0
Изобутилен	10,0	48,0
$\sum C_5$	1,7	<0,1

Ресурсы изобутилена для производств МТБЭ можно увеличить за счет *н*-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут стать газы термодеструктивных или нефтехимических процесов, в частности производств изобутилового спирта.

Вторым сырьевым реагентом процесса синтеза МТБЭ является метанол марки А (по ГОСТ 2222–78), имеющий следующие свойства:

Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность, г/см^3	0,92
Температура кипения	64…65,5
Массовая доля, % мас.:	
метанола	99,92
воды	0,05
свободных кислот (в пересчете на муравьиную кислоту)	0,015
альдегидов и кетонов (в пересчете на ацетон)	0,003
этилового спирта	0,0001

Основы управления процессом. Важными оперативными параметрами, влияющими на выход и качество МТБЭ, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья и соотношение метанол : изобутен. Закономерность влияния этих параметров на синтез МТБЭ примерно идентична влиянию их на процесс алк. изобутана бутенами. Ниже приводим оптимальные пределы режимных параметров синтеза МТБЭ:

Температура в зоне реакции, °С	60…70
Давление, МПа	0,7…0,75
Объемная скорость подачи ББФ КК, ч$^{-1}$	1,5
Мольное соотношение метанол : изобутан	4 : 1

При этих условиях в ректификационно-реакторном аппарате конверсия изобутилена составляет 99,5 % мас.

Технологическая схема отечественной установки этерификации метанола изобутеном представлена на рис. X цв. вкладок.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в ректификационно-реакционном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделенной на три слоя катализатора, и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На установке имеются два таких аппарата: на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования. Таким образом, поочередно первый аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой — в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе. Катализатор после выгрузки из форконтактного аппарата (на схеме не показан) не подвергают регенерации (направляют на захоронение).

Исходная ББФ с установки КК, подвергнутая демеркаптанизации, и циркулирующий метанол через емкость Е поступают в верхнюю часть РР форконтактной очистки. Очищенная смесь после нагрева в ТО до 60 °С поступает в зону синтеза под каждый слой катализатора Р-1 (2). В верхнюю часть реакционной зоны во избежание перегрева катализатора подается также подогретый в ТО до 50...60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты реакции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углеводородов, выводят из куба Р-1 (2) и направляют на сухую отпарку примесей в отпарную колонну К-2, снабженную паровым кипятильником. Целевой продукт — МТБЭ — выводят с куба К-2 и после ТО и холодильников откачивают в товарный парк.

Паровая фаза Р-1 (2), состоящая из отработанной ББФ, метанола и следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну К-1, являющуюся, по существу конденсатором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращают на верхнюю тарелку Р-1 (2) в качестве холодного орошения.

С верха К-1 отводят несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, которые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступают в емкость-сепаратор С-1.

Разделение конденсата в С-1 на отработанную ББФ и метанол осуществляют экстракцией последнего водой в экстракторе К-3 (при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа). Отработанную ББФ, выводимую с верха К-3, после охлаждения в холодильниках давлением системы направляют в товарный парк и далее для последующей переработки (например, на алк.).

Отгонку циркуляционного метанола от воды производят в РК К-4 при давлении 0,02...0,06 МПа и температуре в кубе 120 °С и верха колонны ≈70 °С. Метанол, выводимый с верха К-4, охлаждают и конденсируют в воздушных и водяных конденсаторах-холодильниках и собирают в рефлюксной емкости С-3. Часть

метанола подают в качестве холодного орошения К-4, а остальную часть — в емкость Е.

Воду, выводимую из куба К-4, после охлаждения в ТО и холодильнике направляют в экстрактор К-3 для отмывки метанола от отработанной ББФ.

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ следующий, % мас:

Взято:		**Получено:**	
ББФ	95,0	МТБЭ	14,0
в т. ч. изобутилен	10,0	Отработанная ББФ	85,0
		в т. ч. изобутилен	0,05
Свежий метанол	5,0	Потери	1,0
Итого	100	Итого	100

В нефтепереработке из каталитических гомолитических (окислительно-восстановительных) процессов промышленное применение получили следующие:

1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
2) окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса);
3) окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
4) гидрирование-дегидрирование нефтяных фракций.

Ниже будут изложены теоретические основы и технология лишь первых трех из перечисленных выше КП. Процессы гидрирования-дегидрирования, осуществляемые в среде водорода и относящиеся по этому признаку, а также по специфичности катализа к гидрогенизационным процессам, будут рассмотрены в следующей главе.

7.1. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов

При углубленной или глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей того количества водорода, которое производят на установках каталитического риформинга, обычно не хватает для обеспечения потребности в нем гидрогенизационных процессов НПЗ. Естественно, требуемый баланс по водороду может быть обеспечен лишь при включении в состав таких НПЗ специальных процессов по производству дополнительного водорода. Среди альтернативных методов (физических, электрохимических и химических) паровая каталитическая конверсия (ПКК) углеводородов является в настоящее время в мировой нефтепереработке и нефтехимии наиболее распространенным промышленным процессом получения водорода. В качестве сырья в процессах ПКК преимущественно используются природные и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по следующим уравнениям:

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftarrows nCO + (n + 0{,}5m)H_2 - Q_1, \qquad (7.1)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 42{,}4 \text{ кДж/моль}, \qquad (7.2)$$

где n и m — число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углеводорода.

Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырье — метан, в молекуле которого содержится 25 % мас. водорода. Источником метана являются природные газы с концентрацией 94...99 % об. CH_4. Для производства водорода выгодно также использовать дешевые сухие газы нефтепереработки.

Теоретические основы процесса ПКК углеводородов. Реакция (7.1) является сильно эндотермической (при конверсии метана $Q_1 = 206{,}7$ кДж/моль) и, следовательно, термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия процесса ПКК углеводородов (7.2) протекает с выделением тепла и термодинамически для нее более благоприятны низкие температуры. Поэтому на практике процессы ПКК проводят в две ступени при оптимальной для каждой из стадий температуре.

Давление оказывает отрицательное влияние на равновесие основной реакции конверсии метана, и поэтому требуется более высокая температура для достижения одинаковой степени превращения углеводородного сырья. Тем не менее предпочитают проводить процесс под повышенным давлением, поскольку полученный водород используется затем в гидрогенизационных процессах, проводимых под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование газа и, кроме того, повышается производительность установки.

Помимо температуры и давления, на равновесие реакций (7.1) и (7.2) существенное влияние оказывает мольное отношение водяной пар (т. е. окислитель) : углерод сырья (δ_{H_2O}). Очевидно, что при увеличении отношения δ_{H_2O} сверх стехиометрического равновесия концентрация метана в газах конверсии будет снижаться. Установлено, что в продуктах ПКК углеводородного сырья при температуре выше 600 °С отсутствуют гомологи метана. Это обусловливается тем, что метан является наиболее термостойким углеводородом по сравнению с его гомологами. Поэтому равновесный состав продуктов ПКК углеводородов при температуре свыше 600 °С обычно рассчитывают по константе равновесия реакций конверсии метана:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \text{ и}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

и по уравнениям соответственно [1]

$$\lg K_p^0 = 12{,}3 - 10\,800/T \text{ и}$$

$$\lg K_p^0 = -1{,}69 + 1867/T.$$

В процессе ПКК углеводородов, помимо основных реакций (7.1) и (7.2), при определенных условиях возможно выделение элементного углерода вследствие термического распада углеводорода по реакции

$$C_nH_m \rightleftarrows nC + 0{,}5_mH_2 - Q_3 \qquad (7.3)$$

Вероятность выделения этого углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов (n) углеводорода, повышении давления и уменьшении отношения δ_{H_2O}. При этом наиболее опасен температурный режим 500...750 °С. При температурах свыше 750 °С углеобразование менее вероятно в результате усиления реакций газификации образовавшегося углерода водяным паром и диоксидом углерода. В этой связи промышленные процессы ПКК углеводородов проводят при двух- и более кратном избытке водяного пара против стехиометрически необходимого соотношения.

ПКК метана с приемлемой скоростью и требуемой глубиной превращения протекает без катализатора при 1250...1350 °С. Катализаторы конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза путем снижения температуры конверсии до 800...900 °С. Наиболее активными и эффективными катализаторами ПКК метана признаны никелевые, нанесенные на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. С целью интенсификации реакций газификации углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Ca и Mg).

ПКК оксида углерода (7.2) проводят в две ступени: сначала при температуре 480...530 °С на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400...450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

На основании многочисленных исследований механизма и кинетики (с использованием кинетических, адсорбционных, изотопных и других методов) установлено, что в процессе ПКК углеводородов протекают два типа гомолитических реакций через хемосорбцию реактантов на поверхности катализатора:

1. Окислительно-восстановительные реакции, включающие стадии окисления катализатора окислителями (H_2O, CO_2) и восстановления поверхностного окисла восстановителями (CH_4, H_2, CO):

   1.1. $Z + H_2O \rightleftarrows Z_0 + H_2$;

   1.2. $Z_0 + CH_4 \rightleftarrows Z + CO + 2H_2$;

[1] Справедливо в интервале 800...1200 К.

1.3. $Z_0 + CO \rightleftarrows Z + CO_2$.

2. Реакции углеобразования (карбидирования) — газификации, включающие стадии образования поверхностного углерода (карбида металла), метаном и оксидом углерода и газификации поверхностного углерода окислителями (H_2O, CO_2):

2.1. $Z + CH_4 \rightleftarrows Z_c + 2H_2$;

2.2. $Z_c + H_2O \rightleftarrows Z + CO + H_2$;

2.3. $Z_c + CO_2 \rightleftarrows Z + 2CO$

где Z — активный центр катализатора; Z_0 и Z_c — центры катализатора, занятые хемосорбированным кислородом и углеродом соответственно.

Технологическая схема установки ПКК при давлении 2,0...2,5 МПа показана на рис. XI цв. вкладок.

Традиционный процесс производства водорода этим методом включает следующие основные стадии:

- очистку сырья от сероводорода и сераорганических соединений;
- каталитическую конверсию сырья;
- двухступенчатую конверсию оксида углерода;
- очистку технологического газа от диоксида углерода абсорбцией водным раствором карбоната калия;
- метанирование остатков оксида углерода.

Сырье (природный или нефтезаводской газ) сжимают компрессором до 2,6 МПа, подогревают в подогревателе, в конвекционной секции печи-реакторе до 300...400 °С и подают в РР Р-1 и Р-2 для очистки от сернистых соединений. В Р-1, заполненном алюмокобальтмолибденовым катализатором, осуществляют гидрогенолиз сернистых соединений, а в Р-2 — адсорбцию образующегося сероводорода на гранулированном поглотителе, состоящем в основном из оксида цинка (481-Zn, ГИАП-10 и др.) до остаточного содержания серы в сырье <1 ppm. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом и на входе в Р-1 смешивают с водородсодержащим газом.

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый до 400...500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсию углеводородов проводят при 800...900 °С и давлении 2,2...2,4 МПа в вертикальных трубчатых РР, заполненных никелевым катализатором, размещенных в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с двух сторон теплом сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70...100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Дымовые газы с температурой 950...1100 °С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлены подогреватель сырья и котел-утилизатор для производства и перегрева водяного пара.

Конвертированный газ направляют в котел-утилизатор, где охлаждают до 400...450 °С и подают на I ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором (Р-3). После охлаждения до 230...260 °С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовую смесь далее направляют на II ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в РР Р-4 над цинкхроммедным катализатором.

Смесь водорода, диоксида углерода и водяного пара охлаждают затем в ТО до 104 °С и направляют на очистку от CO_2 в абсорбер К-1 горячим раствором K_2CO_3.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором карбоната калия в две ступени. На I ступень для абсорбции основной части CO_2 подают более горячий раствор K_2CO_3 в середину абсорбера. Доочистку от CO_2 проводят в верхней части абсорбера, куда подводят охлажденный в ТО до 60...80 °С раствор K_2CO_3.

Насыщенный диоксидом углерода раствор K_2CO_3 подают в турбину, где давление его снижают с 2,0 до 0,2...0,4 МПа, а затем — в РГР К-2. В результате снижения давления и дополнительного подвода тепла в куб К-2 из раствора десорбируется диоксид углерода. Регенерированный раствор K_2CO_3 возвращают в цикл.

Водородсодержащий газ из абсорбера К-1, подогретый в ТО до 300 °С, направляют в РР метанирования Р-5, заполненный никелевым катализатором, промотированный оксидами Mg и Cr. После метанирования водород охлаждают в ТО и холодильниках до 30...40 °С и компрессорами подают потребителю.

7.2. Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса)

Сероводород, получаемый с гидрогенизационных процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газоконденсатов и установок аминной очистки нефтяных и природных газов, обычно используют на НПЗ для производства элементной серы, иногда для производства серной кислоты.

Наиболее распространенным и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) стадия термического окисления сероводорода до диоксида серы:

$$H_2S + 3/2O_2 \rightleftarrows SO_2 + H_2O + (0{,}53 - 0{,}57)\ \text{МДж/моль};$$

2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы:

$$2H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3/nS_n + 2H_2O + (0{,}087 - 0{,}154)\ \text{МДж/моль}.$$

По реакции 1 расходуется до 70 % мас. сероводорода, и при этом выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно

быть утилизировано. Тепло, выделяющееся по реакции 2 (⅓ от всего тепла), позволяет вести КП при достаточно низкой температуре и большой объемной скорости без системы съема тепла.

Процесс термического окисления H_2S осуществляют в основной топке, смонтированной в одном агрегате с котлом-утилизатором. Объем воздуха, поступающего в зону горения, должен быть строго дозирован, чтобы обеспечить для второй стадии требуемое соотношение SO_2 и H_2S (по стехиометрии реакции 2 оно должно быть 1 : 2).

Температура продуктов сгорания при этом достигает 1100...1300 °С в зависимости от концентрации H_2S и углеводородов в газе. Вывод серы из реакционной системы, образовавшейся при реакции 2, благоприятствует увеличению степени конверсии H_2S до 95 %. Поэтому стадию каталитической конверсии принято проводить в две ступени с выводом серы на каждой ступени.

Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры и давления на обеих стадиях представлена на рис. 7.1. На графике показаны две зоны, разделенные пунктиром: высокотемпературная термического окисления (426...870 °С) и низкотемпературная каталитическая (204...426 °С).

Элементная сера существует в различных модификациях — S_2, S_6 и S_8: при высоких температурах газообразная сера в основном состоит из S_2, а при снижении температуры она переходит в S_6, затем в S_8. Жидкая сера представлена преимущественно модификацией S_8.

В высокотемпературной зоне с повышением давления степень превращения H_2S в серу снижается. В каталитической зоне повышение давления, наоборот, ведет к увеличению степени конверсии, т. к. давление способствует конденсации элементной серы и более полному выводу из зоны реакции.

На практике увеличение степени конверсии H_2S достигается применением двух или более реакторов-конверторов с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями. При переходе от одного РР к другому по потоку газа температуру процесса снижают.

Традиционным катализатором в процессе Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе оксида алюминия.

Технологическая схема установки производства серы по методу Клауса приведена на рис. 7.2.

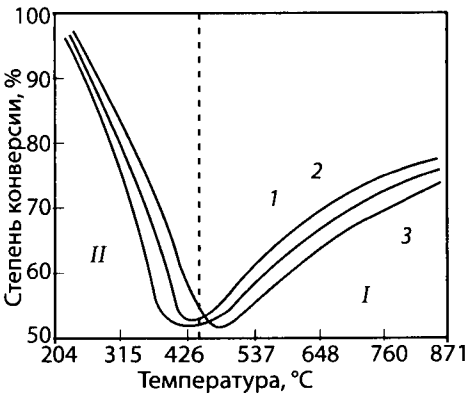


Рисунок 7.1 —Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры при различном давлении паров в системе:
1 — 0,05 МПа; 2 — 0,1 МПа; 3 — 0,2 МПа; I — зона свободнопламенного горения; II — зона реакции на катализаторе

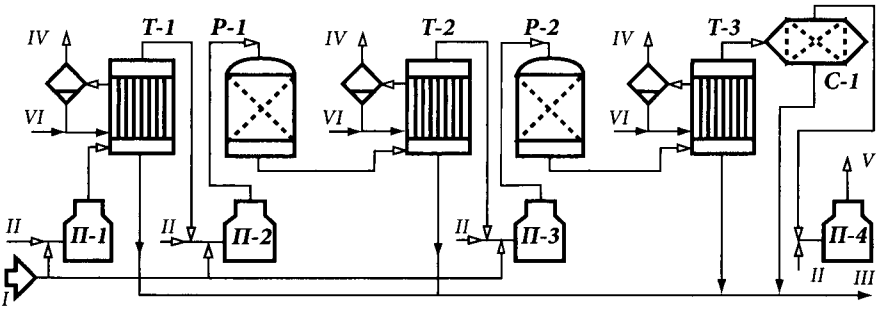


Рисунок 7.2 — Принципиальная технологическая схема установки получения серы из сероводорода по методу Клауса:
I — сероводород; II — воздух; III — сера; IV — водяной пар; V — газы дожига; VI — конденсат

Продукты термической конверсии H_2S из печи-реактора П-1 направляют в котел-утилизатор Т-1, где их охлаждают до температуры ≈160 °С (при которой жидкая сера имеет вязкость, близкую к минимальной). Сконденсированную серу подают через гидрозатвор в подземный сборник серы. В Т-1 генерируют водяной пар с давлением 0,4…0,5 МПа, используемый в пароспутниках сероводов. Далее в РР Р-1 и Р-2 осуществляют двухступенчатую каталитическую конверсию H_2S и SO_2 с межступенчатым нагревом газов в печах П-2 и П-3 и утилизацией тепла процесса после каждой ступени в котлах-утилизаторах Т-2 и Т-3. Сконденсированную в Т-2 и Т-3 серу направляют в сборник серы. Газы каталитической конверсии второй ступени после охлаждения в котле-утилизаторе Т-3 поступают в сепаратор-скруббер со слоем насадки из керамических колец С-1, в котором их освобождают от механически унесенных капель серы. Отходящие из сероуловителя газы направляют в печь П-4, работающую на топливном газе, где при 600…650 °С дожигают непрореагировавшие соединения серы в избытке воздуха. Жидкую серу из подземного сборника откачивают насосом на открытый наземный склад комовой серы, где она застывает и хранится до погрузки в железнодорожные вагоны.

Технологический режим установки

Давление избыточное, МПа	0,03…0,05
Температура газа, °С:	
в печи-реакторе П-1	1100…1300
на выходе из котлов-утилизаторов	140…165
на входе в Р-1	260…270
на выходе из Р-1	290…310
на входе в Р-2	225…235
на выходе из Р-2	240…250
в сепараторе С-1	150

Сера широко применяется в народном хозяйстве — в производстве серной кислоты, красителей, спичек, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности и др.

7.3. Окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензиново-керосиновых фракций

Для сырьевой базы отечественной нефтепереработки характерно непрерывное увеличение за последние годы и в перспективе объемов добычи и переработки новых видов нефтей и газовых конденсатов из месторождений, прилегающих к Прикаспийской впадине. Ряд из них, например оренбургский, карачаганакский и астраханский газоконденсаты, характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (40...70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (0,8...1,5 %). По этому признаку (табл. 7.1) их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно-активного углеводородного сырья. Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется преимущественно в головных фракциях газоконденсатов — сжиженных газах и бензинах.

Таблица 7.1 — **Некоторые показатели качества меркаптансодержащих газоконденсатов и их бензиновой (C_5 –180 °С) фракции**

Газоконденсат	Содержание, % мас.					
	фракций		меркаптановой ($S_м$) и общей ($S_о$) серы			
			в газоконденсате		во фракции C_5 –180 °С	
	C_5 –200 °С	C_5 –350 °С	$S_о$	$S_м$	$S_о$	$S_м$
Оренбургский	95	100	1,2	0,8	0,9	0,6
Карачаганакский	50,6	83	0,8	0,3	0,4	0,25
Астраханский	49,2	79,8	1,46	0,34	0,43	0,25

В отечественной и зарубежной нефтезаводской практике часто используют помимо ГО процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов — сырья алк. и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс».

Процесс «Бендер» используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также РТ от меркаптанов при малом их содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в пре-

вращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора — сульфида свинца. Очищаемое сырье смешивают в смесителе с воздухом и циркулирующим раствором щелочи, нагревают до температуры 30...60 °С (в зависимости от типа сырья) и пропускают снизу вверх через слои катализатора в двух последовательных РР. Отработанный воздух и раствор щелочи отделяют от очищенного сырья соответственно в сепараторе и отстойнике.

Очищенные по процессу «Бендер» дистилляты выдерживают жесткие испытания на «докторскую пробу» и коррозионность (медную пластинку). РТ в ряде случаев не уступает по качеству гидроочищенному.

Срок службы катализатора определяется содержанием меркаптанов в сырье (до 1,5 лет и более); при потере активности катализатор легко регенерируется в заводских условиях.

Процесс «Мерокс» применяется преимущественно для демеркаптанизации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в следующие три стадии:

1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

2) превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:

$$2RSNa + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons RSSR + 2NaOH$$

3) перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:

$$2RSH + 1/2O_2 \rightleftharpoons RSSR + H_2O$$

Наиболее активными и распространенными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлоорганические внутрикомплексные соединения — хелаты) в растворе щелочи или нанесенные на твердые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

Технологическая схема представлена на рис. 7.3.

Исходное меркаптансодержащее сырье предварительно очищают от сероводорода и органических кислот в колонне 1 промывкой раствором щелочи, затем подают в экстрактор К-2, где из него раствором щелочи экстрагируют низкомолекулярные меркаптаны. Экстрактный раствор из К-2 направляют в РР Р-1, где производят каталитическое окисление меркаптидов натрия в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией раствора щелочи (или раствора «Мерокс» в случае применения растворимого катализатора). Реакционную смесь далее пропускают через сепараторы С-2 и С-3 для отделения отработан-

ного воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор щелочи (или «Мерокса») возвращают в экстрактор К-2.

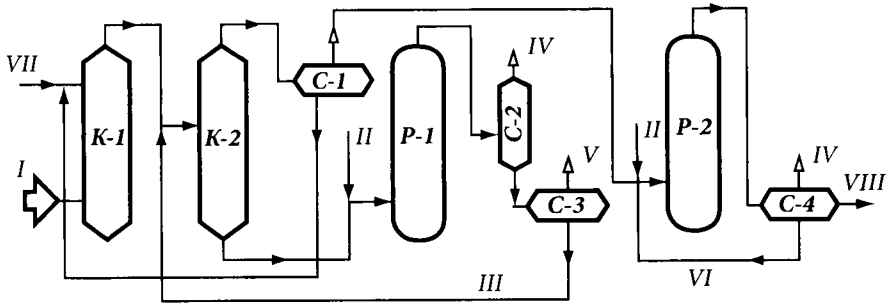


Рисунок 7.3 — Принципиальная технологическая схема процесса каталитической окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс»: I — сырье; II — воздух; III — регенерированный раствор щелочи («Мерокс»); IV — отработанный воздух; V — дисульфиды; VI — циркулирующий раствор щелочи («Мерокс»); VII — свежая щелочь; VIII — очищенный продукт

Очищенное от низкомолекулярных меркаптанов сырье (рафинатный раствор) подают в сепаратор щелочи С-1, далее в РР Р-2 для перевода высокомолекулярных меркаптанов, не подвергшихся экстракции в К-2, в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха. Реакционную смесь из Р-2 направляют в сепаратор С-4, где разделяют на отработавший воздух, циркулирующий раствор щелочи («Мерокс») и очищенный продукт.

Для очистки низкомолекулярных фракций (например, сырья алк.), не содержащих высокомолекулярных меркаптанов, используется упрощенный (экстракционный) вариант процесса, где стадия дополнительной окислительной демеркаптанизации в Р-2 исключена.

Далее приведены данные по содержанию меркаптанов после окислительной демеркаптанизации различного сырья в процессе «Мерокс».

Содержание меркаптанов, г/т

	В сырье	**В очищенном продукте**
Сжиженный газ	1500	5
Бензин ТК	2000	5
Бензин КК	200	5
Керосин	100	Отрицательная докторская проба

8.1. Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов

К гидрокаталитическим в нефтепереработке относят процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы (ГКП) можно классифицировать на следующие типы:

1. ГКП реформирования нефтяного сырья:
   а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг);
   б) каталитическая изомеризация (КИЗ) легких (C_4–C_6) нормальных алканов. Основной целью этих процессов является повышение ОЧ бензинов или получение индивидуальных ароматических или легких изопарафиновых углеводородов.
2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:
   а) ГО топливных фракций;
   б) $ГО_6$ высококипящих и остаточных фракций (ВГ, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. КП деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:
   а) селективный гидрокрекинг (СГК) нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения ОЧ АБ и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;
   б) ЛГК ВГ и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья КК с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;
   в) глубокий гидрокрекинг (ГГК) дистиллятного сырья (ВГ) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

г) гидродеароматизация РТ и масляных дистиллятов.

ГКП в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наибольшее распространение (табл. 8.1), а такие как каталитический риформинг (КР) и ГО являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Это обусловлено следующими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием КП с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов КР и КК);
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти и др.

Таблица 8.1 — **Доля ГКП на НПЗ различных стран мира в % от прямой перегонки нефти (по состоянию к 1999 г.)**

ГКП	США	Западная Европа	Россия
КР	23,6	15,5	9,3
ГО	43,6	30,0	28,0
ГК	8,1	3,2	0,6
Изомеризация	5,6	0,8	0,2

Общими, присущими всем перечисленным выше типам ГКП переработки нефтяного сырья, являются следующие признаки:

- химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например КР, и расходуемого в других;
- химические превращения нефтяного сырья в ГКП осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;
- в составе всех без исключения катализаторов ГКП содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др., обладающие р-проводимостью (т. е. дырочной проводимостью).

8.2. Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга

Процесс КР предназначен для повышения ДС бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа (ВСГ) для использования в других ГКП. Значение процессов КР в нефтепереработке существенно возросло в 1990-е гг. в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового АБ.

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60...70 % парафиновых, 10 % ароматических и 20...30 % пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов. Среди парафиновых преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные их изомеры. Нафтены представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а ароматические — алкилбензолами. Такой состав обусловливает низкое ОЧ прямогонного бензина, обычно не превышающего 50 пунктов (по ОЧММ) (табл. 8.2).

Таблица 8.2 — **ОЧ углеводородов**

Углеводород	ОЧ	
	ММ	ИМ
н-бутан	92	93,6
н-пентан	61,7	61,0
изо-пентан	90,3	92,3
н-гексан	25	24,8
2-метилпентан	73,0	73,4
3-метилпентан	74,3	74,5
2,3-диметилбутан	95,0	101,7
н-гептан	0	0
2-метилгексан	45,0	42,4
3-метилгексан	55	52
2,3-диметилпентан	88,5	91,1
2,4-диметилпентан	82,0	83,1
н-октан	22,0	10
2-метилгептан	24,0	21,7
4-метилгептан	39	26,7
2,4-диметилгексан	69,9	65,2
2,2,4-триметилпентан	100	100
Метилциклопентан	81	91,3
Циклогексан	77,2	83

Окончание таблицы 8.2

Углеводород	ОЧ	
	ММ	ИМ
Этилциклопентан	62,0	67,2
Метилциклогексан	71,1	74,8
Этилциклогексан	41,0	46,5
1,2-диметилциклогексан	78,6	80,9
Бензол	108	113
Толуол	102,5	115,7
Изопропилбензол	99,0	108,0
п-ксилол	100,6	116,4

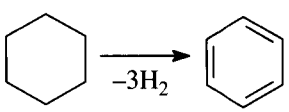
Помимо прямогонных бензинов как сырье КР используют бензины вторичных процессов — коксования и ТК — после их глубокого гидрооблагораживания, а также ГК.

Выход прямогонных бензинов относительно невелик (около 15...20 % от нефти). Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырье пиролиза, производство водорода, получение растворителей и т. д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках КР, не превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

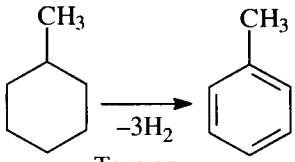
8.2.1. Химизм и термодинамика процесса

Целевыми в процессах КР являются реакции образования ароматических углеводородов за счет:

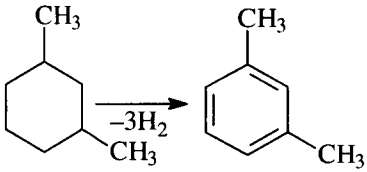
1) дегидрирования шестичленных цикланов



Бензол

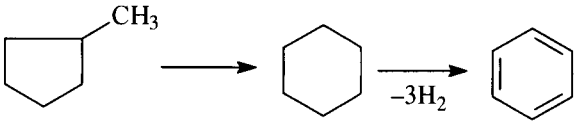


Толуол

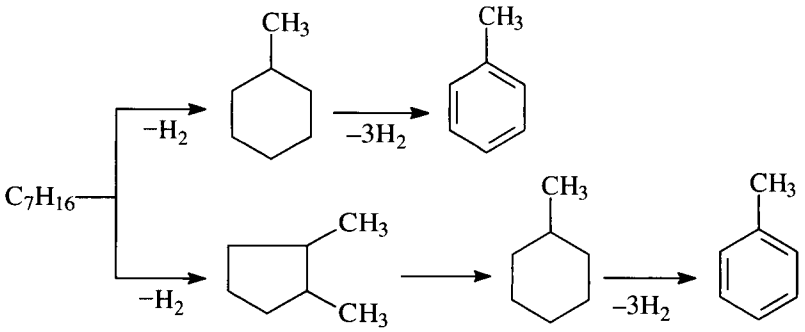


м- ксилол

2) дегидроизомеризации циклопентанов



3) дегидроциклизации (C_5 или C_6-дегидроциклизации) парафиновых углеводородов



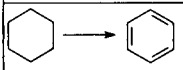
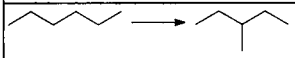
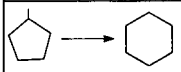
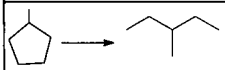
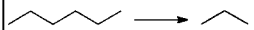
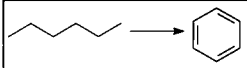
В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции ГК с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения — кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенов и парафинов, идут с поглощением тепла, реакции изомеризации нафтенов и парафинов имеют тепловой эффект, близкий к нулю, а реакции ГК экзотермичны (табл. 8.3).

Как видно из табл. 8.3, в условиях КР наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенов примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация парафинов, скорость которой (на два порядка ниже) лимитируется наиболее медленной стадией циклизации.

Превращения нафтеновых и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы КР вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакций коксообразования (при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры), либо с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Таблица 8.3 — **Относительные скорости и тепловые эффекты реакций КР**

Тип реакции	Относительная скорость		Δ, кДж/моль
	C_6	C_7	
 Дегидрирование циклогексана	100	120	–221
 Изомеризация алканов	10	13	+4,6
 Изомеризация циклопентанов	10	13	+15,6
 ГК цикланов	5	3	+43,9
 ГК алканов	3	4	+56,4 (на 1 моль H_2)
 Дегидроциклизация алканов	1	4	–260

Так, для достижения 95%-го равновесного выхода бензола из циклогексана требуется следующее сочетание рабочих температур и давлений:

Давление, МПа	Температура, °С
0,1	305
1,0	405
2,0	445
4,0	488

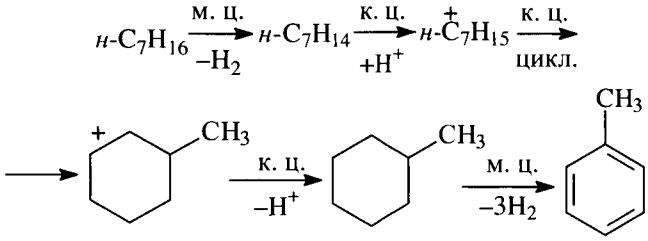
8.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия

Процесс КР осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах КР выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет от 0,4...0,5 до 2,0 % мас.

Бифункциональный механизм доказан на примере использования катализаторов, содержащих только кислотные центры или только металлические центры, которые оказались исключительно малоактивными, в то время как даже механическая их смесь была достаточно активна. Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40...50 пунктов.

Схему реакций дегидроциклизации *н*-гептана можно представить и в следующем виде:



Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциируется, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах риформинга содержание платины составляет 0,3...0,8 % мас. Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора.

Прогресс КР в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических и затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат металлы 8-го ряда: рений и иридий, известные как катализаторы гидродегидрогенизации и гидрогенолиза. К другой группе модификаторов относят металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы).

К **биметаллическим катализаторам** относят платино-рениевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3…0,4 % мас. платины и примерно столько же Re и Ir. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее кластер, типа Pt–Re–Re–Pt–, который препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. Биметаллические кластерные катализаторы (получаемые обычно нанесением металлов, обладающих каталитической активностью, особенно благородных, на носитель с высокоразвитой поверхностью) характеризуются кроме высокой термостойкости еще одним важным достоинством — повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода (спилловеру). В результате отложение кокса происходит на более удаленных от металлических центров катализатора участках, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20 % мас. кокса на катализаторе). Из биметаллических катализаторов платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в реакциях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-рениевый катализатор. Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2...1,5 МПа) и увеличить выход бензина с ОЧИМ до 95 пунктов примерно на 6 %.

Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6…7 лет. Эти достоинства их обусловливаются, по-видимому, тем, что модификаторы образуют с платиной (и промоторами) поверхностные тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соответствующими и энергетически более выгодными для протекания реакций ароматизации через мультиплетную хемосорбцию. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

- содержание серы в сырье риформинга не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., для чего требуется глубокое гидрооблагораживание сырья в блоке предварительной ГО;
- содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать $(2…3) \cdot 10^{-3}$ % мольн.;

– при пуске установки на свежем и отрегенерированном катализаторе требуется использование в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);
– для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

В настоящее время отечественной промышленностью вырабатываются три типа катализаторов риформинга (табл. 8.4):
– монометаллические (АП-56 и АП-64);
– биметаллические (КР-101 и КР-102);
– полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платино-эрионитовый СГ-ЗП).

Таблица 8.4 — **Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга**

Показатель	Катализатор							
	АП-56	**АП-64**	**КР-101**	**КР-102**	**КР-104**	**КР-106**	**КР-108**	**КР-110**
Содержание, % мас.:								
платины	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
фтора	0,32	–	–	–	–	–	–	–
хлора	–	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Число металлических промоторов	–	–	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	–	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	1			2	3...4	5	6,5	3

Примечание. Удельная поверхность не менее 200 $м^2/г$, общий объем пор не менее 0,65 $см^2/г$, размеры таблеток: диаметр — 1,3...3 мм, длина — 3...9 мм.

8.2.3. Основы управления процессом

Качество сырья КР определяется ФС и ХС бензина.

ФС сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62...85 °С), C_7 (85...105 °С) и C_8 (105...140 °С). Если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85...180 °С, соответствующая углеводородам C_7–C_{10}.

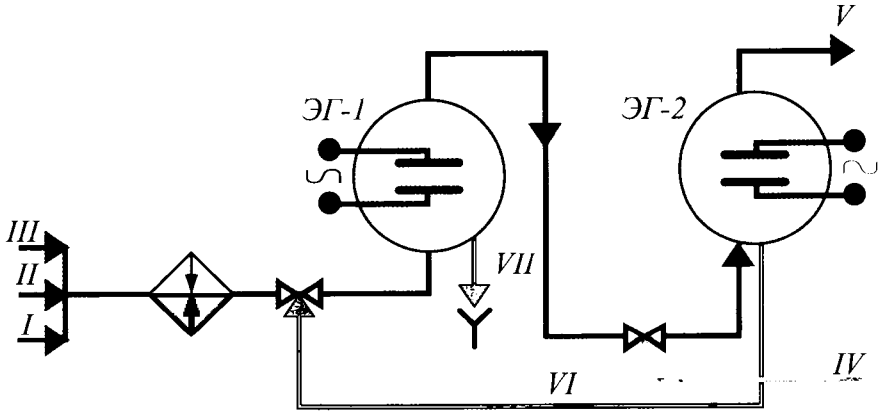


Рисунок I — Принципиальная схема установки (секции) электрообессоливания нефти:
I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — содо-щелочной раствор; IV — свежая вода; V — обессоленная нефть; VI — вода из электродегидратора 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1

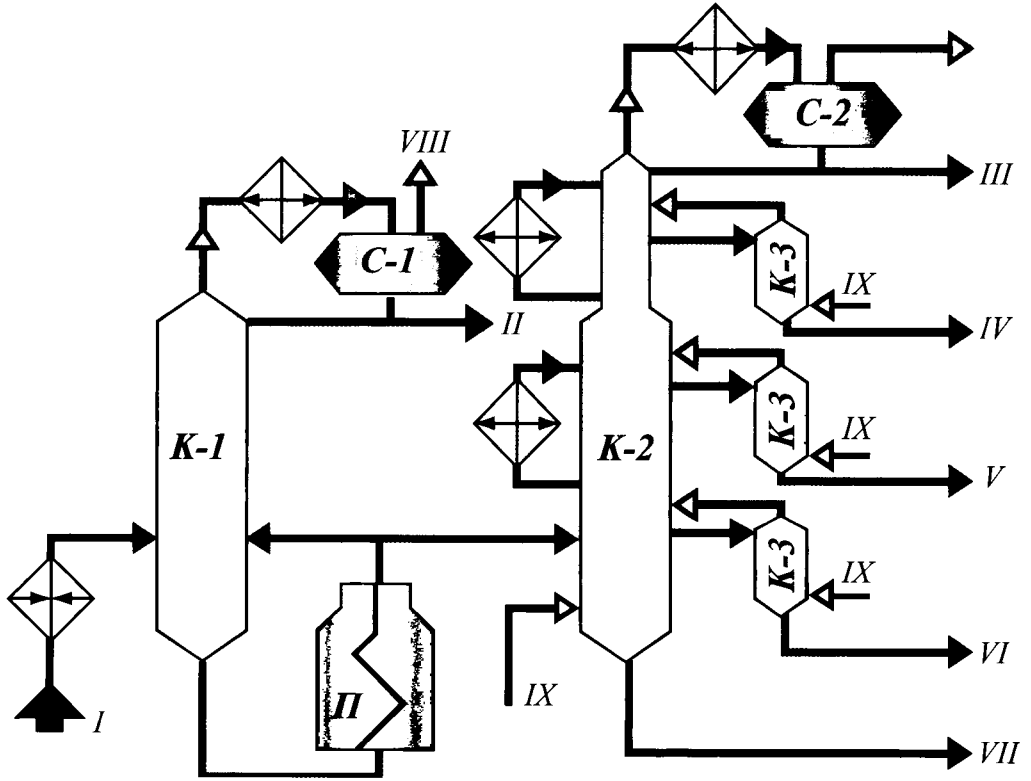


Рисунок II — Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6:
1 — отбензинивающая колонна; 2 — атмосферная колонна; 3 — отпарные колонны; 4 — атмосферная печь; I — нефть с ЭЛОУ; II — легкий бензин; III — тяжелый бензин; IV — фракция 180...220 °С; V — фракция 220...280 °С; VI — фракция 280...350 °С; VII — мазут; VIII — газ; IX — водяной пар

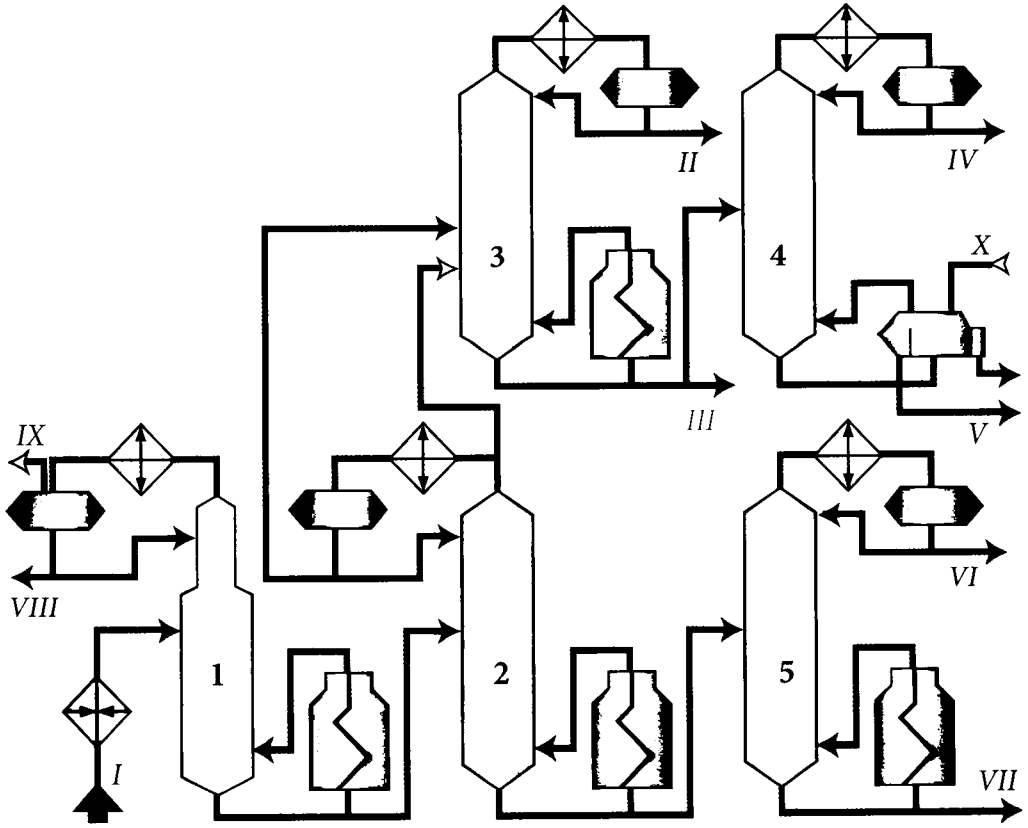


Рисунок III — Принципиальная схема блока стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6:
1 — колонна стабилизации; 2–5 — колонна вторичной перегонки; I — нестабильный бензин; II — фракция C_5—62 °С; III — фракция 65...105 °С; IV — фракция 62...85 °С; V — фракция 85...105 °С; VI — фракция 105...140 °С; VII — фракция 140...180 °С; VIII — сжиженная фракция C_2–C_4; IX — сухой газ (C_1–C_2); X — водяной пар

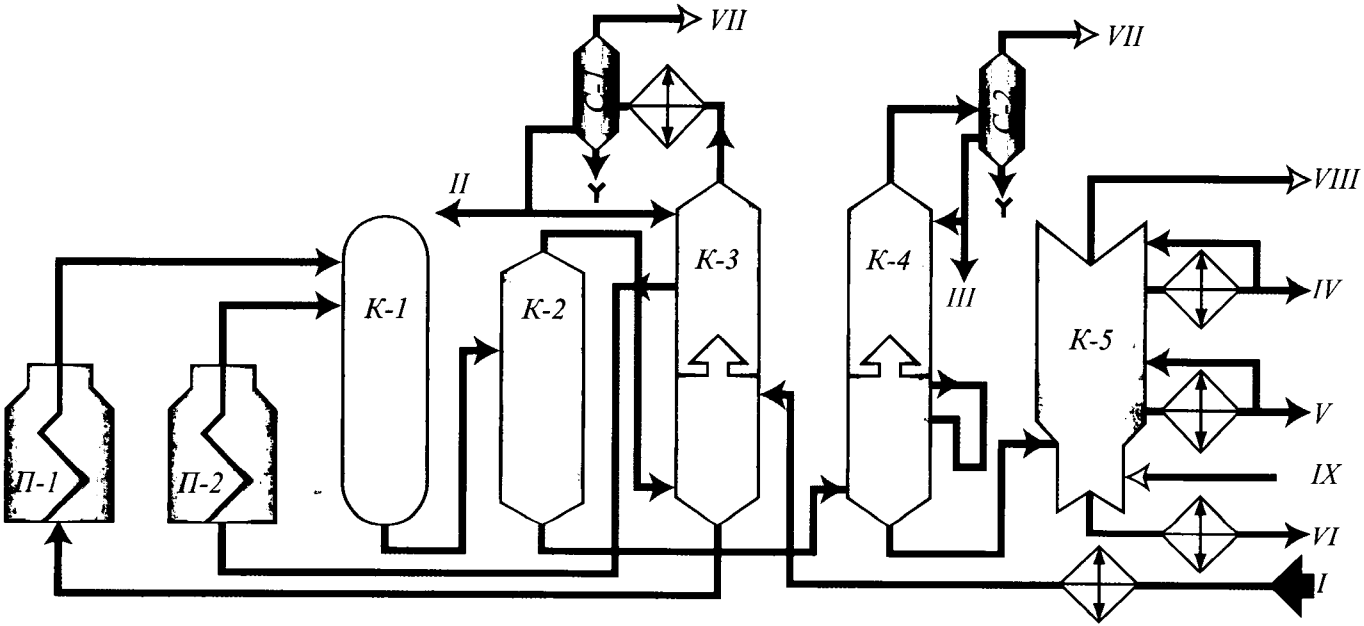


Рисунок IV — Принципиальная технологическая схема установки ТКДС:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — тяжелый бензин из К-4; IV — вакуумный отгон; V — термогазойль; VI — крекинг-остаток; VII — газы на ГФУ; VIII — газы и водяной пар к вакуум-системе; IX — водяной пар

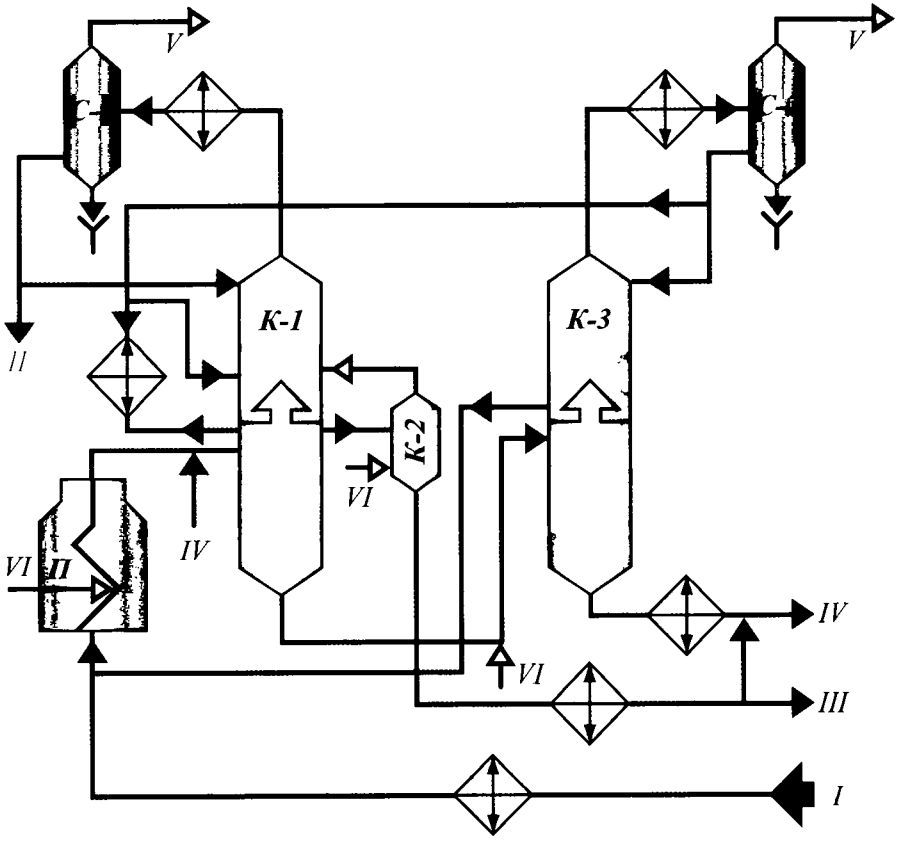


Рисунок V — Принципиальная технологическая схема установки печного ВБ гудрона:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — керосино-газойлевая фракция; IV — висбрекинг-остаток; V — газы ГФУ; VI — водяной пар

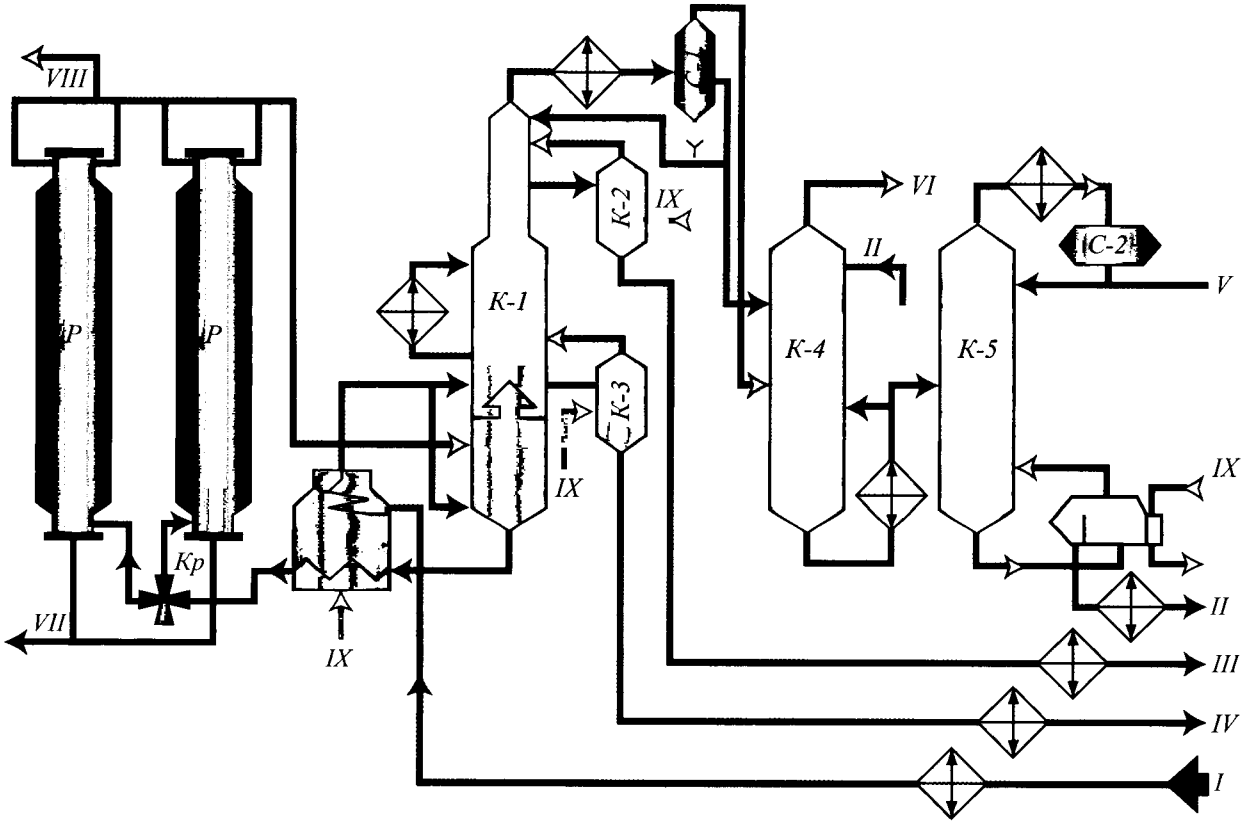


Рисунок VI — Принципиальная технологическая схема двухблочной УЗК:
I — сырье; II — стабильный бензин ; III — ЛГ; IV — тяжелый газойль; V — головка стабилизации; VI — сухой газ; VII — кокс; VIII — пары отпарки камер; IX — водяной пар

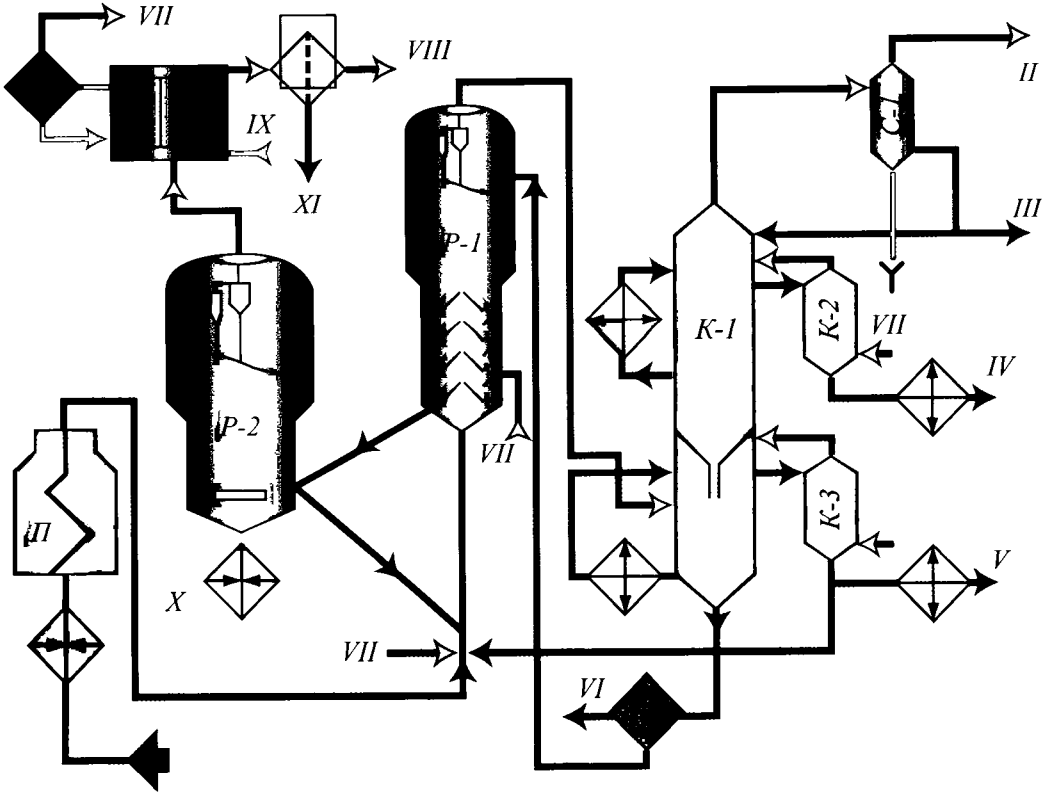


Рисунок VII — Принципиальная технологическая схема установки КК Г-43-107:
I — гидроочищенное сырье; II — газы на АГФУ; III — нестабильный бензин на стабилизацию; IV — ЛГ; V — тяжелый газойль; VI — декантат; VII — водяной пар; VIII —дымовые газы; IX — вода; X — воздух; XI — катализаторная пыль

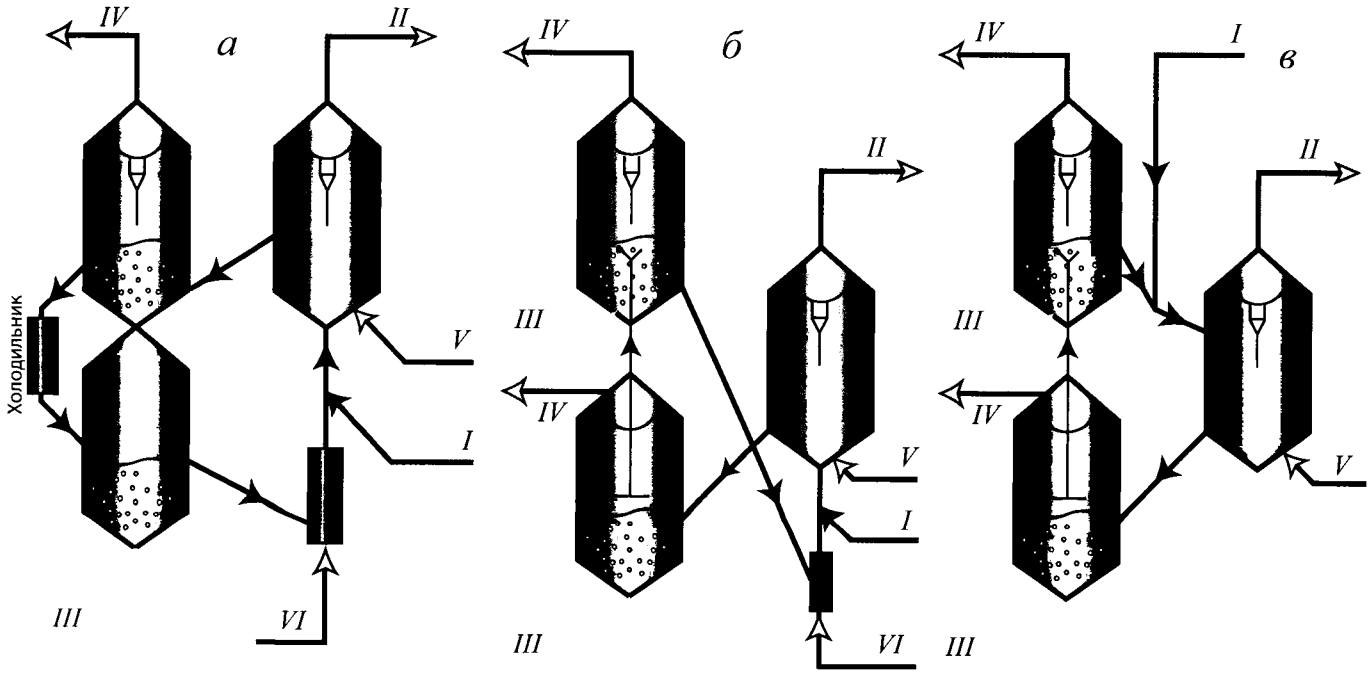


Рисунок VIII — Принципиальная схема реакторного блока установок КК с двухступенчатым РГР:
а — RCC; б — R-2-R; в — ККМС;
I — сырье, II — продукты КК, III — воздух, IV — дымовые газы, V — водяной пар, VI — транспортирующий газ

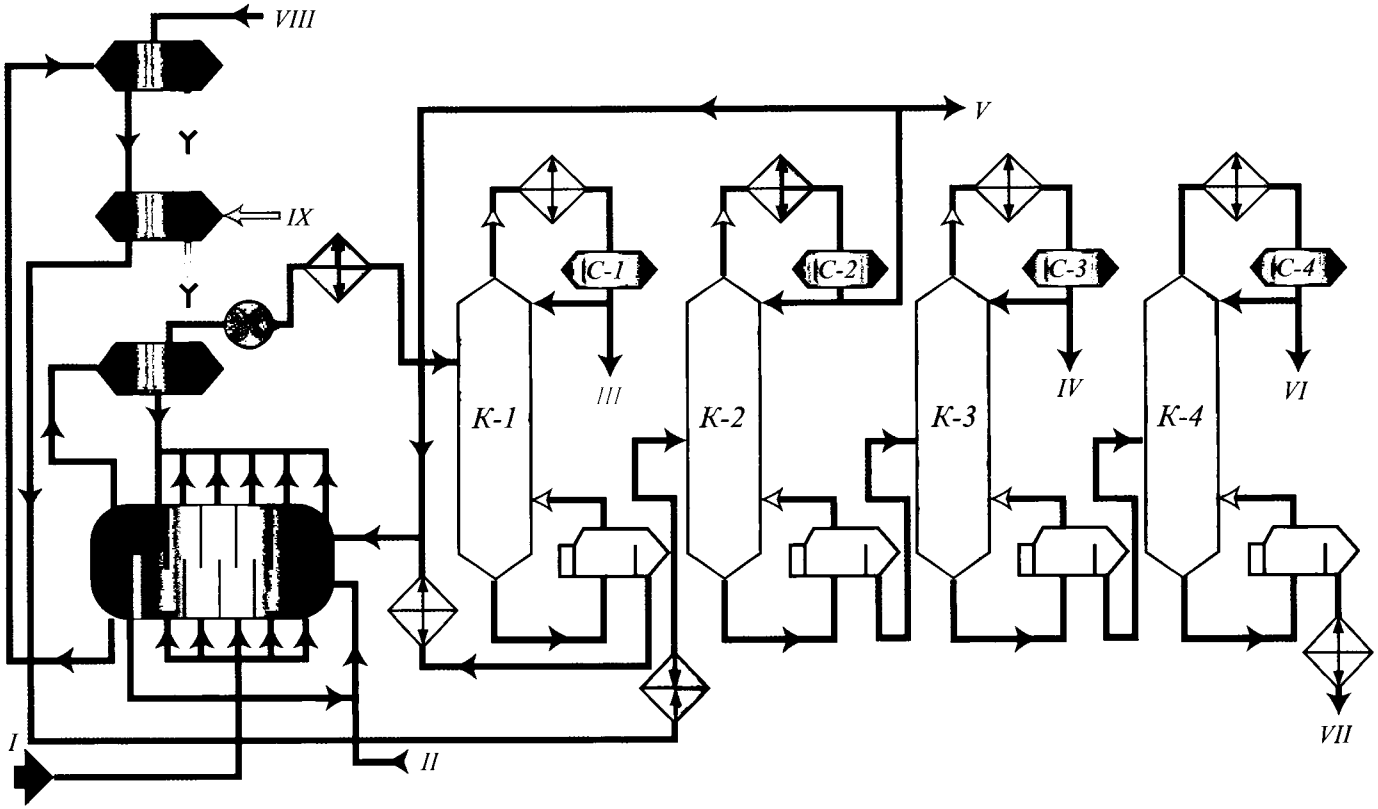


Рисунок IX — Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алк.:
I — сырье; II — свежая кислота; III — пропан; IV — бутан; V — изобутан; VI — легкий алкилат; VII — тяжелый алкилат; VIII — раствор щелочи; IX — вода

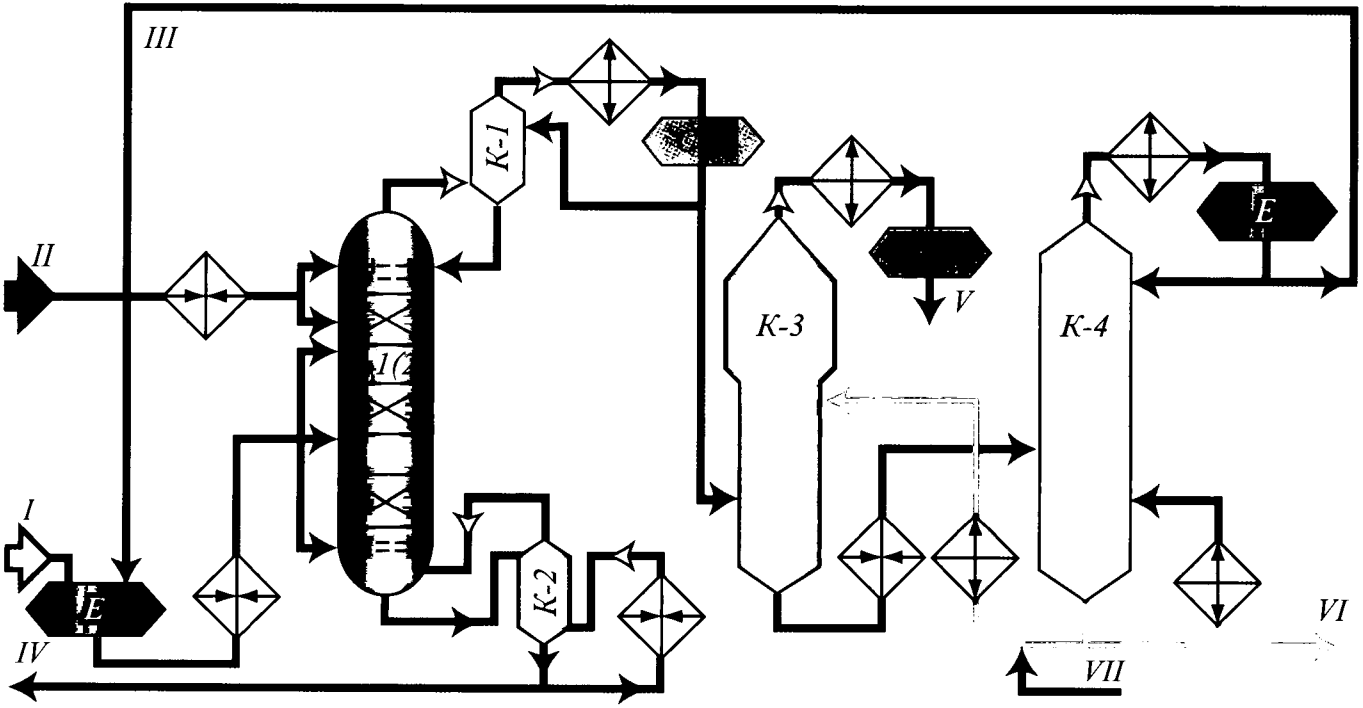


Рисунок X — Принципиальная технологическая схема установки получения МТБЭ:
I — сырье (ББФ); II — свежий метанол; III — циркулирующий метанол; IV — МТБЭ; V — отработанная ББФ; VI — сброс воды; VII — раствор щелочи

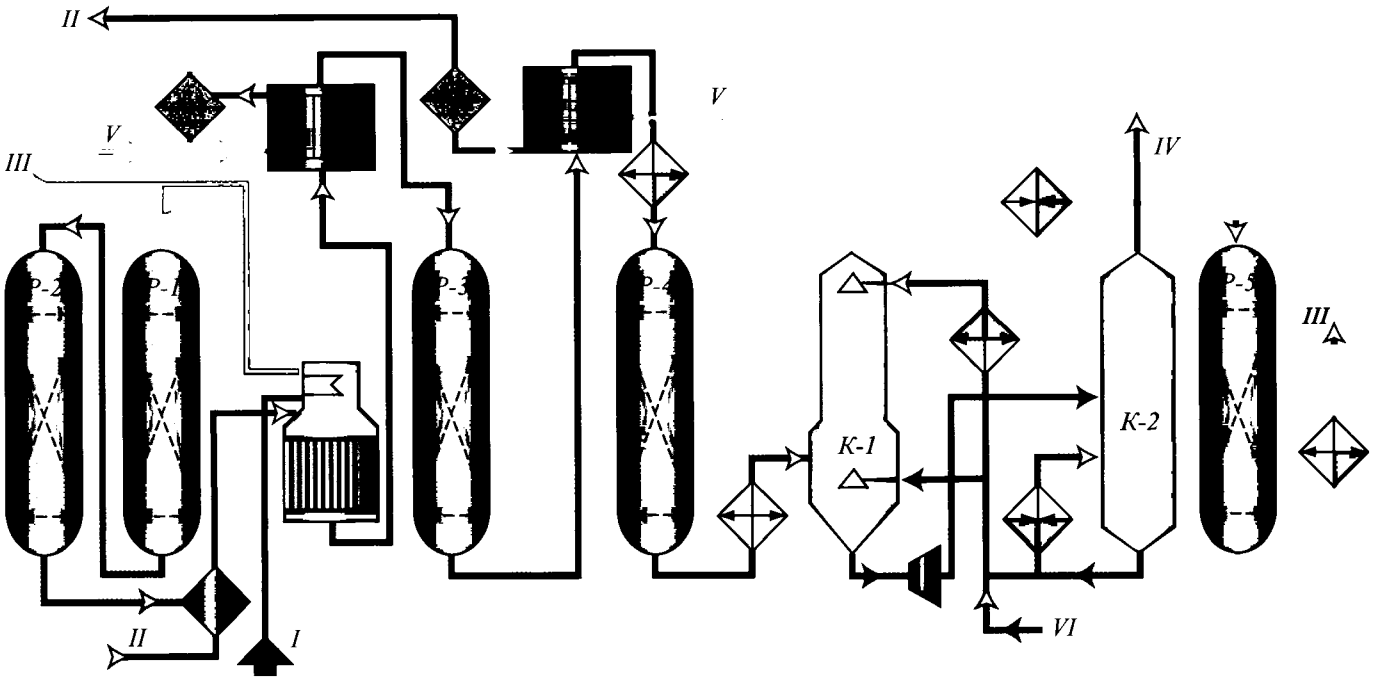


Рисунок XI — Принципиальная технологическая схема установки для производства водорода:
I — сырье; II — водяной пар; III — водород; IV —двуокись углерода; V — вода; VI — водный раствор карбоната калия

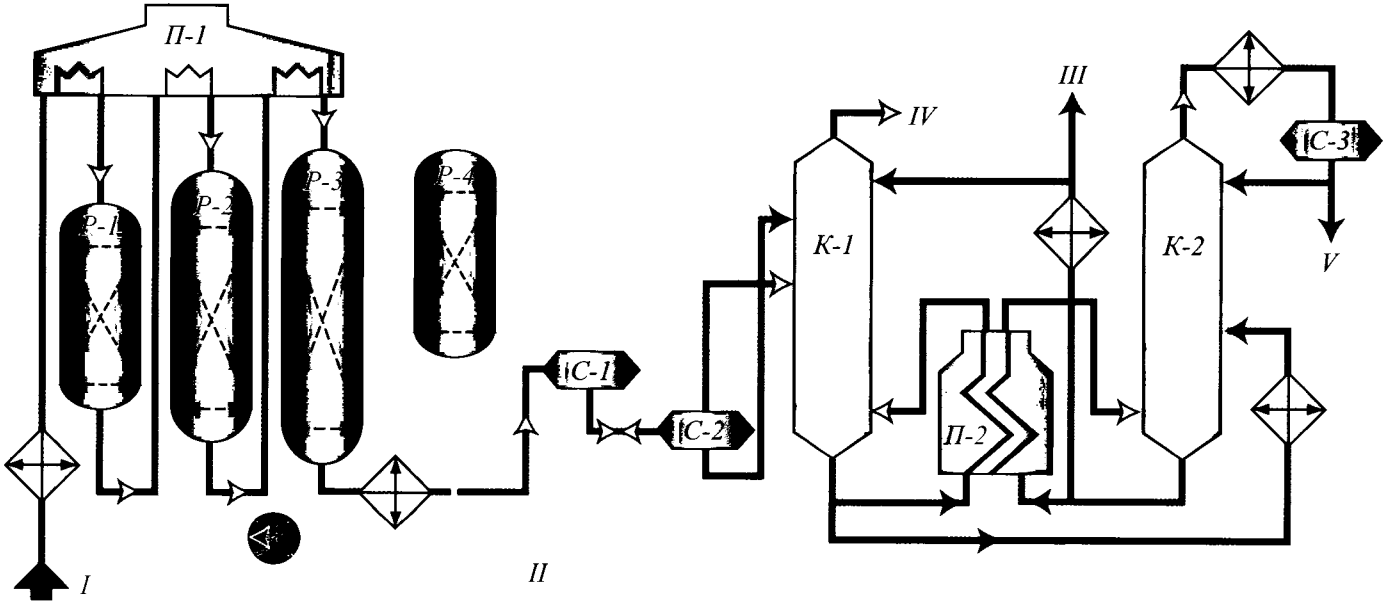


Рисунок XII — Принципиальная технологическая схема установки КР со стационарным слоем катализатора:
I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ; III — стабильный катализат; IV — сухой газ; V — головная фракция

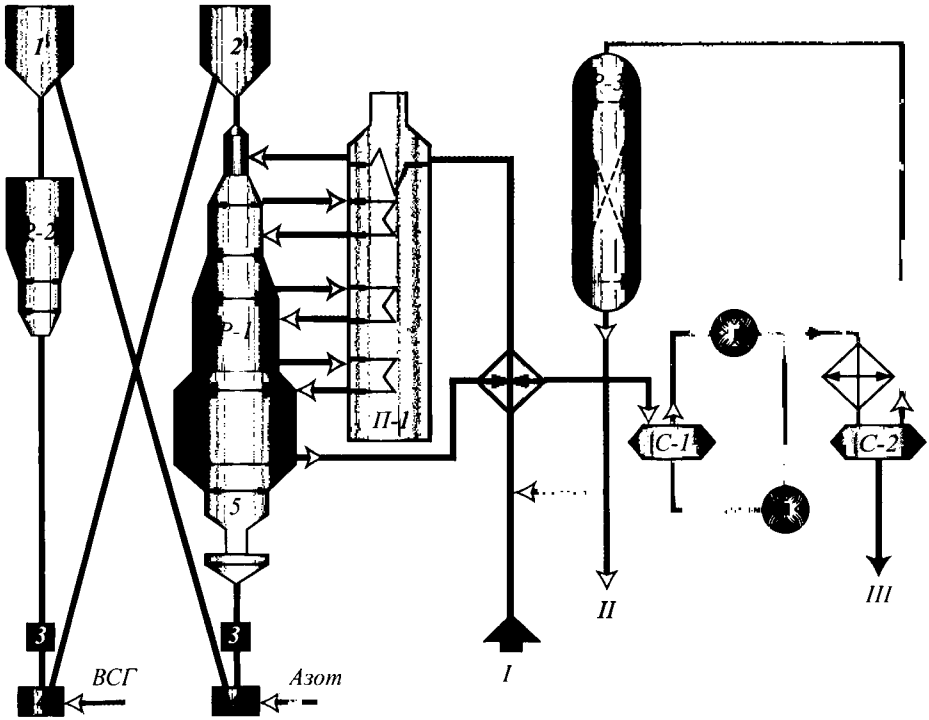


Рисунок XIII — Принципиальная технологическая схема установки риформинга непрерывной регенерации катализатора:

1 — бункер закоксованного катализатора; 2 — бункер регенерированного катализатора; 3 — шлюз; 4 — дозатор; 5 — разгрузочное устройство; I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ; III — риформат на стабилизацию

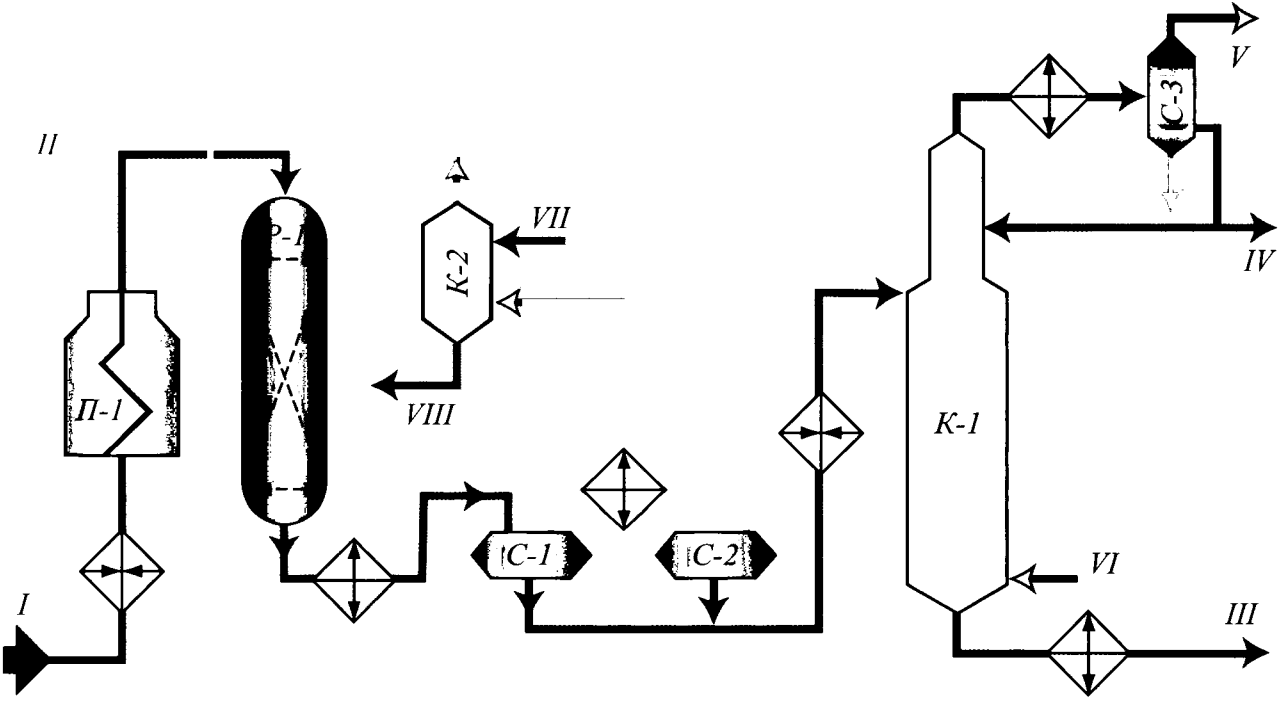


Рисунок XIV — Принципиальная технологическая схема установки ГО ДТ ЛЧ-24-2000:
I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гидрогенизат; IV — бензин; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — раствор МЭА на регенерацию

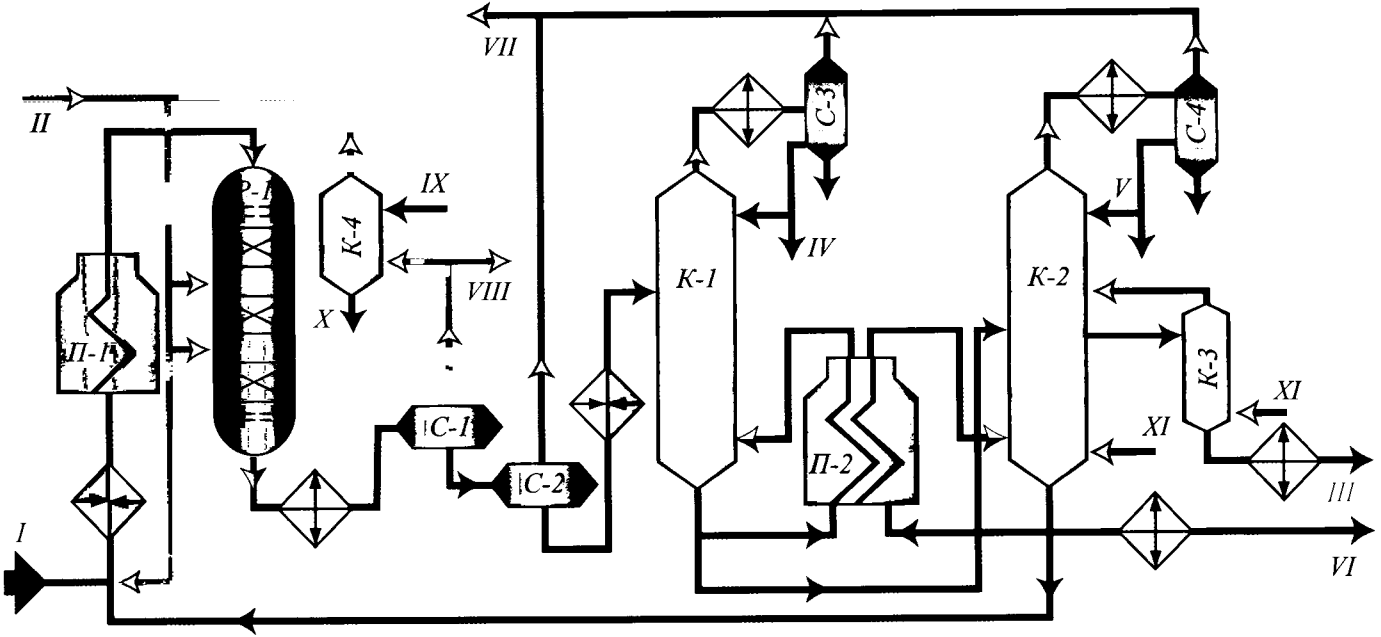
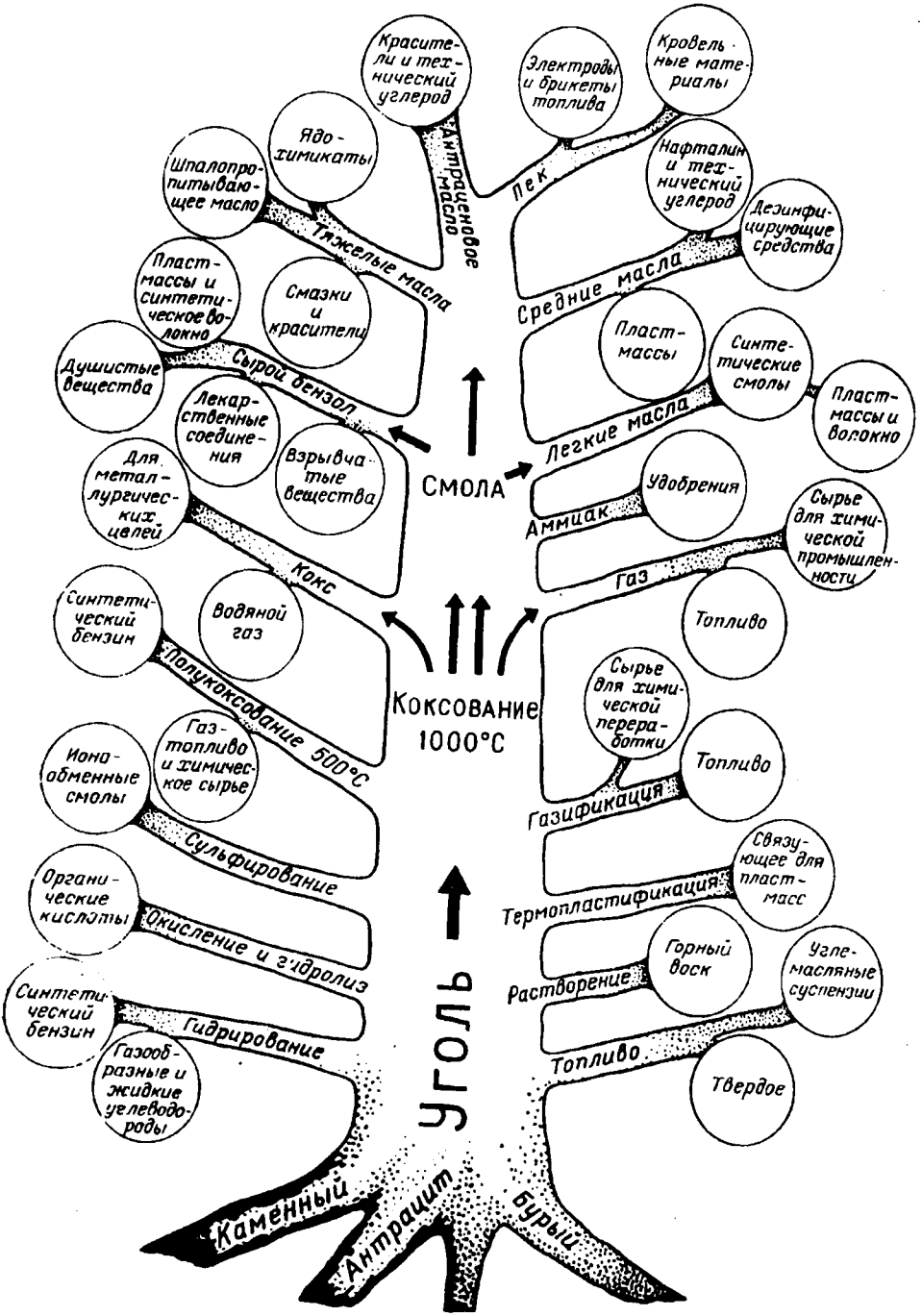


Рисунок XV — Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого ГК ВГ:
I — сырье; II — ВСГ; III — ДТ; IV — легкий бензин; V — тяжелый бензин; VI — тяжелый газойль; VII — углеводородные газы на ГФУ; VIII — газы отдува;
IX — регенерированный раствор МЭА; X — раствор МЭА на регенерацию; XI — водяной пар


Уголь
Каменный
Антрацит
Бурый
Коксование 1000°С
Смола
Полукоксование 500°С
Газификация
Термопластификация
Растворение
Сульфирование
Окисление и гидролиз
Гидрирование
Аммиак
Газ
Легкие масла
Средние масла
Тяжелые масла
Сырой бензол
Кокс
Пек
Антраценовое масло
Твердое
Топливо
Горный воск
Углемасляные суспензии
Связующее для пластмасс
Сырье для химической переработки
Топливо
Газ-топливо и химическое сырье
Ионообменные смолы
Органические кислоты
Синтетический бензин
Газообразные и жидкие углеводороды
Синтетический бензин
Водяной газ
Для металлургических целей
Лекарственные соединения
Взрывчатые вещества
Душистые вещества
Пластмассы и синтетическое волокно
Шпалопропитывающее масло
Ядохимикаты
Красители и технический углерод
Электроды и брикеты топлива
Кровельные материалы
Нафталин и технический углерод
Дезинфицирующие средства
Пластмассы
Синтетические смолы
Пластмассы и волокно
Удобрения
Сырье для химической промышленности
Топливо
Смазки и красители

Влияние ФС сырья на выход и ОЧ риформата и выход ароматических углеводородов показаны в табл. 8.5 и на рис. 8.1.

Таблица 8.5 — **Влияние ФС бензина ромашкинской нефти на выход и качество продуктов риформинга на катализаторе КР-104**

Показатель	Фракция, °С									
	До 85		85...105		105...120		120...140		140...180	
	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С
Выход продуктов риформинга, % мас.:										
стабильный риформат	86,4	78,2	86,5	79,7	87,2	81,7	89,8	86	88,4	85,1
водород	1,3	1,2	2,2	2,3	2,3	2,7	2,2	2,4	2,3	2,4
Характеристика риформата										
Плотность, кг/м³	710	728	767	786	785	807	795	811	800	806
ФС (по ГОСТ), °С:										
н. к.	38	46	–	72	72	58	89	68	81	76
10 % об.	45	56	–	83	98	94	119	109	109	101
50 % об.	67	67	–	102	122	125	135	138	152	155
90 % об.	80	95	–	122	142	139	150	150	172	175
к. к.	101	120	–	144	159	159	164	173	194	197
Углеводородный состав, % мас.:										
непредельные	0,9	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,4	0,7	0,6	0,6
ароматические	36,6	49,6	56,6	68,2	61,6	79,8	66,0	81,6	69,2	79,2
в т. ч.:										
бензол	33,2	44,3	3,4	4,5	0,6	0,9	0,2	1,2	1,3	1,9
толуол	3,2	5,0	46,1	60,2	20,5	24,7	1,6	5,3	4,2	5,9
C_8	0,2	0,3	7,1	2,6	40,0	54,1	48,5	58,3	11,3	12,2
C_9 и выше	–	–	–	0,9	0,5	0,1	15,7	16,8	2,4	59,2
предельные	62,5	49,2	42,5	31,0	37,6	19,4	33,6	17,7	30,2	20,2
ОЧ:										
ОЧММ	76,3	81,0	79,4	85,8	83,0	88,0	84,0	89,2	86,0	90,9
ОЧИМ	78,0	84,0	88,0	96,8	93,0	99,5	94,0	100,5	97,0	101,8

Примечания: 1. В таблице приведены данные Г. И. Маслянского, Р. Н. Шапиро и др. 2. Условия процесса: давление — 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья — 1,5 $ч^{-1}$, кратность циркуляции газа — 1400 $м^3/м^3$ сырья.

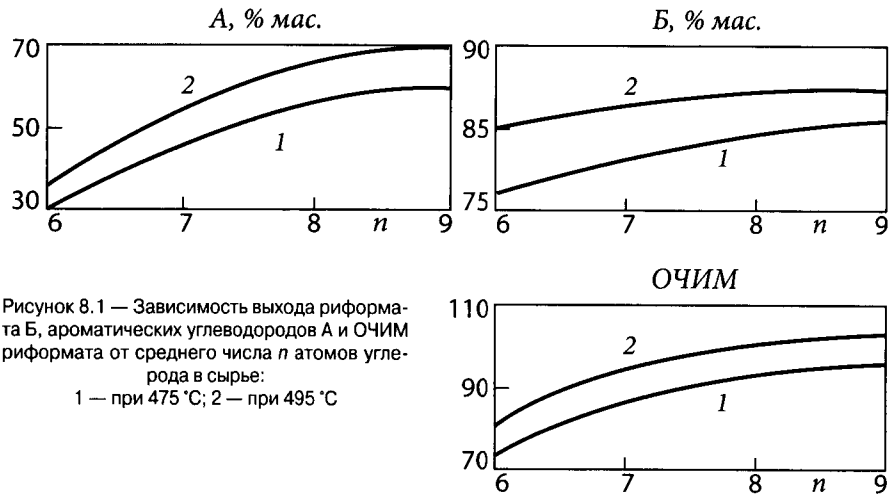


Рисунок 8.1 — Зависимость выхода риформата Б, ароматических углеводородов А и ОЧИМ риформата от среднего числа *n* атомов углерода в сырье:
1 — при 475 °С; 2 — при 495 °С

Из приведенных данных следует, что с увеличением ММ фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход риформата постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °С). Только при риформинге фракций 120...140 и 140...180 °С выход риформата практически одинаков. Аналогичная зависимость от ФС и ММ фракции наблюдается по выходу ароматических углеводородов и по ОЧ риформата.

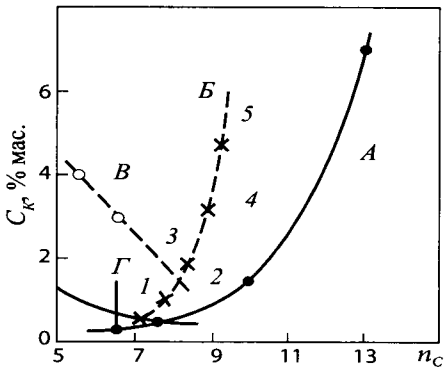


Рисунок 8.2 — Влияние числа углеродных атомов *пс* и группового состава индивидуальных углеводородов на содержание кокса $C_к$ при риформинге на алюмоплатиновом катализаторе: катализатор — 0,37 % Pt, 0,9 % C_{12}; t=515 °С; p=1 МПа (пунктирная); p=0,1 МПа (сплошная линия); H_2/CH=4; массовая скорость подачи сырья — 6 $ч^{-1}$; продолжительность — 20 ч; А — *н*-парафины; Б — ароматические; 1 — *м*-ксилол; 2 — этилбензол; 3 — *о*-ксилол; 4 — изопропилбензол; 5 — *н*-пропилбензол; В — нафтеновые с пятью атомами углерода в кольце; Г — те же с шестью атомами

Как видно из табл. 8.5, при риформинге головных фракций бензина, выкипающих до 85 °С, образуются малоценный бензол и преимущественно продукты ГК.

Известно, что температура кипения ароматических углеводородов на 10...15 °С выше, чем соответствующих им по числу углеродных атомов парафинов и нафтенов. Поэтому, хотя концевые фракции бензина ароматизируются легче и глубже, температура конца кипения сырья риформинга должна быть соответственно ниже.

ФС сырья риформинга оказывает также существенное влияние на закоксовывание катализатора. На рис. 8.2 и 8.3 показано влияние числа углеродных атомов *н*-парафиновых, нафтеновых, ароматических

углеводородов и средних температур кипения узких бензиновых фракций на закоксовывание катализатора риформинга при давлениях 0,1 и 1,0 МПа, установленное М. Е. Левинтером с сотрудниками.

Из рис. 8.3 видно, что кривая содержания кокса при риформинге парафинов проходит через минимум для *н*-гептана. С уменьшением числа углеродных атомов до C_5 коксообразование увеличивается, а с ростом числа атомов углерода более 7 возрастает — вначале слабо и начиная с C_{10} более интенсивно. При риформинге ароматических углеводородов, являющихся наиболее коксогенными компонентами, с ростом числа атомов углерода содержание кокса непрерывно растет. В случае нафтенов наибольшее содержание кокса наблюдается при риформинге циклопентана и метилциклопентана. Наиболее низкой коксогенностью характеризуются шестичленные нафтены в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

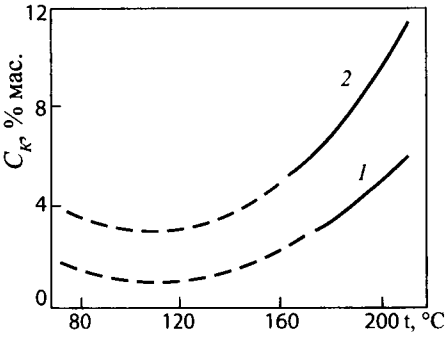


Рисунок 8.3 — Влияние средних температур кипения гидроочищенных узких бензиновых фракций на закоксовывание катализатора $C_к$ в процессе их риформинга:
1 — p = 1 МПа; 2 — p = 0,1 МПа

Как видно из рис. 8.3, содержание кокса на катализаторе риформинга также проходит через минимум, который соответствует фракции, выкипающей в интервале 100...120 °С и имеющей среднее число атомов углерода 7 при давлениях как 0,1, так и 1,0 МПа.

Важное значение в процессах риформинга имеет ХС сырья. Как правило, с увеличением содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье выход риформата и водорода возрастает (табл. 8.6).

Температурный режим процесса и распределение объема катализатора по реакторам. Поскольку процесс риформирования сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из трех-четырех РР с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья РР проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования нафтенов. В последнем РР протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические реакции ГК парафинов. Поэтому в первом РР имеет место наибольший (30...50 °С), а в последнем наименьший перепад (градиент) температур между входом в РР и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных РР риформинга можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них реакций ароматизации. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только уменьшением времени контакта сырья с катализатором, т. е. объема катализатора в них. В этой связи на промышленных установках риформинга головной РР имеет наименьший объем катализатора, а хвостовой — наибольший. Для трехреакторно-

го блока распределение объема катализатора по ступеням составляет от 1 : 2 : 4 до 1 : 3 : 7 (в зависимости от ХС сырья и целевого назначения процесса), а для четырехреакторного оно может быть, например, 1 : 1, 5 : 2, 5 : 5.

Таблица 8.6 — **Влияние ХС сырья на показатели риформинга на катализаторе КР-106**

Показатель	Нефть					
	I	II	III	IV	V	VI
Сырье						
Плотность, кг/м³	744	742	742	751	753	746
ФС (объемный), °С:						
10 %	115	109	102	115	112	103
50 %	133	128	124	131	1330	116
90 %	160	155	158	158	166	1153
Углеводородный состав, %:						
ароматические	14	12	9	13	11	11
нафтеновые	20	28	31	28	35	38
парафиновые	66	60	60	59	54	51
Выход, %:						
риформат	84,0	86,3	86,8	87,0	88,0	90,5
водород	1,9	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5
Риформат						
Содержание ароматических углеводородов, %:	69	67	68	68	68	67
ОЧММ	85,6	85,0	85,0	85,0	84,6	84,7
ОЧИМ	95,0	95,0	95,0	95,0	95,2	95,4

Примечания: 1. Давление 1,5 МПа. 2. Нефти: I — киркукская; II — ромашкинская; III — ухтинская; IV — самотлорская; V — нижневартовская; VI — смесь шаимской и грозненской.

Поскольку составляющие суммарный процесс реакции риформинга имеют неодинаковые значения энергии активации — наибольшее для реакций ГК (117...220 кДж/моль) и меньшее для реакций ароматизации (92...158 кДж/моль), то при повышении температуры в большей степени ускоряются реакции ГК, чем реакции ароматизации. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде РР, что позволяет уменьшить роль реакций ГК в головных РР, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риформата при заданном его качестве.

Температуру на входе в РР риформинга устанавливают в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата — ОЧ

или концентрацию ароматических углеводородов. Обычно начальная температура лежит в пределах 480...500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По мере закоксовывания и потери активности катализатора температуру на входе в РР постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причем среднее значение скорости подъема температуры за межрегенерационный цикл составляет 0,5...2,0 °С в месяц. Максимальная температура нагрева сырья на входе в последний РР со стационарным слоем катализатора достигает 535 °С, а в РР установок с непрерывной регенерацией — 543 °С.

Давление — основной, наряду с температурой, регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений парафиновых углеводородов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции ГК.

В табл. 8.7 приведены данные по влиянию давления на выход целевых продуктов при риформинге гидроочищенной фракции бензина 85...180 °С на катализаторе КР-104.

Таблица 8.7 — **Влияние давления на выход бензина с ОЧИМ 95 из фракции 85...180 °С гидроочищенного бензина (V = 1,5 $ч^{-1}$, катализатор КР-104)**

МПа	Температура, °С	Выход, % мас. на сырье		Концентрация водорода в ВСГ, % об.
		катализата	водорода	
3,5	510	78	1,3	75,0
3,0	500	81,5	1,5	77,0
2,5	495	83,9	2,0	82,0
2,0	492	85,7	2,1	85,2
1,5	490	87,0	2,3	86,2

Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации ($V_{дез}$) катализатора за счет его закоксовывания ($V_{дез}$ определяется как скорость подъема температуры нагрева сырья на входе в РР, обеспечивающая постоянство качества катализата). Как видно из рис. 8.4, скорость дезактивации катализатора приблизительно обратно пропорциональна давлению ($1/p$, $МПа^{-1}$).

Из рис. 8.4 следует, что при давлениях 3...4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года.

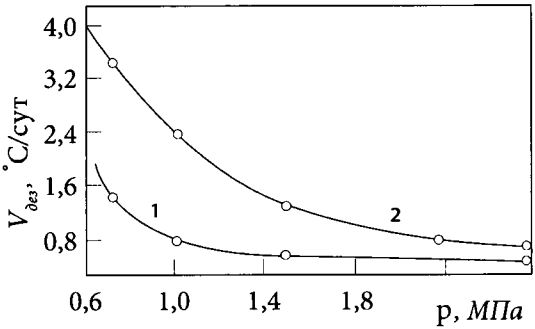


Рисунок 8.4 — Зависимость скорости дезактивации $V_{дез}$ катализатора КР-108 от давления при различных ОЧ риформата (ОЧММ) (массовая скорость — 3 $ч^{-1}$; отношения водород : углерод = 5 : 1): 1 — 87; 2 — 90

Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5...2,0 МПа без регенерации катализатора в течение одного года.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего ВСГ, приведенного к нормальным условиям (0,4; 0,1 МПа), к объему сырья, проходящего через РР в единицу времени ($м^3/м^3$).

Учитывая, что в циркулирующем ВСГ концентрация водорода изменяется в широких пределах — от 65 до 90 % об., а ММ сырья зависит от ФС и ХС, предпочтительнее пользоваться мольным отношением водород : сырье (иногда моль водорода на моль углерода сырья). Связь между мольным отношением водород : сырье ($M_{от}$) и кратностью циркуляции ВСГ ($K_{ВСГ}$) выражается следующей формулой:

$$M_{от} = 4,46 \cdot 10^{-4} K_{ВСГ} C_{H_2} M_C / \rho$$

где C_{H_2} — концентрация (% мольн.) водорода в ВСГ; M_C и ρ — соответственно средняя ММ и плотность (кг/$м^3$) сырья ($K_{ВСГ} = 20\ M_{от}$).

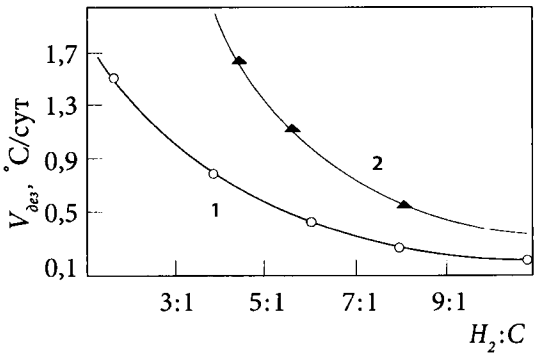


Рисунок 8.5 — Зависимость скорости дезактивации катализатора $V_{дез}$ от мольного соотношения водород : сырье H_2 : C при различных ОЧ риформата (ОЧММ) (массовая скорость — 3 $ч^{-1}$ p — 1,5 МПа: 1 — 87; 2 — 90

С увеличением мольного отношения водород : сырье снижается скорость дезактивации катализаторов риформинга (рис. 8.5) и, следовательно, удлиняется межрегенерационный цикл. Однако увеличение $M_{от}$ (т.е. $K_{всг}$) связано со значительными энергозатратами, ростом гидравлического сопротивления и объема аппаратов и трубопроводов. Выбор этого параметра производят с учетом стабильности катализатора, качества сырья

и продуктов, жесткости процесса и заданной продолжительности межрегенерационного цикла.

При использовании на установках со стационарным катализатором полиметаллических катализаторов мольное отношение водород : сырье, равное 5 : 6, обеспечивает длительность межрегенерационного цикла до 12 месяцев. На установках с непрерывной регенерацией катализатора $M_{ОТ}$ поддерживается на уровне 4...5 и при интенсификации блока регенерации катализатора может быть снижено до 3.

С наибольшей скоростью дезактивация катализатора происходит обычно в последнем РР вследствие высокого содержания в реакционной среде ароматических углеводородов и более жесткого режима риформинга. Чтобы выровнять закоксовывание катализатора по РР, на некоторых моделях установок риформинга (например, магнаформинге) в последний РР подают дополнительно часть ВСГ, в результате отношение водород : сырье составляет на входе в первый РР (3...5) : 1, а в последний — (9...12) : 1.

Объемная скорость подачи сырья влияет на процесс КР как параметр, обратный времени контакта сырья с катализатором. В соответствии с закономерностями химической кинетики с увеличением объемной скорости (т.е. уменьшением времени контакта) сырья снижается глубина реакций ароматизации и более значительно реакций ГК парафинов. При этом понизится выход продуктов ГК — легких углеводородных газов и кокса на катализаторе. Ароматические углеводороды будут образовываться преимущественно за счет реакций дегидрирования нафтенов, протекающих значительно быстрее других. В результате повышение объемной скорости подачи сырья приводит:

- к увеличению выхода риформата, но с пониженным ОЧ и меньшим содержанием ароматических углеводородов;
- снижению выхода ВСГ с более высокой концентрацией водорода;
- повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

С другой стороны, при снижении объемной скорости сырья симбатно снижается производительность установок КР по сырью. Оптимальное значение объемной скорости устанавливают с учетом качества сырья КР, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемная скорость в процессах риформирования бензинов составляет 1,5...2,0 $ч^{-1}$.

Содержание хлора в катализаторе. Стабильная активность катализаторов КР, кислотным промотором которого является хлор, возможна только при его достаточном содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. Объемное содержание влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне $(10...30) \cdot 10^{-6}$. Хлорирование и дехлорирование носителя катализатора является равновесным процессом: содержание хлора в катализаторе зависит от мольного отношения водяные пары : хлороводород в газовой фазе.

Потери хлора катализатором при окислительной его регенерации восполняются в процессе оксихлорирования подачей хлора за 2...10 ч при 500...520 °С

в количестве 0,5...1,5 % от массы катализатора. Потери хлора при пусковых операциях (сушка и восстановление катализатора, начало сырьевого цикла) восполняют за несколько часов подачей 0,1...0,3 % хлора от массы катализатора в поток сырья или ВСГ при температуре 350...50 °С. Для поддержания оптимальной концентрации хлора в катализаторе в сырьевом цикле хлор можно подавать периодически или непрерывно с дозировкой 1...5 мг/кг сырья (в виде хлорорганических соединений, например CCl_4, $C_2H_4C_{12}$).

8.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга

Первая промышленная установка КР на алюмохромомолибденовом катализаторе (гидроформинг, проводимый под давлением водорода 4...4,5 МПа и температуре = 540 °С) была пущена в 1940 г. и получила широкое развитие на НПЗ США и Германии. Основным целевым назначением гидроформинга являлось получение высокооктановых компонентов (с ОЧИМ 80 пунктов) авто- и авиабензинов, а в годы Второй мировой войны — производство толуола — сырья для получения тринитротолуола.

В 1949 г. была введена в эксплуатацию разработанная фирмой «ЮОП» первая промышленная установка КР с монометаллическим алюмоплатиновым фторированным катализатором — платформинг.

В 1960–1970 гг. в результате непрерывного совершенствования технологии и катализаторов (переход к хлорированным алюмоплатиновым, разработка биметаллических платинорениевых, затем полиметаллических высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов), оптимизации параметров и ужесточения режима (понижение рабочих давлений и повышения температуры в РР) появились и внедрялись высокопроизводительные и более эффективные процессы КР различных поколений со стационарным слоем катализатора.

Важным этапом в развитии и интенсификации процессов КР являлись разработка фирмой «ЮОП» и внедрение в 1971 г. наиболее передовой технологии риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КР НРК).

В отечественной нефтепереработке установки платформинга [1] получили широкое развитие с 1962 г.

Характеристика отечественных промышленных установок КР, работающих по бензиновому варианту, дана в табл. 8.8 (ЛФ-35-11/1000 — импортная установка КР НРК, эксплуатируется на АО «Уфанефтехим» в составе комплекса по производству ароматических углеводородов. В настоящее время на Ново-Уфимском НПЗ проведена реконструкция платформинга со стационарным слоем катализатора с переводом последнего, наиболее «коксуемого» РР на режим непрерывной регенерации).

[1] По разработкам ВНИИНефтехима и проектам Ленгипронефтехима.

Таблица 8.8 — **Характеристика установок риформинга**

Тип установки	Мощность, тыс. т./год	РР		Параметры режима, проект				Катализаторы по проекту (факт.)	ОЧ бензина	
		Число ступеней	Тип	Давление, МПа	Объемная скорость, ч	Кратность циркуляции H_2, нм³/м³	Максимальная температура, °С		ОЧММ	ОЧИМ
Л-35-5	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	АП-56 АП-64 (КР) АП-56	75	–
Л-35-11/300	300	3...4	Акс	4,0	1,5	1500…1800	520	АП-64 (КР)	78	–
ЛГ-35-11/300	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	АП-64 (КР)	78	–
ЛГ-35-11/300-95	300	3	Акс	3,5	1,5	1800	530	АП-64	85	95
Л-35-11/600	600	3	Акс	3,5...4,0	1,5	1500	525	АП-64 АП-56 (КР)	80	–
ЛЧ-35-11/600	600	3	Рад	3,5	1,2...1,5	1800	530	АП-64 (КР)	85	95
Л-35-11/1000 (Лбу)	1000	3	Рад	3,5	1,2...1,5	1800	530	АП-64 (Р)	85	95
ЛЧ-35-11/1000	1000	3	Рад	1,5	1,5	1200	530	КР	85	95
ЛФ 35-11/1000 с непрерывной регенерацией	1000	4	Рад	0,9	1,8...1,9	800....900	543	R-30 R-32 АП-56	–	100
Л-35-8/300Б	300	3	Акс	2,0	1,5	1200	525	АП-64 (КР)	–	–
	300	3	Рад	2,0	1,5	1600	535	АП-64	–	–
ЛГ-35-8/300Б	300	3	Рад	2,0	1,5	1600	535	АП-64 (КР)		
Л-35-12/300	300	4	Акс	2,0	1,5	1200	525	АП-56 (АП-64)		
Л-35-13/300	300	3	Акс	3	1,5	1500	535	АП-64	–	–

8.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов КР бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение 1 года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех РР. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20...40 сут. в год, включая цикл регенерации и ремонт оборудования. Сырье установок подвергается предварительной глубокой ГО от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов — гидрированию непредельных углеводородов.

Установки КР всех типов включают следующие блоки: ГО сырья, очистки ВСГ, реакторный, сепарации газа и стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга (без блока ГО сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. XII цв. вкладок. Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в ТО, затем в секции печи П-1 и подают в РР Р-1. На установке имеется тричетыре адиабатических РР и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего РР смесь охлаждают в ТО и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-4 подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной ГО бензина и передают другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С-1 подают в сепаратор низкого давления С-2, где от него отделяют легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе С-2 газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер К-1. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа К-1, после подогрева в ТО подают в колонну стабилизации К-2. Тепло в низ К-2 подводят циркуляцией и подогревом в печи П-1 части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С-3, откуда частично возвращают в К-2 на орошение, а избыток выводят с установки.

Часть стабильного катализата после охлаждения в ТО подают во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводят с установки.

Основными реакционными аппаратами установок (или секций) КР с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические РР шахтного типа со стационарным слоем катализатора. На установках раннего поколения применялись РР аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На современных высокопроизводительных установках при-

меняются РР только с радиальным движением потоков преимущественно от периферии к центру [2].

Радиальные РР обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным.

На рис. 8.6 показана конструкция радиального РР, применяемая в секциях риформинга КУ ЛК-6у. Поступающий в РР газофазный поток сырья и водорода пропускают по периферийным перфорированным желобам через слой катализатора к центральной трубе и затем выводят из аппарата. Катализатор располагают в виде одного слоя с равномерной плотностью засыпки. Верхнюю часть снабжают тарелкой, предотвращающей прямое попадание потока сырья в слой катализатора. В центре устанавливают перфорированную трубу, обтянутую сеткой. Нижнюю часть РР заполняют фарфоровыми шарами.

В промышленности эксплуатируют РР с корпусами, изготовленными из биметалла типа 12 ХМ+0,8Х 18Н10Т, или защитным торкрет-бетонным покрытием.

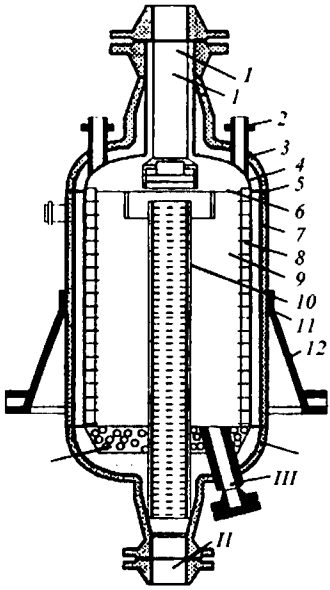


Рисунок 8.6 — РР риформинга:
1 — распределитель; 2 — штуцер для термопары; 3 — днище верхнее; 4 — кожух; 5 — корпус; 6 — тарелка; 7 — футеровка; 8 — желоб; 9 — катализатор; 10 — труба центральная; 11 — пояс опорный; 12 — опора; 13 — днище нижнее; 14 — шары фарфоровые; I — ввод сырья; II — вывод продукта; III — вывод катализатора

8.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Принципиальная технологическая схема установки КР НРК приведена на рис. XIII цв. вкладок.

Четыре РР риформинга (Р-1) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из РР в РР. Из РР четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. РГР (Р-2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10...20 % и подаче хлорорганиче-

[2] На Ново-Уфимском НПЗ внедрен более эффективный радиальный РР с движением потоков от центра к периферии.

ческого соединения — окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобщение зон — гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из РГР через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и ВСГ его подают в бункер-наполнитель, расположенный над РР первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводят при пониженном давлении (0,9...0,4 МПа), на установках КР НРК применяют иную, чем в схеме на рис. 8.6, систему сепарации ВСГ: катализат после РР и сырьевого ТО подают в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы соответственно компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. Стабилизацию нестабильного катализата осуществляют по схеме, аналогичной приведенной на рис. 12П.

В табл. 8.9 приведены для сравнения данные по материальному балансу и качеству продуктов установок КР с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Таблица 8.9 — **Выход продуктов на различных установках риформинга**

Показатель	**Л-35-11 /1000**		**ЛЧ-35-11 /1000**	**ЛФ-35-11 /1000**
Сырьевая фракция, °С	62...180	85...180	85...180	85...180
ОЧИМ бензина	90	95	95	100
Рабочее давление, МПа	3,0	3,0	1,5	0,8
Мощность по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %:				
катализат	77,5	74,4	84,9	83,5
рефлюкс C_3–C_4	5,4	5,6	1,0	3,2
углеводородный газ	10,6	11,6	6,5	0,8
ВСГ	4,5	6,4	7,1	12,5
в том числе водород	0,8	1,0	(1.9)	(2,8)
потери	2,0	2,0	0,5	–

Как видно из таблицы, на установках со стационарным слоем катализатора при снижении давления с 3,0 до 1,5 МПа выход катализата с ОЧ 95 увеличился с 74,4 до 84,9 %, а выход водорода — с 1,0 до 1,9 %. На установке КР НРК при давлении 0,8 МПа выход катализата с ОЧ 100 достигает 83,5, а выход водорода — 2,8 %.

8.3. Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов

Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из *н*-бутана на хлористом алюминии при мягком температурном режиме (90...120 °С). Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан.

Целевым назначением процессов КИЗ в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов АБ или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

Высокая эффективность процессов изомеризации зпаключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти — фракции н. к. — 62 °С и рафинаты КР, содержащие в основном *н*-пентаны и *н*-гексаны. Это сырье (а также фракции C_5 и C_6, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие ДС (см. табл. 8.2) и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C_5 и C_6 обусловливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных АБ.

8.3.1. Теоретические основы

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6...8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению, следовательно, изомеризата с более высокими ОЧ (табл. 8.10). При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *н*-парафина.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме:

$$н\text{-}C_5H_{12} \xrightarrow[-H_2]{\text{м. ц.}} н\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H^+]{\text{к. ц.}} н\text{-}\overset{+}{C}_5H_{11} \xrightarrow{\text{к. ц.}}$$

$$\longrightarrow изо\text{-}\overset{+}{C}_5H_{11} \xrightarrow[-H^+]{\text{к. ц.}} изо\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H_2]{\text{м. ц.}} изо\text{-}C_5H_{12}$$

Вначале происходит дегидрирование *н*-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствую-

щие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации.

Таблица 8.10 — **Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов C_4–C_5**

Углеводород	Состав, % мольн.				
	при 25 °С	при 127 °С	при 227 °С	при 327 °С	при 527 °С
C_4:					
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изобутан	72	56,0	46,0	40,0	32,0
C_5:					
н-пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C_6:					
н-гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора.

Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции ВСГ.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *н*-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя — фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия. Алюмоплатиновые фторированные катализаторы (как отечественные ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360...420 °С и называются **высокотемпературными**. Металл-цеолитные катализаторы (как отечественный ИЦК-2, содержащий 0,8 % Pt на цеолите CaY) используются при 230...380 °С (в зависимости от типа цеолита) и названы **среднетемпературными**. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором (такие как НИП-66 и НИП-74) и платиносодержащие сульфатированные оксиды Zr или Al применяют при 100...150 °С и названы **низкотемпературными**. Использовавшийся ранее в качестве катализатора хлорид алюминия в настоящее время не применяется (табл. 8.11).

Таблица 8.11 — **Сравнительная оценка различных типов катализаторов изомеризации**

Наименование		Фторированные катализаторы	Цеолитные катализаторы	Хлорированные катализаторы	Сульфатированные оксиды	
					СИ-2	Аналоги СИ-2
Глубина изомеризации C_5 (i–$C_5/\Sigma C_5$), % мас.		50–52	54–62	65–75	70–75	68–72
Глубина изомеризации C_6 (2,2–ДМБ/ΣC_6), % мас.		1–2	12–16	24–28	28–34	20–27
Выход C_5 и C_6, % мас.		95–97	95–97	98	98	95–97
Допустимое содержание в сырье, ppm	S	до 100	до 10	<0,5	1–5	1
	N	1–3	1	<0,1	1–2	1
	H_2O	до 100	до 20	<0,1	до 20 (50)	10–20
ОЧИМ изокомпонента*, пункты:	«за проход»	70–72	76–78	82–84	83–85	81–83
	с рециклом $н$-C_5	73–75	78–81	84–85	85–86	84–85
	с рециклом низкооктановых C_6,	–	81–83	86–88	87–88	86–87
	с рециклом $н$-C_5 и C_6	–	83–85	90–91	90–92	89–90
Относительные эксплуатационные затраты процесса*:	«за проход»	1,5	1,2	1,1	1,0	1,1
	с рециклом низкооктановых гексанов	нет данных	5	3,3	3	3,6
Относительные капитальные затраты процесса*:	«за проход»	1,6	1,2	1,3	1,0	1,4
	с рециклом низкооктановых гексанов	нет данных	4,0	2,0	1,5	2,2

* Для сырья с 40 % пентанов.

Наибольшее распространение в нефтепереработке получили низко- и высокотемпературные процессы изомеризации *н*-парафинов C_4–C_6 на основе алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором или фтором.

8.3.2. Основные параметры процесса

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций ГК с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации *н*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Данные о влиянии давления на изомеризацию *н*-гексана при мольном соотношении $H_2 : C_6H_{14} = 4 : 1$ и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
Температура, °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Как видно, повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8...11 °С.

8.3.3. Установки изомеризации пентан-гексановой фракции бензинов

Отметим следующие достоинства низкотемпературных катализаторов типа СИ-2 по сравнению с хлорированными:

- по активности и селективности несколько превосходит;
- устойчив к воздействию микропримесей влаги, S и N;

– не требуется блок осушки сырья;
– значительно проще извлечение Pt из отработанных катализаторов;
– примерно в 2 раза ниже стоимость изготовления катализатора.

В современной мировой нефтепереработке распространение получили следующие модели процессов изомеризации:

1) однопроходные, состоящие из двух параллельно работающих РР и колонны стабилизации (например, в ОАО НУНПЗ);
2) с рециркуляцией непревращенных *н*-пентанов;
3) с рециркуляцией непревращенных *н*-гексанов (например, в ОАО «Комсомольский НПЗ», ОАО «Уфа-нефтехим», ОАО «КиришНПЗ»).

Ниже рассмотрим принципиальную схему установки низкотемпературной изомеризации C_5–C_6-алканов с катализатором на основе платиносодержащего хлорированного оксида алюминия JS-614A, внедренной на ОАО «Комсомольский НПЗ» производительностью 100 тыс т/г (рис. 8.7) [3].

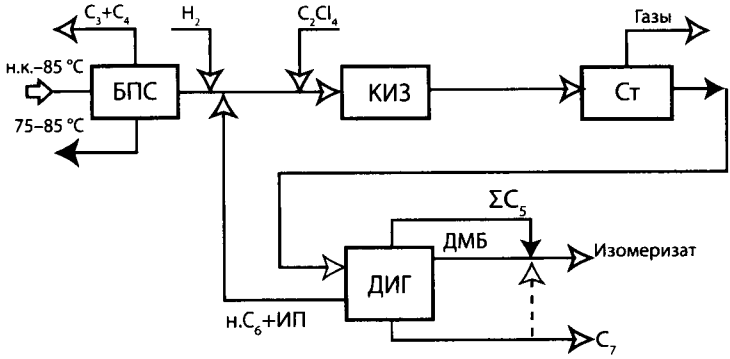


Рисунок 8.7 — Принципиальная блок-схема установки низкотемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции бензина

Установка состоит из следующих блоков:

1) подготовка сырья (БПС), где осуществляется фракционирование в РК исходной гидроочищенной фракции н. к. 85 °С бензина с извлечением целевой фракции 30–75 °С, РР ее глубокой ГО на специальном адсорбенте и РР адсорбционной ее осушки;
2) изомеризация в двух последовательно работающих РР при температуре 120...150 °С, давлении 3...3,5 МПа и на катализаторе JS-614A; подаваемый ВСГ подвергается также цеолитной осушке; в поток сырья и ВСГ на входе в РР подается тетрахлорэтилен для восполнения убыли хлора в составе катализатора;
3) колонны стабилизации продуктов изомеризации и скруббера, где содержащийся в сухом газе хлористый водород нейтрализуется щелочью;

[3] См. ХТТМ. — 2002. — № 5.

4) колонны деизогексанизации (ДИГ), где отделяется рециркулят из непревращенного *н*-C_6 и низкооктанового метилпентана (ОЧИМ 73...74).

Расход H_2 в процессе невелик: ≈0,1...0,3 % мас. на сырье. Изомеризат, состоящий из суммы C_5 и диметилбутана, имеет ОЧИМ равный 88. Выход изомеризата составляет 97 % мас.

Себестоимость изомеризата примерно в 3 раза ниже, чем у алкилатов. Причем процесс имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алк.

8.4. Теоретические основы и технология гидрогенизационных каталитических процессов облагораживания нефтяного сырья

8.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных каталитических процессов

В промышленном масштабе гидрогенизационные каталитические процессы (ГГП) получили развитие с введением в 1927 г. в эксплуатацию первой в мире установки «деструктивной гидрогенизации» смол и углей в Германии, не обладавшей собственными ресурсами нефти и развившей впоследствии свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых. Несколько позднее аналогичные установки получения искусственных жидких топлив из нефтяного сырья были сооружены в Англии.

Первые исследования по каталитической и некаталитической гидрогенизации твердых топлив были проведены в начале века П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым в России и Ф. Бергиусом в Германии.

Установки деструктивной гидрогенизации углей представляли собой многоступенчатый сложный процесс с дорогостоящим оборудованием, проводимый при высоких давлении (30...70 МПа) и температуре (420...500 °С) вначале на малоактивном и дешевом нерегенерируемом железном катализаторе, позднее на активных катализаторах на основе сульфида вольфрама с использованием водорода, получаемого дорогим малопроизводительным периодическим железопаровым методом.

В послевоенные годы, в связи с открытием крупных месторождений нефти и быстрым ростом ее добычи в мире, процессы получения МТ из углей утратили свое промышленное значение из-за потери конкурентоспособности по сравнению с нефтяными топливами.

В свою очередь, в быстроразвивающейся нефтепереработке необычайно широко стали использовать КП вначале ГО топливных фракций, затем деструктивной гидрогенизации высококипящих дистиллятов и остатков нефти под названием ГК.

ГК проводят при умеренном давлении (3...20 МПа), меньших расходах водорода и катализатора, но с более высокой степенью превращения дешевого нефтяного сырья по сравнению с гидрогенизацией углей. Кроме того, только ГК можно получать такие продукты, как РТ и высокоиндексные СМ. Существенному улучшению технико-экономических показателей установок ГК способствовали использование дешевого водорода, получаемого КР или каталитической конверсией водяным паром; создание серостойких высокоактивных регенерируемых катализаторов, обеспечивающих глубокую переработку нефтяного сырья и необходимую гибкость процессов.

Как было указано ранее (п. 8.1), веской причиной интенсивного развития ГКП в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

Цели процессов гидрооблагораживания весьма разнообразны. МТ подвергают ГО с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшения их эксплуатационных характеристик. В частности, ГО позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую ГО бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате $ГО_6$ ВГ — сырья КК — повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому $ГО_6$ с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости. С заменой сольвентной очистки высоковязкого масляного сырья, например деасфальтизата, на ГК появилась возможность производить масла с высоким индексом вязкости (>105). Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

8.4.2. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья

Гидрогенолиз гетероорганических соединений в процессах гидрооблагораживания происходит в результате разрыва связей C–S, C–N, C–O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеводородной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде соответственно H_2S, NH_3 и H_2O. Содержащиеся в сырье непредельные

гидрируются до предельных парафиновых углеводородов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и ГК полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых углеводородов. Металлоорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе.

Гидрогенолиз сероорганических соединений. Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:

$$RCH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

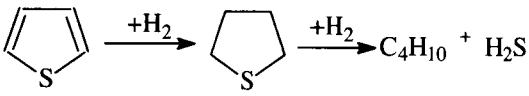
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:

$$RSR' + H_2 \longrightarrow RSH + R'H \xrightarrow{+H_2} R'H + RH + H_2S$$

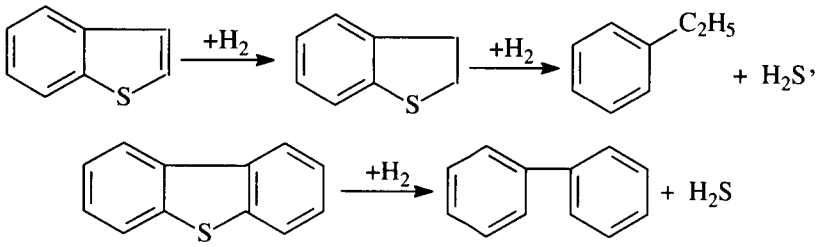
Дисульфиды гидрируются аналогично:

$$RSSR' + H_2 \longrightarrow RSH + R'SH \xrightarrow{+H_2} RH + R'H + 2H_2S$$

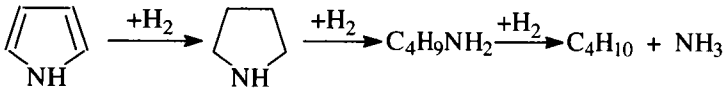
Циклические сульфиды, например тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов:



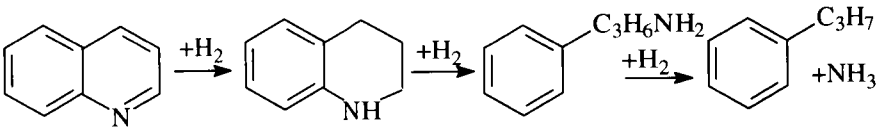
Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



Гидрогенолиз азоторганических соединений. Азот в нефтяном сырье находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов:

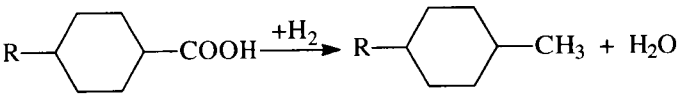


Пирролл



Хинолин

Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений. Кислород в топливных фракциях может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти. При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



Как видно из термодинамических данных для реакций гидрогенолиза некоторых серо- и кислородсодержащих органических углеводородов (табл. 8.12), реакции эти экзотермичны и протекают без изменения объема или, в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (например, производных тиофена), — с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом. Следовательно, реакции гидрогенолиза всех гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными. Давление не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций или благоприятствует образованию продуктов гидрогенолиза. С повышением температуры константы равновесия реакций гидрогенолиза уменьшаются, особенно для тиофена и его производных, но в интервале температур, представляющем практический интерес, равновесие реакций практически нацело смещено вправо для всех гетероорганических соединений, кроме тиофенов, для которых термодинамические ограничения все же ощутимы и их гидрирование проводят при пониженных температурах на высокоактивных катализаторах.

Ниже приведены данные о равновесной глубине гидрогенолиза тиофена при давлении 4 МПа в присутствии стехиометрического количества водорода при различных температурах:

Температура, К	500	600	700	800
Степень гидрогенолиза, % мас.	100	99,8	99,0	98,6

Требуемая применительно к современным процессам КР глубина очистки от серы до остаточного ее содержания в гидрогенизате $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ для прямогонных бензинов с исходным содержанием серы 200…1000 млн$^{-1}$ составит 99,8 %. Таким образом, для обеспечения такой глубины гидрогенолиза требуется проведение процесса при температуре ниже 350 °С.

Таблица 8.12 — **Тепловой эффект и константы равновесия (K_p) реакций гидрогенолиза некоторых гетероорганических соединений (данные Ю. М. Жорова)**

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль		K_p		Зависимость $\ln K_p$ от T в интервале 300...800 К
	при 300 К	при 800 К	при 300 К	при 800 К	
$C_3H_7SH+H_2 \rightleftarrows C_3H_8+H_2S$	+47,9	+55,9	$2{,}6\cdot10^{9}$	$7{,}7\cdot10^{3}$	$\ln K_p = 0{,}84+6220/T$
$C_5H_{11}SH+H_2 \rightleftarrows C_5H_{12}+H_2S$	+58,2	+66,6	$3{,}9\cdot10^{10}$	$9{,}0\cdot10^{3}$	$\ln K_p = -0{,}5+7470/T$
$CH_3SC_3H_7+2H_2 \rightleftarrows CH_4+C_3H_8+H_2S$	+120,2	+135,3	$2{,}1\cdot10^{22}$	$4{,}7\cdot10^{8}$	$\ln K_p = 0{,}37+1531/T$
$CH_3SC_4H_9+2H_2 \rightleftarrows CH_4+C_4H_{10}+H_2S$	+108,6	+124,0	$1{,}1\cdot10^{21}$	$4{,}5\cdot10^{8}$	$\ln K_p = 2{,}06+1393/T$
$C_4H_4S+4H_2 \rightleftarrows C_4H_{10}+H_2S$	+262,4	+283,6	$5{,}3\cdot10^{30}$	18,5	$\ln K_p = -38{,}64+3282/T$
$C_4H_5S+2H_2 \rightleftarrows C_4H_{10}+H_2S$	+112,6	+121,8	$5{,}4\cdot10^{16}$	$1{,}4\cdot10^{4}$	$\ln K_p = -7{,}74+1406/T$
$C_5H_{10}S+2H_2 \rightleftarrows C_5H_{12}+H_2S$	+103,4	+117,0	$2{,}8\cdot10^{16}$	$6{,}3\cdot10^{4}$	$\ln K_p = -5{,}92+1313/T$
$C_{10}H_{21}OH+H_2 \rightleftarrows C_{10}H_{22}+H_2O$	+88,3	+92,4	4,5·1015	$7{,}8\cdot10^{5}$	$\ln K_p = -0{,}09+1085/T$

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает. Так, относительная скорость гидрогенолиза при идентичных условиях для тиофена, бензтиофена и дибензтиофена составляет соответственно 2,9; 2,8 и 1,0.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в ряду гетероорганических соединений: сероорганические < кислородоорганические < азоторганические.

Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Скорости реакций ГО нефтяных фракций удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа

$$W = K p_S^{n_1} p_{H_2}^{n_2},$$

где p_S и p_{H_2} — парциальные давления сернистых соединений и водорода.

При гидрогенолизе индивидуальных сероорганических соединений и обессеривании узких нефтяных фракций порядок ГО по сере обычно составляет $n_1 = 1$. При ГО сырья широкого реакционного состава вследствие содержания в нем сернистых соединений, сильно различающихся по реакционной способности, кинетический порядок по сере может изменяться от 1 до 2 и более.

Порядок реакций ГО по водороду (n_2) может быть также различным в зависимости от свойств сырья и условий процесса. По мере роста парциального давления водорода (p_{H_2}) в газофазных процессах гидрооблагораживания n_2 может изменяться от 1 до 0 в интервале от 0,1 до 3,5 МПа (т. е. в зависимости от степени насыщения водородом поверхности катализатора). В жидкофазных процессах, в которых лимитирующей $ГО_б$ стадией является транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора, гидрогенолиз протекает по первому порядку по водороду вплоть до давлений ≈10 МПа.

Кинетическими исследованиями установлено, что кажущаяся энергия активации $ГО_б$ нефтяного сырья на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в интервале температур 340...425 °С составляет 46...88 кДж/моль (11...21 ккал/моль).

8.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия

Используемые в промышленных ГГП катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;

2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в ГГП.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются n-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обусловливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидрогидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обусловливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности расщепление C–S, C–N и C–O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа РР катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Отсюда понятно, почему катализаторы $ГО_6$ высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно ГК, изготавливают с использованием кислотно-активных носителей. Катализаторы на таковых носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в ГГП получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ

или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы $ГО_6$ и ГК.

АКМ и АНМ катализаторы ГО содержат 2...4 % мас. Со или Ni и 9...15 % мас. MoO_3 на активном γ-оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в среде H_2S и H_2, при этом их каталитическая активность существенно возрастает.

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов (Со + Мо или Ni + Мо), так и от отношения Со/Со + Мо и Ni/Ni + Мо. У большинства марок зарубежных катализаторов Го и $ГО_6$ суммарное содержание гидрирующих компонентов составляет 16...21 % мас., а отношение Co(Ni)/Co(Ni) + Мо колеблется в пределах 0,17...0,28. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соответственно 16 и 0,52. Характеристика основных отечественных катализаторов ГО и $ГО_6$ дистиллятных фракций приведена в табл. 8.13.

АКМ катализатор высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья и применим для ГО всех топливных фракций нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ катализатор, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

АНМС катализатор имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю (γ-оксиду алюминия) 5...7 % мас. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность.

Катализаторы ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % мас.), несколько большей каталитической активностью и повышенной механической прочностью.

Катализаторы ГС-168ш и ГК-35 промотированы введением в состав их носителей соответственно алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расщепляющей активностью; могут использоваться для гидрооблагораживания дизельных и газойлевых фракций, а также ГК дистиллятного сырья.

Катализатор ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18 % мас.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по механической прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы катализатора; по активности в реакциях обессеривания находится на уровне катализаторов АКМ и АНМ. Этот катализатор является базовым для процессов ГО реактивных и дизельных фракций — сырья процессов цеолитной депарафинизации.

Таблица 8.13 — **Характеристика отечественных катализаторов ГО дистиллятных фракций**

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО-30-70	ГКД-202	ГК-35	ГО-117	ГS-168ш
Насыпная плотность, кг/м^3	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м^2/г	120	120	120	220	230	207	–	–
Содержание, % мас.:								
CoO, не менее	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, не менее	0	4,0	4,0	4,0…5,0	5,0	7,0…8,5	07,0	3,5
MoO_3, не менее	12,0	12,0	12,0	17,0…19	13,0	18,0…19	21,0	14,5
Fe_2O_3, не более	0,16	0,16	0,16	0,25	–	–	0,16	–
Na_2O_3, не более	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	–
Носитель	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3+ SiO_2	Al_2O_3	Алюмосиликат + цеолит	Цеолит	Al_2O_3	Алюмосиликат
Диаметр гранул, мм	4…5	4…5	4…6	4…5	1,5…2,2	3,5	4,0	3…5
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная активность по обессериванию, усл. ед., более	95	95	95	–	92	85	–	–
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22…24	11…20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48…60	48	48	36…48
Очищаемая фракция	Топливные			Бензиновая	Дизельная		ВГ	

Несмотря на проведенные во многих странах мира многолетние исследования с применением комплекса разнообразных физико-химических методов, до сих пор не установлено, какие именно структуры и фазовый состав катализаторов гидрогенизационных процессов соответствуют каталитически активному их состоянию.

Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа Co_xMoS_y (Ni_xMoS_y, Co_xWS_y, Ni_xWS_y). Возможно также образование на поверхности носителя Al_2O_3 каталитически неактивных шпинельных фаз типа алюминатов кобальта (никеля) и молибдата (вольфрамата) алюминия.

Наиболее вероятной структурой в сульфидированных АКМ катализаторах, ответственной за бифункциональные их каталитические свойства, считается фаза $CoMoS_2$.

По аналогии с механизмами реакций, осуществляемых в процессах КР на платине и паровой конверсии углеводородов, можно предположить, что реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов на АКМ и АНМ катализаторах протекают также многостадийно через хемосорбцию реактантов на активных центрах как кобальта (никеля), так и молибдена. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация H_2 и спилловер атомарного активного водорода, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с образованием поверхностных соединений Mo(S), Mo(N) и Mo(O), которые под действием активированного водорода подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:

$$Z' + H_2 \longrightarrow Z'(H) + Z' \longrightarrow 2Z'(H) \longrightarrow 2Z' + 2H;$$

$$Z + RSH \longrightarrow Z(RSH) \longrightarrow Z(S) + RH;$$

$$Z + RNH \longrightarrow Z(RNH) \longrightarrow Z(N) + RH;$$

$$Z + ROH \longrightarrow Z(ROH) \longrightarrow Z(O) + RH;$$

$$Z(S) + 2H \longrightarrow Z + H_2S;$$

$$Z(N) + 3H \longrightarrow Z + NH_3;$$

$$Z(O) + 2H \longrightarrow Z + H_2O,$$

где Z' и Z — соответственно активные центры кобальта (никеля) и молибдена.

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям σ_S, σ_N и σ_O в зависимости от прочности связей C–S, C–N и C–O, активности катализатора и параметров гидрогенолиза. При этом активные центры кобальта (никеля) при избытке водорода полностью

заняты активированным водородом (отсюда серостойкость катализаторов и кажущийся нулевой порядок суммарной реакции по водороду).

Возможны также иные маршруты элементарных реакций гидрогенолиза, в том числе через мультиплетную хемосорбцию реактантов, что энергетически более выгодно.

8.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами

Сырье. Сырьем процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, ВГ и СМ, содержащие серу, азот и непредельные углеводороды.

Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от ФС и ХС дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений (табл. 8.14).

Таблица 8.14 — **Содержание серы, азота, металлов и коксуемость во фракциях товарной смеси западносибирских нефтей**

Фракция	Предел температур кипения, °С	Содержание в сырье, % мас.			Коксуемость, % мас.
		сера	азот	металлы, 1/млн	
Бензиновая	85...180	0,05	Следы	–	–
Керосиновая	140...240	0,1	0,003	–	–
Дизельная	180...350	1,3	0,01	–	–
Вакуумная	350...500	1,6	0,11	0,3	0,3
	350...540	4,8	0,14	0,8	0,8

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содержание серы в гидроочищенном бензине — сырье установок КР — составляет 1 млн$^{-1}$, в РТ и ДТ оно не должно превышать соответственно 0,05 и 0,2 %, а в вакуумном дистилляте — 0,3 %. Это несколько нивелирует режимные параметры облагораживания сырья различного ФС (табл. 8.15).

Расход водорода на ГО и $ГО_б$ также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Температура, объемная скорость сырья и давление оказывают влияние на скорость и глубину гидрогенолиза гетеропримесей в газофазных процессах ГО топливных фракций в полном соответствии с химической кинетикой. Как видно из рис. 8.8*а*, *б*, требуемая применительно к ДТ глубина обессеривания

90…93 % достигается при объемной скорости 4 $ч^{-1}$, давлении 4 МПа и температуре 350...380 °С. При температуре свыше 420 °С из-за более высокого ускорения реакций ГК возрастает выход газов и легких углеводородов, увеличиваются коксообразование и расход водорода. Для каждого вида сырья и катализатора существует свой оптимальный интервал режимных параметров (см. табл. 8.15).

Таблица 8.15 — **Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидрооблагораживания различных видов сырья**

Показатель	Бензин (керосин)	ДТ	ВГ	Нефтяные остатки
Температура, °С	300…400	340…400	380…410	380…410
Давление, МПа	1,5...2,0	2,5…4,0	4,0…5,0	7,0…15,0
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	5,0…10,0	3,5…5,0	1,0…2,0	0,5…1,0
Циркуляция ВСГ газа, $м^3/м^3$	150	200	500	до 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1...0,2	0,1…0,5	0,3…0,5
Степень обессеривания, %	99	92…97	85…95	70…75
Ресурс службы катализатора, т сырья/кг	100	150…200	50…80	–
Срок службы катализатора, г	5…8	4…6	2…4	1…2
Число регенераций	2…3	2…4	2…3	1…2

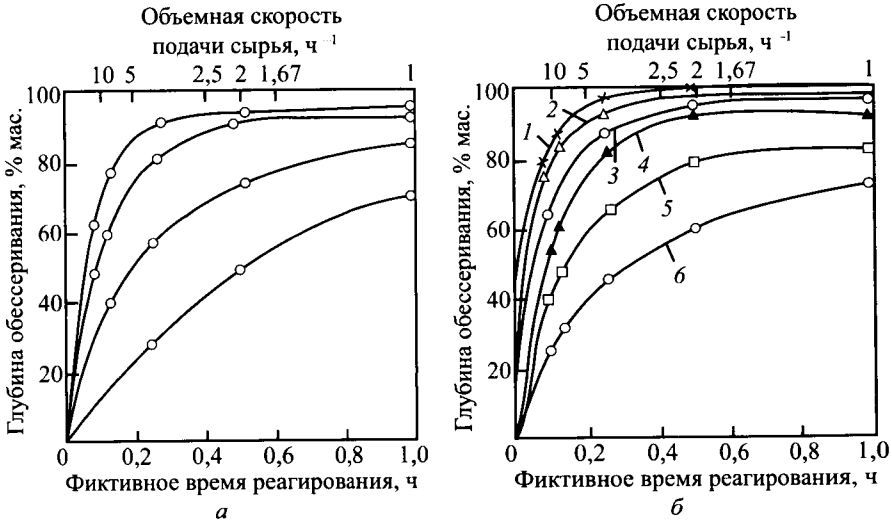


Рисунок 8.8 — Зависимость глубины обессеривания ДТ от объемной скорости подачи сырья: а — при 4 МПа и разной температуре (данные В. М. Курганова и др.); б — при 380 °С и давлении: 1 — 15; 2 — 10; 3 — 4; 4 — 2,2; 5 — 1,1; 6 — 0,55 МПа

Сырье, выкипающее при температуре выше 350 °С, находится при $ГО_б$ в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7...8 МПа.

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции ВСГ. При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем водорода, составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об. Чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Так, $К_{ВСГ}$=450 м^3/м^3 с концентрацией водорода 60 % об. будет эквивалентна $К_{ВСГ}$=300 м^3/м^3 с концентрацией водорода 90 % об. Кратность циркуляции ВСГ, как видно из табл. 8.15, в зависимости от качества сырья изменяется в пределах от 150 до 1000 м^3/м^3, при этом повышенную $К_{ВСГ}$ применяют для утяжеленного сырья.

Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с катализатором.

Хотя реакции гидрогенолиза гетероорганических соединений экзотермичны, процессы ГО топливных фракций проводят обычно в адиабатическом РР без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В РР установок $ГО_б$ и ГК высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цеолитсодержащие катализаторы $ГО_б$ и ГК нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесь поступает в РР, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

8.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистиллятных фракций

Промышленные установки гидрогенизационной переработки нефтяного сырья включают следующие блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси

с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, стабилизации гидрогенизата, компрессорную. Установки ГК дополнительно имеют фракционирующую колонну.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной ГО бензинов — сырья КР — различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции — «на проток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ.

Схему подачи ВСГ «на проток» применяют только на комбинированных установках ГО и КР (со стационарным слоем катализатора и проводимого под повышенным давлением водорода) прямогонных бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений (<0,1 % мас.). Такая схема предусматривает «жесткую связь» по водороду между КР и ГО. По этой схеме весь ВСГ риформинга под давлением процесса подают в РР ГО. Схема удобна в эксплуатации и более проста по аппаратурному оформлению.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживать постоянное соотношение водород : сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качества катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных гидрогенизационных установках применяют два способа **сепарации ВСГ** из газопродуктовой смеси: холодный (низкотемпературный) и горячий (высокотемпературный) (рис. 8.9*а*, *б*).

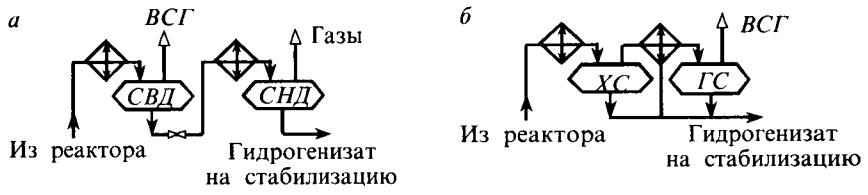


Рисунок 8.9 — Схемы холодной (а) и горячей (б) сепарации ВСГ:
СВД — сепараторы высокого и низкого давления; ГС и ХС — горячий и холодный сепараторы

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках ГО бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций; заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из РР ГО, сначала в ТО, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячую сепарацию ВСГ применяют преимущественно на установках $ГО_б$ высококипящих фракций нефти: ДТ, ВГ, масляных дистиллятов и парафинов. Газопродуктовую смесь после частичного охлаждения в ТО подают в горячий

сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждают до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее направляют в холодный сепаратор, где отбирают ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации (*а*) ВСГ, по сравнению с горячей (*б*), обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в применяемых на гидрогенизационных установках схемах стабилизации гидрогенизатов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым ВСГ при повышенном, с подогревом низа СК горячей струей через печь или рибойлером; применительно к $ГО_6$ масляных дистиллятов — с дополнительной разгонкой под вакуумом) обусловливается ФС сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара и т. д.

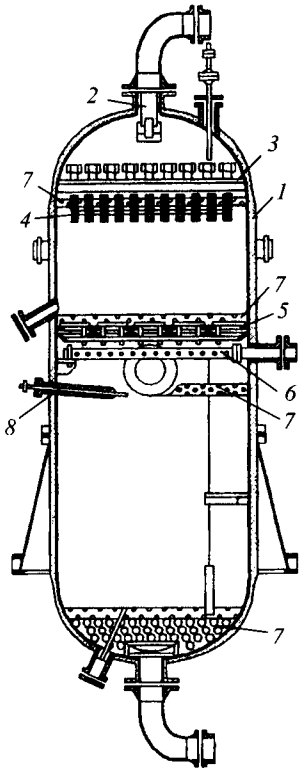


Рисунок 8.10 — Реактор ГО ДТ:
1 — корпус; 2 — распределитель и гаситель потока; 3 — распределительная непровальная тарелка; 4 — фильтрующее устройство; 5 — опорная колосниковая решетка; 6 — коллектор ввода водорода; 7 — фарфоровые шары; 8 — термопара

На НПЗ применяют следующие два варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина — абсорбента сероочистки ВСГ от H_2S: непосредственно на самой установке гидрооблагораживания либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

Основным аппаратом гидрогенизационных установок является РР со стационарным слоем катализатора.

Двухсекционный РР ГО ДТ (рис. 8.10) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами. Корпус РР изготавливают из двухслойной стали 12ХМ и 08Х18Н10Т. Верхний слой катализатора засыпают на колосниковую решетку, а нижний — на фарфоровые шарики, которыми заполняют сферическую часть нижнего днища. Для отвода избыточного тепла реакций под колосниковой решеткой вмонтирован коллектор для подачи холодного ВСГ. Сырье, подаваемое через штуцер в верхнем днище, равномерно распределяют по всему сечению и сначала для задерживания механических примесей пропускают через фильтрующие устройства, состоящие из сетчатых корзин, погруженные в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами заполняют фарфоровыми шарами. Газосырьевую смесь пропускают через слой катализатора в обеих секциях и по штуцеру нижней секции выводят из РР.

ГО прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях ГО установок КР или комбинированных установок ЛК-6у.

Для ГО РТ используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции ГО КУ ЛК-6у.

ГО прямогонных дизельных фракций проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и секциях ГО КУ ЛК-6у (табл. 8.16).

Таблица 8.16 — **Основные режимные параметры и показатели промышленных установок ГО ДТ**

Показатель	Л-24-6	Л-24-7, ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК-6у	ЛЧ-24-2000
Мощность по сырью, тыс. т/год:				
проектная	900	1200	2000	2000
фактическая	1200…1500	1500…2000	2000	2000
Давление в РР, МПа	2,8…3,7	2,8…4,0	5,2…5,5	5,0
Температура в РР, °С	340…400	340…400	350…400	360…400
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$	250…300	200…350	350…500	250
Объемная скорость сырья, $т^{-1}$	3…5	3…5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % мас.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % мас.:				
в сырье	0,6…1,6	0,6…1,6	0,6…1,6	0,8
в гидрогенизате	0,1…0,2	0,1…0,2	0,12…0,16	0,15
Расход водорода, % мас.	0,4	0,35	0,42	0,4
Количество потоков	1	2	1	1
Тип РР аксиальный	Биметаллический	Футерованный	Биметаллический	Биметаллический
Тип сепарации	Г	Х	Х	Г
Способ стабилизации	ВСГ	ВСГ	Водяной пар	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	–	+

Принципиальная технологическая схема установки ГО ДТ ЛЧ-24-2000 приведена на рис. XIV цв. вкладок. Циркуляционный ВСГ смешивают с сырьем, смесь нагревают в сырьевых ТО и в трубчатой печи П-1 до температуры реакции и подают в РР Р-1. После РР газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых ТО (до температуры 210…230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С-1 и С-2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-2, после очистки МЭА в абсорбере К-2 подают на цирку-

ляцию. Гидрогенизаты горячего и холодного сепараторов смешивают и направляют на СК К-1, где подачей подогретого в П-1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляют углеводородные газы и отгон (бензин).

Ниже приводится материальный баланс установок ГО бензина (I), керосина (II), ДТ (III) и $ГО_6$ вакуумного дистиллята — сырья КК (IV):

	I	II	III	IV
Взято, %:				
Сырье	100,00	100,00	100,00	100,00
Водород 100%-й на реакцию*	0,15	0,25	0,40	0,65
Всего	100,15	100,25	100,40	100,65
Получено, %:				
Гидроочищенное топливо	99,00	97,90	96,90	86,75
Дизельная фракция	—	—	—	9,2
Отгон	—	1,10	1,3	1,3
Углеводородный газ	0,65	0,65	0,60	1,5
Сероводород	—	0,20	1,2	1,5
Потери	0,5	0,4	0,4	0,4
Всего	100,15	100,25	100,40	100,65

* Общий расход с учетом потерь на растворение.

Гидробессеривание вакуумных дистиллятов. Вакуумные дистилляты являются традиционным сырьем для процессов КК и ГК. Качество ВГ определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. ВГ 350...500 °С практически не содержат металлоорганических соединений и асфальтенов, а их коксуемость обычно не превышает 0,2 %. С повышением температуры к. к. до 540...560 °С коксуемость возрастает в 4...10 раз, содержание металлов — в 3...4 раза, серы — на 20...45 %. Влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатора за счет отложения кокса и необратимого отравления металлами.

ГО ВГ 350...500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичных применяемым для ГО ДТ. При давлении 4...5 МПа, температуре 360...410 °С и объемной скорости сырья 1...1,5 $ч^{-1}$ достигается 89...94%-я глубина обессеривания; содержание азота снижается на 20...30 %, металлов — на 75...85 %, а коксуемость — на 65...70 %. ГО тяжелых дистиллятов деструктивных процессов (коксования, ВБ) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

ГО масляных рафинатов применяется в основном для осветления и улучшения их стабильности против окисления; одновременно уменьшается их коксуемость и содержание серы (глубина обессеривания — 30...40 %); индекс вязкости несколько увеличивается (на 1...2 единицы); температура застывания масла

повышается на 1...3 °С. Выход базовых масел дистиллятных и остаточных рафинатов составляет более 97 % мас.

Типовые установки ГО масел и парафинов (типа Г-24/1 производительностью 360 тыс. т/год) включают до пяти технологических потоков. Установки ГО масел отличаются от ГО ДТ только способом стабилизации гидрогенизата: отгонка углеводородных газов и паров бензина осуществляется подачей водяного пара; затем стабильное масло подвергается осушке в ВК под давлением 13,3 кПа.

Технологический режим процесса ГО масляных рафинатов следующий:

Катализатор	АКМ или АНМ
Температура в РР, °С	280...325
Давление в РР, МПа	3,5...4,0
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,5...3,0
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$	
для дистиллятного рафината	250...300
остаточного	500...600
Содержание H_2 в ВСГ, % об.	75...85

8.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и каталитическая переработка (КК, ГК) нефтяных остатков — гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20...55 %.

Наиболее важными из показателей качества нефтяных остатков как сырья для КП, их облагораживания и переработки являются содержание металлов (определяющее степень дезактивации катализатора и его расход) и коксуемость (обусловливающая коксовую нагрузку РГР КК или расход водорода в ГКП). Именно эти показатели были положены в основу принятой за рубежом классификации остаточных видов сырья для процессов КК. По содержанию металлов и коксуемости в соответствии с этой классификацией нефтяные остатки подразделяют на следующие четыре группы:

Группа	**Коксуемость, % мас.**	**Содержание металлов, г/т (ppm)**
I	менее 5	Менее 10
II	5...10	10...30
III	10...20	30...150
IV	Более 20	Более 150

I. Высококачественное сырье (например, мазут мангышлакской или грозненской нефтей). Его можно перерабатывать без предварительной подготовки на установках ККФ лифт-реакторного типа с пассивацией металлов и отводом тепла в РГР.

II. Сырье среднего качества. Его можно перерабатывать на установках КК последних моделей с двухступенчатым РГР и отводом избытка тепла без предварительной подготовки, но при повышенном расходе металлостойкого катализатора и с пассивацией отравляющего действия металлов сырья.

III и IV. Сырье низкого качества (например, мазуты и гудроны западносибирской, ромашкинской и арланской нефтей). Каталитическая их переработка требует обязательной предварительной подготовки — деметаллизации и деасфальтизации.

Вышеприведенная классификация нефтяных остатков применима и для характеристики качества сырья ГКП, однако применительно к этим процессам важнее содержание металлов, чем коксуемость.

Для переработки мазутов в малосернистое КТ предложены и реализованы следующие методы «непрямого» $ГО_б$:

- вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим $ГО_б$ вакуумного (глубоковакуумного) газойля и смешение последнего с гудроном (содержание серы в КТ 1,4…1,8 %);
- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим обессериванием ВГ и деасфальтизата и смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в КТ 0,4–1,4 %);
- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим $ГО_б$ ВГ и деасфальтизата и их смешение (содержание серы в КТ составит 0,2…0,3 %), остаток деасфальтизации подвергается газификации или раздельной переработке с получением битумов, пеков, связующих, топливного кокса и т. д.

Для обеспечения глубокой безостаточной переработки нефти необходимы либо прямое $ГО_б$ нефтяных остатков с ограниченным содержанием металлов с использованием нескольких типов катализаторов, либо каталитическая переработка с предварительной деметаллизацией и деасфальтизацией гудронов.

Современные зарубежные промышленные установки $ГО_б$ нефтяных остатков различаются между собой в основном схемами реакторных блоков, и по этому признаку можно подразделить их на следующие варианты:

1) $ГО_б$ в одном многослойном РР с использованием в начале процесса крупнопористых металлоемких катализаторов и затем — катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;
2) $ГО_б$ в двух и более ступенчатых РР со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) РР предназначен для деметаллизации и деасфальтизации сырья на дешевых металлоемких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) — для $ГО_б$ деметаллизированного сырья;

3) $ГО_б$ в РР с трехфазным псевдоожиженным слоем катализатора. Псевдоожиженный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из РР части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Однако из-за существенных недостатков, таких как большие габариты и масса толстостенных РР, работающих под высоким давлением водорода, сложность шлюзовой системы ввода и вывода катализаторов, большие капитальные и эксплуатационные расходы, процессы $ГО_б$ и ГК в псевдоожиженном слое не получили до сего времени широкого распространения в нефтепереработке.

8.5. Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья

ГК — КП переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах СГК — и ситовым эффектом).

ГК позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов C_3–C_4, бензина, РТ и ДТ, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий и является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов ГК:

1) ГК бензиновых фракций с целью получения легких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к АБ;
2) СГК бензинов с целью повышения ОЧ РТ и ДТ с целью понижения температуры их застывания;
3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей КК с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;
4) легкий гидрокрекинг (ЛГК) ВГ с целью облагораживания сырья КК с одновременным получением дизельных фракций;
5) ГК вакуумных дистиллятов с целью получения МТ и основы высокоиндексных масел;
6) ГК нефтяных остатков с целью получения МТ, СМ, малосернистых КТ и сырья для КК.

8.5.1. Особенности химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса

ГК можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т. е. разрыв связей C–S, C–N и C–O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (т. е. разрыв связи C–C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при КК.

Результаты ГК (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активности. В результате будут получаться продукты соответственно легкого или глубокого ГК.

В основе КП ГК нефтяного сырья лежат реакции:

- гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и гидрирования ароматических углеводородов и непредельных соединений (т. е. все те реакции, которые протекают при гидрооблагораживании);
- крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, деалкилирования циклических структур и изомеризации образующихся низкомолекулярных парафинов.

Реакции ароматизации и поликонденсации до кокса, протекающие при КК, в процессах ГК, проводимых при высоком давлении водорода и пониженных температурах, сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов посредством спилловера водорода.

Гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соединений протекает по механизму так же, как в процессах ГО, и завершается образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующего углеводорода.

Гидрирование ароматических углеводородов осуществляется последовательным насыщением ароматических колец с возможным сопутствующим разрывом образующихся нафтеновых колец и деалкилированием.

ГК высокомолекулярных парафинов на катализаторах с высокой кислотной активностью осуществляется по карбений-ионному механизму преимущественно с разрывом в средней части с наименьшей энергией связи C–C. Как и при КК, вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование парафинов с образованием алкенов. Затем алкены на кислотных центрах легко превращаются в карбкатионы и инициируют цепной карбений-ионный процесс. Скорость ГК при этом также возрастает с увеличением ММ алканов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем нормальные алканы. Так как распад карбений-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, сильно эндотермичен, при ГК почти не образуется метан и этан и высок выход

изобутана и изопентанов (больше равновесного). На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбений-ионов, в результате образуются парафины с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на катализаторах с высокой кислотностью.

Основные отличия ГК от КК заключаются в том, что общая конверсия парафинов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидро-дегидрирующих центрах катализаторов ГК. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма — инициирование цепи — при ГК протекает быстрее, чем при КК без водорода. Катализаторы ГК практически не закоксовываются, так как алкены подвергаются быстрому гидрированию и не успевают вступать в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Нафтены с длинными алкильными цепями при ГК на катализаторах с высокой кислотной активностью подвергаются изомеризации и распаду цепей, как парафиновые углеводороды. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают реакции изомеризации шестичленных в пятичленные нафтены. Бициклические нафтены превращаются преимущественно в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана. На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз — расщепление кольца с последующим насыщением образовавшегося углеводорода.

Катализаторы. Ассортимент современных катализаторов ГК достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из следующих трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру.

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов ГО: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования катализаторов ГК используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами (с n- и p-проводимостями): они активны как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных углеводородов нефтяного сырья. Однако каталитическая активность Mo и W, обусловливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод-углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов ГК являются, по существу,

минимум трифункциональными, а СГК — тетрафункциональными, если учесть их молекулярно-ситовые свойства. Кроме того, когда кислотный компонент в катализаторах ГК представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учесть также специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате — крупнопористом носителе — в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите — реакции последующего, более глубокого, крекинга — с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов. Таким образом, катализаторы ГК можно отнести к полифункциональным.

Значительно лучшие результаты ГК достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход C_1–C_3 и особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60…80 % изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90…96 % состоят из изомеров. Циклопарафины C_5 содержат около 90 % метилциклопентана. В результате легкий бензин (до 85 °С), содержащий 80…90 % парафинов, до 5 % бензола и 10…20 % нафтенов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: ОЧИМ составляет 85…88.
4. Бензины C_7 и выше содержат 40...50 % нафтенов, 0…20 % ароматических и являются исключительно качественным сырьем риформинга.
5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого — бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие ЦЧ и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов ГК на основе цеолитов обусловливается более высокой концентрацией активных кислотных центров (бренстедовских) в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов ГК представляют кроме азотистых оснований асфальтены, и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие как никель и ванадий. Поэтому ГК сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступени. На первой ступени в основном проходит ГО и неглубокий ГК полициклических ароматических углеводородов (а также деметаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны

катализаторам ГО. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

При ГК нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметаллизации и $ГО_6$ на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

В процессе СГК в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах ГО.

8.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга

Температура. Оптимальный интервал температур для процессов ГК составляет 360...440 °С с постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но при этом более благоприятен ХС продуктов: большее содержание нафтенов и соотношение изопарафин: *н*-парафин. Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических ароматических соединений) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Тепловой эффект ГК определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывается положительным тепловым эффектом гидрирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина ГК (табл. 8.17). Поэтому при его аппаратурном оформлении обычно предусматривается возможность отвода избыточного тепла из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании РР со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

Таблица 8.17 — **Теплота ГК фракции 350...500 °С сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения ***

Выход продуктов, % мас. на сырье				Теплота реакции	
Газ	**Бензин**	**ДТ**	**Остаток >350 °С**	**кДж/кг**	**ккал/кг**
17,1	51,0	25,4	8,3	369,0	94,6
10,0	15,4	66,9	7,9	297,0	71,1
–	4,0	16,0	80,0	45,0	10,7

* Данные Ю. М. Жорова.

Давление. Установлено, что лимитирующей стадией суммарного процесса ГК является гидрирование ненасыщенных соединений сырья, особенно полициклических ароматических углеводородов. Поэтому катализаторы ГГК должны обладать кроме высокой кислотной активности и достаточной гидрирующей активностью.

На скорость реакций гидрирования существенное влияние оказывает фазовое состояние (Г + Ж + Т) реакционной смеси, которое является функцией от давления, температуры, концентрации водорода, глубины конверсии и ФС исходного сырья. В целом на катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают как скорость реакций, так и глубина ГК. Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье ГК.

На катализаторах с высокой кислотной и низкой гидрирующей активностью скорость ГК сырья зависит от давления более сложно. При невысоких давлениях концентрация водорода на поверхности катализатора мала и часть кислотных его центров не участвует в ионном цикле в результате дезактивации коксом.

С другой стороны, при чрезмерном повышении давления возрастает концентрация водорода не только на металлических (гидрирующих), но и кислотных центрах катализатора вследствие спилловера водорода, в результате тормозится стадия инициирования карбкатионного цикла через образование олефинов. Наложение этих двух факторов может привести к наличию максимума скорости реакций как функции давления.

Большинство промышленных установок ГК работает под давлением 15...17 МПа. Для ГК нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление 20 МПа. ГК прямогонных ЛГ с низким содержанием азота можно проводить при относительно низком давлении — около 7 МПа.

Объемная скорость подачи сырья при ГК вследствие предпочтительности проведения процесса при минимальной температуре обычно низка (0,2...0,5 $ч^{-1}$). При ведении процесса в режиме мягкого ГК она выше и достигает до 1 $ч^{-1}$. Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

Кратность циркуляции ВСГ по отношению к перерабатываемому сырью колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800...2000 $м^3/м^3$.

Расход водорода зависит от назначения процесса, используемого сырья, катализатора, режима процесса, глубины ГК и других факторов. Чем легче продукты ГК и тяжелее гидрокрекируемое сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород : сырье.

8.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций

Целевое назначение ГК бензиновых фракций — получение изопарафиновых углеводородов C_5–C_6, ценного сырья для производства синтетических каучуков.

В мировой нефтепереработке этот процесс не получил широкого распространения (используется около 10 установок), но имеет перспективу промышленного развития из-за необходимости переработки низкооктановых рафинатов процессов КР нефтехимического профиля и бензиновых фракций газоконденсатов. Его значение должно возрасти при принятии ограничений на содержание ароматических углеводородов в АБ.

Из многочисленных катализаторов, предложенных для этого процесса, промышленное применение получили цеолитсодержащие биметаллические катализаторы, стойкие к каталитическим ядам. В процессе ГК бензиновых фракций 85...180 °С, проводимого при температуре 350 °С, давлении 4 МПа и объемной скорости сырья 0,5...1,5 $ч^{-1}$ с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 изопентанов и 10 изогексанов при незначительном выходе сухого газа (C_1–C_2).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан (во ВНИИНП) комбинированный процесс изориформинга, представляющий собой комбинацию ГК (в начале процесса) и КР продукта ГК после отделения изокомпонентов (фракции н. к. — 85 °С). Промышленный катализатор для стадии ГК ГКБ-3М получают введением в суспензию гидроксида алюминия соединений молибдена, затем никеля и цеолита РЗЭУ с содержанием натрия менее 0,1 %. Материальный баланс комбинированного процесса изориформинга, проведенного на реконструированной промышленной установке Л-35-11/300, приведен в табл. 8.18.

Таблица 8.18 — **Материальный баланс процесса изориформинга**

Показатель	Стадия	
	ГО и ГК	Риформинг
Катализатор	ГКБ-3М	КР-104
Температура, °С	330...355	480...508
Выход, % мас.:		
топливный газ (фракция C_1–C_2)	4,2	
пропан	7,3	
изобутан	10,2	
н-бутан	5,2	
бензин АИ-93	72,6	
В т. ч.:		
риформат	18,3	
изокомпонент (C_5–C_6)	54,3	

Недостатком процесса является короткий цикл (3...4 мес.) работы секции ГК (в то время как межрегенерационный пробег второй ступени составляет око-

ло 1 года) и большой выход газа — соотношение изокомпонент : газ примерно равно 1 : 1.

8.5.4. Новые технологические процессы производства автобензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов

В связи с непрерывным ужесточением экологических требований нефтепереработке России предстоит в ближайшие годы освоить технологии производства экологичного, так называемого реформулированного, АБ с ограниченным содержанием бензола (менее 1 %), суммы аренов (25...30 %) и суммы алкенов (менее 6 %).

Алкилирование бензолсодержащих фракций риформатов является наиболее эффективным процессом, повышающим экологические характеристики АБ. В разработанном во ВНИИНП процессе алк. подвергается головная фракция (н. к. — 90 °С) риформата, содержащая около 25 % бензола, а алкилирующим агентом служит этиленпропиленбутиленовая фракция ТП или КК. Процесс проводится в присутствии цеолитсодержащего катализатора при температуре 300...450 °С и давлении 5 МПа. В результате алк. образуются этилизопропилбутил-бензолы, что позволяет не только снизить содержание бензола, но и повысить на 2...8 пунктов ОЧ продукта.

За рубежом разработаны и освоены аналогичные процессы: «Катстилл» фирмы «Луммус» и «Алкимакс» фирмы ЮОПИ.

Гидрирование бензолсодержащих фракций риформатов осуществляют на платиновых катализаторах с образованием циклогексана, имеющего ОЧ смешения по ИМ, т. е. несколько выше по сравнению с бензолом (90 пунктов). При гидрировании фракций н. к. — 90 °С риформата при температуре 200...350 °С, давлении 3 МПа, объемной скорости 1,5 $ч^{-1}$ и соотношении H_2/сырье 1000 нл/л достигают глубокого гидрирования до остаточного содержания бензола менее 0,1 % мас. без изомеризации циклогексана в метилциклогексан.

Смешение гидрированной фракции н. к. — 90 °С с тяжелым компонентом риформата (90...180 °С) позволяет получить бензин без потери ОЧ с минимальным содержанием бензола. Аналогичный процесс гидрирования бензолсодержащих фракций разработан фирмой «Луммус» («Синсат»).

Этерификацию головной фракции бензинов (н. к. — 120 °С) КК метанолом осуществляют с целью снижения содержания алкенов в товарных АБ. Процесс проводят с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы КИ-23 (как и в процессе производства МТБЭ) при температуре 70 °С, давлении 0,2 МПа, объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$ и соотношении бензин : метанол 80 : 20. При этом ОЧ продукта возрастает на 7...8 пунктов, выход бензина на — 7 % мас. Несколько аналогичных процессов разработано за рубежом, в частности «Этерол» фирмой «Бритиш Петролеум».

8.5.5. Процессы селективного гидрокрекинга

Предназначены для улучшения эксплуатационных, прежде всего низкотемпературных свойств МТ и масел. Снижение температуры их застывания достигается селективным расщеплением нормальных парафинов, содержащихся в перерабатываемом сырье.

Селективности каталитического действия в процессах СГК достигают применением специальных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы СГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5...0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам парафинов нормального строения. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

СГК, называемый и гидродепарафинизацией, проводят на почти аналогичных по аппаратурному оформлению и технологическим режимам процессов ГО установках.

В табл. 8.19 приведены результаты гидродепарафинизации на катализаторе СГК-1 керосиновых и дизельных фракций. Видно, что катализатор характеризуется высокой селективностью и активностью в расщеплении *н*-алканов.

Таблица 8.19 — **Характеристики процесса гидродепарафинизации различных фракций на катализаторе СГК-1**

Показатель	Легкий газойль КК				Прямогонная фракция ДТ	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт
Температура процесса, °С	–	315	–	320	–	320
Пределы выкипания, °С	166...282	165...284	160...323	160...314	195...359	166...348
Содержание *н*-алканов, %	21	0	8,1	1,1	1,7	3
Выход, % мас:						
газ	–	1,2	–	4,2	–	9,4
целевая фракция	–	74,2	–	86,5	–	83,8
Температура, °С:						
начала кристаллизации	–36	–60	–3	–60	–	–
застывания	–	–	–	–	–12	–50

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременную ГО и гидродепарафинизацию парафинистых

и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию РТ и ДТ с требуемой температурой застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизации и ГО дизельных фракций западносибирских нефтей на катализаторе БФК можно получать арктические или зимние сорта ДТ с выходом 74...85 %.

На установке Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» внедрен процесс каталитической гидродепарафинизации (КГДП) прямогонной дизельной фракции товарной западно-сибирской нефти на смеси катализаторов: ГО Г9-168Ш (ОАО «Омскнефтеоргсинтез») и гидродепарафинизации ГКД-5н (Новокуйбышевской катализаторной фабрики), предварительно обработанных дисульфидами и анилином. При температуре 350...360 °С, давлении 3,5 МПа, объемной скорости 2,25...2,5 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции ВСГ 800 $нм^3/м^3$ из сырья с содержанием серы 0,7...0,9 % мас. и температурой застывания от –17 до –20 °С получен стабильный гидрогенизат с температурой застывания –35 °С.

Гидродепарафинизацию используют и для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и их рафинатов. Процесс проводят при температуре 300...430 °С, давлении 2...10 МПа, объемной скорости сырья 0,5...2 $ч^{-1}$ Выход масел составляет 80...87 %. По качеству гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной депарафинизацией растворителями. Температура застывания масел может быть понижена с +6 °С до (40...50) °С.

Во ВНИИНефтехиме разработан эффективный комбинированный процесс КР и СГК, получивший название селектоформинг. Процесс заключается в гидродепарафинизации риформата или его рафината на катализаторе СГК при следующих условиях: температура около 360 °С, давление 3 МПа, объемная скорость 1,0 $ч^{-1}$ и кратность циркуляции ВСГ 1000 $м^3/м^3$. В результате СГК *н*-алканов C_7–C_9 ОЧ бензина возрастает на 10...15 пунктов.

8.5.6. Гидродеароматизация керосиновых фракций

Гидродеароматизация — КП обратного действия по отношению к КР, который предназначен для получения из керосиновых фракций (преимущественно прямогонных) высококачественных РТ с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (например, менее 10 % у Т-6). Содержание последних в прямогонных керосиновых фракциях в зависимости от происхождения нефти составляет 14...35 %, а в ЛГ КК — до 70 %. Гидродеароматизация сырья достигается каталитическим гидрированием ароматических углеводородов в соответствующие нафтены. При этом у РТ улучшаются такие показатели, как высота некоптящего пламени, люминометрическое число, склонность к нагарообразованию и др.

Для реакций гидрирования термодинамически более благоприятны повышенное давление и низкая температура. Большинство промышленных процессов гидродеароматизации РТ осуществляют в сравнительно мягких условиях: при температуре 200...350 °С и давлении 5...10 МПа. В зависимости от содер-

жания гетеропримесей в сырье и стойкости катализатора к ядам процессы проводят в одну или две ступени.

В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений сырья на типичных катализаторах ГО, а на второй ступени — гидрирование аренов на активных гидрирующих катализаторах, например на платиноцеолитсодержащем. Последний позволяет перерабатывать без предварительной ГО сырье с содержанием серы <0,2 % и азота <0,001 %. Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам ГО РТ (типа Л-24-9РТ и секций ГО РТ комбинированных установок ЛК-6у). В двухступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной ГО с промежуточной очисткой ВСГ от сероводорода и аммиака.

В табл. 8.19 приведены основные показатели отечественных процессов гидродеароматизации РТ.

Таблица 8.20 — **Показатели отечественных процессов гидродеароматизации РТ**

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*
Характеристика сырья и продуктов						
Плотность, кг/м^3	784	784	818	815	855,4	840,7
Пределы выкипания, °С:						
н. к.	135	139	161	165	187	195
к. к.	228	224	273	271	313	309
Содержание, %:						
ароматических углеводородов	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
серы	0,07	0,001	0,045	0,001	0,09	0,001
Высота некоптящего пламени, мм	24	29	22	27	29	25
Показатели процесса						
Общее давление, МПа	4,0		4,0		5,0/5,0	
Температура, °С:						
в начале цикла	280		280		260/300	
в конце цикла	340		340		300/360	
Кратность циркуляции, м^3/м^3	500…800		750…800		500/1000	
Объемная скорость подачи сырья, ч$^{-1}$	4		2...3		2...3	

Окончание таблицы 8.20

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*
Материальный баланс						
Поступило, %:						
сырья	100,0		100,0		100,0	
водорода	0,55		0,60		0,95	
Итого	100,55		100,60		100,95	
Получено, %:						
стабильного топлива		95,00		94,00		93,20
бензина		3,05		4,35		4,20
углеводородного газа		1,20		1,15		1,49
сероводорода		0,30		0,10		0,06
Итого		100,55		100,60		100,95

*В числителе даны показатели I ступени, в знаменателе — II ступени.

8.5.7. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля

В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в ДТ по сравнению с АБ за рубежом с 1980 г. была начата промышленная реализация установок ЛГК вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновременно с малосернистым сырьем для КК значительные количества ДТ. Внедрение процессов ЛГК вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок $ГО_6$ сырья КК, затем строительством специально запроектированных новых установок.

Отечественная технология процесса ЛГК была разработана во ВНИИ НП еще в начале 1970-х гг., однако до сих пор не получила промышленного внедрения.

Преимущества процесса ЛГК над $ГО_6$:

- высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на МТ легко изменять (регулировать) соотношение ДТ : бензин в режиме максимального превращения в ДТ или глубокого обессеривания для получения максимального количества сырья КК;
- за счет получения ДТ при ЛГК соответственно разгружается мощность установки КК, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

Отечественный одностадийный процесс ЛГК ВГ 350…500 °С проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температуре 420…450 °С, объемной скорости сырья 1,0…1,5 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции ВСГ около 1200 $м^3/м^3$.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс ЛГК проводят в одну или две ступени в многослойном РР с использованием трех типов катализаторов: широкопористого для гидродеметаллизации (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодержащего для ГК (ГК-35). В процессе ЛГК ВГ можно получить до 60 % летнего ДТ с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания — 15 °С (табл. 8.21).

Таблица 8.21 — **Показатели процессов ЛГК**

Показатель	ВНИИ НП		UOP
	Одностадийный	Двухстадийный	
Давление, МПа	5	5	До 7
Температура, °С:			
I стадия	420...450	350…380	441…468
II стадия	–	380…420	–
Поступило, %:			
сырье	100	100	–
водород	0,9	1,1	–
Всего	100,9	101,1	–
Получено,%:			
сероводород + аммиак	1,6	1,6	–
углеводородные газы	2,5	2,4	–
бензин	1,8	1,5	2
легкое ДТ	34,2	43,4	24,7*
сырье для КК	59,8	51,2	69,2
потери	1,0	1,0	–
Всего	100,9	101,1	–

* Фракция 166…343 °С.

Недостатком одностадийного процесса ЛГК является короткий цикл работы (3…4 мес.). Разработанный во ВНИИ НП следующий вариант процесса — двухступенчатый ЛГК с межрегенерационным циклом 11 мес. — рекомендован для комбинирования с установкой КК типа Г-43-107у.

8.5.8. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа

ГК является эффективным и исключительно гибким КП, позволяющим комплексно решить проблему глубокой переработки вакуумных дистиллятов

(ГКВД) с получением широкого ассортимента МТ в соответствии с современными требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

За рубежом (особенно на НПЗ США, Западной Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давлении 15...17 МПа, направленные на получение бензина (разработанные следующими четырьмя фирмами: ЮОП, ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экономической эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преимущественно ДТ при давлении 10...12 МПа и РТ при давлении 15 МПа. Технология двух отечественных модификаций — одно- и двухступенчатых процессов ГКВД (соответственно процессы 68-2к и 68-3к) — разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке ВГ 350...500 °С с содержанием металлов не более 2 млн$^{-1}$.

Одноступенчатый процесс ГК вакуумных дистиллятов проводят в многослойном (до пяти слоев) РР с несколькими типами катализаторов. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть РР оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

На рис. XV цв. вкладок приведена принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого ГК вакуумного дистиллята 68-2к (производительностью 1 млн т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении РТ).

Сырье (350...500 °С) и рециркулируемый гидрокрекинг-остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в ТО, затем в печи П-1 до температуры реакции и подают в РР Р-1 (Р-2 и т. д.). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых ТО, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45...55 °С направляют в сепаратор высокого давления С-1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от H_2S в абсорбере К-4 компрессором подают на циркуляцию.

Нестабильный гидрогенизат через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давления С-2, где выделяют часть углеводородных газов, а жидкий поток подают через ТО в СК К-1 для отгонки углеводородных газов и легкого бензина. Стабильный гидрогенизат далее разделяют в АК К-2 на тяжелый бензин, ДТ (через отпарную колонну К-3) и фракцию >360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество — как сырье для пиролиза, основа СМ и т. д.

В табл. 8.22 представлен материальный баланс одно- и двухступенчатого ГКВД с рециркуляцией гидрокрекинг-остатка (режим процесса: давление 15 МПа, температура 405...410 °С, объемная скорость сырья 0,7 ч$^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ 1500 м^3/м^3).

Таблица 8.22 — **Характеристики процессов получения средних дистиллятов при одно- и двухступенчатом вариантах процесса ГКВД**

Показатель	ДТ	РТ
Сырье:		
плотность, г/см^3	0,905/0,909*	0,894/0,909*
н. к. — к. к.	282...494/350...500	250...463/350...550
Содержание:		
сера, % мас.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
азот, ppm	940/695*	1000/695
Выход, % на сырье:		
H_2S	3,03/2,20	2,03/2,20
C_1+C_2	0,40/0,58	1,47/0,60
$C_3 + C_4$	0,79/3,40	4,10/3,77
легкий бензин	1,28/7,48	9,10/14,09
тяжелый бензин	8,53**/12,44	13,50/16,92
РТ	–	73,33/60,52
ДТ	88,03/75,36	–
Итого	102,06/101,46	103,53/103,10
Расход водорода, м^3/т	231/282	211/341
РТ:		
плотность, г/см^3	–	0,788/0,795
температура застывания, °С	–	–55/–60
высота некоптящего пламени, мм	–	27/25
ДТ:		
плотность, г/см^3	0,842/0,820	–
ЦЧ	54/58	–
температура застывания, °С	–18/–30	–
содержание серы, ppm	100/10	–

* Данные для газойля с температурой выкипания 10 % — 403 °С. ** Широкая бензиновая фракция.

Сравнительные показатели по выходу продуктов на отечественных и зарубежных установках ГКВД приведены в табл. 8.23.

Таблица 8.23 — **Показатели процессов ГКВГ на отечественных и зарубежных установках**

Показатель	Юнибон (UOP)	68-2К (ВНИИ НП, ВНИПИнефть)	Юникрекинг (Union Oil)	68-3К (ВНИИ НП, ВНИПИ-нефть)
Число стадий	1	1	2	2
Давление, МПа	17	15	17	15
Температура, °С	410...440	400...440	360...420	360...420
Выход, %:				
РТ				
типа 1 (165...270 °С)	57,9...61,9	62,0	63,7	68,0
типа 2 (135...270 °С)	72,8...72,9	–	–	70,0
ДТ (ДЗ)	72,9...73,1	71,0	–	72,2

Недостатками процессов ГК являются их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

8.5.9. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

В последние годы все большее применение находят процессы ГК высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизатов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гидрирование масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50...75 до 95...130 пунктов, снизить содержание серы с ≈2,0 до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуемость и снизить температуру застывания. Подбирая технологический режим и катализатор ГК, можно получать масла с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей.

Масла ГК представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (например, турбинных) и индустриальных (например, трансмиссионных) масел. В маслах ГК нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются химическим превращениям. Поэтому в масла ГК вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел зависят от условий ГК, типа катализатора и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % мас., а масла с индексом вязкости выше 110 составляет 40...60 % мас.

Для увеличения выхода целевых продуктов ГК часто осуществляют в две стадии. На первой стадии (при температуре 420...440 °С и давлении 20...25 МПа) на АНМ катализаторе проводят $ГО_б$ и гидрирование полициклических соединений. Во второй стадии (при температуре 320...350 °С и давлении 7...10 МПа) на бифункциональных катализаторах осуществляют гидроизомеризацию *н*-алканов. Так как изопарафины застывают при значительно более низкой температуре, чем парафины нормального строения, при гидроизомеризации понижается температура застывания масляных фракций и исключается операция депарафинизации растворителями.

8.5.10. Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжелая высокомолекулярная часть нефти, составляющая 25...30 % нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления ее переработки. До настоящего времени значительная доля нефтяных остатков (гудронов, асфальтов) использовалась часто без гидрооблагораживания в качестве КТ, сжигаемых в топках тепловых электростанций, котельных и бойлерных установках.

Все возрастающие требования к защите окружающей среды от загрязнения при сжигании сернистых КТ явились веской причиной развертывания широких научно-исследовательских работ по разработке процессов получения малосернистых КТ.

В 1960-е гг. появились процессы по получению КТ с пониженным содержанием серы путем $ГО_б$ вакуумных дистиллятов и последующим смешением их с гудроном.

В последующем, когда нормы на содержание серы ужесточились, такая технология уже не могла обеспечить получения КТ с содержанием серы менее 1 %. Появилась необходимость в глубоком облагораживании непосредственно ТНО.

Как было отмечено ранее (п. 8.4.6), при разработке ГКП облагораживания и последующей глубокой переработке нефтяных остатков возникли исключительные трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов процессов металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии промышленных процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков в зависимости от содержания в них металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в РР со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной деметаллизацией различными способами или без специальной подготовки. Наиболее перспективными для промышленной реализации считались процессы $ГО_б$ и ГК остаточного сырья с псевдоожиженным слоем катализатора. Тем не менее в нефтепереработке ряда стран внедрение получили преимущественно процессы со стационарным слоем катализатора, как сравнительно простые в аппаратурном оформлении, технологически гибкие и менее капиталоемкие.

Надо отметить, что последующая глубокая переработка гидрооблагороженных нефтяных остатков уже не является серьезной технологической проблемой. Так, когда они не используются как малосернистое КТ, их можно перерабатывать или ГК, или на установках КК.

8.5.11. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг)

Как основное достоинство ТП переработки ТНО следует отметить меньшие, по сравнению с КП, капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Главный недостаток, существенно ограничивающий масштабы их использования в нефтепереработке, — ограниченная глубина превращения ТНО и низкие качества дистиллятных продуктов. Значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов и газов характерны для процессов КК. Однако им присущи значительные как капитальные, так и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализаторов. Кроме того, процессы КК приспособлены к переработке лишь сравнительно благоприятного сырья — газойлей и остатков с содержанием тяжелых металлов до 30 мг/кг и коксуемостью ниже 10 % мас. В отношении глубины переработки ТНО и качества получающихся продуктов более универсальны гидрогенизационные процессы, особенно ГК. Но ГК требует проведения процесса при чрезмерно высоком давлении и повышенной температуре и, следовательно, наибольших капитальных и эксплуатационных затратах. Поэтому в последние годы наблюдается тенденция к разработке процессов промежуточного типа между ТК и каталитическим ГК, так называемых гидротермических процессов. Их проводят в среде водорода, но без применения катализаторов ГК. Очевидно, что гидротермические процессы будут несколько ограничены глубиной гидропереработки, но лишены ограничений в отношении содержания металлов в ТНО. Для них характерны средние между ТК и ГК показатели качества продуктов и капитальных и эксплуатационных затрат. Аналоги современных гидротермических процессов использовались еще перед Второй мировой войной для ожижения углей, при этом содержащиеся в них металлы частично выполняли роль катализаторов ГК. К гидротермическим процессам можно отнести гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг и донорно-сольвентный крекинг.

Гидровисбрекинг (ГВБ) имеет сходство как с ВБ, так и с каталитическим ГК, о чем свидетельствует название процесса. Процесс осуществляют без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температуре и времени контакта, что и ГК. Процесс проводят без значительного коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличивается растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций ГВБ. Так, процесс ГВБ фирмы

«Лурги» осуществляется при температуре 380...420 °С и давлении 12...15 МПа. Степень превращения гудрона составляет 60...66 % мас. Процесс испытан в масштабе пилотной установки. Данные по материальному балансу и качеству продуктов не сообщаются.

В настоящее время в БашНИИ НП разработан отечественный вариант ГВБ. В результате проведенных на пилотной установке исследований на гудроне западносибирской нефти установлено, что процесс целесообразно проводить при следующих оптимальных значениях технологических параметров: температура — 500 °С, давление — 5 МПа, кратность циркуляции водорода — 750 $нм^3/нм^3$ сырья и объемная скорость сырья — 0,3 $ч^{-1}$. Получен следующий материальный баланс процесса, % мас.: газ — 11,0; бензин — 6,3; ЛГ (160...340 °С) — 25,2 и остаток >340 °С — 53,5. Потребление водорода составляет около 1 % мас. Остаток ГВБ (> 340 °С) содержит 1,2 % мас. серы (в исходном гудроне 2,3 % мас.) и может использоваться как КТ М100 ($ВУ_{80\,°C}$ = 16).

Гидропиролиз проводят, как и термический пиролиз, при повышенных температуре (>500 °С) и давлении (>10 МПа) и времени контакта от нескольких секунд до одной минуты, но в среде водорода. Одной из модификаций гидропиролиза является процесс дина-крекинг, разработанный фирмой «Хайдрокарбон Рисерч».

Динакрекинг позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводят в трехсекционном РР с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции РР при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляют собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания подают в нижнюю секцию РР, где проводят газификацию кокса парокислородной смесью при температуре около 1000 °С с образованием ВСГ (смесь СО и H_2). Последний через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую для протекания реакций гидропиролиза (ГК) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляют без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подают в верхнюю секцию РР.

Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным $ГО_6$ дистиллятов и гидрированием диенов. Примерный материальный баланс процесса при переработке гудрона калифорнийской нефти по варианту с рециркуляцией средних дистиллятов (в % мас.) следующий: топливный газ — 32,5, нафта ($С_5$–204 °С) — 43,3; средние дистилляты (204...371 °С) — 4,4, тяжелые дистилляты (>371 °С) — 24,3. Действует демонстрационная установка мощностью около 250 тыс. т/год. Предполагается строительство промышленной установки мощностью около 2,6 млн т/год.

Донорно-сольвентные процессы основаны на использовании технологии, применявшейся ранее для ожижения углей, а в 1950-х гг. — в процессе «Варга»

(ВНР). Это — ГК средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора одноразового пользования. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-сольвентных процессов под разными названиями: донорно-сольвентный ВБ («Лурги»), донорная переработка битуминозных углей («Галф Канада»), донорно-сольвентный крекинг («Петро-Канада»), донорный ВБ («Эксон») и др. В этих процессах ТНО смешивают с растворителем (сольвентом) — донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нафтеновых углеводородов, реже — чистые нафтены (например, тетралин), которые обладают способностью легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции: хорошего растворителя ТНО и донора водорода.

В донорно-сольвентном процессе фирмы «Галф Канада» гудрон (>500 °С) тяжелой или битуминозной нефти смешивают с донором водорода при давлении 3,5...5,6 МПа и подают в П, где нагревают до температуры 410...460 °С, и далее — в выносной РР (кокинг-камера), где выдерживают в течение определенного времени. Продукты донорно-сольвентного крекинга затем подвергают фракционированию в сепараторе и АК на газ, нафту и средние дистилляты. Последние после гидрирования в специальном блоке по обычной технологии в присутствии стандартных катализаторов подают на рециркуляцию в качестве донора водорода. Остаток АК направляют на вакуумную перегонку с получением ВГ и остатка. На пилотной установке донорно-сольвентного крекинга гудрона получен следующий выход продуктов, % мас: газ — 5,2; нафта — 23,7; атмосферный газойль — 7,7; ВГ — 30; вакуумный остаток — 33,1.

9.1. Краткая характеристика и классификация НПЗ

НПЗ представляет собой совокупность основных нефтетехнологических процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование промышленного предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-механические цеха, цеха КИПиА, паро-, водо- и электроснабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения, медпункты, столовые, диспетчерская, дирекция, отделы кадров, финансов, снабжения, бухгалтерия и т. д.). Целевое назначение НПЗ — производство в требуемых объеме и ассортименте высококачественных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии (в последние годы — и товаров народного потребления).

Современные нефтеперерабатывающие предприятия характеризуются большой мощностью как НПЗ (исчисляемой миллионами тонн в год), так и составляющих их технологических процессов. В этой связи на НПЗ исключительно высоки требования к уровню автоматизации технологических процессов, надежности и безопасности оборудования и технологии, квалификации обслуживающего персонала.

Мощность НПЗ зависит от многих факторов, прежде всего от потребности в тех или иных нефтепродуктах экономического района их потребления, наличия ресурсов сырья и энергии, дальности транспортных перевозок и близости соседних аналогичных предприятий.

Общеизвестно, что крупные предприятия экономически эффективнее, чем мелкие. На крупных НПЗ имеются благоприятные предпосылки для сооружения мощных высокоавтоматизированных технологических установок и комбинированных производств на базе крупнотоннажных аппаратов и оборудования для более эффективного использования сырьевых, водных и земельных ресурсов и значительного снижения удельных капитальных и эксплуатационных расходов. Но при чрезмерной концентрации нефтеперерабатывающих (и нефтехимических) предприятий пропорционально росту мощности возрастает радиус

перевозок, увеличивается продолжительность строительства и, что особенно недопустимо, ухудшается экологическая ситуация внутри и вокруг НПЗ.

Отличительной особенностью НПЗ является получение разнообразной продукции из одного исходного нефтяного сырья. Ассортимент нефтепродуктов НПЗ исчисляется обычно сотнями наименований. Характерно, что в большинстве технологических процессов производят преимущественно только компоненты или полупродукты. Конечные товарные нефтепродукты получают, как правило, путем компаундирования нескольких компонентов, производимых на данном НПЗ, а также добавок и присадок. Это обусловливает необходимость иметь в составе НПЗ разнообразный набор технологических процессов с исключительно сложной взаимосвязью по сырьевым, продуктовым и энергетическим потокам.

По ассортименту выпускаемых нефтепродуктов нефтеперерабатывающие предприятия принято классифицировать на следующие группы (профили):

1) НПЗ топливного профиля;
2) НПЗ топливно-масляного профиля;
3) НПЗ топливно-нефтехимического профиля (нефтехимкомбинаты);
4) НПЗ (нефтехимкомбинаты) топливно-масляно-нефтехимического профиля.

Среди перечисленных выше нефтеперерабатывающих предприятий наибольшее распространение имеют НПЗ топливного профиля, поскольку по объемам потребления и производства МТ значительно превосходят как СМ, так и продукцию нефтехимического синтеза. Естественно, комплексная переработка нефтяного сырья (т.е. топливно-масляно-нефтехимическая) экономически более эффективна по сравнению с узкоспециализированной переработкой, например чисто топливной.

Наряду с мощностью и ассортиментом нефтепродуктов, важным показателем НПЗ является глубина переработки нефти.

Глубина переработки нефти (ГПН) — показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине ГПН можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов. Разумеется, что НПЗ с высокой долей вторичных процессов располагает большей возможностью для производства из каждой тонны сырья большего количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.

В мировой нефтепереработке до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отечественной нефтепереработке под ГПН подразумевается суммарный выход в процентах на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве КТ:

$$ГПН = 100 - КТ - (Т + П),$$

где $Т$ и $П$ — соответственно удельные затраты топлива на переработку и потери нефти на НПЗ в процентах на сырье.

За рубежом ГПН определяют преимущественно как суммарный выход светлых нефтепродуктов от нефти, т. е. имеется в виду глубина топливной переработки нефти.

Понятие ГПН, выраженное в виде вышеприведенного уравнения, несколько условно, так как выход непревращенного остатка, в том числе КТ, зависит не только от технологии нефтепереработки, но и, с одной стороны, от качества нефти и, с другой — как будет использоваться нефтяной остаток: как КТ или как сырье для производства битума, как нефтяной пек, СТ или ГТТ и т. д. Так, даже при неглубокой переработке путем только атмосферной перегонки легкой марковской нефти, содержащей 95,7% суммы светлых, ГПН составит более 90%, в то время как при углубленной переработке до гудрона арланской нефти с содержанием суммы светлых 43% этот показатель составит менее 70%.

Исходя из этих соображений были предложения характеризовать ГПН по величине отбора светлых нефтепродуктов только вторичными процессами (ГК, КК и т. д.) из фракций нефти, выкипающих при температуре выше 350 °С (т. е. из мазута).

В соответствии с этой методикой переработка нефти атмосферной перегонкой будет соответствовать нулевой глубине переработки.

В современной нефтепереработке НПЗ подразделяют (без указания разграничивающих пределов ГПН) на 2 типа: с неглубокой и глубокой переработкой нефти. Такая классификация недостаточно информативна, особенно относительно НПЗ типа ГПН: неясно, какие именно вторичные процессы могут входить в его состав.

По способу углубления переработки можно дать НПЗ следующее определение: это совокупность технологических процессов, в которых осуществляется последовательное (ступенчатое) извлечение, облагораживание и физико-химическая переработка дистиллятных фракций нефти и, соответственно, концентрирование остатков (до мазута, гудрона, тяжелого гудрона ГВП, асфальта, кокса и т. д.). По этому признаку удобно классифицировать НПЗ на следующие 4 типа:

1) НПЗ неглубокой переработки (НГПН);
2) НПЗ углубленной переработки (УПН);
3) НПЗ глубокой переработки (ГПН);
4) НПЗ безостаточной переработки (БОПН).

Об эффективности использования перерабатываемой нефти на НПЗ различных типов можно судить по данным, приведенным в табл. 9.1.

Качество перерабатываемого нефтяного сырья оказывает существенное влияние на технологическую структуру и технико-экономические показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легкие нефти с высоким потенциальным содержанием светлых, чем сернистые и высокосернистые, особенно с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, переработка которых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Таблица 9.1 — **Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти**

Показатель нефтепереработки	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
Тип остатка	Мазут	Гудрон	Тяжелый гудрон	Нет остатка
Выход остатка, % на нефть средней сортности	40…55	20…30	10…15	0
Глубина переработки нефти, % мас. (без учета *Т* и *П*)	45…60	70…80	85…90	100
Эффективность использования нефти, баллы	2	3	4	5

Одним из важных показателей НПЗ является также соотношение ДТ : бензины. На НПЗ НГПН это соотношение не поддается регулированию и обусловливается потенциальным содержанием таких фракций в перерабатываемой нефти. На НПЗ углубленной или глубокой переработки нефти потребное соотношение ДТ : бензины регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов АБ и ДТ в соответствующих пропорциях. Так, НПЗ преимущественно бензинопроизводящего профиля комплектуется, как правило, процессами КК и алк. Для преобладающего выпуска ДТ в состав НПЗ обычно включают процесс ГК.

9.2. Основные принципы проектирования НПЗ

Современные и перспективные НПЗ должны:

1) обладать оптимальной мощностью, достаточной для обеспечения потребности экономического района в товарных нефтепродуктах;
2) обеспечивать требуемое государственными стандартами качество выпускаемых нефтепродуктов;
3) осуществлять комплексную и глубокую переработку выпускаемых нефтепродуктов;
4) быть высокоэффективным, конкурентноспособным, технически и экологически безопасным предприятием.

Ни один НПЗ не может вырабатывать все виды нефтепродуктов, в которых нуждаются потребители, и одинаково эффективно перерабатывать все типы добываемых в стране нефтей, весьма существенно различающихся между собой по качеству. Следовательно, не может быть единого стандартного (типового) НПЗ, который можно строить в любом районе страны и в любой исторический период. Для каждого нового НПЗ требуется индивидуальное проектирование с учетом качества перерабатываемой нефти, экономической целесообразности,

а также природных, геологических, гидрогеологических, климатических и других условий района его строительства. При этом следует максимально использовать многолетний (более ста лет) практический опыт эксплуатации НПЗ и новейшие достижения в технике и технологии нефтепереработки, достигнутые в стране и мире к моменту начала проектирования.

При проектировании НПЗ могут быть использованы типовые проекты отдельных технологических процессов и комбинированных установок, разработанных применительно к переработке трех сортов нефтей:

1) высокосортных, к которым можно отнести малосернистые с высоким или повышенным содержанием светлых типа бакинских, грозненских нефтей;
2) среднесортных, к которым следует отнести сернистые с умеренным содержанием светлых типа смесей западносибирских нефтей;
3) низкосортных высокосернистых с низким содержанием светлых типа нефтей «Большого Арлана».

Место строительства, профиль, мощность НПЗ, тип нефти, ассортимент выпускаемых нефтепродуктов и другие исходные данные определяются заданием на его проектирование, которое выдается генеральным заказчиком специализированной проектной организации. Проектный институт, открыв заказ на проектирование, выполняет на первом этапе технико-экономическое обоснование (ТЭО) строительства нового НПЗ, используя для этой цели типовые проекты отдельных процессов и технологические регламенты новых производств, разработанные отраслевыми или академическими НИИ.

На основании ТЭО уточняются месторасположение и размеры площадки строительства, определяются основные технико-экономические показатели (капитальные вложения, себестоимость, рентабельность, производительность труда, прибыль, фондоотдача, расходы воды, пара, топлива, электроэнергии и др.).

Следующим, наиболее сложным и ответственным, этапом проектирования является разработка оптимальной технологической схемы (структуры) НПЗ. Оптимизация технологической структуры заключается в расчетном выборе наиболее экономически целесообразного варианта набора технологических установок. Выбранный набор технологических процессов должен обеспечить оптимальную глубину переработки данной нефти и выпуск заводом заданного ассортимента нефтепродуктов высокого качества с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. Каждый из выбранных технологических процессов, их оборудование, уровень автоматизации и экологической безопасности должны соответствовать новейшим достижениям науки и техники. При минимизации капитальных и эксплуатационных затрат наиболее значительный эффект достигается, когда в проекте предусматривается строительство НПЗ на базе крупнотоннажных технологических процессов и комбинированных установок. При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигают:

– экономии капитальных вложений в результате сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технологических коммуникаций и инженерных се-

тей, более компактного расположения оборудования и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, киповских и других помещений и тем самым увеличения плотности застройки;
- экономии эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степени утилизации тепла отходящих потоков и др., а также в результате сокращения численности обслуживающего персонала (т. е. повышения производительности труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т. д.;
- снижения потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду.

Считается, что на НПЗ средней мощности (5...7 млн т/год) каждый процесс должен быть представлен одной технологической установкой. Однако при такой технологической структуре НПЗ связи между процессами становятся весьма жесткими, резко повышаются требования к надежности оборудования, системе контроля и автоматизации, сроку службы катализаторов. В современной практике проектирования и строительства НПЗ большой мощности (10...15 млн т/год) предпочтение отдают двухпоточной схеме переработки нефти, когда каждый процесс представлен двумя одноименными технологическими установками. При этом процесс, для которого ресурсы сырья ограничены при данной мощности НПЗ, может быть представлен одной технологической установкой (алк., коксование, ВБ, производство серы и др.).

Технологическая структура маслоблоков НПЗ топливно-масляного профиля, в отличие от топливных производств, характеризуется небольшим разнообразием, но многочисленностью. Наиболее распространенная схема масляной переработки нефти состоит из следующей последовательности процессов:
- атмосферно-вакуумной перегонки маслянистой нефти (АВТМ) с отбором обычно двух-трех узких дистиллятных фракций и гудрона;
- деасфальтизации гудрона;
- селективной очистки масляных фракций и деасфальтизата;
- депарафинизации рафинатов;
- ГО (или контактной очистки) депарафинированных рафинатов.

Поскольку процедуре очистки подвергается раздельно каждая из отбираемых на АВТМ узких масляных фракций, проектировщики маслоблоков располагают ограниченными возможностями как для укрупнения единичной мощности технологических процессов, так и для их комбинирования.

Исходя из принятой оптимальной мощности НПЗ топливного профиля, равной 12 млн т/год, на основании технико-экономических расчетов и опыта эксплуатации современных отечественных и зарубежных заводов принята оптимальной мощность головной установки АВТ, равная 6 млн т/год.

Наиболее часто комбинируют следующие процессы: ЭЛОУ — АВТ (АТ), ГО бензина — КР, ГО ВГ — КК — газоразделение, сероочистка газов — производст-

во серы; вакуумная перегонка — ГО — КК — газофракционирование; деасфальтизация — селективная очистка, депарафинизация — обезмасливание и др.

В отечественной нефтепереработке разработаны следующие модели комбинированных установок (табл. 9.2):

1) НПН ЛК-6у — производительностью 6 млн т/год;
2) УПН ГК-3 — производительностью 3 млн т/год;
3) переработки ВГ Г-43-107 — производительностью 2 млн т/год;
4) переработки мазута КТ-1, включающая в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и ВБ гудрона;
5) переработки мазута КТ-1у, отличающаяся от КТ-1 использованием процесса ЛГК вместо ГО ВГ;
6) переработки мазута КТ-2, которая отличается от КТ-1у использованием вместо обычной вакуумной перегонки ГВП с отбором фракции 350...540 °С (и отсутствием процесса ВБ).

Таблица 9.2 — **Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок**

Технологический процесс	ЛК-6у	ГК-3	Г-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ — АТ	+	–	–	–	–	–
ЭЛОУ — АВТ	–	+	–	–	–	–
Вакуумная перегонка мазута	–	–	–	+	+	–
ГВП мазута	–	–	–	–	–	+
ВПБ	–	+	–	–	–	–
ГО бензина	+	+	–	–	–	–
ГО керосина	+	–	–	–	–	–
ГО ДТ	+	–	–	–	–	–
ГО ВГ	–	–	+	+	–	–
ЛГК ВГ	–	–	–	–	+	+
КР бензина	+	–	–	–	–	–
КК ВГ	–	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
ВБ гудрона	–	+	–	+	+	–

Модели 1–4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих установок, на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже соответственно на 36 и 40%, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

С использованием высокопроизводительных комбинированных установок, а именно ЛК-6у и КТ-1, были в последние годы сооружены и пущены в эксплуа-

тацию высокоэффективные НПЗ нового поколения в гг. Павлодаре, Чимкенте и Чарджоу, на которых осуществляется углубленная переработка нефти. В их состав кроме ЛК-6у и КТ-1 дополнительно входят такие процессы, как алк., коксование, производство водорода, серы, битума и т. д. Тенденция к укрупнению единичной мощности и комбинированию нескольких процессов характерна не только для нефтеперерабатывающей промышленности. Она является генеральной линией развития и других отраслей промышленности, таких как нефтехимическая, химическая, металлургия и др.

9.3. Современные проблемы технологии переработки нефтяных остатков в моторные топлива

В наступившем XXI в. актуальнейшей проблемой мировой экономики будет исчерпание запасов нефти. Извлекаемых ее запасов в мире (~140 млрд т) при сохранении нынешнего уровня добычи (~3,2 млрд т) хватит примерно на 40 лет. А запасов нефти в России (<7 млрд т) при нынешнем уровне добычи ~500 млн т/год) хватит лишь на 14...15 лет. Запасы ее в последнее десятилетие практически не восполнялись новыми геологическими открытиями месторождений типа Самотлора и к тому же истощались в результате неэффективной разработки и неглубокой переработки. Так, за период с 1991 по 1999 гг. темпы прироста извлекаемых запасов нефти по отношению к объему ее добычи уменьшились с 1,81 до 0,42. К тому же в ближайшие два-три десятилетия мы обречены работать с трудноизвлекаемыми низкорентабельными запасами, малодебитными месторождениями с высокой степенью выработанности начальных запасов нефти. Так, степень выработанности начальных запасов нефти по разрабатываемым месторождениям Западной Сибири составляет ныне 38,7%, по Волго-Уральскому региону — 68,8, Северному Кавказу — 82. Выработанность наиболее крупных месторождений превысила: Самотлорского — 68, Федоровского — 63, Мамонтовского — 74, Ромашкинского — 86 и Арланского — 84%. С ростом выработанности, естественно, растет обводненность добываемой нефти, снижаются дебиты скважин и темпы отбора запасов. Обводненность извлекаемой нефти в среднем по России в настоящее время 82%. Дебиты добывающих нефтяных скважин снизились за последние 20 лет более чем в 5 раз, при этом в некоторых регионах (Татнефть, Башнефть, Пермьнефть) их уровень составляет около 5 т/сут.

Таким образом, проблема дефицита дешевой нефти для России становится исключительно актуальной. Но тем не менее Россия, как и в годы «нефтяного бума», продолжает экспортировать нефть в больших объемах (более половины добычи). Не исключено, что если своевременно не покончить с ошибочными представлениями о «неиссякаемости, неисчерпаемости и дешевизне нашей нефти», то через несколько десятилетий придется внести ее в «Красную книгу»

природных ресурсов и последующее поколение россиян будет вынуждено синтезировать ее из ТГИ.

Эффективность переработки добываемой нефти в России, США и Западной Европе в 1999 г. показана в табл. 9.3. Из нее следует, что нефтепереработка России существенно отстает как по объему и глубине переработки нефти, так и по превращению ее в моторные виды топлива.

Таблица 9.3 — **Показатели нефтеперерабатывающего комплекса мира, США, Западной Европы и России (за 1999 г.)**

Показатель	США	Западная Европа	Россия	Мир
Добыто нефти, млн т	284	298	304	3228
Переработка, млн т	787	686	168	3228
ГПН, % мас.	93,0	87	64,7	80
Произведено МТ, млн т/год (%):	569 (72,3)	294,5 (42,9)	74 (44,1)	–
в том числе:				–
бензинов	330 (42,0)	130 (19)	24 (14,3)	
ДТ	168 (21,9)	132 (19,2)	43 (25,6)	–
РТ	71 (9,0)	32,5 (4,7)	7 (4,2)	–

В условиях реально наступающего дефицита нефти и возрастающих сложностей по ее извлечению из недр земли, а также при наличии в достаточных количествах газового и угольного топлива для сжигания в топках котлов существующая практика нерационального расходования нефтяных ресурсов не может быть оправдана. Нефть должна полностью и без остатка перерабатываться с получением только высококачественных и экологически чистых продуктов, прежде всего МТ, высокоиндексных СМ и сырья для нефтехимического синтеза. Стратегическим направлением развития нефтепереработки следует считать (узаконить) глубокую и безостаточную переработку нефти и значительное сокращение объемов экспорта. При этом тепло- и электроэнергетику России, обладающей большими запасами газа (более трети мировых), целесообразно перевести на более экологически чистые и ресурсообеспеченные «голубое» и ядерное топлива.

Глубина отечественной переработки нефти за последние 30 лет, несмотря на многократное принятие государственных программ по этой проблеме, практически не повышалась и «застыла» на уровне 64...65%. Остальную ее треть в виде сернистого и высокосернистого КТ сжигали и продолжают сжигать на тепло- и электростанциях, выбрасывая в воздушный бассейн огромные количества токсичных оксидов серы и азота. В настоящее время и в перспективе нет альтернативы рациональному и комплексному использованию нефти, глубокой и безостаточной ее переработке с получением экологически чистых продуктов.

При нынешнем состоянии техники и технологии нефтепереработки отечественные НПЗ способны превратить в МТ лишь дистиллятные фракции нефти, выкипающие до 500 °С (~⅔ ее части). Остальная треть нефти в виде гудрона традиционно используется как КТ, битум, нефтяные пеки, сырье коксования и т. д.

Непреодолимым до сих пор техническим барьером для глубокой и безостаточной ее переработки являлись проблемы, связанные, во-первых, с избытком углерода и, во-вторых, с повышенным содержанием в нефтяных остатках металлов, являющихся необратимыми ядами для катализаторов.

Известно, что нефть, особенно тяжелая, типа арланской, содержит меньше водорода (и больше углерода), чем МТ. Усредненная нефть (как товарная западносибирская) содержит 86% углерода, 12,7 водорода и 1,3 гетероатомов (преимущественно серы). Содержание водорода в бензине (с суммарным содержанием ароматики 25%) и ДТ составляет соответственно 14 и 13,3% мас. При соотношении бензин : ДТ 1 : 1,5 (характерном для России) содержание H_2 в усредненном МТ составит 13,6%. Следовательно, для превращения нефти в МТ и удаления гетероатомов теоретически потребуется введение H_2 извне в количестве 1% мас. на исходную нефть. При этом теоретический выход МТ можно довести до 98...99%. Однако гидрирование высокомолекулярных составляющих нефти (типа мазутов и гудронов) с низким содержанием водорода (в гудроне его ~10...11%) потребует проведения ГКП при температурах ~450 °С, чрезвычайно высоких давлениях (20...30 МПа) и с исключительно большими расходами дорогих катализаторов из-за быстрого их отравления металлами, сконцентрированными в нефтяных остатках. Следовательно, гидрокаталитические варианты глубокой переработки нефтяных остатков экономически и технически бесперспективны для отечественной нефтепереработки. ГКП (например, ГК) могут быть использованы лишь для углубленной переработки деасфальтизированных и деметаллизированных нефтяных остатков или высококипящих дистиллятных фракций нефти типа вакуумных и глубоковакуумных газойлей.

В мировой нефтепереработке преобладают технологические процессы, основанные на удалении из нефтяных остатков избытка углерода и перераспределении содержащегося в исходной нефти водорода. Расчеты по балансам водорода показывают, что для производства МТ теоретически потребуется удалить из усредненной нефти 5,3% стопроцентного углерода или 5,5% углерода в виде нефтяного кокса, кокса на катализаторе, адсорбенте или контакте. Таким образом, предельный выход МТ из усредненной нефти составит ~93%.

Фактический выход МТ будет обусловливаться качеством перерабатываемой нефти, прежде всего элементным, фракционным и химическим ее составом. Разумеется, при переработке легких нефтей или газоконденсатов этот показатель будет выше 93%, а из тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей (типа арланской) выход МТ составит не более 90%.

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, а в последние годы — ГВП) с высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, металлов и гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом часто ограничиваются неглубокой переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как битум, нефтяной пек и КТ.

Из процессов глубокой химической переработки гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мировой практике наибольшее распространение получили следующие:

1) замедленное коксование (ЗК), предназначенное для производства кускового нефтяного кокса, используемого как углеродистое сырье для последующего изготовления анодов, графитированных электродов для черной и цветной металлургии, а также низкокачественных дистиллятных фракций МТ и углеводородных газов;
2) термоконтактное коксование (ТКК), так называемый непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом — флюид-крекинг, целевым назначением которого является получение дистиллятных фракций, газов и побочного порошкообразного кокса, используемого как малоценное энергетическое топливо;
3) комбинированный процесс ТКК с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг» с получением кроме дистиллятов синтез-газов;
4) процессы КК или ГК нефтяных остатков после их предварительной деасфальтизации и деметаллизации (ДА и ДМ) посредством следующих некаталитических процессов:
   - сольвентной ДА и ДМ (процесс «Демекс» фирмы ЮОП, «Розе» фирмы «КеррМакги» и др.) с получением деасфальтизатов с низкой коксуемостью и пониженным содержанием металлов и трудноутилизируемого остатка — асфальтита; они характеризуются высокой энергоемкостью, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами;
   - процессы ТАДД (процессы АРТ в США, в Японии НОТ и ККИ, АКО, ЗД и др.) с получением облагороженного сырья для последующей каталитической переработки;
   - высокотемпературные процессы парокислородной газификации ТНО с получением энергетических или технологических газов, пригодных для синтеза МТ, производства водорода, аммиака, метанола и др. Эти процессы характеризуются исключительно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Перечисленные выше процессы, за исключением ЗК, не предусматриваются в государственных программах строительства и развития нефтепереработки России на ближайшую перспективу. В то же время на многих НПЗ страны осуществляется строительство бесперспективного процесса ВБ. Надо отметить,

что в этом процессе не происходит удаления избыточного углерода гудрона, осуществляется лишь незначительное снижение вязкости остатка, что позволяет несколько уменьшить расход дистиллятного разбавителя при получении КТ.

Для безостаточной переработки ТНО в МТ наиболее приемлемы, по мнению авторов книги, термоконтактные процессы, осуществляемые при повышенных температурах крекинга и малом времени контакта на поверхности дешевого природного адсорбента в РР нового поколения и регенераторах-котлах с получением дистиллятных полупродуктов, направляемых на облагораживание и каталитическую переработку.

С. А. Ахметовым и профессором Ж. Ф. Галимовым разрабатываются технологические и конструктивные основы перспективного термоадсорбционного процесса безостаточной переработки ТНО под названием экспресс-термоконтактный крекинг (ЭТКК) [1]. Сущность этого технически легко реализуемого процесса состоит в его высокой интенсивности, достигаемой в условиях кратковременности (доли секунды) контакта тонкодиспергированного нефтяного сырья с дешевым природным адсорбентом при температуре 510...530 °С в РР циклонного типа с последующей окислительной регенерацией закоксованного адсорбента.

В РР осуществляется легкая (экспресс) конверсия, деметаллизация и частичная декарбонизация без чрезмерного крекирования сырья с образованием преимущественно газойлевого дистиллята, направляемого для последующей каталитической переработки в МТ (процессами КК или ГК).

Предлагаемый процесс позволяет осуществлять безостаточную экобезопасную переработку любого ТНО или битуминозных нефтей без ограничения требований к их качеству по коксуемости, сернистости и металлосодержанию.

В качестве контактного адсорбента, на котором сорбируются металлы ТНО (никель, ванадий и др.), применяются пылевидные и порошкообразные природные рудные и нерудные материалы и отходы их переработки (железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, горелая порода, каолин), а также отработанный катализатор крекинга. Часть отработанного контакта непрерывно выводится из системы его циркуляции между РР и РГР.

Технологический режим процесса ЭТКК мазута следующий:

В РР:	
температура	510...520 °С;
время контакта	0,05...0,1 с;
кратность циркуляции адсорбента	7...15 кг/кг;
В РГР:	
температура	650...750 °С

[1] Известия вузов. Нефть и газ. — 2003. — № 3. — С. 129.

Примерный материальный баланс ЭТКК при переработке 47% мазута западносибирской нефти (в % мас.):

Сухой газ + H_2S	1,5
Газ C_3–C_4	4
Бензин (н. к. — 195 °С)	6,5
ЛГ (195...350 °С)	12
Тяжелый газойль (>350 °С)	67,5
Кокс	8
Потери	0,5

9.4. Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля

Нефтеперерабатывающие заводы неглубокой переработки нефти (НПЗ НГПН) характеризуются наиболее простой технологической структурой, низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с НПЗ углубленной или глубокой нефтепереработки. Основной недостаток НПЗ НГПН — большой удельный расход ценного и дефицитного нефтяного сырья и ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Наиболее типичный нефтепродукт такого типа НПЗ — КТ, ДТ, АБ (при необходимости печное топливо), сухой и сжиженные газы. Глубина отбора МТ ограничивается потенциальным содержанием их в исходной нефти. Строительство НПЗ НГПН могут позволить себе лишь страны, располагающие неограниченными ресурсами нефти, такие как Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Кувейт. Очевидно, нефтепереработка России, обладающая скромными запасами нефти (менее 5% от мировых), должна ориентироваться только на глубокую или безостаточную переработку нефти.

Типовая блок-схема [2] НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти представлена на рис. 9.1.

Как видно из рис. 9.1, технологическая структура НПЗ НГПН представляет собой, по существу, тот же набор технологических процессов, которые входят в состав комбинированной установки ЛК-6у (см. табл. 9.2).

Осуществление технологии следующей ступени нефтепереработки — углубленной переработки нефти с получением МТ в количествах, превышающих потенциальное их содержание в исходном сырье, — связано с физико-химической переработкой остатка от атмосферной перегонки — мазута.

---

[2] Под термином блок-схема понимают определенную последовательность технологических процессов НПЗ.

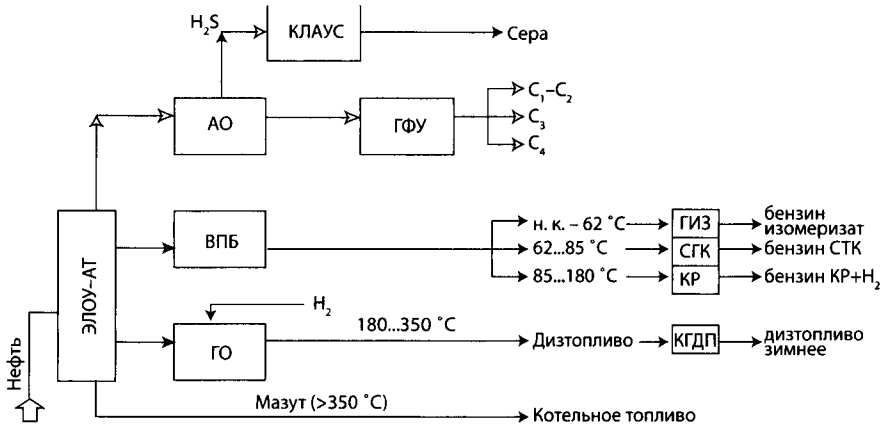


Рисунок 9.1 — Блок-схема НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти (комбинированной установки ЛК-6у):
ВПБ — вторичная перегонка бензина; АО — аминная очистка; ГФУ — газофракционная установка; ГО — гидроочистка; КР — каталитический риформинг; СГК — селективный гидрокрекинг; КГДП — каталитическая гидродепарафинизация

В мировой практике при углубленной и глубокой переработке нефти исключительно широкое распространение получили схемы переработки мазута посредством вакуумной или ГВП с последующей каталитической переработкой вакуумного (или глубоковакуумного) газойля в компоненты МТ.

Количество труднопереработываемого ТНО — гудрона — при этом примерно вдвое меньше по сравнению с мазутом. Технология химической переработки ВГ в нефтепереработке давно освоена и не представляет значительных технических трудностей.

На рис. 9.2 приведена блок-схема НПЗ, наиболее широко применяемая при углубленной переработке сернистых нефтей.

Глубокая переработка гудронов с максимальным получением компонентов МТ может быть осуществлена посредством тех же промышленных технологических процессов, которые применяются при переработке вакуумных (глубоковакуумных) газойлей, но с предварительной деасфальтизацией и деметаллизацией сырья (рис. 9.3), где одновременно достигается деметаллизация и снижение коксуемости нефтяного остатка. Для этой цели более предпочтительна энергосберегающая технология процесса ТАДД типа АРТ, ЗД, АКО и ЭТКК.

На рис. 9.4–9.7 представлены варианты блок-схем перспективных НПЗ глубокой и безостаточной переработки сернистых нефтей.

В состав перспективных НПЗ рекомендованы освоенные в промышленном или опытно-промышленном масштабе такие процессы нового поколения, как ТАДД (типа ЗД или АРТ) мазута или гудрона; ЛКГ и ГК деметаллизованного газойля, бензина процесса ТАДД и ЛГ КК; ККМС газойля и нестабильного бензина процесса ЛКГ, а также сопутствующие ККМС процессы производства высококачественных бензинов — алк. и производство МТБЭ.

Эти схемы перспективных НПЗ позволяют получить высокооктановые компоненты АБ, такие как изомеризат, риформат, алкилат, МТБЭ, бензины КК и ГК и СГК, сжиженные газы C_3 и C_4, столь необходимые для производства неэтилированных высокооктановых АБ с ограниченным содержанием ароматических углеводородов, а также малосернистые ДТ и РТ летних и зимних сортов.

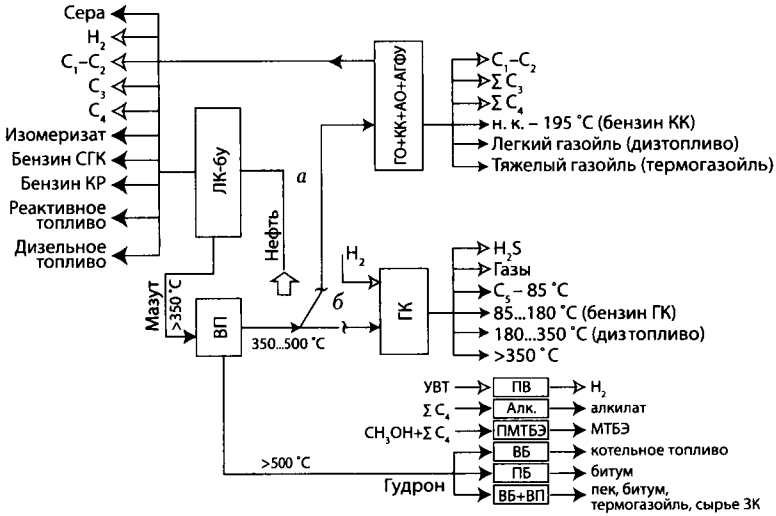


Рисунок 9.2 — Блок-схема НПЗ углубленной переработки сернистой нефти в комплексе комбинированной установки ЛК-6у:
а — КТ-1; б — гидрокрекинг (ГК); КК — каталитический крекинг; ВБ — висбрекинг; Алк. — алкилирование; ПБ — производство битума; ВП — вакуумная перегонка; ПВ — производство водорода; ПМТБЭ — производство МТБЭ

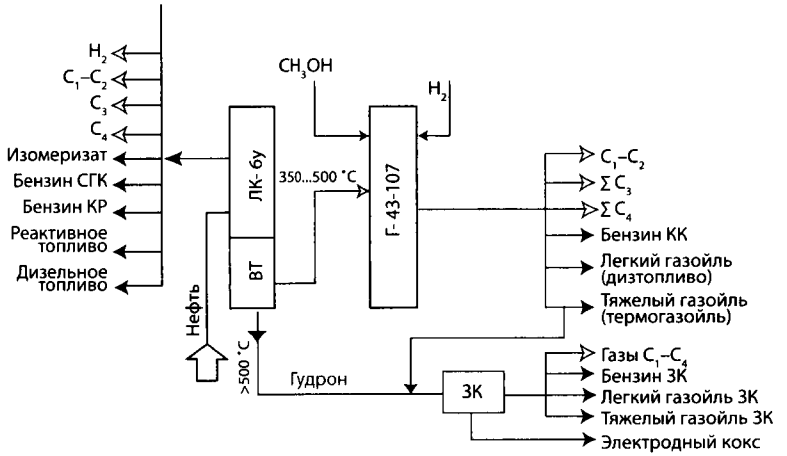


Рисунок 9.3 — Блок-схема глубокой переработки сернистой нефти с выработкой нефтяного кокса:
Г-43-107 — комбинированная установка; ЗК — замедленное коксование

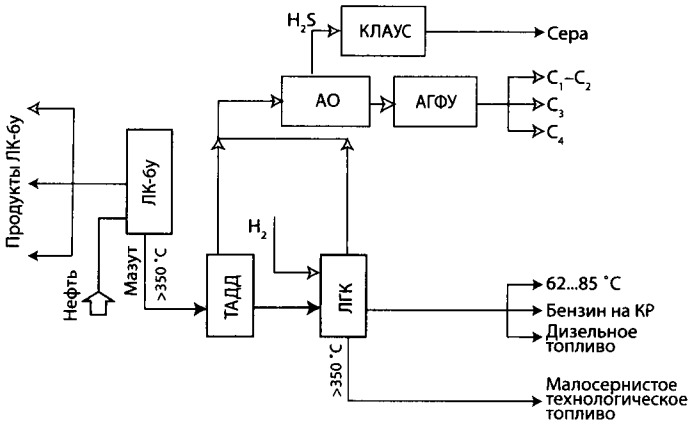


Рисунок 9.4 — Блок-схема перспективного НПЗ глубокой переработки сернистой нефти: ТАДД — процесс термоабсорбционной деасфальтизации и деметаллизации; ЛГК — легкий гидрокрекинг

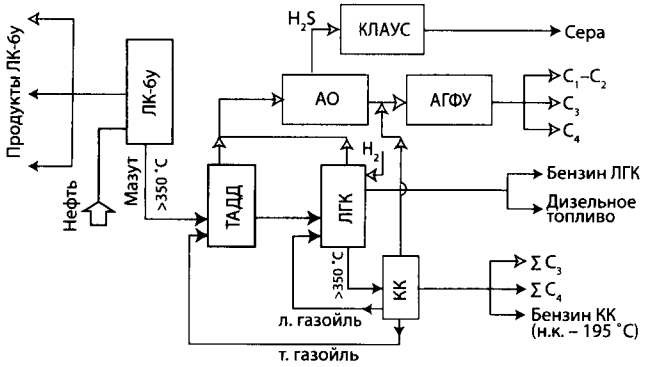


Рисунок 9.5 — Блок-схема перспективного НПЗ безостаточной переработки сернистой нефти с выработкой максимума АБ

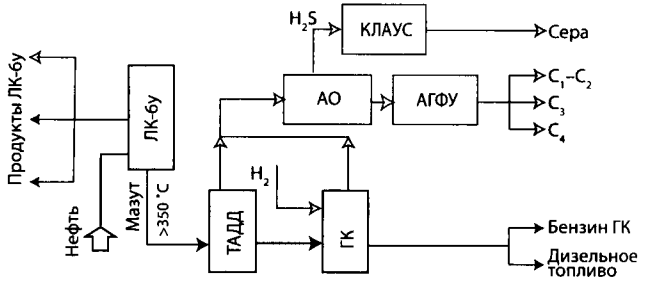


Рисунок 9.6 — Блок-схема перспективного НПЗ безостаточной переработки сернистой нефти с выработкой максимума ДТ

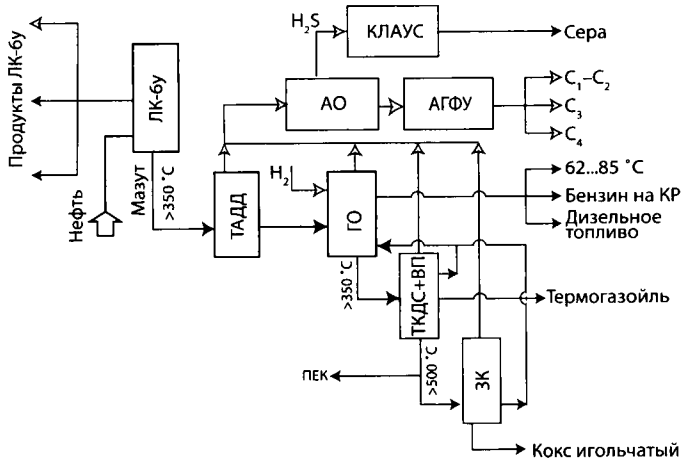


Рисунок 9.7 — Блок-схема перспективного НПЗ глубокой переработки сернистой нефти с получением МТ и игольчатого кокса

Глубина переработки нефти на таком НПЗ составит около 90 %.

Из данных табл. 9.4 видно, что при переработке западносибирской нефти максимальный выход МТ (81,4 %) достигается при комбинированнии ЛК-6у с процессом ТАДД и ГК (см. рис. 9.6), а максимальный выход компонентов АБ — при включении в состав НПЗ процесса КК (см. рис. 9.5). Важным достоинством использования ЗК (см. рис. 9.7) является возможность получения малосернистого кокса игольчатой структуры.

Таблица 9.4 — **Сравнительные характеристики блок-схем НПЗ при переработке сернистой нефти**

Выход нефтепродукта, % мас.	**Номер рисунка**							
	9.1	**9.2*а***	**9.2*б***	**9.3**	**9.3**	**9.5**	**9.6**	**9.7**
МТ	42,7	60,6	64,9	70,5	61,4	77,8	81,4	50,5
В том числе:								
АБ	15,6	28,3	20,4	31,4	19,3	31	25,9	19,7
ДТ	27,1	32,3	44,5	39,1	42,1	46,8	55,5	30,8
КТ	49,0	25,1	24,2	7,3	–	–	–	–
Технологическое топливо	–	–		–	22,8	–	–	–
Термогазойль	–	–		–	–	2,1	–	20,9
Кокс электродный	–	–		5,8	–	–	–	–
Кокс игольчатый	–	–		–	–	–	–	2,85

При переработке газоконденсатного сырья с исключительно низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и металлов на перспективном НПЗ представляется возможность обходиться без использования процессов вакуумной перегонки и деасфальтизации, направляя остаток атмосферной перегонки — мазут — непосредственно на установку либо ГК, либо КК.

На рис. 9.8. приведена блок-схема маслоблока НПЗ топливно-масляного профиля, являющаяся наиболее распространенной при получении высококачественных СМ.

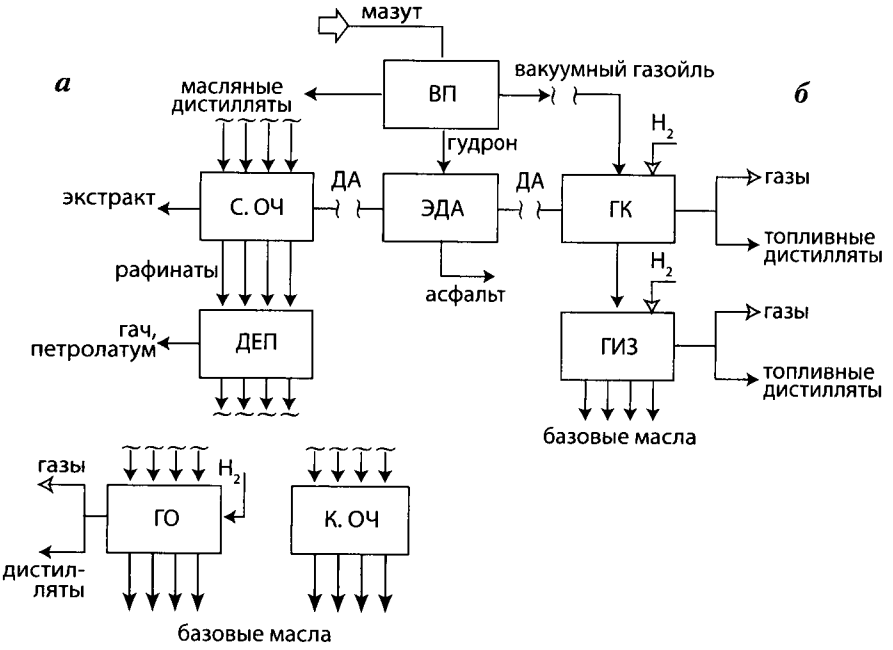


Рисунок 9.8 — Блок-схема масляного производства:
а — экстракционная технология; б — гидрокаталитическая технология; ЭДА — экстракционная деасфальтизация; С. ОЧ — селективная очистка; К. ОЧ — контактная очистка; ДЕП депарафинизация; ДА — деасфальтизат

На современных НПЗ масляного профиля в настоящее время применяются как экстракционные, так и ГКП подготовки масляного сырья.

Головным процессом в производстве СМ является вакуумная перегонка (ВП), где получают 3–4 (на западных НПЗ — до 6) масляных дистиллята и гудрон. Масляные дистилляты по экстракционной технологии (рис. 9.8*а*) подвергают селективной очистке (С. ОЧ) от смол и полициклической ароматики. Целевой продукт этого процесса — рафинат — затем подвергают депарафинизации (ДЕП) с целью получения масел с низкой температурой застывания. Депарафи-

нированное масло далее доочищают на установках контактной очистки или (на современных НПЗ) подвергают ГО. Вакуумный остаток — гудрон — является сырьем для получения высоковязких остаточных масел. Из гудрона на установке экстракционной деасфальтизации (ЭДА) удаляют смолисто-асфальтеновые вещества. Деасфальтизат далее подвергается переработке аналогично масляным дистиллятам.

Масляные дистилляты и деасфальтизат по гидрокаталитической технологии (рис. 9.11*б*) последовательно подвергаются химической переработке в процессах ГК, гидроизомеризации и при необходимости гидродепарафинизации, иногда гидрирования.

Особенность ГКП — улучшение качества базовых масел не за счет удаления вредных компонентов, а путем преобразования их в высокоиндексные низкозастывающие углеводороды. Важное преимущество гидрокаталитической технологии перед экстракционной — экологическая чистота как самих технологических процессов (без применения токсичных растворителей), так и получающихся базовых масел (высокоиндексных малосернистых) с повышенным выходом масел, а также отсутствие побочных продуктов типа экстрактов, петролатума и гача.

Концентрированные (твердые) нефтяные остатки глубокой переработки нефти (асфальты или тяжелые гудроны ГВП) — труднопереработываемая и наименее ценная составляющая нефти. Из-за высокой их коксуемости и значительного содержания металлов они практически не могут непосредственно перерабатываться КП. Только часть из них может использоваться как сырье для получения (или как компонент) битумов, пеков, связующих материалов, поскольку потребность в таких нетопливных нефтепродуктах значительно меньше по сравнению с объемом нефтяных остатков, образующихся при глубокой переработке нефти. Следовательно, нетопливное направление использования и переработки ТНО может позволить лишь частично, а не полностью решить проблему безостаточной переработки нефти.

Включение в состав НПЗ одновременно процессов ККМС и ГК позволит гибко регулировать потребное соотношение бензин : ДТ и производить ДТ со сверхнизким содержанием серы.

Из рассмотрения технологической структуры НПЗ различных типов (табл. 9.5) следует, что для глубокой и безостаточной переработки нефти требуется более высокая степень насыщенности вторичными процессами как углубления нефтепереработки, так и облагораживания нефтяных фракций. Разумеется, что по мере увеличения ГПН будут возрастать удельные капитальные и эксплуатационные затраты. Однако завышенные затраты на глубокую или безостаточную переработку нефтяного сырья должны окупиться за счет выпуска дополнительного количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов, прежде всего МТ.

Таблица 9.5 — **Технологическая структура НПЗ разных типов**

Процессы, которые входят (+) или могут входить (V) в состав НПЗ	Тип НПЗ			
	НГПН	УПН	ГПН	БОПН
Электрообезвоживание и обессоливание	+	+	+	+
Атмосферная перегонка	+	+	+	+
Гидроизомеризация фр. н. к. – 62 °С	V	V	V	V
СГК фр. 62…85 °С	V	V	V	V
КР фр. 85…180 °С	+	+	+	+
ГО керосиновой фракции	V	V	V	V
ГО дизельной фракции	+	+	+	+
Аминная очистка газов от сероводорода	+	+	+	+
ГФУ	+	+	+	+
Производство серы	+	+	+	+
Вакуумная перегонка	–	+	V	V
ГО ВГ 350…(500…600) °С	–	+	V	V
ЛГК	–	V	V	V
КК	–	+	+	+
ГК	–	V	V	V
Алк.	–	+	+	+
Производство МТБЭ	–	V	V	V
ВБ гудрона	–	V	–	–
ГВП	–	–	V	V
Сольвентная деасфальтизация	–	–	V	V
Замедленное коксование	–	–	V	V
Битумная установка	–	–	V	V
ТК дистиллятного сырья	–	–	V	V
ТАДД	–	–	V	V

9.5. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в МТ за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны. Для решения этой актуальнейшей проблемы представляют интерес следующие направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления МТ:

1) углубление и химизация переработки нефти;

2) оптимизация качества МТ с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС;
3) совершенствование конструкции двигателей;
4) дизелизация автомобильного парка;
5) применение альтернативных топлив — газообразных, кислородсодержащих и топлив из ТГИ.

Первое из перечисленных выше направлений является генеральной линией развития современной мировой нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением гибких технологических схем и совершенных высокоинтенсивных экологически безвредных термокаталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных МТ и других нефтепродуктов.

Второе направление обусловлено необходимостью разработки экономически и технически обоснованных требований потребителей МТ к уровням качества, обеспечивающим минимальные народно-хозяйственные затраты на их производство и применение. При этом учитывается и экологическая эффективность применения топлив, актуальность которой возрастает в связи с непрерывным ужесточением требований по охране окружающей среды. Так, за последние годы во многих странах мира, особенно экономически развитых, принят ряд законодательных решений, направленных на снижение содержания свинца в АБ и переход на производство и применение неэтилированных бензинов. Отказ от этилирования, с точки зрения нефтепереработчиков являющегося наиболее дешевым и энергетически эффективным способом повышения ДС АБ, ставит нелегкую задачу увеличения ОЧ суммарного бензинового фонда. При отказе от этилирования необходимое приращение ОЧ должно быть обеспечено за счет развития и совершенствования технологических процессов производства высокооктановых компонентов и применения альтернативных высокооктановых добавок, что потребует значительных капитальных вложений. Следовательно, производство высокооктановых неэтилированных топлив может сопровождаться некоторым снижением ОЧ товарных бензинов и, как следствие, снижением требований к топливной экономичности автомобилей.

Трудности возникают и при оптимизации качества средних дистиллятов — РТ и ДТ. Топлива для реактивных двигателей получают преимущественно из прямогонных фракций нефти. Увеличение ресурсов их производства связано с оптимизацией (расширением) ФС, температуры начала кристаллизации и содержания ароматических углеводородов, вязкости и других показателей качества.

Значительным резервом экономии МТ является дизелизация автомобильного транспорта, позволяющая снизить удельный расход топлива на 25...30%. Следует, однако, отметить, что проведенные в последние годы усовершенствования бензиновых двигателей свели эту разницу к 15...20%, что обусловило некоторое снижение темпов дизелизации транспорта. Тем не менее мировое производство дизелей за последние два десятилетия непрерывно возрастало в среднем примерно на 8 млн шт. в год. Так, его потребление в мобильной энергетике США

возросло за период с 1980 по 1990 гг. с 72 до 100 млн т, а в Западной Европе — с 60 до 80 млн т.

Основные тенденции производства автобензинов. Мировое производство АБ по состоянию на 2000 г. составило 953 млн т/год. Предполагается, что несмотря на высокие темпы роста автомобильного парка в мире (ежегодно на 10 млн шт.), потребление АБ в ближайшие годы сохранится на нынешнем уровне за счет существенного повышения топливной экономичности автомобилей, перевода части автотранспорта на альтернативные источники топлива и ускорения дизелизации. Так, в США средний удельный расход АБ на личном легковом транспорте уменьшился за период с 1975 по 1985 гг. с 14,9 до 8,65 л/100 км, т. е. на одну треть. Предусматривалось довести этот показатель к 2000 г. до 6 л/100 км. Такое значительное повышение топливной экономичности автотранспорта в США, а также в Японии и странах Западной Европы было достигнуто благодаря снижению собственной массы автомобиля (за счет применения легких конструкционных материалов и преимущественного выпуска легковых автомобилей малого и особо малого классов), повышению эффективного КПД двигателя и трансмиссии, снижению аэродинамического сопротивления кузова, применению электронных систем контроля, улучшению качества автодорог и т. д.

Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии производства АБ являлось непрерывное повышение их ДС (в двигателестроении — увеличение степени сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экономических показателей эксплуатации транспортных средств. В то время, когда уровень ОЧ выпускаемых АБ был не столь высок, как в настоящее время, повышение ДС достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и КК. Однако для последующего повышения ДС до современного высокого уровня потребовалось развивать в нефтепереработке более дорогие энергоемкие КП, такие как КР, алк., изомеризация и т. д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов АБ. Естественно, затраты на такие процессы в нефтепереработке должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения высокооктановых бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС АБ будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтепереработки, а также мировыми ценами на нефть.

Наиболее массовым в России в настоящее время является АБ А-76 (А-80). В перспективе будет преимущественно развиваться производство АИ-93 (или АИ-92) и АИ-95.

В связи с ужесточением экологических требований во многих странах мира приняты законодательные акты по запрещению применения свинцовых антидетонаторов в АБ. Современные автомобили должны удовлетворять жестким экологическим нормам токсичности выхлопных газов (табл. 9.6), а АБ и ДТ для их ДВС должны выпускаться по нормам Европейского союза и США (табл. 9.7).

Таблица 9.6 — **Нормы предельно допустимых выбросов в странах ЕС (для легковых автомобилей весом 1250 кг), г/км**

Нормы	Год введения ЕС (РФ)	Бензиновые двигатели			Дизельные двигатели			
		CO	C_mH_n	NO	CO	C_mH_n	NO	Твердые частицы
Евро-1	1993 (1999)	2,72	0,97*		2,72	0,97*		0,14
Евро-2	1996 (2006)	2,2	0,5*		1,0	0,67*		0,08
Евро-3	2000 (2008)	1,5	0,17	0,14	0,6	0,06	0,5	0,05
Евро-4	2005 (2010)	0,7	0,08	0,07	0,47	0,05	0,25	0,05

* Сумма C_mH_n и NO.

Таблица 9.7 — **Основные показатели качества АБ и ДТ Европейского союза**

Показатели	Евро-2, 1996 г.	Евро-3, 2000 г.	Евро-4, 2005 г.
АБ:			
Содержание, не более:			
бензола, % об.	5	1	1
аренов, % об.	–	42	30
серы, % мас. (ppm)	0,05 (500)	0,015 (150)	0,003…0,001 (30…10)
олефинов, % мас.	–	18	14
кислорода, % мас.	–	2,3	2,7
ДТ:			
ЦЧ, не менее	–	–	51
Содержание, не более:			
ПАУ, %			11
серы, %			0,035

Как видно из табл. 9.7, характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов является низкое содержание в них ароматических углеводородов (<30%, в том числе бензола <1%), что считается признаком высокого качества по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэффициент равномерного распределения ДС по фракциям, ОЧ смешения, и прежде всего по экологичности. Низкое содержание ароматических углеводородов при высокой ДС бензинов достигается значительно большим, чем в бывшем СССР, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов КК, характеризующихся значительным содержанием высокооктановых изопарафиновых углеводородов (табл. 9.8).

Таблица 9.8 — **Компонентный состав АБ России, США и Западной Европы**

Показатель (данные 1999 г.)	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т/год	24	330	130
Компонентный состав, % об.:			
бутаны	5,7	7	5
риформат	54,1	34	48,2
фракции КК	20	35,5	27
изомеризат	1,5	5	5
алкилат	0,3	11,2	5
оксигенаты	0,2	3,6	2
фракции прямой перегонки и ГК	13,3	3,1	7,3
фракции термических процессов	4,97	0,6	0,5
ОЧ: (ОЧИМ + ОЧММ)/2	82	89	88
Содержание:			
свинца, г/л	0,25	00	
серы, % мас.	0,1	0,03	0,02
ароматических углеводородов (общее), % об.	42	31	39

В составе отечественных высокооктановых бензинов преобладает риформат, что и обусловливает повышенное содержание в них ароматических углеводородов. Пока в современных ГОСТах нашей страны не предусмотрены ограничения ни по содержанию ароматических углеводородов, ни по требованию равномерности распределения ДС по фракциям бензинов. Установлено, что эксплуатация АБ с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (менее 30%) и с равномерным распределением ДС по фракциям позволяет несколько понизить уровень ОЧ и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое качество.

Для решения проблемы снижения содержания ароматики, бензола и олефинов в товарных АБ до западноевропейских стандартов для нефтеперерабатывающего комплекса России потребуется ускоренное внедрение процессов производства неароматизированных высокооктановых компонентов, прежде всего процессов изомеризации головных фракций бензинов, ГК, СГК, а также производств оксигенатов.

Некоторые тенденции производства дизельных топлив. Мировое производство ДТ в 2000 г. составило более 1 млрд т/год. По объему производства ДТ бывший СССР занимал первое место в мире. По качеству отечественные ДТ соответствуют лучшим зарубежным образцам.

Основу отечественных ДТ составляют прямогонные дистилляты, причем около половины из них приходится на долю гидроочищенных фракций. Дистилляты вторичного происхождения используются в незначительных количествах (в частности, около 3 % приходится на долю ЛГ КК). Необходимо отметить, что производство малосернистых сортов топлив с содержанием серы менее 0,2 % мас. сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую ГО. При ГО одновременно с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти природные антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и другие присадки. Поэтому при производстве товарных гидроочищенных ДТ возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших количествах синтетических присадок.

В США с 1993 г. введено более жесткое ограничение на содержание серы в ДТ, которое составляет 0,03 вместо 0,25 % по ранее действующим нормативам. Агентством по охране окружающей среды США приняты законодательные акты по существенному снижению содержания в них также ароматических углеводородов (до 10 %). Введение новых экологических норм ЕС (см. табл. 9.7) повлечет за собой дальнейшее усложнение технологии и соответственно повышение себестоимости производства ДТ.

Структура производства отдельных марок (в %) ДТ в России в 1999 г. составила: летнее — 86,5, зимнее и арктическое — 13,5.

Как видно из представленных данных, наиболее массовым в стране является летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5 %, что примерно только наполовину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения природных богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. В настоящее время основным способом получения низкозастывающих ДТ является облегчение их ФС путем снижения температуры конца кипения до 300...320 °С (против 360 °С для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной депарафинизации имеют хорошие низкотемпературные свойства (температура застывания –45...50 °С, температура помутнения –35...50 °С), поэтому они преимущественно используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной депарафинизации не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при температуре застывания –35 °С и ниже температуру помутнения лишь –11 °С, вместо требуемых –25 или –35 °С. Необходимо обратить внимание на нерациональное вовлечение денормализатов в летнее ДТ, что обусловлено географией размещения установок «Парекс» и отсутствием резервуаров необходимых объемов для хранения и последующего использования денормализатов для производства зимних сортов топлив. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних

и арктических сортах ДТ и одновременно в жидких парафинах — ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза — в 1980-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки депарафинизации, особенно типа «Парекс». Однако позже, в связи с принятием во многих странах мира, в том числе в бывшем СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефтяных парафинов для производства белково-витаминных концентратов (БВК), и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов адсорбционной депарафинизаци типа «Парекс» значительно снизились.

Проблема получения низкозастывающих МТ (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса — КГДП нефтяных фракций. Процессы КГДП находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих РТ и ДТ, СМ и в сочетании с процессом КР (селектоформинга) — высокооктановых АБ. В зависимости от целевого назначения в качестве сырья КГДП могут использоваться бензиновые, керосиногазойлевые или масляные фракции прямой перегонки нефти. Процесс КГДП основан на удалении из нефтяных фракций *н*-алкановых углеводородов СГК в присутствии металлоцеолитных катализаторов на основе некоторых типов узкопористых цеолитов (эрионита, морденита, SZM-5 и др.). Селективность их действия обусловлена специфической пористой структурой: через входные окна могут проникать и контактировать с активными центрами (обладающими бифункциональными свойствами) только молекулы *н*-алкановых углеводородов определенных размеров. В результате проведения процесса КГДП (в условиях, сходных с режимами процессов $ГО_б$ газойля) достигается значительное (на 25...60 °С) снижение температуры застывания и температуры помутнения и улучшение фильтруемости денормализатов КГДП при выходах 70...90% и одновременном образовании высокооктановых бензинов. Процесс КГДП наиболее эффективен при облагораживании сырья, содержащего относительно невысокое количество *н*-алканов (менее 10%), переработка которого традиционными процессами депарафинизации по экономическим и технологическим причинам нецелесообразна. Использование процесса КГДП позволяет значительно расширить сырьевую базу производств ДТ зимних и арктических сортов.

Наиболее дешевым способом получения зимнего ДТ за рубежом является введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее большинство присадок, достаточно эффективно понижая температуру застывания топлива, практически не влияют на температуру его помутнения, что в значительной степени ограничивает область его применения. Такое топливо возможно применять в районах с температурой воздуха зимой не ниже –15 °С. Такие климатические условия соответствуют большинству стран Западной Европы, Прибалтике, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако промышленное производство отечественных депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов ДТ возможно за счет расширения их ФС и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением температуры конца кипения на 25...30 °С можно увеличить ресурсы летнего топлива на 3...4% от общего его производства. Такая температура конца кипения соответствует примерно $t_{90\%} = 360$ °С. В настоящее время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего ДТ утяжеленного ФС (с $t_{н.к.} = 60...80$ °С, $t_{90\%} = 360$ °С), представляющего собой, по существу, смесь бензиновой и дизельной фракций. Топлива такого вида [3] уже получают из некоторых газоконденсатов и используют в отдаленных северных и северо-восточных районах страны, куда затруднительна доставка стандартного ДТ.

Производство ДТ можно значительно увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (КК и коксования), хотя это и приводит к ухудшению химической стабильности топлив. Наибольшее применение за рубежом находит легкий газойль КК. В США, например, доля такого газойля в составе ДТ весьма значительна. Поэтому в нем возросло содержание ароматических углеводородов, а ЦЧ уменьшилось в среднем дизельном фонде до 40...42 против 45...50 в Западной Европе и бывшем СССР.

Представляется возможным расширить ресурсы ДТ также за счет высвобождения значительных количеств газойлевых фракций, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в КТ в качестве разбавителя с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов производства КТ и увеличения мощностей ВБ или других процессов глубокой переработки нефтяных остатков количество газойлевых фракций будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы ДТ.

Нефтеперерабатывающему комплексу России предстоит в ближайшие годы решить технологически и экономически нелегкие проблемы организации выпуска экологически чистых марок ДТ (см. табл. 9.7) со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%), что потребует внедрения новых, более активных и селективных, катализаторов глубокой ГО (или строительства дополнительных РР), а также увеличения доли зимних и арктических марок путем внедрения эффективного процесса КГДП.

9.6. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей современной тенденцией в структуре использования нефти в мировой экономике является снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение — в качестве транспортного МТ и нефтехимического сырья. Ниже приведена структура использования нефти в мировой экономике, % мас.

---

[3] Например, газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ).

	1980 г.	2000 г.
Транспорт	38,6	52
в т. ч. автомобильный	27,8	40
Электро- и теплоэнергетика (котельно-печное топливо)	51,5	35
Нефтехимия	5,2	8,0
Неэнергетическое использование (масла, битум, парафины, кокс и др.)	4,7	5,0

Эти изменения в структуре потребления нефти обусловлены опережающим развитием за последние годы транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания по сравнению с развитием энергетики, т. е. превышением темпов моторизации по сравнению с темпами электрификации.

В настоящее время на долю нефтехимии приходится относительно небольшое количество — около 8 % мас. — потребляемой нефти. В различных странах эта доля колеблется в пределах 2...10 %. Вполне вероятно, что к концу XXI в. нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефтяного бума» (1960–1970 гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощности НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубиной переработки нефти. В США вследствие традиционно высокого уровня потребления МТ и наличия дешевых ресурсов природного газа и угля осуществлялась ГПН.

Качественный и количественный скачок в тенденциях развития мировой нефтепереработки произошел на рубеже 1970–1980 гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в качестве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на углубленную и глубокую переработку нефти. После 1979 г. объемы переработки нефти, суммарные мощности, а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преимущественно закрывались маломощные, менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к некоторому росту удельной мощности НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощностей НПЗ, преимущественно по процессам прямой перегонки нефти, которые подвергались реконструкции под другие вторичные процессы. Однако вопреки пессимистическим прогнозам объемы добычи и переработки нефти в мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. — 3,2...3,3 млрд т/год.

В табл. 9.11 приведена технологическая структура мощностей мировой нефтепереработки за 2001 г.

Таблица 9.9 — **Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире за 2001 г.**

Мощность процесса	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичной переработки нефти, млн т/год	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющих переработку нефти, % к мощности					
первичной переработки	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
КК	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
ГК	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
ТК + ВБ	3,3	5,3	0,4	12,3	—
коксования	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
производства					
битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающих качество продукции, % к мощности					
первичной переработки	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
риформинга	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
ГО бензиновых фракций (без риформинга)	4,4	–	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и тяжелого газойля	4,4	0	4,1	5,7	23,1
алк.	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
изомеризации	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
производства МТБЭ	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Всех вторичных ($K_р$), % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

По суммарным мощностям НПЗ и объемам переработки нефти (см. табл. 9.5) ведущее место принадлежит США, которые по этим показателям превосходят вместе взятые страны Западной Европы и Японию.

Сверхглубокая степень переработки нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких как КК (≈36%), КР (≈19%), ГО и $ГО_6$ (≈41%), ГК (9,3%), коксование, алк., КИЗ и др. Наиболее массовый продукт НПЗ США — АБ (42% на нефть). Соотношение бензин : ДТ составляет 2 : 1. КТ вырабатывается в минимальных количествах — 8% на нефть. Глубокая (≈93%) степень переработки нефти в США

обусловлена применением прежде всего КК ВГ и мазутов, ГК и коксования. По мощностям этих процессов США существенно опережают другие страны мира.

Из промышленно развитых стран наиболее крупные мощности НПЗ имеют: в Западной Европе — Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии — Япония, Китай и Южная Корея. НПЗ развитых стран Западной Европы и Японии характеризуются меньшей, чем у США, глубиной переработки нефти, что обусловливается необходимостью по климатическим условиям производства большого количества печного топлива.

Соотношение бензин : ДТ на НПЗ Западной Европы в пользу ДТ, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация автомобильного транспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, прежде всего углубляющими переработку нефти, западноевропейские страны значительно уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (КК, ТК, ГК и алк.) на НПЗ США и Западной Европы составляет соответственно 72 и 43%.

Для увеличения выхода МТ в ряде стран мира реализуется программа широкого наращивания мощностей процессов глубокой переработки нефти, прежде всего установок КК. Так, доля КК от мощности первичной переработки нефти на начало XX в. достигла (в%):

Колумбия	38,1
США	35,9
Китай	31,4
Австралия	30,0
Аргентина	28,3
Бразилия	27,9
Великобритания	26,3

В странах-экспортерах нефти наиболее крупными мощностями НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и Иран. Характерная особенность нефтепереработки в этих странах — умеренная глубина переработки нефти (выход светлых около 50%) и соответственно малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Однако в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтепереработки. Так, доля КК на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соответственно 27 и 20%.

НПЗ бывшего СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую глубину переработки нефти. В 1960–1970 гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Западной Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ, преимущественно по схемам неглубокой и частично углубленной переработки нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отечественной нефтепереработки шло как количественно, т.е. путем строительства новых мощностей, так и качественно — за счет строительства преимущественно высокопроизводительных и ком-

бинированных процессов и интенсификации действующих установок. Причем развитие отрасли шло при ухудшающемся качестве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высокосернистых нефтей достигла ≈84 %) и неуклонно возрастающих требованиях к качеству выпускаемых нефтепродуктов.

В последние годы перед распадом Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строительству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска, мощностью 13,3 млн т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска, мощностью 6,6 млн т, Павлодарский, 1978 г. пуска, мощностью 8,3 млн т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска, мощностью 6,5 млн т) на базе комбинированных установок ЛК-6у, КТ-1 и др. России от бывшего СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них восемь было пущено в эксплуатацию до Второй мировой войны, пять — построены до 1950 г., еще девять — до 1960 г. Таким образом, 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40–70 лет и, естественно, требуется обновление оборудования и технологии (табл. 9.12). Разумеется, российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощностей КП, повышающих глубину переработки нефти и качество выпускаемых нефтепродуктов.

Наиболее массовым нефтепродуктом в стране (табл. 9.13) все еще остается КТ (≈27 %). Вторым по объему выпуска нефтепродуктов является ДТ (28,4 %). Объем производства бензинов (15,6 %) ниже, чем ДТ (соотношение бензин : ДТ составляет — 1 : 1,8). Глубина переработки нефти за последнее десятилетие практически не изменилась и застыла на уровне 65 %.

Из анализа приведенных в табл. 9.10 данных можно констатировать, что по оснащенности вторичными процессами, прежде всего углубляющими нефтепереработку, НПЗ страны значительно отстают от развитых стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтепереработку процессов коксования, КК и ГК в нефтепереработке России составляет всего 6,3 %, т. е. на порядок ниже, чем на НПЗ США. Надо еще отметить, что более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком вакуумной перегонки мазута. В составе отечественных НПЗ нет ни одного внедренного процесса по каталитической переработке гудронов в МТ. Эксплуатируемые на НПЗ страны установки ГК приспособлены лишь для переработки ВГ.

На отечественных НПЗ относительно благополучно положение с оснащенностью процессами облагораживания топливных фракций нефти, такими как КР и ГО, что позволяет обеспечить выпуск удовлетворительно качественных нефтепродуктов. Однако, несмотря на заметное повышение качества наших нефтепродуктов и продукции нефтихимии, они пока уступают лучшим мировым образцам. Мы уступаем и по важнейшим технико-экономическим показателям процессов: металлоемкости, энергозатратам, занимаемой площади, уровню автоматизации производства, численности персонала и др. Даже разработанные и внедренные в последние годы высокопроизводительные процессы и каталитические системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении

отбора светлых нефтепродуктов от потенциала, что приводит к значительному недобору дизельных фракций на АК. Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и другим показателям.

Таблица 9.10 — **Проектная характеристика НПЗ России**

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год выпуска	Мощность	КК	ТК	ГК	ЗК	КР	ГО	БП	МП
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	–	–	+	+	+	+
Ухтинский	1933	5,8	–	+	–	–	+	–	+	+
Саратовский	1934	10,1	–	+	–	–	+	+	+	–
Орский	1935	7,2	–	–	–	–	+	–	+	+
Хабаровский	1936	4,3	–	+	–	–	+	–	+	–
Московский	1938	12,0	+	–	–	–	+	+	+	–
Уфимский	1938	11,5	+	+	–	–	+	+	+	–
Грозненский	1940	20,2	+	+	–	–	+	+	–	–
Комсомольский	1942	5,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	–	–	+	+	–	–
Ново-Куйбышевский	1946	17,0	+	+	–	+	+	+	+	+
Краснодарский	1948	2,7	–	+	–	–	+	–	+	+
Туапсинский	1949	2,2	–	–	–	–	+	–	–	–
Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	–	+	+	+	+	+
Салаватский	1952	11,5	+	+	–	–	+	+	–	–
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+
Ангарский	1955	23,1	+	+	–	+	+	+	+	+
Кстовский	1956	22,0	–	–	–	–	+	+	+	+
Волгоградский	1957	9,0	–	+	–	+	+	+	+	+
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	–	+	+	+	+
Пермский	1958	13,5	+	+	–	+	+	+	+	+
Сызранский	1959	10,8	+	+	–	–	+	+	+	+
Рязанский	1960	17,2	+	+	–	–	+	+	+	–
Киришский	1966	20,2	–	–	–	–	+	+	–	–
Нижнекамский	1980	7,8	–	–	–	–	–	–	+	–
Ачинский	1981	7,0	–	–	–	–	–	+	+	–

Примечание. КК — каталитический крекинг; ТК — термический крекинг; ГК — гидрокрекинг; ЗК — замедленное коксование; КР — каталитический риформинг; ГО — гидроочистка; БП и МП — битумные и масляные производства соответственно.

Таблица 9.11 — **Структура производства нефтепродуктов в России в 2007 г.**

Нефтепродукты	Млн т	% от нефти
Переработка нефти	195	100
Выпуск нефтепродуктов:		
МТ	93	47,7
в т. ч. бензины	30,4	15,6
ДТ	55,4	28,4
РТ	7,2	3,7
КТ	53,3	27,3
битум	3,8	1,95
кокс	1,1	0,56
масла	2,64	1,36
другие	41,2	21,1

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрейшего обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношениях безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

Исходя из изложенного выше, с учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

- существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых МТ из ТНО как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;
- дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;
- дальнейшее повышение эффективности технологических процессов и НПЗ за счет технического перевооружения производств, совершенствования технологических схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;
- опережающее развитие производства сырьевой базы и продукции нефтехимии;
- освоение технологии и увеличение объема переработки газовых конденсатов, природных газов и других альтернативных источников углеводородного сырья и МТ.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощностей, энерготехнологического комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности производств. Эти направления являются генеральной линией технологической политики нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в стране.

Часть II. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Глава 10. Основные показатели качества твердых горючих ископаемых

Основные положения теорий происхождения твердых горючих ископаемых. Относительно механизма происхождения ТГИ — твердых каустобиолитов — в настоящее время среди ученых нет разногласий: практически все однозначно трактуют углеобразование как длительный био- и геохимический процесс глубокого преобразования остатков древних растительных и животных организмов. В зависимости от состава исходного растительного материала (т. е. по генетическому признаку) твердые каустобиолиты классифицируют на гумусовые (иногда их называют гумитовыми), сапропелитовые и смешанные угли. Исходным растительным материалом для образования гумусовых углей являются разнообразные наземные, в основном, высшие растения, богатые лигнином и целлюлозой, а для сапропелитовых углей — водная растительность (планктон, водоросли) и микроорганизмы, богатые жирами и белками. Смешанные угли представляют собой продукт превращения различной наземной и водной растительности и представителей животного мира.

Процессы углеобразования из исходных органических материалов протекают последовательно в несколько стадий: торфяная (торфогенез), буроугольная (диагенез), каменноугольная (метагенез) и антрацитовая (табл. 10.1).

Первая стадия углеобразования — торфогенез представляет собой длительный биохимический процесс преобразования растительного материала в торф при малом доступе воздуха или его отсутствии, т. е. в анаэробных условиях. Такой процесс, названный гнилостным брожением, может происходить, когда растения целиком пропитаны водой, или погружены в нее (в торфяных болотах), или покрыты слоем земли. Торфяные болота и ныне занимают огромные площади в ряде регионов страны и за рубежом. В результате торфогенеза содержание углерода в органической массе повышается, а кислорода — уменьшается. Эта тенденция сохраняется и при последующих стадиях метаморфизма углей.

Таблица 1.9 — **Стадии метаморфизма углей, их элементный состав и выход летучих, % мас. от органической массы**

Стадия углеобразования		Продукты метаморфизма растений	
		наземных	водных
1	Торфяная стадия Торфогенез (гумификация)	Торф С — 50...62,5 Н — 5,2.. .6,4 О — 28,9...40 Л — 70	Сапропелит С — 49...60 Н — 6...10 О — 25...41 Л — 80
2	Буроугольная стадия Диогенез(углефикация)	Бурый уголь С — 65...79,5 Н — 4,5...6,6 О — 11,2...29,1 Л — 40...67	Сапропель С — 69...76 Н — 10...11 О — 12...21 Л — 60...85
3	Каменноугольная стадия Метагенез (карбонизация)	Каменный уголь С — 80...95 Н — 3,4...6,3 О — 3...15 Л — 8...42	Богхед С — 72...83 Н — 8,5...11 О — 5...12 Л — 48
4	Антрацитовая стадия Метаморфизм (глубокая карбонизация)	Антрацит С — 91...97 Н — 1,3...3 О — 1...2 Л — 2...10	Антрацит С — 91...97 Н — 1,3...3 О — 1...2 Л — 2...10
5	Графитовая стадия Ультраметаморфизм (графитизация)	Графит С — 99...100	

Сравнивая групповой ХС исходного растительного материала и торфа, можно заметить, что из биомассы торфообразователя полностью исчезают белки и основная часть углеводов — лигнины — претерпевают незначительные превращения. Появляются продукты микробиологического и биохимического синтеза — гуминовые кислоты. По этому признаку торфогенез называют биохимической гумификацией. По содержанию гумуса определяют степень разложения торфа. Различают торфы низкой (до 25 %,), средней (20...30 %) и высокой (более 35 % мас.) степени разложения. Вследствие довольно высокого содержания кислорода торф обладает, подобно древесине, способностью удерживать большое количество воды (40...50 % мас.). Кроме того, в торфе содержится

много минеральных негорючих примесей. В результате торф обладает, подобно дровам, малым запасом тепла на единицу массы и может использоваться как топливо (или удобрение) лишь вблизи от места добычи. В отличие от гумусового торфа сапропелиты не содержат гумусовых кислот, вызывающих появление черных вод. В сапропелите происходит некоторое обогащение водородом в результате развития восстановительных процессов.

Во второй стадии метаморфизма углей — диагенезе — биохимическая деятельность затухает и превращение торфов в бурые угли происходит при повышающихся термобарических условиях в зависимости от глубины залегания углей. Основным направлением процесса углефикации является дальнейшее накопление углерода и потеря кислорода в результате термодеструкции. В составе образовавшихся бурых углей сохраняются еще в значительных количествах гумусовые и другие карбоновые кислоты, придающие им кислотный характер.

В третьей и последующих стадиях метаморфизма углей — каменноугольной и антрацитовой — происходят дальнейшие процессы их карбонизации при повышенных температурах (300...450 °С) и давлениях (30...40 МПа). Каменные угли принято подразделять по выходу летучих на следующие промышленные марки: длиннопламенные Д (39 %), газовые Г (36 %), жирные Ж (30 %), коксовые К (20 %), отощенно-спекающие ОС (15 %), тощие Т (12 %), полуантрациты ПА (11 %) и антрациты А (7 % мас.).

Горючие сланцы — разновидность каустобиолитов, в составе которых негорючая минеральная масса преобладает над органическим веществом. В сущности, они представляют собой осадочные органоминеральные породы, содержащие сапропелитовые или гумусно-сапропелитовые органические вещества преимущественно морского генезиса.

Для характеристики ТГИ, используемых в качестве сырья для термической переработки, применяют показатели, каждый из которых количественно описывает определенный признак, отличающий данное топливо от других. По совокупности показателей, в целом характеризующих качество топлива, судят о его возможном поведении в условиях термической переработки, пригодности к использованию в определенном технологическом процессе и прогнозируют выход, состав и свойства получаемых продуктов в зависимости от условий процесса. К наиболее важным показателям, характеризующим качество угля, можно отнести следующие:

1) показатели технического анализа: влажность — рабочую (W^r, % мас. топлива, поступившего на анализ; зольность (A^d, %); выход летучих веществ, рассчитываемый на единицу сухой массы (V^d, %) или органической (сухой беззольной) массы (V^{daf});
2) показатели петрографического состава, включающие содержание отдельных петрографических компонентов в % и показатель отражения витринита (R, %). В частности, эффективным параметром для характеристики степени углефикации является показатель отражения витринита. Основные его преимущества заключаются в том, что он сублинейно изменяется в стратигра-

фическом разрезе угленосных залежей, увеличиваясь в ряду от бурых углей к антрацитам, что дает возможность использовать его для характеристики всего ряда углей; с его помощью можно оценивать степень углефикации углей сложного петрографического состава с любым содержанием минеральных веществ; он может быть определен по веществу в его природном состоянии без сжигания, термической обработки и растворения;

3) показатели, характеризующие степень метаморфизма, например содержание углерода (C^{daf}, %), теплота сгорания (Q_i^{daf}) пересчитанная на единицу сухой беззольной массы, выход летучих веществ на органическую массу (V^{daf}). Выход летучих веществ по мере развития метаморфизма снижается, однако этот показатель нельзя использовать при сравнении ТГИ на высоких стадиях метаморфизма.
4) показатели, характеризующие химическую структуру углей: элементный состав, содержание функциональных групп, определяемое химическими или физико-химическими методами, например путем инфракрасной спектроскопии, содержание различных фрагментов структуры (двойных связей, ароматических ядер, типа и числа боковых цепей, содержание гидроароматических структур и др.), а также данные рентгеноструктурного и рефлектограммического анализа (размеры кристаллитных, упорядоченных формирований и степень упорядоченности структуры и др.);
5) показатели, характеризующие физические свойства топлив: плотность кажущаяся и действительная (истинная), т. е. плотность самого материала — вещества, составляющего стенки пор; пористость; механическая прочность;
6) показатели, характеризующие спекаемость углей, пластометрические измерения — толщина пластического слоя (y, мм) и изменение объема нагреваемой угольной загрузки — пластометрическая усадка (x); индекс Рога, характеризующий фактически прочность спекания; вспучиваемость углей, характеризующая их текучесть и плотность контакта в стадии спекания. В России стандартным является метод определения вспучиваемости, разработанный Институтом горючих ископаемых (ИГИ) и Днепропетровским металлургическим институтом (ДМетИ). Уголь характеризуют тремя показателями: индексом вспучивания ($И_в$), периодом нагрева загрузки до начала вспучивания ($П_н$) и периодом от начала вспучивания до его окончания ($П_в$). Применяют также методы определения вспучивания Одибера — Арну, ИГИ — ВУХИН, по показателю выхода жидкофазной нелетучей составляющей пластической массы (метод Харьковского политехнического института), по вязкости пластической массы по ВУХИН или другие методы;
7) выход первичных продуктов термической деструкции топлив (смол, газов, твердого остатка — полукокса), определяемый методом Фишера.

Имеются и широко применяются другие показатели, характеризующие особенности поведения ТГИ в различных процессах. Для оценки пригодности углей и других видов ТГИ в качестве сырья в определенном процессе применяют отдельные из приведенных выше или сумму показателей их качества, а также

другие, не упомянутые. Например, при использовании топлива в энергетике важно знать выход летучих веществ, теплоту сгорания, прочность (дробимость и истираемость — для предварительного измельчения), плавкость золы, реакционную способность и др. При использовании углей для коксования наряду с выходом летучих веществ важными являются показатели спекаемости и коксуемости. Для получения синтетического жидкого топлива и в производстве горного воска целесообразно пользоваться данными о выходе смолы полукоксования, выходе и составе бензольного экстракта, растворимости в органических растворителях и др.

В России для коксования используются угли Кузнецкого, Печерского, Южно-Якутского, в очень малом количестве Карагандинского (Казахстан) угольных бассейнов.

До 1989 г. по каждому угольному бассейну имелась своя классификация углей, закрепленная соответствующим ГОСТом. Основными показателями классификаций для разделения углей на марки и внутри каждой марки на группы были выход летучих веществ, толщина пластического слоя (определяемая в аппарате Л. М. Сапожникова) и характеристика нелетучего остатка (королька) при определении выхода летучих веществ. С 1991 г. введена Единая классификация каменных углей. По ГОСТ 25543–88, который предусматривает новые классификационные параметры, угли делятся по видам в зависимости от величины показателя отражения витринита (R_0), теплоты сгорания (Q_i) и выхода летучих веществ (V^{daf}) на бурые, каменные и антрациты.

Угли обозначаются семизначным кодом, в котором для каменных углей первые две цифры обозначают класс (минимальное значение показателя отражения), третья цифра — категорию (минимальное значение суммы фюзенизированных компонентов), четвертая и пятая указывают тип, то есть минимальный выход летучих веществ, шестая и седьмая — подтип (минимальную толщину пластического слоя).

В зависимости от технологических свойств угли объединяют в технологические марки, группы и подгруппы, которые устанавливают для каждого угольного пласта. В соответствии с этим стандартом введена единая маркировка углей, приведенная в табл. 10.2, по их технологическому назначению по всем угольным бассейнам.

Таблица 10.2 — **Единая маркировка углей**

Марка	Группа	Подгруппа
	Слоевое коксование	
КЖ	–	–
К	1К	1КВ, 1КФ
	2К	2КВ, 2КФ
Ж	1Ж, 2Ж	–

Окончание таблицы 10.1

Марка	Группа	Подгруппа
ГЖ	1ГЖ, 2ГЖ	–
ОС	1ОС	1ОСВ, 1ОСФ
	2ОС	2ОСВ, 2ОСФ
ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ, 1ГЖОФ
	2ГЖО	2ГЖОВ, 2ГЖОФ
КО	1КО	1КОВ, 1КОФ
		2КОВ, 2КОФ
Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
	2Г	2ГВ, 2ГФ
КС	1КС	1КСВ, 1КСФ
	2КС	2КСВ, 2КСФ
КСН	–	КСНВ, КСНФ
ДГ	–	ДГВ, ДГФ
ТС	–	ТСВ, ТСФ
СС	1СС, 2СС, 3СС	–
Специальные процессы		
Т	1Т	1ТВ, 1ТФ
	2Т	2ТВ, 2ТФ
Д	–	ДВ

Примечания: 1. Для специальных процессов подготовки и коксования углей можно также использовать любые марки углей, предназначенные для слоевого коксования. 2. К — коксовый, Ж — жирный, Г — газовый, КЖ — коксовый жирный, ГЖ — газовый жирный, Д — длиннопламенный, Т — тощий, С — спекающийся, СС — слабоспекающийся, О — отощенный, Н — низкометаморфизованный, В — витринитовый, Ф — фюзинитовый. Из этих обозначений формируются двух- и трехбуквенные обозначения (например, ГЖОВ — газовый жирный окисленный витринитовый).

Современное развитие химической технологии ТГИ характеризуется особым вниманием к подготовке сырья перед его технологической переработкой. Эта стадия является важнейшей в процессе технологической и энергохимической переработки ТГИ. Современные подготовительные отделения являются высокомеханизированными предприятиями с мощными и непрерывными потоками грузов, наличием разнообразного по своему назначению и устройству оборудования.

Общей задачей подготовки топлива к любому виду переработки (коксованию, полукоксованию, газификации, энергохимии и др.) является придание ему характеристик, обеспечивающих высокие технико-экономические показатели данного технологического процесса.

Обычно в процессе подготовки топливо подвергают сушке, удаляют из него вредные минеральные примеси, получают продукт определенного гранулометрического состава путем его дробления, сортирования по крупности или окусковывания.

Особенности технологии подготовки ТГИ к их дальнейшей переработке по любому способу определяются свойствами применяемого топлива и требованиями, предъявляемыми к нему как к сырью для данного технологического процесса. Так, при газификации и полукоксовании топлив большое значение имеют операции грохочения и окусковывания. Для проведения процессов получения искусственного жидкого топлива и газификации в пылевидном виде требуются глубокое измельчение топлива, применение специальных методов транспортирования и улавливания тонкодисперсных продуктов. Многие процессы основаны на переработке малометаморфизированных углей, способных самовозгораться при хранении, в связи с чем особое внимание уделяется складированию топлива.

Большое значение имеет подготовка углей в процессе производства металлургического кокса, поскольку в данном случае решается задача получения из углей, значительно различающихся по качеству, угольной шихты (смеси углей) с заданными свойствами.

Наиболее общими операциями, необходимыми при подготовке ТГИ к любому виду переработки, являются прием, складирование, грохочение (сортировка по классам крупности), дробление (измельчение) окусковывание и обогащение.

11.1. Прием и складирование твердых горючих ископаемых

Участки приема топлива на заводах предназначены для быстрой разгрузки грузов, складирования топлив для создания необходимых запасов, обеспечивающих бесперебойную работу производства, и усреднения топлив по свойствам.

Особое значение в настоящее время имеет усреднение углей на коксохимических заводах, поскольку для коксования применяются угли различных марок, поступающие с разных шахт и обогатительных фабрик. Крупные современные предприятия по переработке топлив принимают до 20–30 тыс. т угля в сутки, а с учетом неравномерности поставок — до 40 тыс. т, при этом число поставщиков угля (шахт, обогатительных фабрик) достигает 15–20, а число марок (компонентов) угольных шихт 5–6.

Участки приема углей, поступающих на завод, включают комплекс сооружений и оборудование для разгрузки угля из транспортирующих средств (чаще всего железнодорожных вагонов), его транспортирования и складирования.

Топливо поступает, как правило, в открытых железнодорожных вагонах с открывающимися вниз люками. Применяется механизированная разгрузка вагонов на вагоноопрокидывателях.

В отечественной и зарубежной практике применяют вагоноопрокидыватели двух типов: стационарный роторный и передвижной (подъемно-поворотный, или башенный).

Наибольшее распространение получили стационарные роторные вагоноопрокидыватели (ВРС), отличающиеся простотой конструкции и большой производительностью. В последнее время начали широко применяться вагоноопрокидыватели типа ВРС-2. Пропускную способность вагоноопрокидывателя (в т/сут) рассчитывают по формуле (для одного ротора)

$$П = ngτ,$$

где n — число опрокидываний в 1 ч; g — масса угля в одном вагоне, т; τ — время работы в сутки, ч.

В вагоноопрокидывателе типа ВРС могут разгружаться вагоны грузоподъемностью до 150 т.

К факторам, снижающим производительность вагоноопрокидывателя, относятся неполная выгрузка угля из вагона (сход угля), а также затруднения с разгрузкой смерзшегося угля. Производительность вагоноопрокидывателя во многом зависит от организации подачи груженых вагонов в ротор и уборки разгруженных вагонов, а также от производительности устройств для транспортирования угля из бункеров вагоноопрокидывателя.

Для ускорения схода смерзшихся глыб угля с решеток приемных бункеров и вагоноопрокидывателя применяют специальные дробильно-фрезерные машины, которые, перемещаясь по рельсам над решетками углеприемных ям, разбивают большие глыбы угля. В состав машины входят тележка с механизмом

передвижения и дробильный барабан с приводом. Барабан состоит из дисков, насаженных на вал, с приваренными к ним зубьями; при вращении барабана зубья разрушают смерзшиеся глыбы угля.

Углеприемные ямы, расположенные под вагоноопрокидывателем, представляют собой железобетонные бункеры, вмещающие от 70 до 300 т угля, с углом наклона стенок 45...50°. На некоторых заводах имеются также углеприемные ямы, расположенные вне вагоноопрокидывателей; их используют для разгрузки неисправных («больных») вагонов или как резерв при выгрузке небольших партий угля.

Под углеприемными ямами устанавливают питатели — механизмы для выдачи угля на ленточные конвейеры. Обычно применяют питатели трех типов — качающиеся, вибрационные и ленточные. Наиболее распространены сдвоенные качающиеся питатели (дуплекс-питатели), производительность которых достигает 1000 т/ч.

Для транспортирования топлива в процессе его переработки, как правило, применяются ленточные конвейеры. В некоторых случаях используются элеваторы, скребковые конвейеры, а также пневмо- и гидротранспортные устройства. Ленточные конвейеры просты по конструкции, надежны в эксплуатации, малоэнергоемки, имеют относительно высокую производительность. Недостатком их является невозможность транспортировать материал под большим углом (свыше 18...21°).

После разгрузки топливо может направляться непосредственно в производство, однако основная масса топлив, используемых для переработки, предварительно направляется на топливные склады с целью усреднения показателей во времени. Склады выполняют функции буферной емкости между поставщиком и потребителем (прием избыточного и выдача требуемого количества топлива), т.е. обеспечивают выполнение нормативов простоя груженых вагонов и бесперебойную работу технологического оборудования.

Вместимость (емкость) склада является важным фактором, влияющим на технико-экономические показатели производства. Количество перерабатываемого на складе топлива зависит от расстояния между заводом-потребителем и поставщиком, общей потребности производства в топливе, равномерности поставки, требуемой степени усреднения топлива перед технологическим использованием и допустимым сроком хранения топлива на складе. Последнее определяется способностью топлив изменять свои свойства при хранении.

ТГИ, взаимодействуя с кислородом воздуха при хранении, изменяют свои свойства (теплоту сгорания, выход летучих веществ, гранулометрический состав, для коксующихся углей — спекаемость и др.). Процесс окисления топлив сопровождается выделением тепла и разогревом массы. При достижении 300...350 °С уголь может загореться. Наиболее интенсивно кислород поглощают малометаморфизизованные топлива. Для углей различных бассейнов установлены допустимые сроки хранения их в зимнее и летнее время: летом 40...60, зимой

45...120 сут. Запас топлива на складе зависит от расстояния потребитель — поставщик. Склады для хранения топлив должны обеспечивать:

1) достаточную вместимость, позволяющую раздельно хранить угли по определенным группам шахт, обогатительных фабрик-поставщиков (как правило, одной марки и с близкими показателями качества);
2) возможность достижения требуемой степени усреднения;
3) механизацию складирования и выдачи топлива со склада; полноту забора угля и удобство очистки освободившихся участков или емкостей склада от его остатков; минимум потерь топлива при проведении любых операций;
4) возможность проведения мероприятий по борьбе с окислением топлива и ликвидации возможных очагов самовозгорания.

На отечественных коксохимических заводах применяются угольные склады двух типов — закрытые и открытые.

Склады закрытого типа сооружаются в виде скомпонованных в один или два ряда бункеров круглого или прямоугольного сечения с одним отверстием для выдачи угля у каждого или же в виде длинных хранилищ с отсеками для каждого сорта угля и большим числом отверстий в каждом отсеке для выдачи угля.

Преимущества складов закрытого типа следующие: компактность, полная механизация перегрузочных операций, возможность использования склада как дозировочного отделения, защищенность угля от ветра, атмосферных осадков и отсутствие потерь угля при перегрузочных операциях.

Существенными недостатками уже действующих таких складов являются ограниченная вместимость, сравнительно высокая стоимость и трудность ликвидации в них очагов самовозгорания угля. Извлечь из хранилища часть угля, в которой образовался очаг самовозгорания, не представляется возможным, и в большинстве случаев приходится опорожнять все хранилища. В связи с этим на складах закрытого типа необходим тщательный контроль состояния углей в бункерах. По этой же причине уголь из закрытых складов стремятся выдавать значительно раньше допустимых сроков хранения. На некоторых производствах имеются склады закрытого типа, оборудованные прямоугольными бункерами с большим числом выпускных отверстий. При выборе типа бункеров для закрытых складов необходимо учитывать следующие факторы: возможность усреднения угля и полного опорожнения хранилищ; сведение к минимуму сегрегации угля в бункере; максимальное использование емкости; удобство строительства; минимальные капитальные затраты.

Типовое решение закрытого склада Гипрококса приведено на рис. 11.1. Склад состоит из двух рядов железобетонных бункеров цилиндрической формы диаметром 13 м и высотой 32 м.

Для обеспечения усреднения и улучшения схода угля в бункерах применены расположенные асимметрично от оси металлические или футерованные воронки с диаметром выпускного отверстия 1 м. Закрытый склад одновременно служит и дозировочным отделением углеподготовительного цеха.

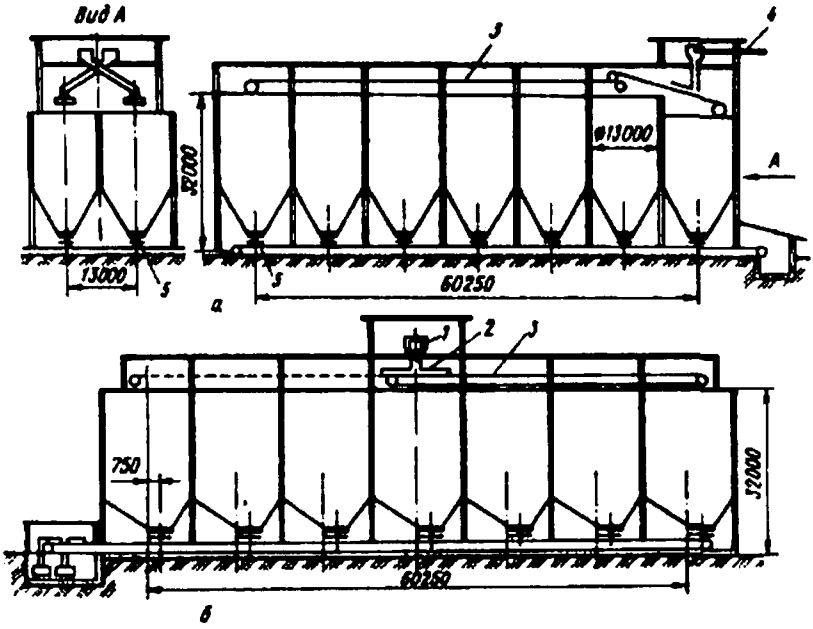


Рисунок 11.1 — Схема закрытого угольного склада со стационарным (а) и челноковым (б) ленточными транспортерами:
1 — транспортер; 2 — разгрузочные тележки; 3 — стационарный (передвижной) транспортер; 4 — питатели; 5 — сборный транспортер.

Целесообразно рассчитывать вместимость закрытого склада по формуле, выведенной на основе анализа динамики многомесячного поступления на несколько заводов углей разных марок от разных поставщиков:

$$Q = \sum_{i=1}^{12} Q_i / 12 + 2\left[\sum_{i=1}^{12} \left(\overline{Q} - Q_i\right)^2 / (12-1)\right]^{0,5},$$

где Q_i — значение емкости склада по данным отдельных месяцев; Q — среднее значение за один год.

Эта вместимость склада позволит в течение года осуществить бесперебойный прием углей и выдачу в производство в плановых пропорциях.

Угольные склады открытого типа сооружаются по разным схемам и имеют различное оборудование. Чаще всего применяются склады, оборудованные мостовыми грейферными перегружателями. Грейфером перегружателя удобно извлекать из штабелей и передавать на производство уголь в случае возникновения в нем очагов самовозгорания или же вести перештабелировку. Недостатком таких складов является сравнительно высокая стоимость и громоздкость грейферных мостовых перегружателей. Кроме того, размер основных штабелей в этом случае ограничивается длиной пролета моста перегружателя, которая

обычно составляет не более 70...80 м. К недостаткам открытых складов с перегружателями следует отнести потери и загрязнение угля, а также затруднения в работе в непогоду при сильных ветрах. Открытые склады хуже в экологическом отношении (разнос угольной пыли). По способу приема угля и выдачи его со склада они делятся на одно- и двухгалерейные (рис. 11.2, 11.3).

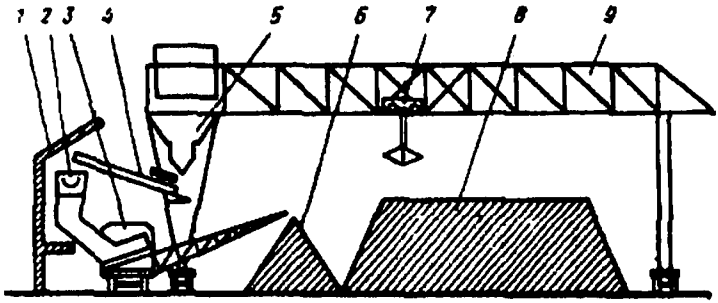


Рисунок 11.2 — Одногалерейный открытый угольный склад со штабелером:
1 — галерея; 2 — реверсивный конвейер; 3 — штабелер; 4 — конвейер угля; 5 — промежуточный бункер; 6 — первичный штабель; 7 — грейферная тележка; 8 — основной штабель; 9 — перегружатель.

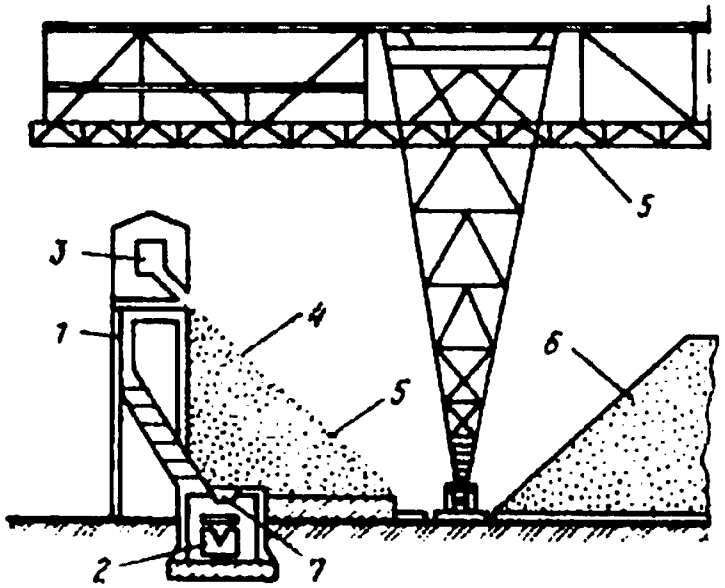


Рисунок 11.3 — Двухгалерейный угольный склад:
1, 2 — верхняя и нижняя галереи; 3 — разгрузочная тележка; 4 — первичный штабель; 5 — перегружатель; 6 — основной штабель; 7 — воронка

Механизированная разгрузка углей осуществляется вагоноопрокидывателем с подачей угля на склад реверсивными ленточными конвейерами, расположенными в одной галерее. Принимаемый уголь вначале выдается в первичный штабель. Для увеличения первичного штабеля участки, отведенные под уголь каждой марки, разделяются железобетонными перегородками.

Преимущество склада с одной ниткой конвейеров заключается в том, что здесь используются реверсивные конвейеры. Для приема и выдачи угля, все участки склада доступны при заборе угля и, следовательно, возможна полная механизация перегрузочных операций. Недостаток этого варианта — относительно небольшой первичный штабель (700...900 т). На заводах большой производительности при наличии одной нитки конвейеров вдоль склада возникают трудности в осуществлении одновременного приема на склад и выдачи со склада угля.

Двухгалерейный склад с двумя нитками конвейеров (см. рис. 11.3) имеет большую производительность, чем одногалерейный, и на нем легче проводить усреднение углей. Несмотря на указанные преимущества, склад с двумя нитками конвейеров имеет существенные недостатки. Работа по выдаче угля на углеподготовку затрудняется вследствие плохого схода угля, особенно зимой, и неравномерности питания подземного конвейера; самотеком через воронки сходит только 25...50 % угля, а остальное приходится выдавать в воронки с помощью мостового перегружателя. Стоимость двухгалерейного склада вместимостью 210 100 т, оборудованного двумя мостовыми перегружателями, на 20 % выше стоимости такого же одногалерейного склада (с реверсивными конвейерами).

При выборе типов и оборудования складов и организации работы по складированию следует исходить из необходимости предотвращения потерь углей или ухудшения их свойств вследствие окисления.

Температуру угля в штабелях замеряют термометром, в 3 м от основания штабеля. Если температура угля окажется выше на 50 °С, уголь из него после технического анализа и пластометрического испытания подается в производство вне графика.

Расстояние между штабелями по длине склада должно быть 1 м, а ширина пожарных проездов 10...15 м. Угол естественного откоса угольного штабеля равен примерно 40°. Плотность насыпной массы угля в зависимости от марки принимают при расчетах 0,8...0,9 т/м^3. При неудовлетворительном состоянии складского хозяйства и плохой организации хранения топлива потери на заводах могут быть значительны и составлять в среднем 4...6 %.

Потери от распыления в пути следования, при перевалках на складах и других операциях допускаются к списанию в зависимости от дальности транспортирования угля: при перевозках на расстояние до 750 км — 0,7; 751...1500 — 0,8 свыше 1500 — до 0,9 %.

Размеры штабелей определяются типом машин, обслуживающих склад. Количество угля, находящегося на складе, не должно уменьшаться, так как это может привести к перебоям в снабжении цеха углеподготовки углями отдельных шахтогрупп, но оно не должно и увеличиваться, так как это приведет к больше-

му, чем следует, сроку хранения углей на складе, окислению и, следовательно, их порче. В связи с этим наличие углей на складе проверяется замерами размеров штабелей геодезистами. По полученным результатам составляется ситуационная (геодезическая), карта, подсчитывается объем штабелей и после умножения его на показатель плотности насыпной массы угля определяется количество угля.

Усреднение углей является важнейшей технологической операцией при подготовке углей к коксованию, обеспечивающей постоянство показателей качества шихты, а следовательно, и постоянство показателей качества кокса.

Усреднение углей нужно, чтобы уменьшить колебания показателей качества угольной шихты, а значит, и качества кокса. Уменьшение (% мас.) колебаний выхода летучих веществ от ±1,7 до ±0,9; сернистости от ±0,15 до ±0,08, снижает колебания показателей прочности кокса по М40 и М10 от 2,3 до 1,2 и 0,7 соответственно, а по сернистости кокса — от 0,13 до 0,06. При этом производительность доменной печи объемом 2000 м^3 возрастает на 3,4...5,5, а удельный расход кокса снижается на 1,0...3,5. Статистическая обработка промышленных данных показывает, что при колебаниях зольности угольной шихты ±1,0 в пределах значений 8...10, колебания прочности кокса по показателю М40 составляют ±0,4.

На заводах, имеющих обогатительную фабрику, показатель по влажности необходимо поддерживать минимально возможный, обеспечивающий пределы колебаний 0,5...0,7 % мас. Это обусловливает колебания и по плотности насыпной массы.

Усреднение углей начинается с их складирования. С этой целью при закладке основного штабеля уголь грейфером рассыпается по длине штабеля (рис. 11.4*а*), а забирается со склада грейфером в вертикальном направлении (рис. 11.4*б*). Это дает хорошее начальное усреднение углей. В связи с этим на коксохимических заводах считают необходимым весь поступающий уголь пропускать через угольный склад с целью его усреднения, несмотря на то, что это определяет увеличение потребности в машинах, обслуживающих угольный склад, и большую загрузку их работой при штабелировании углей. Вместе с тем большое внимание должно быть уделено усреднению углей на шахтах и обогатительных фабриках.

Усреднение углей обеспечивается только в основных штабелях при правильной организации закладки штабеля и забора его в производство. При этом возможно обеспечение хорошей равномерности качества угля в широком интервале времени.

В закрытых складах колебания важнейших показателей качества выше ≈1,5 раз в случае усреднения шихты только в них. При этом проявляются следующие закономерности. На характер заполнения и истечения угля из бункера оказывают влияние крупность, влажность, количество и характер выпускных отверстий; как правило, щель лучше, чем круглое отверстие. При загрузке и разгрузке бункера происходит разусреднение углей. Эффективность усреднения мелких и особенно петрографически однородных углей существенно выше. На российских коксохимических заводах строят склады только с цилиндроконическими бункерами. В этих бункерах стесненный механизм истечения.

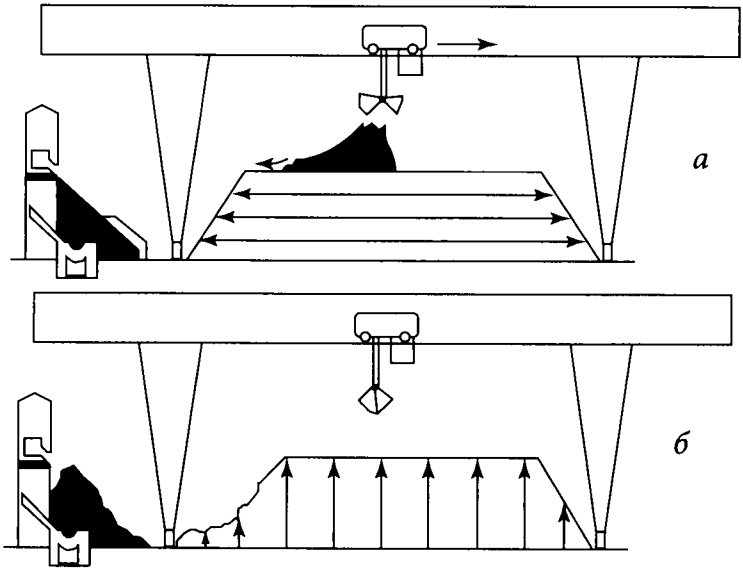


Рисунок 11.4 — Схема движения угля в штабелях на открытом угольном складе: *а* — укладка в штабель; *б* — выдача в производство

Такой вид движения сыпучего материала приводит к созданию и развитию больших застойных зон, где материал уплотняется и слеживается. В результате образуется значительное количество зависшего угля, составляющее иногда до 50...80 % полезной емкости бункера, и снижается эффективность усреднения. Давление воздуха в линиях пневмообрушивания должно быть не менее 0,1 МПа. Как правило, степень усреднения углей при выдаче из бункеров с массовым истечением через щель выше, чем из цилиндроконических. Рекомендуется строить бункера со щелевой выдачей материала.

Раздельный прием в бункеры закрытого склада углей, поступающих с разных обогатительных фабрик, даже если угли принадлежат к одной технологической группе, позволяет снизить колебания качества угольной шихты в два раза.

Заметное распространение в США, Англии и других странах получили смесительно-усреднительные установки, куда уголь подается равномерными слоями, передвигаемыми вдоль штабеля разгрузочной машиной, имеющей разгрузочные ленточные конвейеры. Уголь со склада забирается с торца штабеля специальной роторной смесительной машиной. Производительность таких установок составляет 500 т/ч и выше.

Важной операцией при подготовке углей является извлечение посторонних предметов (металл, бетон, дерево), которые могут попадать в уголь при добыче и транспортировке (крепежные стойки, детали добычных и транспортирующих устройств). Попадание этих предметов на тракт может вызвать забивку желобов, порез транспортерных лент, разрушение дробящих и измельчающих аппаратов.

Извлечение металла обычно производится электромагнитами, установленными на тракте конвейеров.

Особое внимание при складировании топлив уделяется сохранению их технологических свойств.

Основными мероприятиями по борьбе со смерзаемостью углей являются: подсушка и транспортирование угля с влажностью до 7 %, применение добавок (главным образом органических, например нефтяных масел, в количестве 0,3...0,5 % от массы угля), использование в местах разгрузки гаражей для размораживания углей, что получило наибольшее распространение (рис. 11.5). Уголь в гараже нагревается за счет тепла продуктов горения коксового или другого отопительного газа. Температура в гараже не должна превышать 100...110 °С, так как при более высокой температуре быстро выходит из строя ходовая часть железнодорожных вагонов. Продукты сгорания из топки *5* дымососом *11* направляются в распределительные газопроводы *10*, которые расположены в нижней части помещения гаража по обе стороны железнодорожного пути. Гаражи бывают с одним и двумя путями, вместимостью одновременно от 10...15 до 20...30 большегрузных вагонов открытого типа. Продолжительность размораживания составляет от 1,5 до 8 ч и более в зависимости от степени смерзания угля.

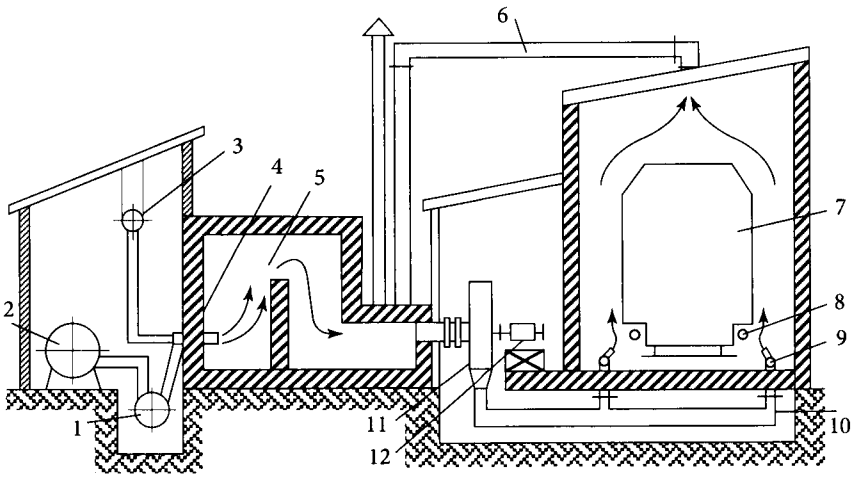


Рисунок 11.5 — Гараж для размораживания углей:
1 — вентилятор; 2 — воздухопровод; 3 — газопровод отопительного газа; 4 — горелка; 5 — топка; 6 — рециркуляционный газопровод; 7 — вагон; 8 — водопровод оросительной системы; 9 — распределительный газопровод; 10 — газопровод продуктов сгорания; 11 — дымосос; 12 — электродвигатель

11.2.1. Грохочение

Важной технологической характеристикой ТГИ является их гранулометрический состав, т. е. распределение зерен по крупности.

Гранулометрический состав играет большую роль в процессе спекания углей при коксовании; уголь определенной крупности применяется при полукоксовании, газификации в слое и проведении других технологических процессов.

Процесс разделения сыпучих материалов на классы по крупности с помощью одного или нескольких сит называется грохочением (ситовой классификацией). Если грохочение проводится с целью определения массовых выходов материала отдельных классов крупности, то этот процесс называют ситовым анализом. В технике широко применяют грохочение для разделения сыпучих материалов по крупности перед последующей переработкой и контроля их гранулометрического состава.

Класс крупности обозначается двумя цифрами, характеризующими размеры отверстий двух смежных сит (чаще всего указывается вначале меньшее и затем большее отверстие, например 3...6 мм). Если неизвестен размер большего куска, то класс обозначается цифрой со знаками «>» или «+», если меньшего, то знаками «<» или «–». Материал, остающийся на сите, называется надрешетным (верхним) продуктом, прошедший через отверстия сита, — подрешетным (нижним) продуктом.

При последовательном грохочении на n ситах с уменьшающимися отверстиями получается на единицу больше классов крупности. Последовательный ряд абсолютных значений величин отверстий смежных сит (от больших к меньшим), применяемых при грохочении, называется шкалой грохочения или классификации. Например, для классов 10...20 и 40...60 мм шкалой классификации будет 2 и 1,5.

Модулем шкалы классификации называется постоянное отношение величин отверстий предыдущих сит к величинам отверстий последующих сит. Например, для шкалы классификации 100 : 50 : 25 : 12,5 : 6,25 мм модуль будет равен 2.

Гранулометрический состав сыпучих материалов выражается с помощью таблиц, графиков или обобщающих («средних») характеристик, таких как, например, средний диаметр.

Топливо делят на классы крупности с помощью грохотов, имеющих одну или несколько просеивающих поверхностей. Распространены три типа поверхностей грохотов: проволочные сетки, стальные перфорированные листы (решета) и колосниковые решетки. Отверстия в просеивающей поверхности могут иметь квадратную, круглую, овальную, прямоугольную или щелевидную форму. Применение того или иного типа поверхностей грохотов зависит в основном от крупности разделяемого сыпучего материала. Для грохочения материала круп-

ностью от 10 до 80 мм чаще всего применяют решета, для более мелкого материала используют сетки, более крупного — колосниковые решетки.

Для изготовления просеивающих поверхностей наряду с металлом используют резину и синтетические материалы. Проволочные сетки изготавливают с квадратными или прямоугольными отверстиями размерами 0,04...100 мм. Отношение площади отверстий сетки в свету к общей ее площади, выраженное в процентах, называется живым сечением или коэффициентом живого сечения.

Решета — стальные листы с штампованными или сверленными отверстиями круглой, прямоугольной или квадратной формы. Отверстия располагают различными способами, но предпочтительно в шахматном порядке для получения достаточно прочного сита с наибольшим живым сечением.

Колосниковые решетки собирают из стержней или колосников, располагая их рядами и скрепляя между собой. Сечение колосников может быть трапециевидным, круглым, квадратным, в виде рельса со срезанной подошвой или подошвой вверх и др.

Для грохочения мелкого влажного угля применяют струнные решетки. Металлические струны укладывают в пазы гребенок (из пластмассы или металла), укрепленных на коробе грохота. Резиновое струнное сито состоит из круглых резиновых шнуров, пропущенных через поперечные резиновые планки.

Разделение зерен сыпучего материала по крупности достигается при движении зерен по просеивающей поверхности.

Просеивание зерен нижнего продукта сквозь сито можно рассматривать как состоящее из двух стадий: мелкие зерна должны пройти сквозь слой крупных зерен, чтобы достигнуть поверхности сита, и мелкие зерна должны пройти сквозь отверстия сита. Осуществление обеих стадий происходит при движении просеивающей поверхности (короба грохота), совершающей качание, встряхивание и другие виды движения, в результате чего слой зерен на сите приходит в разрыхленное состояние и сито освобождается от зерен, застрявших в отверстиях.

При движении короба в слое зерен происходит сегрегация — наиболее крупные зерна оказываются в верхнем слое, а наиболее мелкие — на поверхности сита. Мелочь достигает поверхности сита и проходит через его отверстия. Зерна, близкие по величине к размеру отверстий сита, с трудом проходят в промежутки между более крупными зернами нижнего слоя материала, а также через отверстия сита.

Практика показывает, что зерна, размер которых меньше ¾ отверстия сита, легко проходят сквозь просеивающую поверхность (зерна легкой грохотимости). Зерна, размеры которых приближаются к величине отверстия сит, отсеиваются плохо (трудногрохотимые зерна).

Работа грохотов характеризуется производительностью и коэффициентом эффективности.

Производительность грохота $П$ (т/ч) можно определить по формуле

$$П = 3{,}6bhv\gamma\psi,$$

где b — ширина грохота, м; h — высота слоя материала, м; v — скорость продольного перемещения материала по грохоту (обычно 0,12...0,25 м/с); y — плотность насыпной массы исходного материала, кг/м^3; Ψ — коэффициент разрыхления, находящийся в пределах 0,4...0,6.

Коэффициент эффективности η (КПД, или просто эффективность грохочения) служит для количественной оценки полноты отделения мелкого материала от крупного и определяется как отношение массы выделенного подрешетного продукта к массе выделяемого мелкого класса в исходном продукте, выраженное в процентах или долях единицы:

$$100\,(a - b)/a(100 - b),$$

где a и b — содержание подрешетного продукта соответственно в исходном и надрешетном продукте, %.

Эффективность грохочения зависит от многих факторов, главные из которых — влажность исходного материала, форма зерен рассеиваемого материала и сит, скорость движения материала по грохоту, угол наклона грохота и характер его движения и др. Грохочение материала протекает тем труднее, чем меньше размер зерна выделяемого материала и больше его влажность (более 5...6 %). Наиболее трудным является грохочение так называемых трудногрохотимых зерен, размер которых близок к размеру и форме отверстий сит. Чем меньше в исходном материале этих зерен, тем легче происходит разделение материала и выше при прочих равных условиях эффективность грохочения.

Многогранные и шарообразные зерна легче поддаются грохочению, чем плоские. Грохочение топлива на ситах с прямоугольными отверстиями более эффективно, чем на ситах с круглыми или квадратными отверстиями.

При переработке ТГИ различают самостоятельное, подготовительное и вспомогательное грохочение. При самостоятельном грохочении выделенные из топлива материалы определенных классов являются готовыми товарными продуктами, направляемыми непосредственно потребителям. Материалы этих классов называются сортами, а установки, на которых их получают, — сортировками.

Грохочение, производимое с целью выделения материалов отдельных классов для последующей переработки (например, обогащения), называют подготовительным.

Вспомогательное грохочение является частью других процессов, например отделения крупного класса от мелочи для последующего его дробления.

В зависимости от способа выделения материалов определенного класса по крупности различают грохочение от крупного к мелкому, от мелкого к крупному и комбинированное (рис. 11.6). Наиболее распространено грохочение от крупного к мелкому.

В практике грохочения применяют грохоты различных конструкций, которые можно подразделить на неподвижные колосниковые; валковые; барабанные

вращающиеся; плоские качающиеся; полувибрационные (гирационные) и вибрационные.

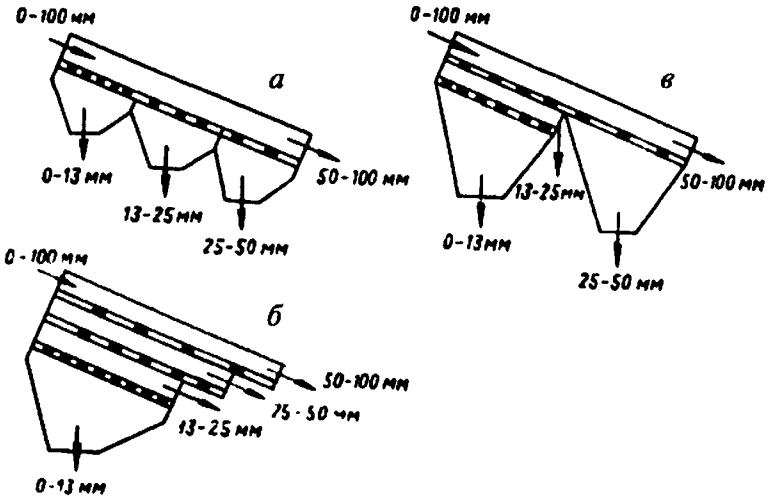


Рисунок 11.6 — Схемы грохочения:
а — от мелкого к крупному; б — от крупного к мелкому; в — комбинированный

Неподвижные колосниковые грохоты представляют собой решетки, собранные из колосников (металлических полос), устанавливаемые под углом. Исходный материал загружают на верхний конец решетки; он движется по ней, мелочь проваливается сквозь решетку, а крупный продукт сходит с нижнего ее конца. Подвижные колосниковые грохоты меньше засоряются и отличаются большой производительностью.

Валковые грохоты составлены из параллельных валков, установленных на наклонной раме и вращающихся в направлении движения материала. На валки насажены или отлиты заодно с ними диски (круглые или в виде «звездочек» с округлыми концами). Просеивающая поверхность образуется между валками и дисками.

Валковые грохоты характеризуются высокой производительностью и эффективностью грохочения по сравнению с неподвижными колосниковыми грохотами, они не дают динамических нагрузок и могут быть установлены на верхних этажах зданий.

Барабанные грохоты имеют цилиндрическую или коническую форму. Боковая поверхность грохота образована перфорированными листами или сетками, ось цилиндрического барабана наклонена к горизонту под углом 4...7. Материал загружается внутрь барабана на верхнем конце и вследствие его вращения и наклона передвигается вдоль барабана. Мелкий продукт проходит в отверстия, а крупный удаляется из барабана на нижнем конце.

Барабанные грохоты также не дают динамических нагрузок, мало энергоемки. К их недостаткам относится большой износ сит и дополнительное измельчение материала.

Для рассева мелких и влажных материалов широко применяют грохоты с качающейся и вибрирующей поверхностью сит.

У **качающихся грохотов** короб совершает принудительное движение за счет жесткой связи между движущим механизмом (эксцентриком) и коробом. Короба этих грохотов устанавливают на опорах или подвешивают к раме грохота либо к поддерживающей конструкции; они совершают возвратно-поступательные, круговые или сложные движения.

Вследствие качательного движения, совершаемого с помощью эксцентрикового приводного механизма, или совместного действия качаний и наклона грохота материал, загруженный в головную часть короба, продвигается по ситу к разгрузочному концу. При этом он расслаивается, и мелкий материал просеивается через отверстия сит.

Полувибрационные (гирационные) грохоты состоят из короба с одним, чаще двумя ситами. Короб, установленный под углом 10...30°, совершает круговые движения в вертикальной плоскости, передаваемые ему от эксцентрикового механизма, при этом сито грохота во время движения не меняет своего положения.

Вибрационный грохот также состоит из короба с ситом, который устанавливают под сравнительно большим углом к горизонту (около 20°). Коробу сообщается вибрация, уголь подбрасывается на вибрирующем сите, что способствует хорошему грохочению и малому засорению его отверстий.

11.2.2. Дробление

Дробление — это процесс уменьшения размеров кусков (зерен) материала под воздействием механических сил, разрушающих силы сцепления, которые связывают между собой частицы твердого вещества. Обычно под собственно дроблением подразумевают процесс доведения размеров материала до крупности выше 5 мм, а под измельчением — менее 5 мм.

Величина, показывающая, во сколько раз уменьшился размер кусков или зерен материала при дроблении или измельчении, называется степенью измельчения. Чаще всего степень измельчения определяют как соотношение размеров максимальных по крупности кусков материала до (D_{max}) и после (d_{max}) дробления (D_{max}/d_{max}).

Для более точного определения степени измельчения используют средние диаметры кусков, которые определяют по гранулометрическому составу исходного топлива и продукта дробления,

$$D_{ср} / d_{ср} = \sum aD / \sum ad,$$

где a — выход исходного или дробленого продукта отдельных классов; $D_{ср}$ и $d_{ср}$ — средние диаметры тех же продуктов отдельных классов.

Энергоемкость этого процесса характеризуется удельным расходом энергии на 1 т дробимого материала (в кВт · ч/т)

$$A_y = A / G,$$

где A — расход энергии за определенный промежуток времени, кВт · ч; G — количество измельченного за это время материала, т.

Для процесса дробления чрезвычайно важным является определение работы, которую производят внешние силы при разрушении кусков дробимого материала. Эта работа затрачивается на преодоление внутренних сил сцепления твердого вещества, величина которых может быть самой различной даже для кусков одного и того же материала.

В общем случае работа, затрачиваемая на дробление, расходуется на образование вновь обнажаемой поверхности, а также на деформацию разрушаемых кусков, превращается в поверхностную энергию твердого тела и рассеивается в окружающее пространство в виде тепла.

Уравнение, позволяющее определить работу дробления, предложено П. А. Ребиндером:

$$A = A_д + A_п = K\Delta V + \sigma\Delta S,$$

где $A_д$ — работа деформации в объеме куска; $A_п$ — работа образования вновь обнаженной поверхности при дроблении; ΔV — деформированный объем разрушаемого куска, ΔS — площадь вновь образованной поверхности; K и σ — коэффициенты пропорциональности, характеризующие количество работы в единице деформированного объема куска и затрачиваемое на образование единицы новой поверхности (соответственно).

Куски ТГИ, как правило, неоднородны по составу и строению. При их дроблении разрушение идет по наиболее слабым сечениям, и вновь образованные более мелкие куски содержат меньшее число ослабленных мест. Таким образом, при дроблении по мере уменьшения размеров кусков происходит их упрочнение и количество работы, затрачиваемой на разрушение, возрастает.

Дробление ТГИ при их подготовке к дальнейшей технологической переработке осуществляют в открытых или замкнутых циклах.

Открытый цикл дробления характеризуется однократным прохождением топлива через дробильный агрегат. Такой способ дробления можно осуществлять в одну или несколько стадий. В последнем случае применяется каскад машин, поскольку дробильные агрегаты эффективно работают только при ограниченных степенях измельчения, поэтому рациональнее осуществлять дробление от исходной крупности до требуемого размера в нескольких последовательно работающих агрегатах.

В зависимости от крупности дробленого продукта эти процессы подразделяются на крупное — от 300...1500 до 100...350 мм; среднее — от 100...350 до 40...100 мм и мелкое дробление от 40...100 до 5...30 мм. После среднего и мелкого дробления материал поступает на измельчение.

Для дробления применяют машины, различающиеся способом воздействия на дробимый материал. Известны четыре основных способа дробления: раздавливание, раскалывание, истирание и удар. Для большинства дробильных аппаратов характерно сочетание всех сил дробления с преобладанием одной из них.

По конструктивным признакам, а также по преимущественному способу дробления дробильные аппараты разделяют на пять основных типов: щековые, конусные и валковые дробилки, барабанные дробилки и мельницы, а также молотковые дробилки и дезинтеграторы.

Дробилки первых трех типов, а также барабанные дробилки используют, как правило, для крупного и среднего дробления. Мелкое дробление и измельчение осуществляется главным образом в молотковых дробилках.

Конусные дробилки, как и щековые, дробят материал преимущественно за счет раздавливания. Оно происходит внутри перевернутого конуса, работающего аналогично неподвижной щеке щековой дробилки, вследствие давления на материал во внутреннем подвижном конусе, работающем подобно подвижной щеке.

Валковые дробилки используют для среднего дробления углей, а также кокса крупных классов. Дробление материала осуществляется двумя валками, вращающимися навстречу один другому.

Валковые дробилки бывают с гладкими и зубчатыми валками. Дробящее действие дробилок с гладкими валками — раздавливание при ограниченном истирании, вследствие чего эти дробилки не переизмельчают материал. Дробилки с зубчатыми валками дробят за счет раскалывания и раздавливания при небольшом истирании. Эти дробилки эффективны при дроблении хрупких материалов, поэтому в них преимущественно дробят уголь и кокс. Они так же, как и валковые дробилки с гладкими валками, не переизмельчают дробимый материал.

Достоинствами валковых дробилок являются возможность дробления в них влажного угля, простота ремонта и эксплуатации, относительно высокая производительность и низкая стоимость, а также отсутствие переизмельчения материала.

Барабанные дробилки аналогично барабанным грохотам представляют собой решетчатый барабан, вращающийся вокруг горизонтальной оси. Дробление производится вследствие многократного падения кусков материала и удара их о стальную решетку. При этом зерна заданной крупности (обычно 40–60 мм) проходят через решетку, а крупные куски вновь поднимаются и падают. Для подъема кусков внутри барабана устроены специальные полки, расположенные радиально. Скорость движения материала внутри барабана регулируется с помощью направляющих лопаток, положение которых (угол) можно изменять.

Барабанная дробилка выполняет следующие операции: дробит крупные куски, отделяет мелкие куски от крупных (т. е. производит грохочение), отделяет от

угля недробимые предметы (металл и пр.) и прочные куски породы. Совмещение всех этих операций является достоинством этого типа дробилок.

Основной недостаток барабанных дробилок — нерациональный расход энергии, большая часть которой затрачивается на вращение самой дробилки и лишь 5...10 % — на дробление материала.

Молотковые дробилки (рис. 11.7) являются одним из наиболее распространенных агрегатов для мелкого дробления — измельчения углей. Степень измельчения (помол) угля регулируется изменением расстояния (зазора) между молотками и ситами (колосниками). Если необходимо получать более тонкий помол, сита подтягивают к молоткам, уменьшая зазор. При этом производительность дробилки падает и увеличивается количество класса 0...0,5 мм. Если необходимо уменьшить степень измельчения, зазор между вращающимися молотками и ситами увеличивают.

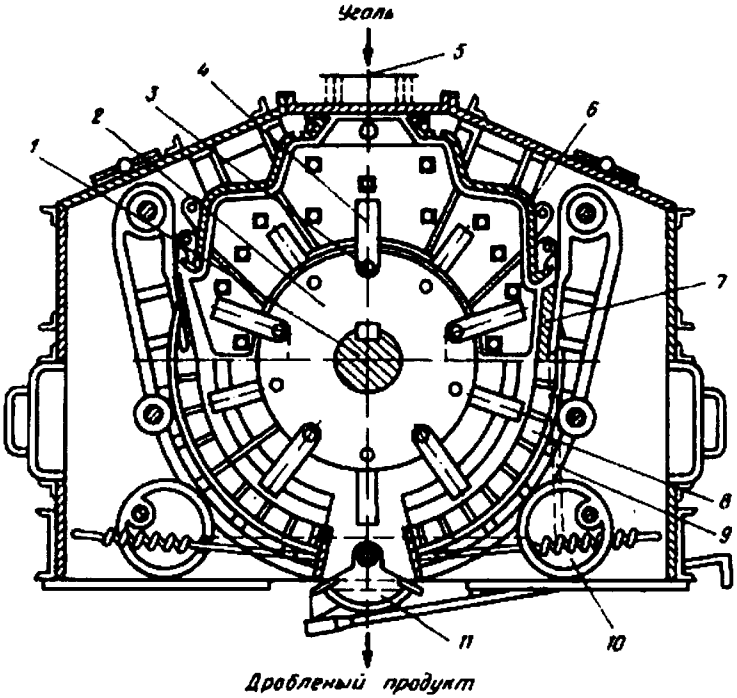


Рисунок 11.7 — Молотковая дробилка:
1 — вал; 2 — диск; 3 — ось; 4 — молоток; 5 — загрузочное отверстие; 6, 7 — дробильные плиты; 8 — сито или колосниковая решетка; 9 — рама; 10 — эксцентриковый диск; 11 — затвор

На горизонтальном валу дробилки закреплены диски *2* с пропущенными через них осями *3*, на которых свободно подвешены молотки *4* из высокопрочной стали 40Х или 40ХС При вращении вала молотки занимают радиальное

положение и ударяют по кускам поступающего через загрузочное отверстие *5* угля, отбрасывая раздробленые куски на стационарные *6* и поворотные *7* дробильные плиты. По окружности движущихся молотков расположены колосниковые решетки *8* или сита, закрепленные в рамах *9*, которые верхним концом шарнирно подвешены к корпусу дробилки, а нижним опираются на эксцентриковый диск *10*, служащий для регулирования расстояния между колосниками и молотками. Дробилка имеет затвор для периодического выпуска недробимых предметов, попадающих с углем в дробилку.

Разрушение угля в этой дробилке основано на принципе удара. Уголь поступает сверху в рабочее пространство дробилки. Молотки из высокопрочной закаленной стали 40Х и 40ХС, шарнирно закрепленные на дисках вращающегося ротора, ударяют по кускам материала, разрушают их, отбрасывают к броневым плитам корпуса. Затем мелкие частицы через отверстия в ситах или зазоры между колосниками удаляются из дробилки, дополнительно истираясь. При этом увеличивается количество класса 0...0,5 мм.

Дробилка работает от реверсивного двигателя. При износе молотков направление вращения ротора меняется. Не прошедший сквозь решетку уголь отводится через окно, образованное на холостой ветви путем открывания поворотной плиты.

Наличие в молотковой дробилке колосниковой решетки приводит к переизмельчению угля и ограничивает ее производительность (особенно при измельчении влажных углей), вследствие чего колосники стремятся заменить более эффективно работающими элементами.

В молотковой дробилке конструкции Гипрококса (см. рис. 11.7.) вместо колосников, а также части дробильных плит установлены штампованные сита. За счет увеличения живого сечения сит и быстрой эвакуации дробленого угля производительность дробилки возрастает, снижается расход электроэнергии, уголь не переизмельчается. Однако сита легче разрушаются попадающим в дробилку металлом, чем колосники.

Производительность дробилки зависит от степени измельчения, влажности угля, количества добавляемых органических добавок, твердости угля, и может составлять 100...500 т/ч. Срок службы сит для кузнецких углей составляет до 30 сут. Срок службы молотков у реверсивных дробилок 3...4 сут. (26...30 тыс. т угля), после чего у нереверсивных дробилок молотки переворачиваются, а у реверсивных задается реверс (вращение в обратную сторону), и молотки работают в обратную сторону другой гранью еще столько же времени. После работы в течение 7...8 сут. молотки снимаются и наплавляются твердым сплавом.

Барабанные мельницы применяются для тонкого измельчения углей, полукокса, кокса (приготовление пылевидного топлива на тепловых электростанциях, измельчение нефтяного или пекового кокса при производстве электродов и т. д.). Измельчение происходит внутри полого сплошного барабана, заполненного дробящими телами (шарами, стержнями и др.). При вращении барабана дробящие тела за счет трения увлекаются его внутренней поверхностью, поднимаются

на некоторую высоту, откуда свободно или перекатываясь падают вниз. Внутрь барабана с одного конца поступает измельчаемый материал, который проходит вдоль барабана и, подвергаясь воздействию дробящих тел, измельчается истиранием, а также вследствие удара и раздавливания. Измельченный продукт непрерывно разгружается с другого конца барабана. Транспортирование материала в барабане осуществляется под давлением непрерывно поступающего материала.

К достоинствам мельниц относятся простота их устройства, надежность в работе, хорошая регулируемость помола. К их недостаткам следует отнести высокий расход электроэнергии на 1 т измельчаемого материала. Для установки мельницы требуется сравнительно большая площадь, необходим массивный фундамент, при работе они создают шум, отличаются трудностью пуска из-за большой массы самой дробилки и дробящихся тел.

11.2.3. Окусковывание

Окусковывание ТГИ — это процесс получения брикетов или гранул нужной крупности и формы из топлива мелких классов. Наиболее распространено брикетирование мелочи бурых и каменных углей, торфа, антрацитового штыба (мелочи) и полукокса.

Применение окусковывания топлив имеет большое значение, так как при этом используется угольная мелочь, количество которой возрастает в связи с механизацией добычи углей.

Окусковывание топлива применяется как при энергетическом, так и химико-технологическом его использовании (коксование, полукоксование, газификация, коксобрикетное производство и др.).

Брикетирование углей перед коксованием позволяет снизить в шихтах содержание дефицитных спекающихся углей, повысить качество металлургического кокса и в отдельных случаях повысить производительность коксовых печей.

В зависимости от назначения к топливным брикетам предъявляют различные требования. Брикеты должны быть влагостойкими (не разрушаться при хранении на воздухе), устойчивыми к механическим воздействиям при транспортировании и использовании в технологических процессах, иметь определенные зольность, влажность и сернистость (например, для буроугольных брикетов зольность и влажность не более 30 и 20 % соответственно, содержание общей серы до 5 %), высокую термостойкость (не разрушаться при нагревании). Брикеты, полученные с использованием связующих веществ, не должны слипаться.

Различают два способа брикетирования — со связующим и без него. Добавка связующего позволяет получать брикеты при малых давлениях прессования (15...20 МПа). Обычно связующее применяют для получения брикетов из топлив, имеющих плотную структуру, повышенную упругость и низкую пластичность (мелочь каменных углей, антрацитовый штыб, полукоксовая и коксовая

мелочь, а также мелочь бурых высокометаморфизованных углей). Связующее вещество для брикетирования топлива должно иметь хорошую связующую способность и при небольшом расходе придавать брикетам высокую прочность, обладать способностью спекаться и обеспечивать необходимую термическую устойчивость брикетов, быть доступным, дешевым и нетоксичным. В качестве связующего применяют нефтяные битумы, препарированные остатки перегонки нефти, каменноугольные смолы и пеки. Без связующего брикетируют торф и молодые (мягкие) бурые угли.

При получении брикетов на их качество влияют гранулометрический состав брикетируемого топлива, влажность, температура, режим подготовки смеси, давление прессования, качество и расход связующего. Чем мельче брикетируемый материал, тем выше должен быть расход связующего. Присутствие крупных частиц (например, более 6 мм при брикетировании угля) нежелательно, так как в процессе брикетирования они разрушаются и образуется новая поверхность, не покрытая связующим, что приводит к снижению прочности брикетов. Повышенная влажность топлива ухудшает смачиваемость его связующим.

Получение достаточно прочных брикетов обеспечивается при определенном значении удельного давления и времени прессования. Удельное давление прессования, зависящее от физико-механических свойств топлива, его гранулометрического состава, влажности и температуры, должно быть оптимальным. Давление должно обеспечивать пластическую деформацию брикетируемого топлива, что способствует увеличению прочности брикетов.

При избыточном давлении пластическая деформация вызывает такие структурные изменения, при которых в топливе накапливается потенциальная энергия в виде упругих деформаций, способных разрушить брикет. При малом давлении прессования брикеты оказываются непрочными. Удельное давление прессования, требуемое для окусковывания, например, бурого угля крупностью 0...6 мм, составляет 98...118 МПа, а крупностью 0...1 мм — 178...196 МПа.

На качество брикетов влияет продолжительность наложения давления. При прессовании увеличивается насыпная плотность материала за счет вытеснения из межкусковых промежутков воздуха и влаги и заполнения их мелкими частицами, имеющимися в исходном сырье и образующимися за счет частичного измельчения более крупных частиц. В соответствии с этим давление следует увеличивать постепенно, иначе возможно запрессовывание внутри брикетов воздушных пузырьков. В таких случаях при снятии давления и вследствие расширения запрессованного воздуха в брикетах появляются трещины. Кроме того, воздух препятствует сближению (контакту) частиц материала, что влечет за собой уменьшение механической прочности и термостойкости брикетов.

Для брикетирования топлив служат прессы различной конструкции в зависимости от свойств топлива, требуемого давления прессования, необходимости применения связующих веществ, производительности и др. Наиболее широкое распространение при брикетировании топлива получили вальцовые, штемпельные, а также кольцевые прессы.

Если при окусковывании каменных углей, антрацитов, полукоксовой и коксовой мелочи применяются связующие вещества, то брикетирование осуществляют в вальцовых прессах, которые в сочетании с аппаратами подготовки брикетируемой смеси образуют агрегаты (рис. 11.8).

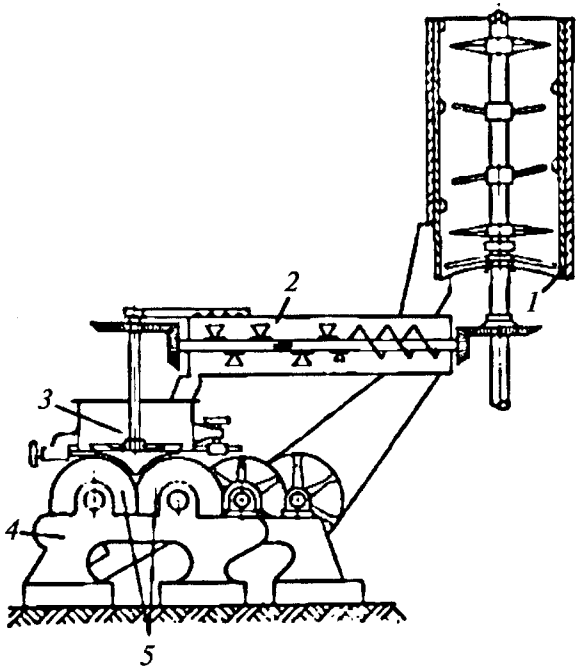


Рисунок 11.8 — Агрегат вальцового пресса:
1 — мелаксер; 2 — шнек; 3 — распределительная чаша; 4 — станина; 5 — вальцовый пресс

Предварительно высушенный продукт и связующее, частично перемешиваясь с помощью шнекового смесителя, поступают в паровой смеситель — мелаксер *1*, где под действием тепла, вносимого паром, связующее становится текучим и покрывает поверхность частиц топлива. Для нагревания смесей применяют перегретый пар при температуре 300...350 °С и давлении 0,5 МПа. Смесь поступает в верхнюю часть мелаксера и при опускании вниз и перемешивании лопастями шнека *2* нагревается. Температура смеси на выходе из мелаксера достигает 110...120 °С. Шнек *2* служит для небольшого охлаждения смеси и транспортирования ее в распределительную чашу *3*.

Распределительная чаша *3* предназначена для равномерной загрузки пресса брикетируемой смесью. Она представляет собой цилиндр, в днище которого имеются загрузочные окна, через них смесь поступает в зону прессования. Температура смеси снижается примерно до 70...80 °С, что позволяет сократить продолжительность затвердевания связующего в брикете и повысить его прочность.

Кроме того, охлажденная до этой температуры смесь приобретает оптимальные вязкопластические свойства и легко формуется под давлением.

Брикетирование осуществляется в вальцовом прессе *5* при удельном давлении 20...40 МПа.

Вальцовый пресс состоит из массивной рамы и смонтированных на ней вальцов. Обычно пресс имеет две пары вальцов, каждый из которых представляет собой стальной барабан с напрессованным на него бандажом. На поверхности бандажа в шахматном порядке расположены ячейки, каждая из которых представляет собой половину формы брикета. Смесь поступает из чаши между вальцами (зазор ≈0,5 мм), которые вращаются навстречу друг другу. Давление прессования зависит от степени заполнения ячеек смесью: чем ниже, тем выше давление. Полученные брикеты отсеиваются от неспрессовавшейся мелочи, охлаждаются и направляются либо потребителю, либо на дальнейшую переработку (например, в обжиговые печи при производстве коксобрикетного топлива).

Производительность (т/ч) пресса определяют по формуле

$$П = GMN_в \cdot 6 \cdot 10^{-5},$$

где G — масса брикета, г; M — число ячеек на бандаже; $N_в$ — частота вращения вальцов, об/мин.

К достоинствам вальцовых прессов относятся простота устройства, ремонта и обслуживания, а также относительно высокая производительность — до 50 т/ч, к недостаткам — неравномерное распределение давления по брикету, забивание ячеек прессуемой смесью, наличие неспрессовавшейся мелочи, что требует дополнительного оборудования — грохотов для отделения мелочи от брикетов и транспортирующих устройств для возвращения ее в цикл брикетирования.

Штемпельные прессы применяют для брикетирования торфа и бурых углей. Рабочей частью пресса являются матричные каналы — сквозные ячейки круглого или прямоугольного сечения, в которых происходит сжатие топлива и образование брикета под действием штемпеля.

Различают одно-, двух-, трех- и четырехштемпельные прессы. Наибольшее распространение получили двухштемпельные прессы.

Положительным фактором при получении брикетов в штемпельных прессах можно считать постепенное снятие давления при выпуске брикетов, что увеличивает их прочность.

Производительность штемпельного пресса (в т/ч) определяют по формуле

$$П = 60FYBMN,$$

где F — площадь прессующей поверхности, см^2; Y — плотность брикета, г/см^3; B — толщина брикета, см; M — число штемпелей; N — число ходов штемпеля в 1 мин.

При брикетировании бурых углей в двухштемпельном прессе его производительность составляет 10...12 т/ч.

Окусковывание мелких классов топлива может быть осуществлено путем гранулирования т. е. процесса получения гранул-окатышей (шариков) из измельченных сыпучих материалов при их окатывании на вращающихся поверхностях. Образование гранул из мелкого угля на вращающихся дисках-грануляторах происходит под действием сил поверхностного натяжения пленок воды или другой жидкости, покрывающих частицы. При пленочном контакте частиц между ними образуются жидкостные манжеты двойной кривизны, при этом каждый кольцевой мениск манжеты стягивает за счет капиллярного давления соседние частицы, образуя скелет гранулы. Количество жидкости в грануле должно быть оптимальным: малое содержание жидкости на поверхности частиц ведет к образованию хрупких окатышей, при избытке жидкости получают гранулы малой плотности.

Из аппаратов, применяемых для гранулирования различных материалов (удобрений, сырьевых цементных смесей, технического углерода), наибольшее распространение получили тарельчатые грануляторы, отличающиеся простотой регулирования и возможностью получения однородного по размерам и плотности продукта. Регулирование размеров гранул достигается путем изменения угла наклона тарелки, числа ее оборотов и высоты борта. Промышленные грануляторы имеют тарелки диаметром 3,5...7 м, окружную скорость 30...90 м/мин и производительность в зависимости от типа сырья 3...25 т/(м^2·сут.).

11.3. Обогащение углей

Обогащением называется процесс удаления из полезных ископаемых посторонних примесей. В отношении ТГИ посторонними являются минеральные примеси.

Главным итогом уменьшения общего уровня содержания в ТГИ (углях) минеральных примесей, кроме снижения зольности, является, например, для коксующихся углей уменьшение количества крупных породных частиц, которые являются центрами развития внутренних напряжений при формировании кокса из полукокса, а значит, источником возникновения и развития трещин, причиной снижения прочности насыпной массы кокса.

При обогащении петрографические составляющие перераспределяются по классам крупности, при флотационном обогащении частично выводятся фюзенизированные компоненты, то есть происходит петрографическое обогащение углей и угольной шихты, шихта как бы насыщается витринитом и лейптинитом. При этом улучшаются технологические свойства угля, его спекаемость и коксуемость увеличиваются, уменьшается на 0,15...0,25 % содержание серы, главным образом пиритной, снижается зольность шихты Таким образом, обогащение уг-

лей и шихт является важнейшим и необходимым моментом подготовки углей к коксованию.

На обогатительных фабриках практически 70 % углей обогащается с применением гравитационных методов: обогащения в тяжелых средах и отсадки. Флотацией обогащаются только мелкие классы (0...0,5 мм). В некоторых случаях, например, когда зольность мелких классов равна или незначительно отличается от зольности готовой шихты (концентрата), мелкий уголь (шлам) после операций дешламации и обезвоживания присаживается к общей массе готовой шихты. Важнейшей характеристикой углей является их обогатимость — показатель, который определяет экономику технологического использования данного угля.

Обогатимостью называется оценка возможной степени полноты разделения компонентов полезных ископаемых при обогащении, в приложении к углям, это большая или меньшая трудность разделения угля и породы. Она определяется при расслойке пробы в тяжелых жидкостях, то есть при последовательном погружении пробы угля в жидкость плотностью больше единицы, при котором в верхнюю зону всплывают частицы, наиболее обогащенные органической массой угля (концентрат) в средних слоях располагаются частицы, представляющие собой сростки породы и угольного вещества — промежуточный продукт (промпродукт), а на дне сосуда, в котором производится расслойка, скапливается порода (хвосты).

Процесс расслоения называется фракционным анализом, в результате которого получаются фракции угля различной плотности. Обычно фракционный анализ производится по плотностям от 1,3 до 2 г/см^3 с интервалом через 1,0 г/см^3. В практике определения обогатимости углей чаще всего используются растворы хлористого цинка (его 5%-й раствор имеет плотность 1,045 г/см^3, 70%-й раствор соответственно 1,84 г/см^3); смеси четыреххлористый углерод — толуол; бромоформ — бензол; спирт, эфир; иодистый метилен — бензол. Крупные классы углей >1,0 мм испытывают обычно в растворах хлористого цинка, тонкораздробленные пробы — в органических жидкостях. При проведении анализа определяется % выхода и зольность каждой фракции.

В качестве примера в табл. 11.1. и 11.2. приведены результаты испытания на обогатимость кузнецкого и карагандинского углей.

Принята оценка обогатимости углей (T) по выходу промежуточных фракций плотностью 1400...1800 кг/м^3 при зольности легкой фракции более 10 % мас. и плотностью 1500...1800 кг/м^3 при зольности легкой фракции до 10 %, в пересчете на беспородную массу, то есть:

$$T = \gamma_{пр}/(100-\gamma_{п})100,$$

где $\gamma_{пр}$ — выход промежуточных фракций, % мас.; $\gamma_{п}$ — выход фракций (с удельной плотностью выше 1800 кг/м^3), %.

Таблица 11.1 — **ФС угля Кузнецкого бассейна (шахта Зыряновская, марка «Г», класс 1...100 мм)**

Плотность фракций, кг/м³	Выход фракций, α		Зольность фракций A^d, % мас.	A^d	Всплывшие, % мас.		Потонувшие, % мас.	
	кг	% мас.			выход фракций сверху α	зольность фракций, A^d	Сверху	A^d
Менее 1300	85,560	76,8	2,7	207,4	76,8	2,7	100,0	17,7
1300...1400	4,220	3,7	12,3	45,5	80,5	3,2	23,2	67,5
1400...1500	1,250	1,1	25,5	28,1	81,6	3,5	19,5	77,9
1500...1600	1,140	1,0	43,4	43,4	82,6	3,9	18,4	81,0
1600...1800+	2,620	2,3	65,9	151,6	84,9	5,6	17,4	83,2
1800...2000	2,280	2,0	77,3	154,6	86,9	7,3	15,1	85,9
Более 2000	14,930	13,1	87,2	1142,3	100,0	17,7	13,1	87,2

Таблица 11.2 — **ФС угля Карагандинского бассейна (шахта Чурубай-Нуринская, марка «К», класс 1...100 мм)**

Плотность фракций, кг/м³	Выход фракций, α		Зольность фракций, A^d, % мас.	A^d	Всплывшие, % мас.		Потонувшие, % мас.	
	кг	% мас.			выход фракций сверху α	зольность фракций, A^d	Сверху	A^d
Менее 1300	16,680	13,9	4,8	66,7	13,9	4,8	100,0	34,0
1300...1400	33,960	23,8	11,4	322,6	42,2	9,2	86,1	38,7
1400...1500	13,440	11,2	19,8	221,8	53,4	11,4	57,8	52,0
1500...1600	11,040	9,2	28,8	267,8	62,6	14,0	46,6	59,8
1600...1800	10,320	8,6	40,2	345,7	71,2	17,2	37,4	67,4
1800...2000	4,920	4,1	50,2	205,8	75,3	19,0	28,8	75,5
Более 2000	29,640	24,7	79,7	1968,5	100,0	34,0	24,7	79,7

По этому показателю различаются четыре категории обогатимости каменных углей, % мас.: I — легкая — 4; II — средняя — 4...11; III — трудная — 11...17; IV — очень трудная — 17.

В нашем примере кузнецкий уголь: $T=(3{,}76/84{,}9)\times\times100=4{,}43$ % мас. является легкообогатимым; карагандинский уголь: $T=(29{,}0/71{,}2)\cdot100=$ $=40{,}7$ % мас. — очень труднообогатимым.

По результатам фракционного анализа строят кривые обогатимости (рис. 11.9, 11.10), которые позволяют определять теоретически возможные показатели обогащения — выход продуктов обогащения и их зольность — в зависимости от плотности разделения. Кривые дают представление о степени смешения (наличии сростков) угольного и минерального материала в различных продуктах обогащения угля.

Так, например, если нужно определить выход концентрата при заданной зольности, то на кривой β находят точку, которая соответствует заданной зольности, и проводят через нее горизонтальную линию. Точка пересечения этой линии с осью ординат, где откладывается выход

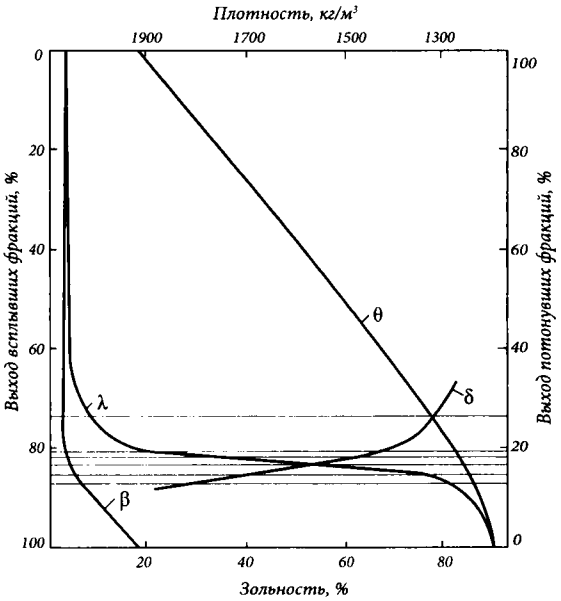


Рисунок 11.9 — Кривые обогатимости карагандинского угля (шахта Чурбай-Нуринская, марка «К», класс 1...100 мм), % мас.

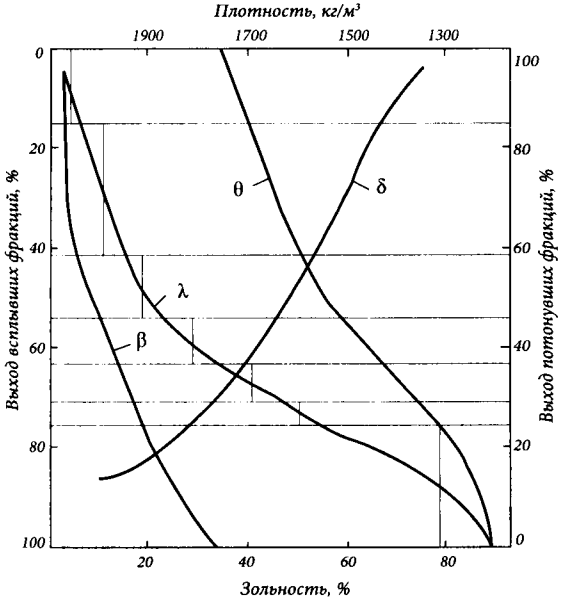


Рисунок 11.10 — Кривые обогатимости кузнецкого угля (шахта Зыряновская, марка «Г», класс 1...100 мм)

всплывших фракций, показывает выход концентрата, точка пересечения линии с кривой θ — зольность породы, а точка пересечения с кривой δ — необходимую плотность разделения для получения заданных параметров обогащения, % мас.

Горизонтальная линия, проведенная через эту точку пересечения, показывает на правой и левой осях графика соответственно выходы концентрата и породы, а точки пересечения горизонтальной линии с кривыми β и θ дают значение зольности концентрата и породы.

Кривая λ характеризует трудность разделения угля на продукты при обогащении. В любом угле имеются частички различной крупности и плотности, но имеющие одинаковую конечную скорость свободного падения в воде или воздухе. Их называют равнопадающими или эквивалентными. Смесь равнопадающих частиц называют сортом, а отношение диаметров равнопадающих частиц — коэффициентом равнопадаемости $K = d_1/d_2$. Однако скорость падения крупных (>1,6 мм) частиц по Риттенгеру $v = K\sqrt{(\gamma_2 - 1)}$, а для мелких (<0,12, 0,16 мм) частиц по Стоксу $v = K(\gamma - 1)d_2$, и коэффициент равнопадаемости может быть выражен как $K = d_1/d_2 = (\gamma_2 - 1)/(\gamma_1 - 1)$.
Для крупных и для мелких частиц:

$$K = d_1/d_2 = \sqrt{(\gamma_2 - 1)/(\gamma_1 - 1)} .$$

Для промежуточных классов по Аллену:

$$K = d_1/d_2 = \sqrt{[(\gamma_2 - 1)/(\gamma_1 - 1)]^2} .$$

Из формул следует, что чем меньше разница в удельной плотности разделяемых материалов, тем меньше получается значение коэффициента равнопадаемости, тем ближе оно к единице и, следовательно, тем меньше должно быть отношение между размерами зерен, обогащаемых на различных машинах, тем больше получается число машин. Поясним это примером: пусть от концентрата угля (γ_y = 1400 кг/м^3) нужно отделить частицы промежуточного продукта ($\gamma_п$ = 1600 кг/м^2). В этом случае $K = (1600 - 1)/(1400 - 1) = 1{,}5$. Следовательно, частицы промежуточного продукта крупностью 10 мм будут равнопадающими с частицами размером 15 мм, то есть в восходящей струе воды от зерен промежуточного продукта крупностью 10 мм можно отделить лишь те частицы концентрата, размер которых не более 15 мм. Частицы угля крупностью более 15 мм будут тонуть вместе с промежуточным продуктом. Следовательно, они не должны содержаться в материале, который подается в обогатительную машину, то есть материал должен обогащаться в отдельной машине. Таким образом, коэффициент равнопадаемости определяет то значение модуля сит, при котором должна быть проведена классификация материала перед его обогащением: чем меньше значение коэффициента равнопадаемости, тем меньше модуль сит (рассеивающих устройств), больше получается отдельных классов крупности и больше машин для обогащения этих классов. Естественно, это удорожает

процесс обогащения. Чем больше различие в удельной плотности разделяемых материалов, тем больше коэффициент равнопадаемости, тем большее число классов может быть объединено в один «машинный» класс, обогащаемый на одной машине.

Все сказанное выше относится к случаю обогащения в среде, резко отличной по плотности от плотности углей, например в воде. Но если повысить плотность среды, в которой проводится обогащение, расслоение материала будет проходить гораздо лучше, практически как при испытании угля на обогатимость. При этом можно расширить границы классов крупности, то есть объединить в один машинный класс большую массу угля. Это привело к разработке метода обогащения угля в тяжелых жидкостях с удельной плотностью 1400...2200 кг/м^3, при этом в одной обогатительной машине можно обогащать уголь крупностью 13...500 мм.

Для обогащения в тяжелых средах на отечественных обогатительных фабриках в основном применяются колесные сепараторы типа СКВП-20, СКВП-32 (сепаратор с вертикальным колесом), характеризуемые шириной ванны (соответственно 2000 и 3200 мм) (рис. 11.11). Их производительность составляет 200...320 т/ч и более по исходному сырью.

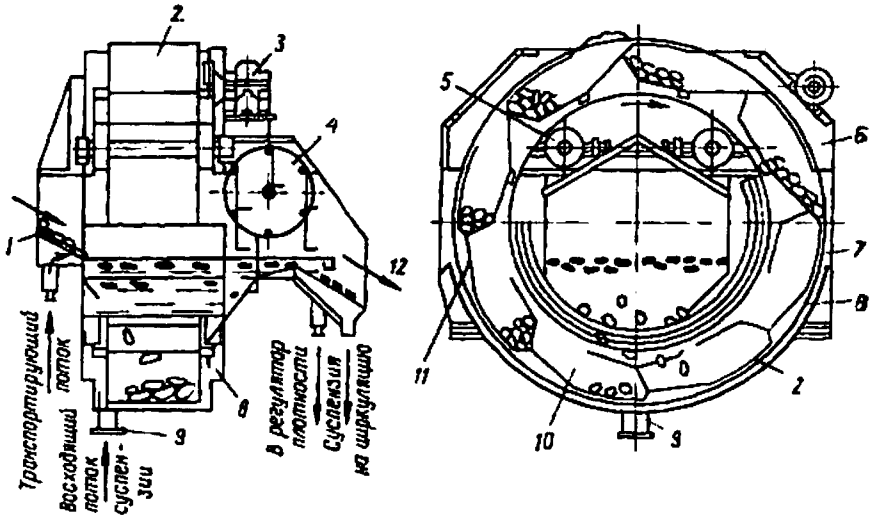


Рисунок 11.11 — Колесный сепаратор с вертикальным элеваторным колесом:
1 — загрузочный желоб; 2 — вертикальное элеваторное колесо; 3 — редуктор; 4 — гребковое устройство; 5 — опорные ролики; 6 — корпус; 7 — породный желоб; 8 — ванна; 9 — патрубок; 10 — ковши; 11 — откидная решетка; 12 — разгрузочный желоб

При работе сепараторов с тяжелыми средами в качестве утяжелителя применяется тонкоизмельченный магнетит. Плотность суспензии в зависимости от

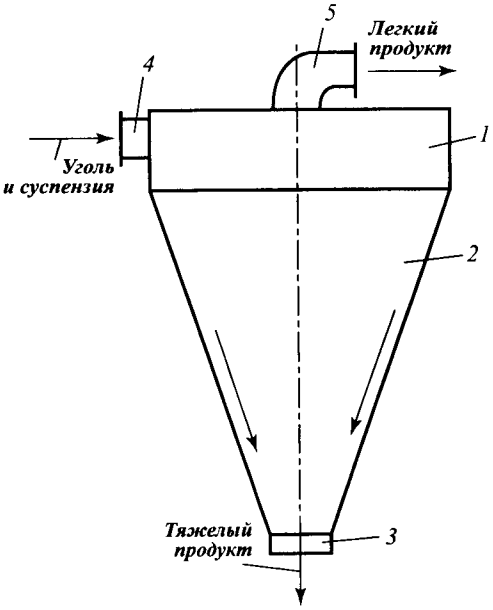


Рисунок 11.12 — Гидроциклон:
1, 2 — цилиндрическая и коническая части;
3 — разгрузочная насадка; 4, 5 — боковой и верхний патрубки

принятой плотности разделения следует поддерживать в пределах 1800...2200 кг/м^3 на первой ступени и 1400...1600 кг/м^3 на второй, проверяя ее в потоке. Успешность процесса обогащения зависит от постоянства поддержания установленной плотности суспензии. В случае увеличения плотности суспензии выше заданной должна автоматически включаться подача в соответствующие емкости технической воды, а в случае уменьшения плотности — подача магнетита. Это относится и к работе гидроциклонов с тяжелой суспензией (рис. 11.12).

Потери концентратной фракции угля, принятой по технологическому регламенту плотности, не должны превышать по фракционным анализам месячных проб в обезвоженном продукте 20 % мас. промежуточного продукта, в общей породе не более 1 %. Величины потерь уточняются применительно к роду угля и устанавливаются технологическим регламентом каждого предприятия.

При гравитационном обогащении максимальный выход шихты с заданными показателями получают при условии смешения углей, у которых плотность фракций, разграничивающих концентрат от смеси сростков и отходов обогащения углей, примерно одинакова. Например, при обогащении донецких углей на большинстве обогатительных фабрик при коксохимических заводах разграничивающую плотность принимают равной 1500 кг/м^3; вместе с тем для одних углей она должна быть выше, для других ниже. Если не учитывать это обстоятельство, ориентируясь для всех углей на плотность разделения 1500 кг/м^3, то часть концентрата не будет извлекаться из углей, у которых плотность разделения более 1500 кг/м^3, и, наоборот, в концентрат будут попадать сростки из углей, плотность разделения которых менее 1500 кг/м^3.

Основной причиной того, что при гравитационном обогащении не обеспечивается постоянство технологического режима и получение концентрата постоянного качества, является низкая эффективность усреднения рядовой шихты, а также неточное дозирование рядовых углей перед их обогащением в результате плохой работы дозирующих устройств при составлении угольной шихты.

При обогащении угля стремятся получить концентраты с определенным качеством и постоянной зольностью. Так как петрографические компоненты угля отличаются по зольности и плотности, в концентрате будет происходить накопление микрокомпонентов с более низкой зольностью и плотностью. Поскольку в углях всех стадий метаморфизма, применяемых для коксования, плотность и зольность витринита ниже, чем у фюзинита, при любом гравитационном обогащении неизбежно происходит накопление в концентрате микроэлементов повышенной спекаемости. Исследования показывают, что даже при одной и той же плотности разделения разные продукты обогащения, полученные, например, на отсадочных машинах, различаются по содержанию микроэлементов и степени минерализации угольного вещества, что определяет их различную спекаемость.

Шихта для коксования обычно состоит из углей марок Ж, КЖ, К, Г, ОС, Т. Как правило, хорошо спекающиеся угли марок К, Ж — труднообогатимые, а марок Г, ОС, СС — легко- или среднеобогатимые. При их раздельном обогащении для каждой группы углей можно установить оптимальную плотность разделения, а значит, повысить выход концентрата. Так, при хорошо спекающихся труднообогатимых углях уровень плотности, по которому проводится разделение, может быть выше, при этом возможно увеличение выхода концентрата для коксования. При обогащении слабоспекающихся углей марок Г и ОС уровень плотности разделения должен быть ниже, это благоприятно отразится на спекаемости и коксуемости углей ввиду максимального удаления из концентратов этих углей слабоспекающихся высокозольных фракций. Некоторая потеря выхода концентрата слабоспекающихся углей будет компенсирована повышенным выходом концентрата хорошо спекающихся углей и общим повышением спекаемости угольной шихты.

Одним из путей повышения выхода концентрата, снижения его зольности и улучшения спекаемости для углей трудной обогатимости, характеризуемых тонкой минерализацией (например, карагандинских), является более глубокое раскрытие его зерен перед обогащением путем дробления. Исследования ВУХИН показали целесообразность измельчения всего карагандинского угля перед обогащением до крупности 3 мм.

В процессе промышленного производства технология обогащения углей для коксования складывается из подготовительных, основных и вспомогательных технологических операций. Подготовительные операции предшествуют процессу обогащения: прием углей, предварительное дробление, классификация по крупности (грохочение), обеспыливание (дешламация), то есть выделение мелких классов крупности частиц размером 0,5 мм. Основные операции — собственно процесс обогащения с получением продуктов обогащения: концентратов (угля, идущего на коксование), промежуточного продукта (как правило, сжигаемого на электростанциях) и породы. Вспомогательными операциями являются обезвоживание и сушка концентрата, а если требуется, и промежуточного продукта, сгущение шламов (взвесь, содержащаяся в оборотной воде) и осветле-

ние оборотной воды, дозирование продуктов обогащения, транспортирование и складирование продуктов обогащения.

Все подготовительные и вспомогательные операции имеют такое же важное технологическое значение, как и основные, и от них в значительной степени зависят технико-экономические показатели работы обогатительной фабрики и всего коксохимического производства.

Главным условием нормальной работы обогатительной фабрики является то, что в обогатительный цех (отделение) должно всегда подаваться постоянное количество шихты усредненного качества как по показателям технического анализа, так и по гранулометрическому составу и обогатимости. Отклонения нагрузки по рядовому углю, поступающему на обогащение, не должно превышать ±5 % от заданной, поэтому при распределении углей по шахтогруппам необходимо учитывать обогатимость и гранулометрический состав углей.

В соответствии с назначением в состав углеобогатительной фабрики входят следующие отделения: гравитационное, флотационное, сушильное, радиальные сгустители шламовых вод и отходов флотации и, в отдельных случаях, флотоконцентрата; бункеры мелкого и крупного концентрата, бункеры сушеного продукта, бункеры промежуточного продукта и породы, наружные шламовые отстойники и накопители с насосными, склады флотореагентов, коагулянтов, утяжелители для приготовления тяжелых сред, а также установка по их подготовке, породоотвальное хозяйство, конвейерные тракты подачи углей и продуктов обогащения с соответствующими перегрузочными узлами.

На обогатительных фабриках, работающих в составе коксохимических заводов и коксохимических производств металлургических комбинатов, обогащение углей (угольных шихт) осуществляется: крупных классов >13 (25) мм в сепараторах с тяжелыми средами или отсадочных машинах; мелких классов 0,5...13 (25) мм и промежуточного продукта в отсадочных машинах или гидроциклонах с тяжелой суспензией; угольных шламов: крупнозернистых (0,5...2) мм в центробежном поле в водной среде (гидроциклоны, центробежные и спиральные сепараторы), тонкозернистых (<0,5 мм) — флотацией.

На современных отечественных обогатительных фабриках работают, в основном, беспоршневые двух- и трехступенчатые отсадочные машины (рис. 11.13, 11.14) типа МО-312, МО-318, МО-424, МО-636, характеризующиеся площадью отсадки (соответственно 12, 18 и 36 м^2), зависящей от ширины отсадочного отделения машины (соответственно 300, 400, 600 мм). На них могут обогащаться угли как широких (0,5...125) мм, так и узких (0,5...13) мм классов крупности. Удельная производительность отсадочных машин составляет 7...12 т/ч на м^2.

Обогащение угольных шламов флотацией. Флотация является наиболее дорогостоящим из всех методов обогащения. Дороговизна процесса определяет важность факторов, которые обеспечивают эффективность процесса обогащения: выход и зольность концентрата. К ним относятся прежде всего качественный, петрографический, гранулометрический, фракционный состав флотируемого материала, подготовка пульпы к флотации и др.

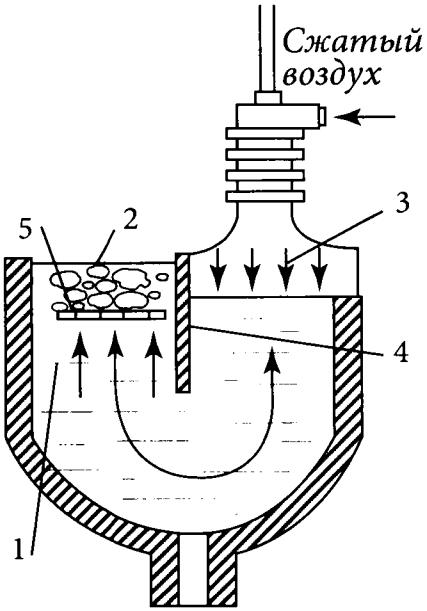


Рисунок 11.13 — Схема работы беспоршневой отсадочной машины:
1 — камера; 2 — рабочее отделение; 3 — сжатый воздух; 4 — перегородка; 5 — решето

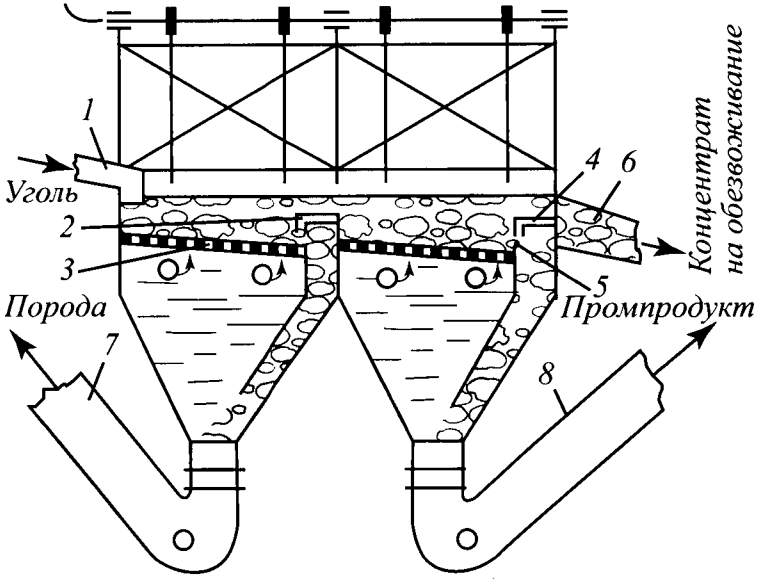


Рисунок 11.14 — Схема работы двухпродуктовой отсадочной машины:
1, 6 — желоба; 2, 4 — пороги; 3, 5 — щели; 7, 8 — элеваторы

Флотируемость углей зависит от их петрографического состава. Плохо флотируются частицы фюзинита, содержащие минеральные включения. Существенное значение имеет гранулометрический состав обогащаемого угля. Наличие в пульпе частиц крупностью более 0,5 мм приводит к их потерям с отходами обогащения. Отрицательно сказывается на процессе обогащения также присутствие в угле илистых очень тонких шламов (крупность <40 мкм).

Большое значение имеет подготовка пульпы к флотации, она должна быть однородна, хорошо перемешана с флотореагентом. В отечественной промышленности применяют метод пенной флотации, основанный на том, что частицы угля, несмачиваемые водой (гидрофобные), прилипая к вводимым в пульпу пузырькам воздуха, удаляются вместе с ними, то есть с пеной. Смачиваемые водой (гидрофильные) частицы остаются в пульпе.

Мерой смачиваемости твердых частиц служит краевой угол смачивания, образующийся при соприкосновении с поверхностью минерала капли воды или пузырька воздуха в водной среде, отсчитываемый в сторону воды. Прочность прилипания возрастает с увеличением краевого угла смачивания. У блестящих и матовых ингредиентов угля они различны и, следовательно, флотируемость блестящих и матовых ингредиентов различна. Чтобы усилить различия в смачиваемости частиц угля и отходов обогащения, а также чтобы повысить устойчивость пены, изменить углы смачивания блестящих и матовых ингредиентов, в пульпу вводят специальные флотационные реагенты (органические масла и электролиты). По назначению в технологии флотации флотореагенты можно разделить на следующие группы: собиратели-реагенты, адсорбируемые поверхностью твердых частиц; вспениватели — реагенты, концентрирующиеся на границе фаз газ — жидкость; регуляторы среды — вещества, определяющие pH пульпы. Последние применяют редко. Основное значение в процессах флотации имеют реагенты аполярного (собиратели) и гетерополярного (вспениватели) типа. Действие собирателей заключается в увеличении скорости и прочности прилипания частиц угля к пузырькам воздуха. На коксохимических углеобогатительных фабриках чаще всего в качестве собирателей применяют керосин (тракторный, сульфированный, осветительный), топливо самолетное ТС-1, топливо печное бытовое ТПБ (1,0...2 кг/т); на фабриках восточных заводов применяют керосин. Вспениватели стабилизируют эмульсию диспергированных пузырьков воздуха в водной среде и повышают устойчивость пены. В основном, это спиртосодержащие отходы или побочные продукты нефтехимического производства (КОБС, КЕТГОЛ и др.). Расход — 0,15...0,2 кг/т исходного шлама.

Перспективными направлениями в области флотационных методов обогащения являются перечистка флотоконцентратов на отдельных машинах (рис. 11.15), а также «масляная флотация» (добавка продуктов нефтепереработки в жидкую среду при флотации). На отечественных углеобогатительных фабриках широкое применение получили флотационные машины типа МФУ с широколопастным импеллером: МФУ-663, МФУ-12, МФУ-25. Производительность этих машин по твердому углю 30...100 т/ч, по пульпе 220...1000 м^3/ч. Перспективным является

применение на отечественных углеобогатительных фабриках флотомашин пневмомеханического типа, в которых благодаря использованию принципа принудительной подачи воздуха обеспечиваются более широкие возможности для регулирования аэрации при меньших окружных скоростях импеллера, и особенно пневматических флотационных машин колонного типа, принцип флотации в которых (инжектирование воздуха во флотируемую пульпу, что исключает необходимость использования сжатого воздуха и перемешивающих устройств) обеспечивает существенные преимущества флотоколонн по сравнению с механическими импеллерными флотомашинами, а именно: повышение селективности и удельной производительности процесса (т/м^2 · ч), снижение его продолжительности, меньший расход электроэнергии, меньшую площадь и др.

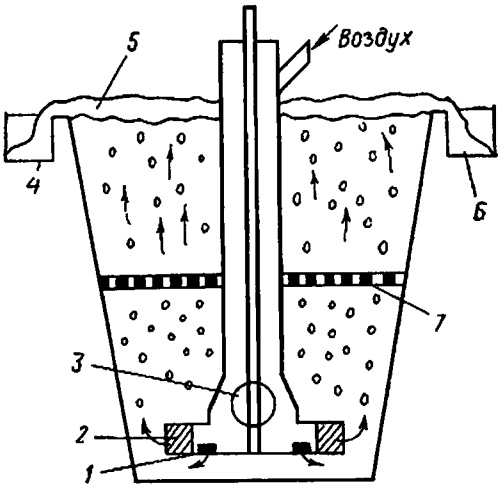


Рисунок 11.15 — Схема работы механической флотационной машины:
1 — импеллер; 2 — лопатки статора; 3 — труба подачи пульпы; 4 — пеносборник; 5 — пенный слой; 6 — желоб; 7 — решетка

Технологический процесс углеобогащения во многом определяет важнейший показатель качества угольной шихты — влажность. Причем равное значение имеют как абсолютные значения влажности, так и ее равномерность во времени. От влажности углей и угольной шихты зависят смерзаемость их при транспортировании, плотность насыпной массы угольной шихты в камере коксования, ее равномерность по длине и высоте камеры коксования и, значит, в конечном счете качество кокса. Поэтому технологический процесс обогащения завершается сушкой продуктов обогащения, иногда всех, включая промежуточный продукт, в некоторых случаях сушке подвергаются только флотоконцентрат, шламы, мелкий концентрат.

Сушка проводится в сушильных барабанах, аппаратах кипящего слоя, трубах-сушилках установки).

Производительными агрегатами являются установки кипящего слоя и трубы-сушилки. Глубина сушки материала может быть доведена до любого уровня. Следует иметь в виду возможное снижение спекаемости, например, флотоконцентрата при длительном воздействии дымовых газов со значительным содержанием кислорода, недостатком является их повышенная взрывоопасность.

Водно-шламовое хозяйство углеобогатительной фабрики. Углеобогатительная фабрика коксохимического завода является крупнейшим водопотребителем, поэтому очистка промывных вод от мелких классов угля (шлама) является важнейшей технологической операцией, обеспечивающей водооборотный цикл. Совокупность машин, механизмов и сооружений, предназначенных для обработки шламовых вод, составляет водно-шламовое хозяйство углеобогатительной фабрики. Это хозяйство, как правило, является одним из самых узких мест производства, характеризуется большим комплексом устройств, требующих значительных капиталовложений, большим числом отдельных технологических операций по обезвоживанию отдельных продуктов и осветлению шламовых вод, большим насосным хозяйством, значительными циркуляционными нагрузками, приводящими к увеличению объемов проходящей жидкости (пульпы) и дополнительному шламообразованию. Вышеперечисленное усугубляется и тем, что с каждым годом в составе шихты увеличивается количество малометаморфизированных углей, характеризуемых повышенной, по сравнению с углем, высокой стадией метаморфизма, размокаемостью сопутствующих углям горных пород. Увеличение размокаемости породы ведет к увеличению плотности и вязкости воды, ухудшает технологический режим работы отсадочных и флотационных машин, увеличивает потери шлама и, соответственно, угля с отходами обогащения.

Для улучшения работы водно-шламового хозяйства углеобогатительных фабрик применяют высокоэффективные флокулянты, представляющие собой высокомолекулярные ионогенные водорастворимые синтетические полимеры типа полиакриламида, ВПК-402 и др., проводят мероприятия по предотвращению попадания на флотацию крупных (более 0,75 мм) зерен угля, применяют полную регенерацию всех шламовых вод флотацией. Для успешной работы водно-шламового хозяйства содержание твердого осадка в оборотной воде отсадочных машин не должно превышать 50 кг/м^3, а оборотная вода должна содержать не более 30 кг/м^3 твердого осадка. Расход свежей технической воды на углеобогатительных фабриках не должен превышать 0,25 м^3/т рядового угля.

Эффективность процесса обогащения (работы углеобогатительной фабрики) можно оценить по степени извлечения органической массы рядового угля в концентрат, по формуле

$$Э_к = B_к (100 - A_к^d) / 100 A_p^d,$$

где $Э_к$ — извлечение органической массы угля в концентрат, % мас.; $B_к$ — выход концентрата из рядового угля, %; $A_к^d$ — зольность концентрата, % мас., A_p^d — зольность рядового угля, % мас.

Оценку эффективности процессов обогащения, различных обогатительных машин можно осуществить, принимая во внимание результаты фракционного анализа; кривые показывают извлечение в тот или иной продукт фракций различной плотности. В соответствии с законом нормального распределения теории вероятности за разделяющую (δ_p) принимают плотность фракций, 50 %

которых извлекается в концентрат и 50 % в отходы (% мас.). В случае идеального разделения кривая распределения превращается в вертикальную линию, проведенную через точку (δ_p). Чем меньше эффективность процесса обогащения, тем больше отклонение кривой от вертикали. Наклон кривой можно выразить через среднее вероятное отклонение

$$Э_{рт} = (\delta_{25} - \delta_{75})/2,$$

где δ_{25} и δ_{75} — плотности фракций, соответствующие извлечению их 25 и 75 % мас.

Различные обогатительные машины характеризуются точностью (погрешностью) разделения, которую можно выразить следующим образом:

$$J_n = Э_{рт}/(\delta_p - 1000),$$

где J_n — погрешность разделения.

Чем меньше точность (погрешность) разделения, тем выше эффективность работы машины. Так, при обогащении углей в тяжелых средах колесные сепараторы имеют точность разделения 0,02...0,05; гидроциклоны — 0,03...0,06; отсадочные машины при работе на крупном угле показывают точность разделения 0,07...0,15, на мелком — 0,16...0,22.

Эффективность флотации для одного и того же угля оценивается как (% мас.):

$$Э_ф = B_{кф}\, A^d_{отх} / A^d_k,$$

где $B_{кф}$ — выход флотоконцентрата, %; $A^d_{отх}$ — зольность отходов, %; A^d_k — зольность концентрата, %.

Для сравнения эффективности флотации разных углей применяют выражение

$$Э_ф = B_{кф}\, A^d_{отх} / A^d\,(100 - A^d_{исх}),$$

где $A^d_{исх}$ — зольность флотируемого материала, % мас.

11.4. Основные закономерности переработки твердых горючих ископаемых

Цели переработки ТГИ (уголь, горючие сланцы) многообразны и в принципе сводятся к решению следующих основных задач:

1) превращение ТГИ в облагороженные твердые топлива и углеродистые восстановители, отличающиеся определенной механической прочностью и ре-

акционной способностью, высоким содержанием углерода, не выделяющие при нагревании и сгорании смолистых веществ;

2) получение из угля горючих газов с высокой теплотой сгорания, смесей органических веществ, используемых в качестве разнообразного химического сырья;
3) приготовление на базе угля твердых и асфальтоподобных продуктов, используемых в качестве сырья для производства строительных и углеграфитовых материалов, в дорожном строительстве, а также как безбалластное топливо;
4) превращение органической массы ТГИ в жидкие или газообразные топлива и химические продукты, подобные приготовляемым из нефти и природного газа
5) комплексное использование энергетического и химического потенциала ТГИ (энерготехнологическая переработка) с целью повышения экономической эффективности применения топлив и решения экологических задач.

Эти цели могут быть достигнуты при использовании нескольких групп технологических процессов. Наиболее старым и в настоящее время широко используемым процессом переработки ТГИ является их нагрев без доступа воздуха при 500...1100 °С. При этом происходит разложение органической массы, рекомбинация образующихся продуктов разложения с получением термодинамически стабильных веществ: твердого остатка, смолы, газа. Состав и свойства твердых и летучих продуктов термической переработки зависят от природы исходного топлива, температуры, продолжительности нагревания и аппаратурного оформления процесса.

По конечным температурам нагревания различают низкотемпературное коксование, или полукоксование (500...600 °С), среднетемпературное (700...750 °С) и высокотемпературное коксование (1000...1050 °С). Наиболее распространено высокотемпературное коксование каменных углей. Главными продуктами этого процесса являются прочный металлургический кокс, каменноугольная смола, коксовый газ.

Процесс термической переработки (полукоксования) углей, состоящий в нагревании их без доступа воздуха до температуры 500...600 °С, был разработан для получения бездымного топлива, парафинов. Газ полукоксования также использовали как осветительный. В настоящее время твердый углеродистый продукт полукоксования — полукокс — находит применение в качестве бытового топлива и для производства ферросплавов.

На основе полукоксовой (первичной) [1] смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких, в частности МТ, путем гидрирования смолы в целом или после ее разделения на масла и пек. В настоящее время полукоксование практически не находит широкого применения.

---

[1] Первичная смола характеризуется удельной плотностью менее 1,0, содержанием фенолов в пределах 25 %. Типичная смола низкотемпературного пиролиза.

По конечной температуре нагрева исходного топлива к полукоксованию близок процесс высокоскоростной термической переработки ТГИ, которая является частью энерготехнологического процесса их использования. Образующийся при этом твердый мелкодисперсный углеродный продукт расходуется (в основном) на энергетические цели (для сжигания в котельных топках). Газ и смола являются товарными продуктами. В России этот процесс практически не применяется.

Среднетемпературное коксование представляет собой процесс термической переработки топлив с нагреванием их до конечной температуры 700...750 °С. Целью этого процесса является получение твердого остатка термической деструкции — среднетемпературного кокса, используемого главным образом в качестве бездымного топлива для бытовых целей, которое обладает повышенной по сравнению с полукоксом теплотой сгорания. Он может с успехом заменять кусковой антрацит. Однако процесс среднетемпературного коксования не нашел широкого применения.

Высокотемпературное коксование ведут до конечной температуры нагревания, обычно 1000...1050 °С. Целевым продуктом является кокс — высокоуглеродистый кусковой материал, обладающий достаточными прочностью, крупностью и совокупностью физико-химических свойств, которые делают его пригодным для применения в металлургическом производстве: доменном, литейном, цветной металлургии и т. д. Широкое применение находит кокс в химической и других отраслях промышленности.

Газификация является термохимическим процессом, в котором превращение органической массы ТГИ в смесь горючих газов осуществляют при нагревании в присутствии газифицирующих реагентов.

При газификации ТГИ получают с наибольшим выходом газообразные продукты, применяющиеся в качестве горючих газов (CO, H_2, немного CH_4), синтез-газов (CO, H_2) для получения аммиака, метанола, жидких топлив по методу Фишера — Тропша, для оксосинтеза и др. В качестве газифицирующих реагентов применяют воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода, водород, а также смеси этих веществ. К термохимическим процессам переработки ТГИ следует отнести также производство синтетического жидкого топлива, которое проводят в присутствии водорода. В отличие от полукоксования, средне- и высокотемпературного коксования, протекающих с высоким выходом твердого остатка, при термической переработке угля в присутствии водорода уголь удается перевести в жидкие и газообразные продукты в гораздо большей степени.

Широкое развитие начинают приобретать экстракционные методы переработки топлив, в том числе **терморастворение**, позволяющее при совместном воздействии растворителя и тепла перевести в жидкое состояние значительную часть угля.

Таким образом, процессы термической переработки ТГИ можно классифицировать следующим образом. По способу воздействия на исходное топливо:

– собственно термическая переработка, основанная на воздействии тепловой энергии (полукоксование, среднетемпературное и высокотемпературное коксование);

– термохимическая переработка, при которой кроме тепловой энергии на исходное топливо, подвергающееся термической деструкции, воздействуют тем или иным реагентом (процессы газификации, гидрогенизации, терморастворения).

По целевому продукту процессы можно подразделить на газификацию; производство искусственного жидкого топлива; процессы, при которых образуются твердые, газообразные и жидкие продукты, но целевыми в каждом случае, имеющими преимущественное значение являются определенные из них. К ним относятся полукоксование и высокоскоростная термическая переработка, в которых целевыми продуктами являются смола и полукокс, средне- и высокотемпературное коксование, где основной целевой продукт — кокс.

По конечной температуре нагрева процессы термической переработки ТГИ условно подразделяются на низкотемпературные (полукоксование, энерготехнологическая переработка), среднетемпературные и высокотемпературные (коксование).

Следует отметить, что среднетемпературное коксование с начала XXI в. в России практически не применяется. Работает только один завод полукоксования— на крайне устаревшем оборудовании. Полукокс используется в черной металлургии для производства ферросплавов. Современные процессы полукоксования, газификации, энерготехнологии не вышли за пределы опытных установок.

Коксование углей является самым многотоннажным, наиболее распространенным как в России так и за рубежом химико-технологическим способом переработки ТГИ (углей). Поэтому в книге, в основном, будет рассматриваться переработка углей с помощью коксования, которая производится на коксохимических заводах и на коксохимических производствах металлургических комбинатов, технологические схемы которых одинаковы.

Технологическая схема коксохимического производства приведена на рис. 12.1.

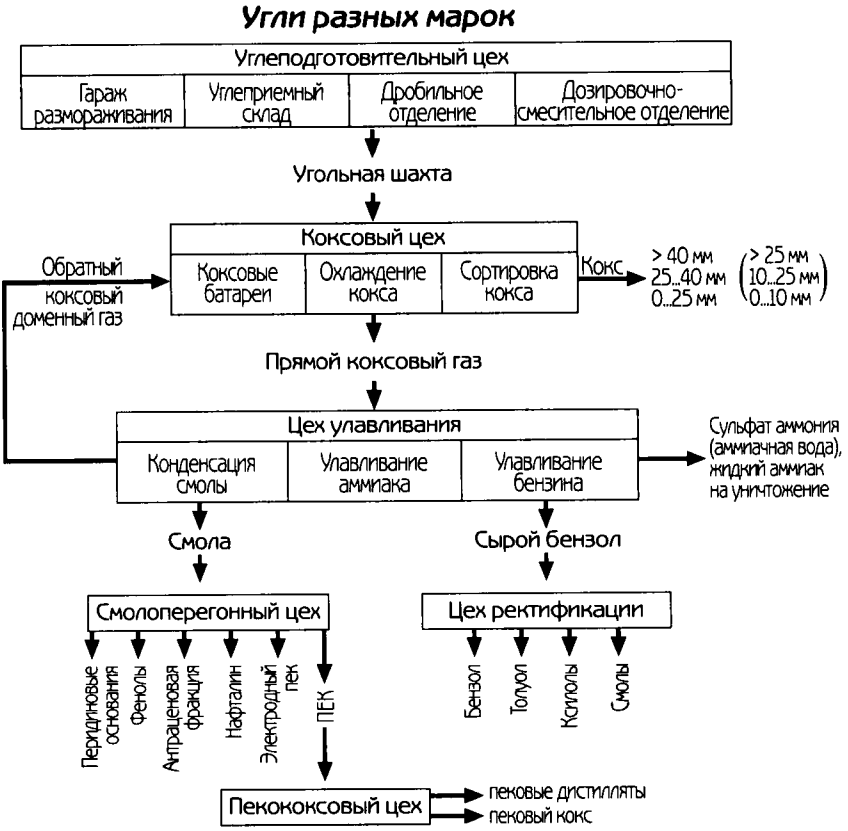


Рисунок 12.1 — Технологическая схема коксохимического производства

12.1. Использование кокса

К 2000 г. мировые мощности по производству кокса составляли 405 млн т/г. В мире наблюдается тенденция к сокращению производства кокса. По прогнозам, к 2010 г. его потребуется менее 400 млн т. В то же время производство стали непрерывно растет, и к 2010 г. будет составлять около 1030 млн т.

Российская коксохимия на 2008 г. представлена 10 коксохимическими предприятиями, имеющими в своем составе 62 работоспособных коксовых батареи (3928 печей), но не все из них находятся в постоянной эксплуатации. В 2007 г. было произведено порядка 33,145 тыс. т кокса. Средний возраст коксовых батарей насчитывает 22,5 года, в том числе 50 % со сроком службы более 20 лет.

Кокс используется в различных процессах и, в зависимости от назначения, может быть разделен по потреблению: 80 % — доменный кокс (для выплавки чугуна в доменных печах); 10 % — литейный кокс (для плавки чугуна и других металлов в вагранках); 10 % — кокс для электротермических производств (получение фосфора, карбида кальция, ферросплавов); кокс для шахтных печей, применяется для обжига руд цветных металлов (медь, олово, цинк, никель, кобальт) и для обжига известняка; кокс для подготовки рудного сырья (агломераты и окатыши); кокс для бытовых целей.

Свойства кокса подразделяются на физико-механические, физико-химические и химические. К физико-механическим относятся прочность, гранулометрический состав и только физические свойства — пористость и электросопротивление. В свою очередь, такое сложное понятие, как прочность кокса, подразделяется на прочность насыпной массы кокса и прочность вещества кокса. К физико-механическим свойствам относят также крупность, трещиноватость, форму кусков. От этих свойств кокса зависит его дробимость и истираемость. Химические свойства кокса характеризуются показателями его технического или элементного анализов. Технический анализ кокса включает определение влажности, зольности, сернистости; элементный — содержание углерода, водорода, кислорода, азота, серы. Основной физико-химический показатель — реакционная способность кокса.

12.2. Доменный кокс

В практике коксохимического производства принята следующая классификация видов доменного кокса, различающихся по крупности и месту отбора. Кокс, выдаваемый из камеры коксования, называется валовым. Кокс, прошедший сортировку по крупности размером >25 мм, называется металлургическим или доменным. Кокс, переданный в доменный цех и прошедший там обязательную сортировку по крупности перед подачей в доменную печь, называется ски-

повым. Металлургический и скиповый кокс различаются по крупности и прочности. Скиповый кокс мельче и прочнее.

Любая доменная печь представляет собой конусообразную конструкцию высотой 20...40 м, диаметром в самой широкой части 8...16 м, объемом до 6000 м^3. Металлический корпус внутри выложен (футерован) огнеупорным кирпичом (Рис. 12.2).

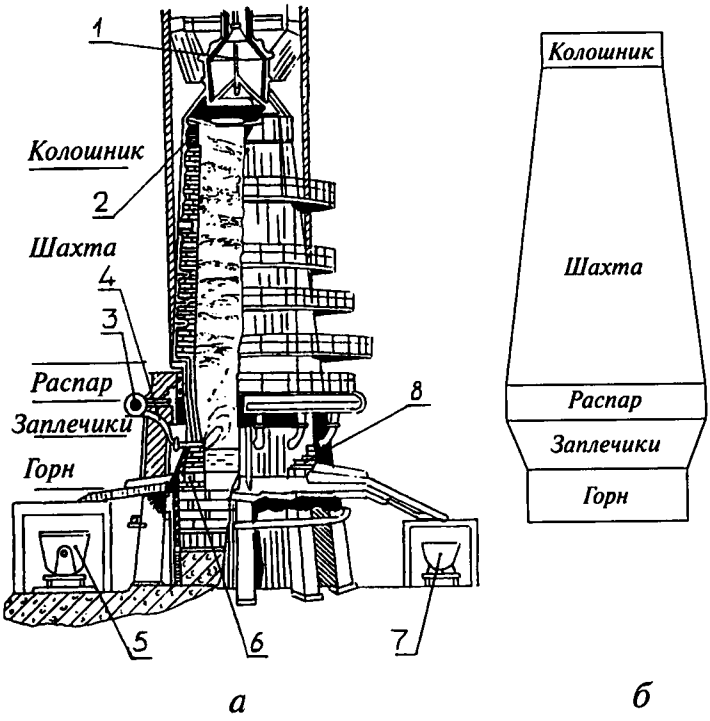


Рисунок 12.2 — Доменная печь:
а — общий вид; б — шахта печи; 1 — большой конус; 2 — защитные сегменты колошника; 3 — воздуховод; 4 — воздушная фурма; 5 — чугуновоз; 6 — чугунная летка; 7 — шлаковоз; 8 — шлаковая летка.

Сверху в доменную печь загружают железорудные материалы с содержанием железа 54...55 % (агломерат, окатыши), горючее (кокс), флюсы (известняк, доломит, флюорит) и другие компоненты доменной шихты, а образующийся в процессе доменной плавки газ отводят. Верхняя часть доменной печи называется колошником, поэтому и газы называют колошниковыми.

Средняя часть печи, конусообразная, самая большая по объему, называется шахтой, в ней находится столб загруженных материалов и происходят процессы восстановления оксидов железа в железо (а также оксидов марганца, кремния и др.) и, как результат науглероживания железа, образование чугуна.

Высокая температура, необходимая для ведения доменного процесса, достигается за счет интенсивного горения кокса. Для этого через специальные отверстия и устройства, называемые фурмами, в домну вдувают воздух, нагретый до 1100...1300 °С, иногда обогащенный кислородом. Кокс, сгорающий в зоне фурм, развивает температуру до 1800...2000 °С. Диоксид углерода, образующийся при горении кокса, поднимается вверх по шахте доменной печи и встречается с опускающимися сверху кусками кокса. Выше 850...1000 °С интенсивно проходит реакция взаимодействия углерода кокса с диоксидом углерода, в результате которой образуется оксид углерода. Он-то и является восстановителем оксидов железа (рудной части) до металлического железа. В результате значительная часть оксида углерода окисляется до диоксида: чем лучше работает домна, тем меньше в отходящих газах содержится оксида углерода. Образующиеся капли железа стекают по кускам шахтных материалов вниз — навстречу поднимающимся газам. По пути железо науглероживается, образуя чугун.

И кокс, и рудная часть шихты, кроме полезных составляющих углерода и железа, вносят в доменную печь балласт, в основном глинозем Al_2O_3 и кремнезем SiO_2, и наряду с этим вредные для конечного продукта вещества, например серу. Минеральная часть руды и кокса, оксиды кремния и алюминия делают расплавленные примеси чугуна, т. е. шлак, тугоплавкими и плохо отделяющимися от чугуна. Чтобы шлак хорошо отделялся, был легким, подвижным, в доменную шихту добавляют флюсы, которые, соединяясь с оксидом кремния, дают легкоплавкие подвижные шлаки. Образование шлаков такой же важнейший процесс, как и образование чугуна.

На основании анализа доменного процесса можно определить роль кокса и требования к его качеству, учитывая, что кокс самый дорогой компонент доменных материалов, от которого во многом зависят результаты доменной плавки.

Кокс, сгорая в доменной печи, является источником получения восстановителя оксидов железа. Чем больше в коксе углерода, тем выше качество кокса, а чем больше в коксе минеральных составляющих (зольность) и влаги, тем качество кокса хуже. Влага является балластом, она испаряется еще на колошнике, в то время как каждый лишний процент зольности кокса на 1,5...2,0 % снижает производительность доменной печи. Для одной современной домны это означает снижение производства до100 тыс. т чугуна в год.

Если минеральные составляющие кокса в первом приближении являются балластом, то сера, которая обязательно присутствует в любом угле и на 80 % переходит в кокс, является самым вредным элементом. Сера переходит в чугун, а из чугуна в сталь, ухудшая ее качество. От серы в доменной печи избавляются путем добавления флюса — известняка. Дополнительное количество флюса требует дополнительного количества кокса для его расплавления, а это, в свою очередь, вносит в домну новые порции серы с коксом. Считается, что каждая десятая доля процента серы в коксе снижает производительность доменной печи на 1,5...2 %.

Кроме того что кокс является в доменной печи источником тепла и восстановителем оксидов железа, он выполняет еще одну важную функцию — разрыхли-

теля столба шихтовых материалов, поскольку является единственным материалом в доменной печи, который практически без изменения физико-химических свойств доходит до зоны фурм (остальные материалы расплавляются). Куски кокса образуют своеобразное сито, через которое, равномерно распределяясь по сечению шихты, проходят газы, стекают в горн металл и шлак. Если кокс будет непрочным, то легко раздробится при падении в домну или будет истираться при движении вниз по шахте вместе с другими компонентами доменной шихты. Образующаяся коксовая мелочь забьет проходы между кусками шихты. Газы пойдут в месте наименьшего сопротивления их движению, и в этом месте процесс образования металла и шлака пойдет интенсивнее.

В то же время там, где проход газам затруднен, температура снизится, процесс образования металла и шлака замедлится, замедлится и оседание столба шихтовых материалов. В месте замедленного прохождения газов может образоваться монолит. Кроме того, накопление в горне доменной печи мелких классов (а их по опытным данным может образовываться до 70...80 кг на 1 т шлака) делает его малоподвижным. При этом снижается «серопоглотительная» способность шлака. Чтобы газы проходили по сечению доменной печи равномерно и каждый кубометр полезного объема доменной печи работал с полной отдачей, кокс должен быть прочным и его куски должны иметь определенную крупность.

Основными показателями работы доменной печи являются: производительность (т/сут), удельный расход кокса (т/т), выход чугуна и коэффициент использования полезного объема доменной печи (КИПО), который представляет собой частное от деления величины полезного объема на производительность. Чем лучше ведется процесс, тем ниже показатель, так как с каждого 1 м^3 объема печи снимается больше чугуна.

В общем, требования к качеству кокса могут быть сформулированы следующим образом. Кокс должен иметь минимум влаги, минеральных веществ, серы, определенный уровень прочности, оптимальный гранулометрический состав.

Влажность кокса зависит от способа его охлаждения (тушения). Если для охлаждения кокса применяется вода (мокрое тушение), его влажность составляет 2...4 %. Если охлаждение кокса осуществляется «сухим» способом, то есть путем продувки его каким-либо инертным газом, то влажность кокса составляет 0,1...0,15 %. Это та влага, которую охлажденный кокс поглощает из воздуха. Главное, чтобы количество влаги было постоянным, чтобы в доменную печь поступало постоянное количество углерода.

Содержание минеральных веществ в коксе зависит от содержания их в исходном угле. Зольность угля зависит от условий формирования угольного пласта и условий его добычи, так как при этом в угольную массу попадают куски породы. Зольность добываемых углей различна, от 5 до 50 % мас. В шихте для коксования обычно до 7...12 % мас. минеральных составляющих, но единого стандарта на кокс по зольности не может быть, так как в разных районах кокс получается из углей разных месторождений, с разной зольностью и обогатимостью. Так, кокс из углей Донецкого и Кузнецкого бассейнов имеет зольность

(% мас.) около 10, кокс из углей Карагандинского бассейна — ≈12, кокс из углей Грузии — ≈16, кокс из индийских углей — до 20. Естественно, что и показатели работы доменных печей при работе на коксе различной зольности различны. Для получения одной тонны чугуна на коксе с зольностью до 10 % мас. в современных доменных печах расходуется около 430 кг кокса, а с зольностью 16 % мас. — более 600 кг.

Содержание серы в коксе должно быть минимальным. Поскольку сернистость кокса также зависит от содержания серы в угле, то технические условия (ТУ) устанавливают разное допустимое содержание серы в коксе из углей разных месторождений. Так, браковочный предел по сере для кокса из шихты с участием донецких углей 1,8 % мас., а для кокса из углей Кузнецкого, Карагандинского бассейнов — не выше 1 % мас.

Прочность кокса складывается из прочности его насыпной массы и прочности отдельных кусков, которая определяет прочность насыпной массы. Здесь можно выделить такие показатели, как дробимость, т. е. распадаемость кусков кокса под влиянием внешних нагрузок, и истираемость.

Дробимость кокса тесно связана с его трещиноватостью и «напряженностью», т. е. с реализованными и нереализованными при формировании кускового кокса внутренними напряжениями. Н. С. Грязнов и В. И. Сухоруков указывают, что внутри кусков часто возникают «невидимые продольные трещины» как следствие послойного коксования.

Истираемость зависит от прочности вещества кокса, т. е. от состава угольной шихты и режима коксования. Например, при повышении долевого участия в шихте слабоспекающихся углей низко- и высокометаморфизованных, при снижении спекаемости шихты количество самых мелких классов кокса, крупностью меньше 10 мм, резко увеличивается.

Прочность кусков кокса зависит от исходного угля и условий коксования. Пористость кокса определяется соотношением истинной и кажущейся плотности кокса: кажущаяся плотность — это плотность куска кокса, включающая объем пор; истинная плотность — это масса вещества кокса в единице объема, не содержащего пор, т. е. вещества, из которого состоят перегородки между порами

$$П = (\alpha_{ист} - \alpha_{каж}) / \alpha_{ист},$$

где $\alpha_{ист}$ — истинная плотность кокса, г/см^3; $\alpha_{каж}$ — кажущаяся плотность кокса, г/см^3.

Пористость металлургического кокса может составлять 35...55 %. Прочность пористого тела кокса, или структурную прочность, определяют (по методу Н. С. Грязнова) разрушением навески зерен кокса крупностью 3...6 мм в стальных цилиндрах, куда помещены металлические шары. Цилиндры вращаются при 25 об/мин в течение 40 мин. Структурная прочность оценивается по количеству оставшихся на сите кусков кокса крупностью >1 мм. Для металлургического кокса структурная прочность составляет не менее 75 % мас.

Элементами прочности пористого тела кокса являются: прочность спекания остаточного материала угольных зерен или петрографических компонентов в объеме зерен, объединяемая понятием прочности поверхностного спекания; твердость материала (вещества) кокса, или когезионная прочность; сопротивление разрушению, зависящее от толщины стенок пор.

Твердость рассматривается как сопротивление, оказываемое телом при проникновении в него другого тела или, с энергетической точки зрения, как работа образования единицы новой поверхности твердого тела в процессе поверхностного диспергирования последнего. Твердость зависит главным образом от температурных условий коксования шихты: чем более завершен процесс коксования, тем выше твердость, определяемая чаще всего по величине отпечатка индентора (алмазной пирамиды) на стенках пор с помощью маятникового склерометра или по истиранию алюминиевой пластинки о порошок кокса, что в отечественной практике чаще всего и применяется. Метод состоит в испытании кокса крупностью <0,5 мм.

Прочность насыпной массы определяют по работе, затраченной на его разрушение. Наибольшее распространение получили способы определения прочности насыпной массы кокса при разрушении его в барабанах разных конструкций. В СССР были приняты два метода определения прочности кокса. Определение прочности в большом барабане (барабан Сундгрена, проба 410 кг) устарело, хотя по этому методу был накоплен большой материал.

В настоящее время в России принят следующий метод определения прочности кокса, по которому оценивают качество угольной шихты и технологию процесса коксования. Он заключается в испытании пробы кокса массой 50 кг в барабане закрытого типа, который представляет собой цилиндр из листовой стали длиной и диаметром 1 м. Внутри барабана по всей длине приварены через 90° четыре уголка № 50. Загруженная проба вращается 4 мин со скоростью 25 об/мин. После 100 оборотов проба выгружается и рассеивается на ситах с квадратными отверстиями 40 × 40 мм, 25 × 25 мм и 10 × 10 мм. Показателями прочности кокса являются величина массы кокса после испытания оставшейся на сите 40 мм (М40), на сите 25 мм (М25) и прошедшей через сито 10 мм (М10) в % мас. пробы 50 кг. Кокс хорошего качества должен иметь показатели М25 — 85...86 % и М10 — 7...7,5 %, соответственно. М25 выражает дробимость кокса, М10 истираемость. Иногда используют показатель М40 (% везде массовые)

Показателем прочности является также коэффициент дробимости

$$K = d_{исх} \cdot 100/d_{разр},$$

где $d_{исх}$ и $d_{разр}$ — средние диаметры кусков кокса до и после испытания, мм, рассчитанные по формуле $d_{ср} = a_i d_i / 100$, где a_i — выход класса при стандартном рассеве (% мас.); d_i — средний диаметр класса, мм.

Теоретически K может изменяться в пределах от 100 до бесконечности. Н. С. Грязнов считал более правильным пользоваться обратной величиной, ко-

торая служит критерием сопротивления кокса дроблению $K_г = 100 / a_i d_i$. Коэффициент $K_г$ изменяется в пределах от 0 до 100 % и характеризует сопротивление кокса дробящим усилиям.

В настоящее время внедряется метод, который заключается в определении прочности кокса после реакции с CO_2 при температуре 1100 °С и разрушения прореагировавшей и охлажденной пробы в барабане после 600 его оборотов (показатели CRI (Coke reactive index) и CSR (Coke strength after reaction.)).

Из отобранной среднесменной пробы кокса сокращением формируется проба весом 57 кг, она рассеивается на классы 25...60 мм и более 60 мм. Из этих классов пропорционально их выходу формируется проба весом 10 кг. Ее измельчают в дробилке и рассеивают на ситах с квадратными отверстиями, последовательно отсеивая и измельчая класс больше 22,4 мм, и отсеивая класс меньше 19 мм. Таким образом, формируется проба крупностью 19...22,4 мм, из которой для испытания в реакторе отбирают 200 г. После охлаждения и испытания в барабане кокс рассеивается на сите 9,5 мм. Показатель прочности кокса

$$CSR = (C/B) \cdot 100\ \%\ \text{мас.},$$

где C — масса кокса более 9,5 мм после обработки в барабане, B — общая масса кокса после реакции и обработки в барабане.

Одновременно определяется реакционная способность кокса

$$CRI = (A - B) / A \cdot 100,$$

где A — начальный вес образца до реакции; B — вес образца после реакции с CO_2.

Первый показатель — *CSR* — у кокса хорошего качества должен быть не менее) 60 % мас., второй — *CRI* — не более 30. Метод является международным. Передовые предприятия России, в особенности те, которые отправляют кокс на экспорт, переходят на определение прочности кокса по этому показателю. По нему же ориентируются специалисты-доменщики в России и за рубежом. В странах ЕС этот способ определения прочности кокса становится основным. Следует отметить, что доменщики в странах ЕС и Японии добились существенного снижения удельного расхода кокса до уровня менее 400 кг/т чугуна.

В России разрабатывается стандарт такого же определения прочности кокса. Отличие состоит в том, что крупность пробы, подвергаемая испытанию, составляет 20 ± 1мм, а после испытания в барабане выделяется класс крупностью >10 мм.

Гранулометрический состав кокса определяется ситовым анализом — рассевом на ситах с отверстиями размером, мм: 80 × 80, 60 × 60, 40 × 40, 25 × 25. Данные этого анализа позволяют охарактеризовать крупность кокса, средний размер кусков и равномерность (однородность), которая зависит от распределения кусков кокса по классам крупности.

Гранулометрический состав кокса зависит от многих факторов: состава шихты, технологии коксования, методов транспортирования. Однотипное измене-

ние гранулометрического состава может быть вызвано разными причинами. Требования к гранулометрическому составу кокса определяются технологией доменной плавки. Для малых доменных печей используется мелкий кокс класса 25...40 мм; для крупных доменных печей с объемом 1000 м^3 предпочтительнее кокс крупностью 40 мм, хотя известно, что для печей с объемом 3000 м^3 и более с успехом используется кокс крупностью 25...60 мм.

Равномерность гранулометрического состава кокса определяется соотношением крупных и мелких классов. В металлургическом коксе должно быть по возможности как можно меньше кокса класса более 80 мм и менее 40 мм и минимум мелочи меньше 25 мм. Оценку кокса по его гранулометрическому составу чаще всего ведут по среднему размеру кусков и коэффициентам равномерности, причем для кокса, предназначенного для различных доменных печей, можно использовать разные коэффициенты, например

$$K_p = d_{a40-80} / (d_{a>80} + d_{a25-40}); \; K_p = d_{a25-60} / d_{a>60}.$$

Гранулометрический состав характеризует плотность насыпной массы: чем равномернее куски, тем насыпная масса меньше, в настоящее время для доменного кокса она равняется 430...480 кг/м^3. Трещиноватость кокса тесно связана с характеристиками гранулометрического состава, так как от нее зависит дробимость кокса.

Все методы оценки прочности кокса имеют те или иные недостатки, главным образом характеризующиеся тем, что конечные результаты испытания отражают только одну сторону качества. По Н. С. Грязнову, основными физико-химическими свойствами кокса, определяющими в ряде случаев его технологическое использование, являются его реакционная способность и электросопротивление. Они часто изменяются синхронно, но различны по природе, изменяются в различной степени и доступны для раздельного их регулирования.

Обычно принимают, что реакция $C + CO_2 = 2CO$ характеризует реакционную способность, а реакция $C + O_2 = CO_2$ — горючесть кокса. Первый процесс является эндотермическим, второй — экзотермическим. Оба процесса имеют разные энергии активации и разные скорости реагирования. В отечественной практике принято характеризовать реакционную способность кокса по константе скорости первой реакции при 1050 °С. Она может колебаться в пределах 0,5...0,8 мл/г·с. Зависит, главным образом, от условий коксования: чем длительней процесс или выше конечная температура, тем реакционная способность ниже. Кроме этого, участие низкометаморфизованных углей в шихте способствуют повышению реакционной способности кокса.

Реакционную способность по Российскому стандарту определяют, пропуская CO_2 через навеску кокса крупностью 3...5 мм при 1050 °С. Величина K определяется из выражения

$$K = (v / g)(T / T_1) \cdot R,$$

где v — скорость подачи CO, мл/с; g — содержание углерода в навеске кокса, г; T — температура реакции, К; T_1 — температура помещения, К; R — степень преобразования газа реагента, $R = 2\ln(1/(1 - r) - r)$, $r = CO/(CO + 2CO_2)$.

Кокс относится к электронным полупроводникам: чем больше завершен процесс коксования при любых условиях, тем электросопротивление ниже. Аналогично, кокс повышенной реакционной способности, полученный из шихты с большим долевым участием низкометаморфизованных углей, имеет более высокое удельное электросопротивление.

Сущность метода определения удельного электросопротивления заключается в определении фактического сопротивления столбика пробы зерненного кокса крупностью 0,3...0,4 мм, заключенного в матрице между двумя электродами под давлением 1 кПа и расчете удельного сопротивления ρ, Ом·м,

$$\rho = K\,(S/h),$$

где K — электрическое сопротивление образца, Ом; S — поперечное сечение образца ($м^2$, $см^2$ или $мм^2$); h — высота образца (м или см).

Для снижения расхода кокса, который является самым дорогим компонентом доменной шихты, в доменную печь вдувают различные углеродсодержащие материалы: природный газ, угольную пыль (пылеугольное топливо — ПУТ) и т. д. Важнейшими резервами улучшения качества доменного кокса, которыми располагают коксохимики, являются снижение зольности и сернистости, повышение его прочности и улучшение гранулометрического состава. Особо следует отметить необходимость поддержания наименьших пределов колебаний основных показателей качества кокса, а именно (% мас.): зольности ±0,3; серы ±0,05; влаги ±0,1 при сухом и ±0,5 при мокром тушении; М25 ±1,0 и М10 ±0,5.

12.3. Специальные сорта кокса

12.3.1. Литейный кокс

Технико-экономические показатели работы плавильного агрегата вагранки, в основном, зависят от качества используемого кокса. Основная его роль в процессе расплавления чугуна — служить источником тепла и создавать условия газопроницаемости загрузки.

Важнейшие показатели качества литейного кокса — это его прочность и гранулометрический состав. Для достижения высоких температур в возможно большем объеме вагранки и требуемой температуры металла (от этого зависит качество литья) необходимо применять крупные куски возможно меньшей по-

ристости: чем больше диаметр вагранки, тем крупнее должен быть кокс. Так, в США минимальный размер куска принимают $^1/_{12}$, а в Германии $^1/_6$ диаметра вагранки. Реакционная способность кокса для вагранок должна быть минимальной, не выше 0,5 мл/г·с, чтобы увеличить зону горения и уменьшить расход углерода кокса на восстановление CO_2. Повышение реакционной способности кокса увеличивает расход кокса и снижает КПД вагранки.

Проведенные ВУХИН исследования показали, что необходимо организовывать отдельное производство литейного кокса для серого чугуна и для ковкого чугуна с пониженной реакционной способностью.

Прочность литейного кокса должна быть высокой, особенно прочность кусков (М40 80 % мас.), чтобы он не разрушался в вагранке, увеличивая поверхность кусков. Прочность вещества кокса (истираемость) может быть хуже, чем у доменного кокса (М10 не <15 % мас.), так как вагранка значительно ниже и меньше доменной печи, поэтому истирающие усилия в вагранке слабее.

Зольность и сернистость литейного кокса должны быть меньше, чем у доменного кокса (соответственно % мас. <10,5 и <1). В настоящее время литейный кокс получают только из углей Кузнецкого бассейна, поэтому его сернистость невысока (0,5...0,6 % мас.).

12.3.2. Кокс для электротермических производств

Электротермические процессы применяются для производства специальных чугунов, ферросплавов (% мас.: ферромарганец — до 80Mn, ферросилиций — до 13Si и др.), которые используются в производстве специальных сталей для придания им определенных свойств (жаростойкости, коррозионной стойкости, пластичности, твердости и пр.) при производстве карбида кальция, желтого фосфора.

Электротермические процессы осуществляются в электропечах при 1550...1570 °С. Тепло подводится за счет образующейся между двумя электродами вольтовой дуги. Кокс, применяемый в этих процессах, — восстановитель и определяет газодинамические условия проведения плавки. Если газопроницаемость столба шихтовых материалов нарушится, могут произойти выбросы шихты, при этом снизится производительность печи.

Главными показателями качества кокса для электротермических производств являются показатели технического анализа (зольность и выход летучих), реакционная способность и электросопротивление. Механическая прочность кокса не имеет большого значения, так как кокс в невысоких электропечах не испытывает больших нагрузок.

Зольность кокса должна быть по возможности меньше, однако при производстве желтого фосфора, где в шихту вводится кремнезем, его присутствие в золе угля является положительным фактором, так как уменьшает количество

необходимой добавки последнего на плавку. Такое же положение при выплавке ферросилиция, силикокальция. Повышенный выход летучих веществ кокса нежелателен, так как летучие загрязняют продукты возгонки, например, в производстве желтого фосфора. Практика показывает, что выход летучих веществ кокса не должен быть больше 3,5 % мас.

Сернистость кокса не ограничивается, так как сера удаляется в виде летучих соединений. Однако в связи с повышением требований по снижению выбросов вредных продуктов в окружающую среду содержание серы в коксе для электротермических производств ограничивается до 3 %. Реакционная способность кокса определяет скорость и температуру начала восстановительных процессов в печи: чем больше реакционная способность кокса, тем выше производительность печи, меньше расход электроэнергии и лучше извлечение элементов из руд; реакционная способность должна быть не меньше 1 мл/г·с.

Электрическое сопротивление кокса существенно влияет на производительность электропечи, расход электроэнергии и степень извлечения элементов из руд. При увеличении удельного электросопротивления больше 20 Ом · м электроды можно глубже опускать в ванну печи. При этом тепло концентрируется в нижних зонах ванны и улучшаются тепловой и электрический КПД печи.

12.3.3. Кокс для агломерации руд

В процессе агломерации руд важнейшими показателями качества кокса являются зольность и реакционная способность. Зольные составляющие полностью переходят в агломерат, снижая его прочность. Кроме того, минеральные составляющие уменьшают содержание углерода в единице объема топлива, уменьшая его ценность, поэтому его зольность ограничивается 15...17 % мас. Высокая реакционная способность (выше 4,5...5,0 мл/г·с) приводит к существенному угару в слое шихты, повышенной скорости спекания, а значит, получению мелкого агломерата. При этом уменьшается выход товарного продукта. Повышенный выход летучих веществ, особенно если в них содержатся смолистые вещества, приводит к образованию отложений в газоходах и на лопатках газодувки, отсасывающей дымовые газы от агломашины. Это может привести к дисбалансу рабочего колеса и нарушениям в работе.

Сернистость кокса для агломерации не влияет на процесс, так как сера сгорает в рабочей зоне. Сернистость кокса, применяемого в агломерации, ограничивается условиями охраны окружающей среды и не должна превышать 2,5 % мас.

В табл. 12.1 приведены требования, предъявляемые к различным видам кокса. Следует отметить, что из специальных видов кокса отдельное производство организовано только для литейных целей. Для остальных видов недоменных производств используются крупные и мелкие фракции, получаемые при производстве доменного кокса.

Таблица 12.1 — **Требования, предъявляемые к качеству различных видов промышленного кокса (% мас.)**

Назначение кокса	Источник получения	Крупность, мм	Зольность (A^d), %	Сернистость (S^d), %	Выход летучих веществ (V^{daf}), %	Прочность, %		Пористость, %	Реакционная способность, мл/г·с	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м*
						M25	M10			
Доменный: для крупных (>500м³) печей	Угольная шихта	>40	<11,5	<1,8	<1,2	>82	9	>45	0,4...0,6	Не нормируется
Литейный	Угольная шихта специального состава	>60	<10,5	<1,0	<1,2	>82	15	<42	<0,5	То же
Шахтные печи цветной металлургии	Отсевы металлургического кокса	10...25	<15,0	<3,0	<3,0	Не нормируется		>40	<0,5	—"—
Электротермия	То же	5...20 или 3...18	<15,0	0,0	<3,0	То же		>40	>1,5	>0,2
Агломерация руд	–	0...5	<20,0	<3,0	<3,0	–		Не нормируется	>1,5	Не нормируется

*Удельное электрическое сопротивление >0,2 Ом · м.

Проведенными в промышленных масштабах опытами показана целесообразность организации отдельного производства специальных видов кокса, а также замены их антрацитом и тощими углями.

12.3.4. Материальный баланс коксования

В применении к анализу технологии коксования различают три основных типа материальных балансов: баланс сырья и продуктов коксования по компонентам; баланс сырья и продуктов коксования по химическим элементам; баланс веществ, участвующих в процессе горения в отопительной системе коксовых печей.

В практике обычно ведут расчет баланса первого типа. В нем приводятся данные о выходе кокса и химических продуктов коксования.

Для действующего предприятия составление материального баланса позволяет выявить ресурсы производства и источники потерь продукции, провести анализ работы коксовых печей с целью повышения качества продукции, установить влияние состава шихты, условий эксплуатации и особенностей конструкции коксовых печей на выход продуктов коксования.

При проектировании нового предприятия материальный баланс коксования необходим для привязки условий производства к сырьевой базе, выявления товарных ресурсов нового завода и получения исходных данных для расчетов теплового баланса и отдельных элементов коксовых печей, цехов улавливания и переработки химических продуктов коксования.

Расчет материального баланса обычно ведут на 100 или 1000 кг влажной угольной шихты. Приходная часть баланса состоит из двух статей: сухая шихта и влага шихты. Расходная часть состоит из кокса валового, коксового газа и всех улавливаемых из него продуктов коксования, выход которых из шихты составляет не ниже 0,1 %. Последняя статья — расхождение (невязка) баланса — показывает, насколько точно сделан анализ; она не должна превышать 0,5 %. Ниже приводится пример теоретического расчета материального баланса коксования

I. Приход

Сухая шихта, количество которой определяют по формуле

$$Ш_c = 100 - W^r,$$

где W^r — содержание влаги в шихте, %.

II. Расход

1. Кокс валовый — включает суммарное количество крупного металлургического кокса размером больше 25 мм (91...94 %), отсева, т. е. коксового орешка 10...25 мм (2...3 %), коксовой мелочи крупностью 0...10 мм и коксового шлама (4...6 %), который накапливается в отстойниках мокрого тушения или очистных сооружениях установки сухого тушения кокса и периодически так-

же отгружается потребителю. Выход сухого валового кокса из рабочей шихты определяют по формуле

$$B_к = \left[100 - (W^r + V/100 - V_k^d\right] \cdot 100 + П \text{ \% мас.},$$

где V — выход летучих веществ на рабочую шихту; V_k^d — выход летучих веществ сухого кокса (обычно составляет 0,7...1,0 %); $П$ — припек, показывающий, насколько выход валового кокса в производственных условиях выше, чем выход твердого остатка в тигле при лабораторном определении выхода летучих веществ угольной шихты.

Припек зависит от свойств угольной шихты (природа углей, выход летучих веществ) и условий коксования (температура, ширина камеры). Для углей Восточных районов России 1,5...3,0 % мас. (в последние десятилетия, в результате изменения сырьевой базы коксования и выхода летучих веществ угольной шихты, припек увеличился). Точность определения выхода кокса колеблется в зависимости от величины потерь кокса на всех этапах его учета.

Выход сухого валового кокса в производственных условиях определяется по эмпирической формуле ВНИИОчермета, основанной на многолетних исследованиях УХИН и ВУХИН,

$$B_к = \left(94,3 - 0,635V_k^d\right) \cdot K,$$

где K — коэффициент, учитывающий условия работы завода; V_k^d — выход летучих веществ сухого кокса, % мас.

Для донецких углей припек может быть определен по формуле

$$П = 47,1 - 0,58\left[\left(100 - V_ш^d\right)/\left(100 - V_k^d\right) \cdot 100\right]$$

где $V_ш^d$ — выход летучих веществ сухой шихты, % мас.

Эти формулы по сравнению с производственными данными дают расхождение до 2 %. Ю. Я. Филоненко и М. С. Кручинин путем обработки заводских данных получили зависимость, дающую совпадение в 99,9 % случаев:

$$П = \left[86,95V_ш^d/\left(100 - A_ш^d\right)\right] - 20,86,$$

где $A_ш^d$ — зольность сухой шихты, % мас.

2. Выход каменноугольной безводной смолы от рабочей шихты может быть определен по эмпирической формуле

$$C_{\text{смола}} = \left[-18,36 + 1,53V^{daf} - 0,026(V^{daf})^2\right]\frac{100 - (A^r - W^r)}{100} \text{ \% мас.},$$

где V^{daf} — выход летучих веществ на горючую массу шихты, % мас.; A^r, W^r — зольность и влажность рабочей шихты, % мас.

Выход смолы зависит от выхода летучих веществ и условий коксования.

3. Выход сырого бензола определяют по эмпирической формуле

$$СБ = \left[-1,64 + 0,144V^{daf} - 0,0016(V^{daf})^2\right]\frac{100-(A^r - W^r)}{100}.$$

В производственных условиях выход сырого бензола колеблется в пределах 0,8...1,2 % мас.

4. Выход аммиака определяют по формуле

$$\text{Аммиак} = Б \cdot N^{daf}\frac{17}{14}\cdot\frac{100-(A^r - W^r)}{100}\ \%\ \text{мас.},$$

где $Б$ — коэффициент перехода азота в аммиак (для практических расчетов принимают 0,15); N^{daf} — содержание азота в горючей массе шихты, % мас.; 17 и 14 — масса 1 моль соответственно аммиака и азота Выход аммиака колеблется в пределах 0,2...0,35 % мас. (Донбасс — Кузбасс).

5. Выход обратного сухого газа с достаточной для практики точностью определяют по эмпирической формуле

$$Г = KV_{ш}^{d}\frac{(100-W^r)}{100}\%\ \text{мас.},$$

где K — коэффициент, равный 2,54...33; $V_{ш}^{d}$ — выход летучих веществ на сухую шихту, % мас.

6. Выход общей влаги — складывается из влаги шихты и пирогенетической влаги. Влага шихты принимается одинаковой в приходной и расходной частях баланса. Выход пирогенетической воды приближенно рассчитывают по формуле

$$ПВ = KO^{daf}\frac{18}{16},$$

где K — коэффициент перехода кислорода угля в пирогенетическую влагу, равный 0,334...0,505; O^{daf} — содержание кислорода в рабочей шихте, % мас.; 18 и 16 — масса 1 моль соответственно воды и кислорода.

7. Выход сероводорода рассчитывают по формуле

$$СВ = KS_{ш}^{r}\frac{34}{32},$$

где К — коэффициент перехода серы шихты в сероводород, равный 0,17...0,29; $S_{ш}^{r}$ — содержание серы в рабочей шихте, % мас.; 32 и 34 — соответственно масса 1 атома серы и 1 моль сероводорода.

8. Невязка баланса обычно не превышает 0,2...0,3 %. Считается, что если невязка баланса не превышает 0,5 %, то баланс составлен правильно. Коэффици-

енты перехода азота, серы, кислорода в летучие продукты коксования зависят от элементного состава шихты и условий коксования и поэтому должны уточняться для условий конкретного завода.

Под руководством А. Н. Чистякова разработаны алгоритмы расчета материального баланса коксования на компьютерах. Это позволяет оперативно вести сравнительные расчеты для уточнения приведенных выше коэффициентов, учитывающих особенности работы заводов.

Применительно к нуждам производства взамен теоретического используют материальный баланс коксования, полученный на лабораторных установках ВУХИН и УХИН для определения выхода химических продуктов коксования по ГОСТ 18635–73. Потери при этом не допускаются; стандартом регламентированы только допускаемые расхождения между результатами параллельных определений (для кокса 0,5 %). Незначительная разница в приходной и расходной частях баланса, «невязка», определяется заданной точностью взвешивания продуктов. Практический материальный баланс любого промышленного химико-технологического процесса должен учитывать не только исходное сырье и продукты производства, но и их потери. К сожалению, до настоящего времени сохраняется неопределенность и произвольная подмена понятий «невязка» и потери в материальном балансе. Обработка данных по заводам за год показала, что средняя величина потерь составила 2,02 % при максимальной 3,4 %. В то же время установление точных цифр потерь, а значит, и точного материального баланса, необходимо для расчета расходного коэффициента угольной шихты на кокс. Основными источниками потерь являются:

- потери при транспортировании, разгрузке и зачистке вагонов, складировании и хранении на открытом складе (до 3,3 кг/т кокса);
- занижение влажности угля поставщиками (только по одному предприятию это составило до 11,54 кг/т кокса);
- потери шихты при загрузке в коксовые печи (в зависимости от влажности шихты — до 10,7 кг/печь);
- потеря массы коксового пирога при подготовке к выдаче — до 25 кг/печь;
- угар при транспортировании кокса в тушильном вагоне к установке тушения — до 84 кг/печь;
- потери с «концами» — до 100 кг/печь;
- выносы из башни тушения — до 200 г/т выданного кокса;
- ... угар при сухом тушении — 0,5...3,6 %.

Расчеты, проведенные на одном из заводов России, показали, что при мокром тушении практический выход кокса снижается с 78 до 76,79 % мас., а расходный коэфициент угля возрастает с 1,282 до 1,299. При сухом тушении эти показатели соответственно 75,42 и 1,326 % мас.

Потери сырого коксового газа (парогазовых продуктов) зависят от состояния герметизации арматуры на коксовых печах (двери, загрузочные люки, крышки стояков) и плотности кладки камер коксования, которая зависит от возраста коксовых печей и соблюдения правил технической эксплуатации.

По различным источникам эти потери могут составлять 80...160 кг/печь. Часть парогазовых продуктов коксования теряется в виде отложившегося на кладке пироуглерода, который затем выгорает при обработке печей — примерно 20 кг на один оборот печи.

Обычно материальный баланс коксования на различных коксохимических производствах в зависимости от угольной сырьевой базы и условий коксования складывается из следующих статей, % мас.:

Кокс	73,0...77,0
Коксовый газ	12...14 (300...350 м^3/т шихты)
Каменноугольная смола	3,0...3,5
Сырой бензол	0,9...1,2
Аммиак	0,25...0,35
Пирогенетическая влага	2,0...3,0

13.1. Состояние и перспективы развития сырьевой базы коксования

Геологические запасы кондиционных коксующихся углей бывшего СССР, подсчитываемые по расположению до глубины 1800 м, оценивались в 577 млрд т, что составляет 61,4 % мировых запасов. Однако более половины этих запасов приходится на неосвоенные угольные бассейны, расположенные в восточных районах России. Сырьевая база коксования предприятий коксохимической промышленности СНГ базировалась на использовании, в основном, углей Донецкого, Кузнецкого, Карагандинского, Печорского, Якутского угольных бассейнов. В настоящее время угли Донецкого бассейна в России не используются.

Новая классификация по ГОСТ отражает наиболее характерные общие признаки, генетические особенности и основные технологические характеристики. Это позволяет оперативнее решать вопросы взаимозаменяемости углей (перешихтовки), разрабатывать и внедрять автоматизированные системы прогноза качества кокса и оптимального распределения углей между коксохимическими предприятиями. Важным является также определение коэффициентов технологической ценности углей различных марок и групп. Основные характеристики качества углей, добываемых в угольных бассейнах и составляющих основу сырьевой базы коксохимической промышленности, приведены в табл. 13.1.

Характеристику коксующихся углей, которые могут быть использованы в будущем для производства кокса, можно найти в справочнике М. И. Голицына и А. М. Голицына «Коксующиеся угли мира и России» (М.: Недра, 1996).

Кузнецкий бассейн из всех действующих бассейнов имеет наибольшие запасы коксующихся углей. Угли Кузнецкого бассейна характеризуются низким, по сравнению с донецкими, содержанием серы (до 0,8 % мас.), повышенным азота (до 3 % мас.) и фосфора (до 0,15 % мас.). Поэтому на заводах, перерабатывающих кузнецкие угли, не строили цехи сероочистки газа и выработка аммиачных продуктов (сульфата аммония, аммиачной воды) значительно выше, чем на заводах, перерабатывающих донецкие угли.

В бассейне добывают все марки коксующихся углей. Благоприятные горно-геологические условия залегания коксующихся углей, небольшая глубина их от-

работки — эти и другие факторы (мало серы) делают использование этих углей экономически целесообразным даже на заводах Украины притом, что Кузнецкий бассейн по-прежнему останется основной сырьевой базой черной металлургии России.

Таблица 13.1 — **Сырьевая база коксования**

Бассейн (месторождение)	Основные марки углей	Характеристика обогатимости по ГОСТ 10100–84	Технический анализ, % мас.		
			A^d	S_t^d	P^d
Кузнецкий	Все марки	Средне-, трудно- и легкообогатимые	7...16	0,3...0,8	0,01...0,09
Карагандинский	–	Трудно- и очень труднообогатимые	12...18	0,6...1,0	0,004...0,02
Печорский	Г, ГЖО, КЖ	Средне- и труднообогатимые	6...12	0,03...0,07	0,001...0,003
Южно-Якутский	Все марки, кроме газовых	Труднообогатимые	До 10	0,3...0,5	Следы 0,07
Улухемский	Ж, КС, ГЖ	Легкообогатимые	5,0...6,0	0,3...0,8	Следы 0,04
Буреинский (Ургальское)	КО Г, ГЖО	Труднообогатимые	11,0...4,0	0,6...0,9	0,04...0,07

Карагандинский угольный бассейн является основой сырьевой базы коксохимпроизводства металлургического комбината в г. Темиртау (Казахстан) и в небольшом количестве поступает в Россию. Карагандинские угли характеризуются трудной обогатимостью, так как минеральные составляющие очень тонко распределены в органической массе угля. В этом бассейне также добываются все основные марки коксующихся углей, которые, как и кузнецкие, имеют низкое содержание серы (до 0,8 % мас.).

В **Печорском угольном бассейне** добывают угли марок ГЖО, К, Ж, легкообогатимые, с низким содержанием серы (до 1,0 % мас.). В связи со специфическими условиями добычи (бассейн расположен за полярным кругом) и относительно небольшими запасами пригодных для коксования углей этот бассейн значительных перспектив не имеет.

В перспективе для России могут быть использованы угли **Южно-Якутского, Улухемского и Буреинского угольных бассейнов**.

Оценку состояния и перспектив развития сырьевой базы коксохимической промышленности целесообразно рассматривать, пользуясь определенными критериями оценки угольных ресурсов как сырья для производства кокса. Разрабатываются критерии технологической ценности углей, то есть их пригодности в качестве компонента шихты для производства металлургического кокса. Технологическая ценность условно отождествляется с понятиями «спекаемость» и «коксуемость».

Угли всех бассейнов, которые идут на коксование, разделены на четыре группы: высокой коксуемости (Ж, КЖ, К), средней коксуемости (ГЖ, ОС, ГЖО, КО), низкой коксуемости (Г, КСН, КС) и некоксующиеся (Т, ТС, СС), которые можно использовать, в случае применения традиционной технологии подготовки шихт к коксованию, в составе шихт в ограниченном количестве либо необходимо применять специальные способы подготовки или коксования этих углей. Первая группа определяет спекаемость шихты. К ней отнесены угли, без которых при традиционной технологии подготовки и коксования углей невозможно получить кокс, отвечающий по прочности требованиям современного металлургического производства.

При современном состоянии печного фонда коксохимической промышленности и технологии производства кокса с показателями максимально возможной прочности (для доменного кокса М25 --- 86...88; М10 — 6...8; для литейного кокса М25 — 75,5, М10 — не более 8,3 % мас.) участие в угольной шихте (в среднем) углей высокой и средней коксуемости должно составлять не меньше 75,0, в том числе углей, определяющих спекаемость шихт (Ж, К, КЖ), — 35...40.

Особенностью сырьевой базы коксования является то, что в настоящее время марочный состав на детально разведанных и освоенных участках месторождений не соответствует марочному составу угольных шихт, обеспечивающих получение кокса заданных параметров. Так, в целом по промышленности доля газовых углей в разведанных запасах составляла 46 % мас., а доля в шихте для коксования — менее 30 % мас.

В то же время запасы (% мас.) жирных углей составляют 18, коксовых 18, а использование их в шихте для коксования соответственно до 37 и 27.

Условия добычи газовых углей значительно легче, в то время как жирные и коксовые угли залегают на больших глубинах и их добыча связана со сложными горно-геологическими особенностями залегания этих пластов.

Доля углей, определяющих спекаемость угольной шихты, снижается, а участие углей высокой коксуемости в шихте, например, на Востоке России ниже необходимого количества на 1,5...5,2 % мас.

По данным ВУХИН сырьевая база России, как и в прежние годы, остается крайне неустойчивой как с количественной, так и с качественной стороны, и даже не близка к расчетно-оптимальной. Обеспечение производства кокса, соответствующего современным требованиям, невозможно без внедрения новых технологических процессов, направленных на экономию «хорошо коксующихся» углей в подготовке углей и производстве кокса.

13.2. Углеподготовительный цех коксохимического производства

Назначение углеподготовительного цеха состоит в подготовке смеси коксующихся углей — шихты для получения из нее кокса. Угольная шихта, которая перерабатывается на коксохимических заводах, не имеющих в своем составе обогатительной фабрики, составляется на 100 % из обогащенных углей, которые поступают с предприятий, работающих в системе угледобывающей промышленности, в некоторых случаях угли обогащают и на коксохимических заводах.

Углеподготовительный цех коксохимического завода обеспечивает прием, хранение и подготовку угля для коксования, а также подачу угольной шихты в коксовые цехи данного предприятия либо отгрузку ее на сторону. Конечным продуктом углеподготовительного цеха является угольная шихта заданного состава и качества. Для обеспечения определенного качества кокса и химических продуктов коксования допустимые отклонения от заданного участия компонентов в шихте не должны превышать ±2 %.

Основными показателями качества угольной шихты являются данные ее технического анализа, уровень измельчения и плотность насыпной массы. Равномерность качественных характеристик угольной шихты является условием, определяющим равномерность качества кокса и, соответственно, устойчивую работу доменных печей и других потребителей коксохимической продукции.

Правилами технической эксплуатации коксохимических заводов (ПТЭ-85) установлены следующие допустимые отклонения от заданных величин основных показателей качества шихты, % мас.:

- по влажности ±1 (причем шихта, подаваемая на угольную башню, не должна иметь влажность больше 10 для обеспечения нормального схода шихты в загрузочный вагон коксовых печей);
- по зольности ±0,5;
- по выходу летучих веществ ±0,7;
- по сернистости ±0,05;
- по степени измельчения ±2.

13.2.1. Технологические схемы подготовки углей

Схема цепи аппаратов углеподготовительного цеха определяется местоположением в ней отделения окончательного измельчения. В соответствии с этим в отечественной коксохимической промышленности исторически сложились следующие наименования основных схем подготовки углей к коксованию (рис. 13.1).

По схеме **ДШ (дробление шихты)** отдельные компоненты шихты сначала подвергаются предварительному дроблению до крупности 0...50 мм или 0...25 мм, а затем их дозируют и подвергают всю массу шихты окончательно-

му измельчению (рис. 13.1*а*). В этом случае дополнительное смешение шихты в специальных устройствах, как правило, не проводится.

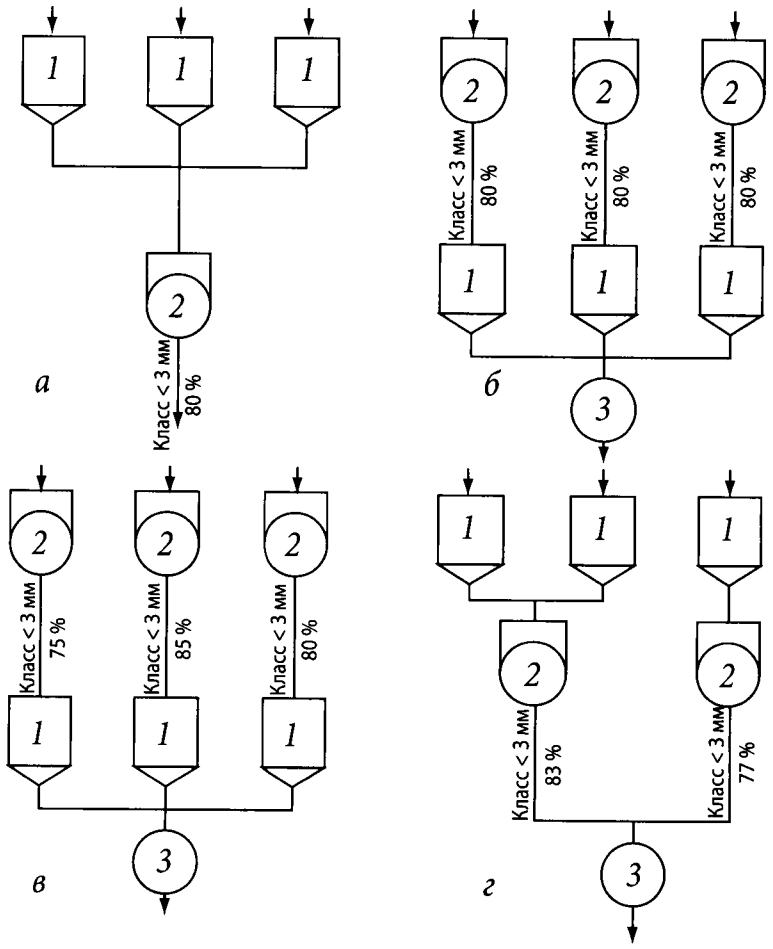


Рисунок 13.1 — Принципиальная технологическая схема основных (классических) способов подготовки углей для коксования:
а — схема ДШ; б — схема ДК; в — схема ДДК; г — схема ГДК; 1 — дозировочный бункер; 2 — дробилка; 3 — смесительное устройство

Достоинством схемы ДШ является то, что отделение окончательного измельчения не связано с углеприемом, а значит, производительность его выше и после наполнения угольных башен больше времени можно отдавать профилактическим ремонтам. Уголь не зависает в дозировочных бункерах. Поскольку отсутствует необходимость смешивания компонентов шихты после их совместного измельчения, расход электроэнергии на подготовку угля по схеме

ДШ ниже, чем в других схемах. Недостатком схемы является невозможность создания оптимальных условий измельчения каждого компонента. Кроме того, точность дозирования углей грубого помола меньше, чем при тонком их измельчении.

По схеме **ДК (дробление компонентов)** измельчению подвергается вся масса каждого угля (компонента) в отдельности до одинакового уровня (например, до 75 % мас. содержания класса 0...3 мм). Этот способ позволяет избежать излишнего переизмельчения мягких углей, которое наблюдается при совместном их измельчении с твердыми компонентами, как это имеет место при подготовке шихты по схеме ДШ. Шихту по схеме ДК составляют из измельченных компонентов, подают в смесительную машину, а затем в угольную башню. Разновидностями схемы ДК являются схемы ***ДДК (дифференцированное дробление компонентов)*** и ***ГДК (групповое дробление компонентов)*** (рис. 13.1*в*, *г*). Дифференцированным дроблением компонентов принято считать способ, когда они измельчаются раздельно. При этом каждый из компонентов измельчается до уровня, который выбирается в зависимости от технологических свойств угля. Если отдельные компоненты объединяются в группы и далее эти группы измельчаются как самостоятельный компонент, такую схему подготовки шихты принято называть ГДК. Подготовка угольной шихты по схемам ДК, ДДК и ГДК требует обязательных эффективных смесительных устройств.

Преимуществами схем ДК, ДДК и ГДК являются возможность создавать оптимальные условия измельчения отдельных компонентов (мягких и твердых) и высокая степень точности дозирования. Недостатками этих схем, по сравнению с ДШ, являются меньшая производительность, большая возможность зависания углей в дозировочных бункерах, большой расход электроэнергии на подготовку шихты, так как в этих схемах необходимо применение смесительных устройств и больше транспортирующих конвейеров.

Большие перспективы имеет схема **ИД (избирательное дробление, измельчение)**. При подготовке углей (рис. 13.2) по этой схеме сначала отделяется весь класс 0...3 мм, а остальной уголь идет на окончательное измельчение, причем крупные классы все время отсеиваются и возвращаются в цикл дробления. Таким образом, в схеме ИД одновременно соблюдается принцип «не дробить ничего лишнего» и подвергаются дополнительному измельчению крупные, содержащие наибольшее количество дюрена, наиболее минерализованные классы углей, что положительно сказывается на качестве кокса. Выделяемая мелочь является готовым продуктом и не участвует в процессе измельчения.

Главным отличительным признаком избирательного измельчения является сопутствующий ему процесс классификации шихты по крупности. Разделяют на классы с помощью грохотов просеиванием или гравитационным путем с помощью отдувки (воздушная сепарация). Разработан и применяется в производстве для отделения мелких классов пневматический отделитель с кипящим слоем (ОКС). Угли на классы разделяются до или после их обогащения.

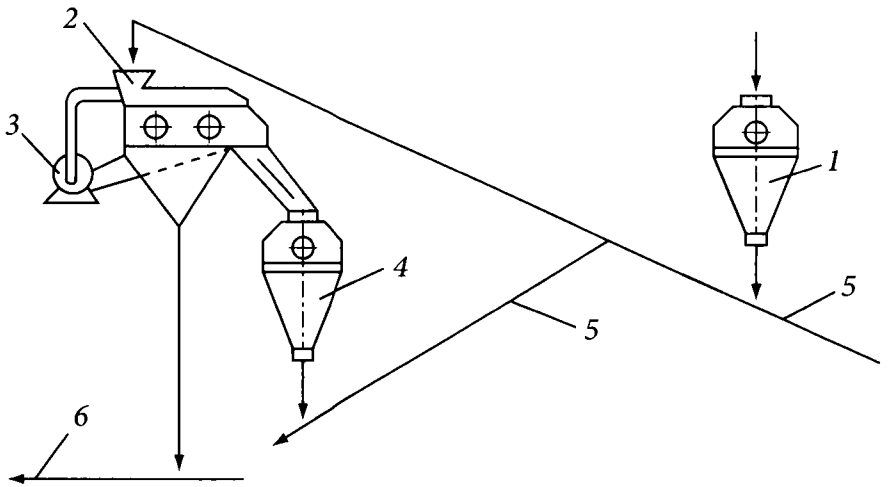


Рисунок 13.2 — Технологическая схема избирательного измельчения с пневматической сепарацией угольной шихты:
1 — дробилка предварительного дробления; 2 — отделитель с кипящим слоем; 3 — вентилятор; 4 — дробилка крупного продукта сепарации; 5 — конвейеры; 6 — шихта на башню

Основным достоинством воздушной сепарации углей является то, что в случае одного помола содержание мелких классов (0...0,5 мм) получается меньше при избирательном измельчении, чем при любом другом. Кроме уменьшения зольности крупных классов они обогащаются витринитом, их спекаемость увеличивается. То есть применение избирательного измельчения, в особенности с воздушной сепарацией, способствует более равномерному распределению угольного материала шихты по классам крупности по всем его показателям, в том числе и по степени метаморфизма.

В зависимости от способа классификации угля (просеиванием или отдувкой) процесс избирательного измельчения идет по-разному и качество угля различных классов крупности, а также эффективность процесса различны. Поэтому целесообразно отличать избирательное измельчение с просеиванием (вибрацией или центробежной силой) от избирательного измельчения с воздушной сепарацией, где происходит главным образом гравитационное разделение.

13.2.2. Основы рационального составления угольных шихт для коксования

Угольная шихта, составленная для производства основного продукта коксохимии — доменного кокса, должна иметь оптимальную коксуемость, то есть обеспечить необходимую прочность и оптимальный гранулометрический состав

кокса, кроме того, его заданные зольность и сернистость, легкость выдачи коксового пирога из печей, допустимое давление распирания. По М. В. Гофтману, факторы, определяющие коксуемость смеси углей, можно разделить на две группы.

К первой относятся факторы, которые зависят от природы угля: спекаемость, пластические свойства, вязкость пластической массы, количество в ней жидкоподвижных продуктов разложения угля, вспучивание и давление распирания, газовыделение в различные периоды процесса коксования, усадка. Некоторые из этих свойств в определенной степени зависят и от технологии коксования.

Ко второй группе относятся факторы, зависящие, в основном, от технологии подготовки угольной шихты и процесса коксования: плотность насыпной массы шихты, степень ее измельчения, распределение петрографических составляющих по классам крупности, температура и скорость коксования.

Соотношение в шихте углей отдельных технологических групп определяется как их ресурсами, так и свойствами. Таким образом, состав угольных шихт следует подбирать на основании учета спекаемости и коксуемости отдельных компонентов, их взаимовлияния при коксовании в смесях, показателей технического анализа, а также принимая во внимание особенности технологических свойств угольных смесей, например давление распирания, усадку и т. д.

Целесообразно в общей форме напомнить некоторые особенности поведения основных компонентов угольных шихт при коксовании. **Газовые угли** способствуют получению хрупкого и трещиноватого «пальчикового» кокса. Они обеспечивают достаточную усадку коксуемой угольной загрузки, то есть определяют легкость выдачи коксового пирога из камеры коксования. Обладают высоким химическим потенциалом. **Жирные угли** обеспечивают получение хорошо проплавленного спекшегося кокса, который хотя и устойчив к истиранию, но вследствие развитой поперечной трещиноватости легко дробится. Основное свойство жирных углей — принимать значительное количество отощающих (не обладающих достаточной спекаемостью) присадок. **Коксовые угли** также являются одним из лучших компонентов шихты, обеспечивающих получение высокопрочного металлургического кокса с нормальной структурой и однородной кусковатостью. При самостоятельном коксовании из них можно получить крупный, равномерный по кусковатости малотрещиноватый с высоким сопротивлением к дробящим и истирающим усилиям кокс. Группа **отощенных спекающихся углей** снижает трещиноватость кокса, развивающуюся в результате присутствия в шихте газовых и жирных углей, но поскольку спекаемость их низка, они могут привести к его повышенной истираемости.

Проведенными исследованиями установлена практическая аддитивность показателей технического анализа, выхода продуктов коксования и полукоксования, показателей элементного и петрографического составов составляющих шихту углей, так как при подготовке шихты с точностью, достаточной, чтобы обеспечить высокое качество механического перемешивания, обеспечивается «идеальное» перемешивание благодаря простому переносу вещества из углей в шихту.

Прочность и гранулометрический состав кокса, давление распирания и усадка коксового пирога определяют свойства углей, проявляющиеся в стадии пиролиза угольного вещества, которое проходит эти стадии различно в зависимости от природы угля — компонента шихты. При относительно низких скоростях нагрева одновременно и в одном объеме разные угли находятся на разных стадиях пиролиза. В результате, при коксовании смеси углей, шихты создаются новые, нехарактерные для коксования компонентов условия протекания как физических, так и термохимических процессов, из-за чего в шихтах возможно усиление или ослабление свойств отдельных углей. Поэтому такие свойства углей, определяющие физико-механические свойства кокса, как спекаемость и коксуемость, неаддитивные и, если показатели технического анализа для составленной шихты можно рассчитать по формуле

$$П_ш = (П_а \cdot Ж + П_б \cdot К + П_в \cdot Г + П_г \cdot ОС + П \cdot Х)/100,$$

где $П_ш$ — рассчитываемый показатель качества шихты; $П_а$, $П_б$, $П_в$, $П_г$, $П$ — соответствующий показатель качества отдельных компонентов; $Ж$, $К$, $Г$, $ОС$, $Х$, — % участия соответствующих компонентов в шихте,

то рассчитать прочность кокса по формуле

$$П_к = [(Ж \cdot П_ж + К \cdot П_к) A_к + Г \cdot П_г \cdot A_г + ОС \cdot П_ос \cdot A_ос)/100,$$

где $П_к$ — показатель прочности кокса при испытании в барабане (например, М25, М10); $A_к$, $A_г$, $A_ос$ — коэффициенты неаддитивности из смесей соответствующих углей; $П_ж$, $П_к$, $П_ос$, $П_г$ — прочность кокса, получаемая при самостоятельном коксовании этих углей; Ж, К, Г, ОС — % содержания отдельных марок углей в шихте,

можно, только зная значение коэффициентов неаддитивности. Получить такие данные возможно, но путем многочисленных коксований в опытных и промышленных печах отдельных марок углей и их смесей. Наиболее надежные данные дают промышленные коксования опытных шихт. Следует отметить, что соотношение в шихте углей разных марок определяется не только их свойствами, но и ресурсами.

Наиболее эффективным методом быстрого получения больших объемов информации о химических свойствах углей в настоящее время является инфракрасная (ИК) спектроскопия, позволяющая на дисперсионных спектрометрах за 20 мин получать 18 показателей качества углей, включая: $R_{o,n}$, $\sum OK$, V^{daf}, Y, A^d, содержание в угле С, Н, N, О; выход продуктов коксования — кокса, косового газа, смолы, бензола, непредельных соединений, аммиака, а также содержание в коксовом газе CO, H_2, CH_4.

ИК-спектральный анализ углей, осуществляемый в ВУХИН, был модернизирован (В. К. Попов, В. И. Бутакова и Ю. М. Посохов) с использованием спектрометров с преобразованием Фурье, позволяющих получать молекуляр-

ные спектры отражения без дополнительной подготовки пробы угля к анализу. В результате создана и успешно эксплуатируется на ряде предприятий автоматизированная система экспресс-анализа углей и шихт, получившая название СПЕКТРОТЕСТ. На системе СПЕКТРОТЕСТ глубокий, многопараметровый анализ химических свойств угля выполняется за 20 мин, что позволяет оперативно корректировать состав угольных шихт и разработать более быстрые и точные методы прогноза качества кокса.

И все- таки в настоящее время составление угольной шихты для производства качественного металлургического кокса с учетом сырьевой базы коксования и состояния печного фонда осуществляется с учетом следующих основных положений:

1. Для заводов России, работающих с использованием углей Кузнецкого, Печорского, Южно-Якутского и Карагандинского бассейнов, доля хорошо коксующихся, определяющих спекаемость шихты углей в шихте должна быть не менее 40 % (К, Ж, КЖ, ГЖО). Показатель отражения R_0 —1,12, толщина пластического слоя *У* в пределах 15 мм; выход летучих веществ V^d — 25...27 % мас.; сернистость до 0,7 % мас.; зольность определяется показателями, установленными ТУ на кокс для каждого завода (7,8...10 % мас.).
2. Для заводов, производящих специальный кокс (литейный и др.), состав шихты определяется качеством кокса, а показатели спекаемости шихты, рассчитываемые по аддитивности, могут быть ниже.

Обычно коксохимические заводы работают на углях, поступающих с большего числа различных шахт и обогатительных фабрик, а часто даже из различных бассейнов. Для получения шихты постоянного качества угли разных шахт, иногда разных марок, приходится распределять на несколько групп — шахтогрупп, представляющих отдельные компоненты шихты. В шахтогруппу объединяются угли разных шахт, но близкие по спекаемости и основным показателям технического анализа (выход летучих веществ, сера, обогатимость).

Основными показателями для правильного распределения углей на шахтогруппы в порядке убывания этих показателей являются:

1. **Спекаемость углей** для хорошо коксующихся углей определяется по данным пластометрического анализа, выходу летучих веществ, виду пластометрической кривой. Для слабоспекающихся, мало- и высокометаморфизованных углей, которые пластометрическим методом разграничиваются хуже, целесообразно использовать метод свободного вспучивания, который широко применяется в зарубежной практике, как и показатели петрографичесого состава, в частности сумма фюзенизированных (отощающих) компонентов *ОК*.
2. **Сернистость угля** особенно важна при составлении шихт из высокосернистых, например донецких, углей. Группировку по сернистости проводят после первичной группировки по спекаемости, когда каждая из групп, в свою очередь, распределяется на группы, близкие по содержанию серы.
3. **Зольность углей** и их обогатимость по зольности и сере. После распределения по спекаемости и сернистости каждую группу составляют исходя из

примерно одинаковой зольности (для заводов без углеобогатительных фабрик) или обогатимости (для заводов с обогатительными фабриками).

4. **Влажность.** Распределение углей на шахтогруппы по этому показателю во многом зависит от возможностей угольного склада, а также от количества имеющихся на заводе дозировочных бункеров.

Для обобщения данных, полученных при анализе поступающих на заводы углей, их влияния на качество шихты и кокса, то есть для управления технологическим процессом подготовки, целесообразно составление так называемых шихтовочных диаграмм. При составлении шихтовочной диаграммы на оси ординат откладывают показатели состава шихты, вводимой добавки, качества шихты и кокса, технологического режима коксования, а на оси абсцисс — временные показатели: смены, сутки. При анализе шихтовочных диаграмм следует иметь в виду наличие разрыва во времени между составлением угольной шихты и получением из нее кокса, поэтому данные по качеству кокса следует увязывать с данными по качеству шихты, сдвигая данные по анализу кокса на 2–3 смены по времени назад.

Для получения производственной угольной шихты оптимального качества, соответствующего расчетным показателям, в углеподготовительных цехах под дозировочными бункерами устанавливаются автоматические дозаторы, имеющие максимальную производительность 100, 200 и 400 т/ч. Завод-изготовитель обычно гарантирует точность дозирования ±2 % мас. от верхнего показания шкалы прибора. При этом среднеквадратическое отклонение составит ±1 % мас., то есть для дозатора 100 т/ч — 1 т/ч. Время выхода дозатора на заданную производительность после остановки составляет 5...15 мин. Точность дозирования зависит от крупности, влажности и количества угля в бункере. При некоторых исследованиях было установлено, что угол наклона лотка питателя необходимо изменять почти в два раза в зависимости от вида угля. Так, при дозировании угля СС угол наклона может быть 9°, а при выдаче более мелкого и менее сыпучего угля Ж угол наклона приходится довести до 17°.

Относительная точность работы дозатора любой конструкции тем выше, чем больше его производительность. Погрешность особенно повышается при выдаче малых количеств крупного угля. В одном из промышленных испытаний при увеличении производительности в три раза ошибка уменьшалась более чем в три раза.

При оценке **усреднения шихты** по разовым пробам (порциям) на размеры колебаний могут оказывать значительное влияние погрешности, связанные с составлением шихты и, в частности, с точностью работы дозирующих устройств. Причем эти колебания могут не уступать по величине колебаниям, связанным с разницей в качественных показателях отдельных углей (компонентов шихты). Однако при объединении отдельных проб (порций) в общую, например, среднечасовую пробу, колебания, связанные с процессом составления шихты, могут не проявиться при условии нормальной работы дозирующих устройств. Существенные изменения сырьевой базы коксования в последние годы, связан-

ные с использованием в шихтах коксохимических заводов углей разных бассейнов, значительно отличающихся технологическими свойствами, а также неравномерность их поставки осложнили усреднение. Смешение угольной шихты после дозирования происходит при перегрузке ее с одного конвейера на другой, при транспортировании, в дробильных аппаратах, а также в специальных смесительных машинах. На коксохимических предприятиях работают тарельчатые, лопастные, бичевые, барабанные, шнековые, дезинтеграторные смесительные машины, а также машины организованного смешения.

Лопастная машина имеет два параллельно расположенных вала, на которых жестко закреплены диски-лопасти, производительность машины 500...700 т/ч. Валы вращаются в противоположные стороны. Тарельчатая смесительная машина производительностью 250...500 т/ч имеет тарелку, закрепленную на вертикальном валу. Шихта поступает на вращающуюся тарелку, в результате происходит смешивание. Бичевая смесительная машина производительностью до 500 т/ч имеет бичи, закрепленные на вертикальном валу. Длина бичей постепенно увеличивается от 350 (верхний ряд) до 600 мм (нижний ряд). Установленные на многих заводах смесительные машины полудезинтеграторного типа имеют вращающуюся корзину с четырьмя рядами бичей и жестко закрепленную нижнюю полукорзину. Шихта для перемешивания поступает внутрь вращающейся корзины и дальше просыпается сквозь движущиеся и неподвижные бичи. Общим недостатком машин этого типа является ненадежная работа при влажности шихты 9...10 %, которая является характерной для большинства заводов, работающих на углях Донецкого бассейна. Из всех перечисленных наиболее эффективной и высокопроизводительной является машина организованного смешения конструкции Гипрококса. Машина состоит из двух барабанов, вращающихся навстречу друг другу. На поверхности барабанов вдоль образующих прикреплены в шахматном порядке короткие лопатки. Шихта, поступающая в машину, делится на два потока, которые через загрузочные отверстия попадают на вращающиеся барабаны. От шихты, вращающейся в барабане, лопатками отсекаются малые порции. Выходящий из машины поток шихты состоит из большого числа таких порций и является практически однородным во всем объеме. Производительность машины до 1200 т/ч.

Степень однородности (смешения) шихты можно оценить с помощью методов математической статистики. Сравниваются два крайних положения состояния степени однородности угольной шихты: абсолютно несмешанная, когда компоненты еще располагаются послойно на ленте конвейера под бункерами дозировочного отделения, и идеально однородная. Если дисперсию совершенно несмешанной шихты обозначить через σ_H^2, а дисперсию шихты фактического смешивания σ_Φ^2, то формула оценки степени смешения угольной шихты будет иметь вид

$$\psi = 100 - \left[1\sqrt{\left(\sigma_\Phi^2 - \sigma_a^2\right)/\left(\sigma_H^2 - \sigma_a^2\right)}\right],$$

где $\sigma_н$ — показатель совершенно несмешанной шихты; $\sigma_ф$ — показатель фактически смешанной шихты; $\sigma_а$ — ошибки анализа.

Дисперсия показателя выхода летучих веществ подсчитывается по формуле

$$\sigma_н^2 = \Sigma\left(V_i - \overline{V}\right)^2 \gamma/100,$$

где V_i — выход летучих веществ шихты из отдельных компонентов, % мас.; γ — массовый процент участия компонентов в шихте, $\overline{V}$ — среднеарифметическое значение выхода летучих веществ.

Чтобы надежно оценить работу смесительных машин, число проб должно быть не менее 30. При измельчении всей шихты в молотковых дробилках, кроме измельчения, происходит также и перемешивание компонентов угольной шихты. При этом степень смешивания зависит от числа дробилок, в которых измельчается шихта. Если вся шихта измельчается в одной дробилке, происходит хорошее смешение (выше 95 % мас.), при измельчении в двух и более дробилках степень смешивания неудовлетворительная.

13.2.3. Дробление и измельчение углей при подготовке их к коксованию. Определение оптимального помола угольной шихты.

Поскольку окончательное измельчение углей или шихты для коксования определяется количеством в окончательном продукте класса <3 мм (как правило в пределах 70...80 %) уровень и способ измельчения углей оказывают огромное влияние на прочность и крупность кокса, производительность печей, затраты на подготовку угля, условия работы углеподготовительных и коксовых цехов и т. д.

Особенности дробления и измельчения углей при подготовке к коксованию. Измельчение углей является очень дорогостоящей операцией. Мощность электродвигателей дробилок составляет 60...70 % всех мощностей цеха углеподготовки. Кроме того, повышение степени измельчения, даже если оно связано с повышением качества кокса, снижает плотность насыпной массы шихты, а значит, снижает производительность коксовых печей и ухудшает в результате пыления условия труда на печах и в углеподготовке. Поэтому давно уже возник вопрос оптимального измельчения угольной шихты.

В работах Н. С. Грязнова показано, что решающее влияние на формирование пористого и кускового кокса оказывают поверхность спекания и свойства отдельных классов крупности углей и шихт. В связи с этим был сформулирован основной принцип рациональной подготовки шихт, заключающийся в том, что при снижении верхнего предела крупности углей необходимо добиваться образования минимального количества тонких классов (0...0,5 мм) — пыли, а крупные классы получать улучшенного петрографического состава, с показателями спекаемости и усадки, приближающимся к показателям смеси других классов. Это

необходимо для уменьшения трещиноватости и увеличения структурной прочности кокса. Отсюда следует, что оптимальный уровень измельчения угольной шихты определяется наиболее благоприятным распределением угольного материала по классам крупности шихты и ее гранулометрическим составом. Свойства же отдельных классов крупности и равномерность распределения угольного материала зависят прежде всего от степени обогащения углей. Вследствие этого при определении оптимального помола угольной шихты следует учитывать степень ее засоренности минерализованными и слабоспекающимися частицами.

Каждая крупная минерализованная частица является центром образования трещин и причиной снижения прочности куска кокса, мелкие же минерализованные и слабоспекающиеся частицы способствуют увеличению истирания кокса. Отрицательно влияют также дюриты (особенно газовой и отощенной степеней метаморфизма) и фюзинит. Дюриты донецких углей лучше спекаются, чем кузнецких.

При измельчении углей и шихт закономерности изменения вещественного состава различных классов крупности проявляются одинаково при подготовке углей по схемам ДШ, ДК, ГДК и ДДК.

Основным аппаратом для измельчения углей на коксохимпроизводстве является молотковая дробилка. Для предварительного дробления углей могут использоваться такие же молотковые дробилки без устанавливаемых сит или колосников. Для окончательного измельчения применяют дробилки, но с установленными ситами (см. § 11.2.2). Размер ячеек сит подбирается в зависимости от влажности угля (шихты) и заданной степени измельчения. Обычно размер отверстий сит колеблется от 12 × 40 мм до 28 × 40 мм.

На некоторых заводах для предварительного дробления углей используют барабанные дробилки.

Типовая промышленная установка избирательного дробления углей состоит из двух отделителей мелких классов угля в кипящем слое (ОКС) и четырех молотковых дробилок. Отделители мелких классов представляют собой аппараты для пневматической классификации по крупности и плотности, оборудованные системой непрерывной загрузки предварительно дробленой шихты и раздельной выгрузки мелких и крупных классов, циркуляции и подогрева воздуха, регулирования и управления процессом разделения. Производительность ОКСа >600 т/ч по углю или шихте.

Воздушную сепарацию углей или шихты можно осуществлять в «кипящем слое» в режиме кипения и в режиме уноса мелких частиц. Отделитель с кипящим слоем (ОКС) работает в режиме «кипящего слоя» (рис. 13.3).

ОКС горизонтальной разделительной решеткой делится на две зоны: нижнюю — воздушную, верхнюю — рабочую. Верхняя рабочая зона условно разделена на две секции: секция псевдоожижения — раскипания (приведения массы материала в кипящее состояние) и секция разделения материала по крупности. В воздушной зоне установлен направляющий клапан (шибер) *7* для регулирования давления и расхода воздуха в секциях псевдоожижения и разделения. Разде-

лительная решетка изготовлена из нержавеющей стали с отверстием 4 мм с тем, чтобы живое сечение решетки было 35 % от общей площади. ОКС работает с замкнутой системой циркуляции воздуха и подогревом (до 100...110 °С) части воздуха, которая поступает в рабочую зону для повышения температуры над разделительной решеткой с целью предупреждения отложений пыли на воздуховодах и лопатках вентилятора.

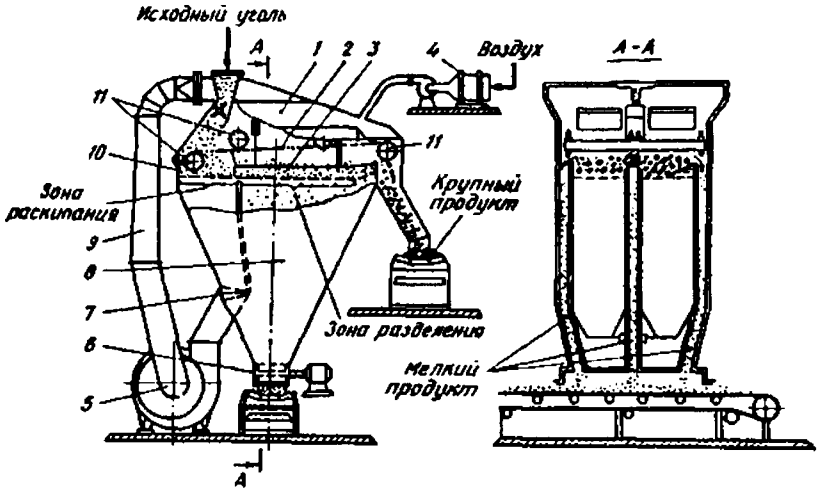


Рисунок 13.3 — Принципиальная схема отделителя мелких классов с кипящим слоем (ОКС): 1 — отделитель; 2 — скребковый транспортер; 3 — переливные пороги; 4 — калорифер; 5 — вентилятор; 6 — шлюзовый затвор; 7 — ресивер; 8 — воздухораспределительный клапан; 9 — воздуховоды; 10 — воздухораспределительная решетка; 11 — ведущие шестерни

Отделители работают следующим образом. Из загрузочного бункера предварительно дробленая на молотковой дробилке шихта подается загрузочным питателем на разделительную решетку в секцию псевдоожижения рабочей зоны. Здесь под действием воздуха, нагнетаемого вентилятором (давление под решеткой 50...55 кПа), образуется кипящий слой, в котором происходит разделение материала по крупности и плотности. Окончательное разделение происходит в секции разделения (давление 45...50 кПа). Мелкий продукт, в котором должно быть не меньше 90 % класса 0...3 мм, через переливные пороги *3* ссыпается по желобам мелкого продукта на сборный конвейер. Крупный продукт, который перемещается скребковым транспортером *2*, по желобу ссыпается на конвейер, передающий его в дробилку. После дробления он может поступать на сборный конвейер, куда подается и мелкий продукт, и вместе с ним идти на смешивание и далее в угольную башню, либо снова возвращаться в ОКС.

В первом случае установка работает с разомкнутым циклом сепарации, во втором — с замкнутым. Установка может работать в одну или две ступени. При работе в одну ступень дробленая крупная шихта возвращается на повторную

сепарацию в тот же отделитель, где происходило ее первичное разделение. В этот же отделитель поступает вся шихта после предварительного дробления. Таким образом, при работе установки в одну ступень с замкнутым циклом сепарации в работе находится один отделитель. При работе установки в две ступени повторная сепарация окончательного измельчения крупной части шихты происходит в другом отделителе, поэтому в работе одновременно находятся два отделителя.

Работа по одноступенчатой схеме предпочтительнее при высокой влажности угольной шихты (более 8,0...8,5 % мас.). Это объясняется тем, что добавление к влажной шихте дробленой крупной ее части, отличающейся пониженной влажностью, снижает общую влажность шихты, поступающей на сепарацию, вследствие чего улучшается ее разделение и возможно повышение производительности ОКСа.

Для увеличения степени измельчения угольной шихты можно увеличить степень предварительного измельчения углей в дробилках предварительного дробления, и через 40...50 мин помол (содержание класса 0...3 мм в шихте) увеличится без изменения режима работы ОКСа. Увеличить помол шихты можно также, снизив подачу воздуха в ОКС (не нарушая режим кипения) и подняв уровень переливных порогов в зоне разделения; этого же можно добиться, осуществляя эти действия раздельно. Можно увеличить степень измельчения крупного продукта в молотковых дробилках додрабливания без изменения режима работы ОКСа, а также увеличением высоты переливных порогов только в зоне раскипания.

Для уменьшения степени измельчения шихты (укрупнение помола) необходимо: увеличить подачу воздуха в ОКС, не доводя режим кипения до фонтанирования; уменьшить высоту переливных порогов в зоне отделения; уменьшить степень измельчения крупного продукта; снизить степень измельчения на стадии предварительного дробления.

Эффективность работы установки избирательного измельчения определяется распределением зольности по классам крупности готовой шихты. При этом зольность крупных классов >6 и 3...6 мм не должна превышать зольность класса 0...3 мм. На распределение минеральных частиц по классам крупности в шихте из кузнецких углей влияет общий уровень ее зольности. При зольности шихты ниже 9 % уровень измельчения крупного продукта должен быть в пределах 70 %, а при зольности шихты выше 9 % степень измельчения необходимо повысить до 75...77 % (содержания класса 0...3 мм).

При ухудшении эффективности работы установки происходит увеличение зольности классов крупностью >3 мм, которые являются центрами местных напряжений в кусках кокса. При их разрушении минерализованные зерна уходят в коксовую мелочь, повышая ее зольность. Поэтому увеличение разности в зольности между коксовой мелочью и металлургическим коксом до 0,6...0,8 % служит косвенным показателем ухудшения работы ОКСа.

По данным А. П. Фомина, содержание класса крупности 0...3 мм в углях, поступающих на окончательное измельчение, на заводах России колеблется

(% мас.) от 27 до 80, а их зольность — от 6,9 до 11,2. На этих заводах степень измельчения выше, чем, например, на заводах Украины, работающих на донецких углях, преимущественно витринитовых, значительно лучше спекающихся. Уровень измельчения угольных шихт заводов Украины и центра России в большинстве случаев 74...76, на некоторых заводах он составляет 72...74 % мас. содержания класса 0...3 мм. За последние 30...35 лет произошло значительное снижение уровня помола шихты. Это связано с совершенствованием обогащения углей. На зарубежных заводах помол шихты колеблется в широких пределах, в зависимости от природы углей.

Формирование гранулометрического состава и изменение свойств классов крупности при измельчении углей и шихт происходит в зависимости от их петрографического состава и степени метаморфизма. Эти изменения вызываются также влиянием строения угольных зерен, степени их минерализации, исходной крупности, величины и характера разрушающих усилий, а также способа подготовки.

При обычном измельчении углей и шихт в пределах 70...80 % мас. содержания класса 0...3 мм их вещественный состав по отдельным классам крупности распределяется следующим образом: содержание витринита увеличивается от крупных классов к мелким, а семивитринита и фюзинита уменьшается. Чем меньше класс крупности, тем больше в нем витринитовых зерен и меньше дюритовых. Количество зерен — микроингредиентов полосчатого и переходного типов убывает к мелким классам. Наиболее зольными являются классы крупнее 3 мм, в средних классах содержание золы снижается и вновь возрастает в мелких (классы меньше 0,5 мм).

По выходу летучих веществ (на горючую массу) классы крупности различаются незначительно. С увеличением крупности зерен снижается толщина пластического слоя. Изменение петрографического и гранулометрического состава углей и шихты при их измельчении в значительной степени влияет на характер и кинетику процессов, проходящих при пиролизе углей. С увеличением размера зерна замедляется испарение влаги, уменьшается окисление угольного вещества адсорбированным кислородом, менее интенсивно идет деструкция, предшествующая переходу в полукокс. Для матовых углей эти особенности проявляются больше, чем для блестящих.

Минерализованные зерна угля отрицательно влияют на процесс пиролиза органической массы, отнимая тепло на фазовые переходы минеральной части, что затрудняет уплотнение органического материала. Наличие минеральных зерен не только усиливает растрескивание коксующегося материала, но и вызывает дополнительные энергетические затраты на деструкцию и полиморфные превращения минерализованной части.

При измельчении углей повышается вязкость их пластической массы и понижается спекаемость (эффект самоотощения). Это обусловлено увеличением поверхности спекания, усилением эвакуации парогазовых продуктов из зерен и снижением количества жидкой фазы, перераспределением угольного мате-

риала по классам крупности в связи с изменением петрографического состава и строения угольных зерен, а также увеличением расстояния между частицами угля в загрузке.

При повышении уровня помола шихты наблюдается увеличение пористости и снижение структурной прочности получаемого из нее кокса. Общая пористость увеличивается за счет образования крупных пор и уменьшения толщины стенок пор, что определяет структурную прочность кокса. Вместе с тем при измельчении шихты снижается трещиноватость кокса, что повышает прочность его кусков. Таким образом, изменение гранулометрического состава и перераспределение угольного материала по классам крупности, наблюдающееся при изменении помола шихты, оказывает противоречивое влияние на прочность кокса.

Оптимальный помол угольной шихты в каждом конкретном случае зависит от степени ее обогащения, петрографического состава и спекаемости. Уменьшение содержания в угле минеральных примесей и слабоспекающихся частиц путем глубокого обогащения позволяет существенно повысить прочность кокса, снизить уровень измельчения угольной шихты, что значительно улучшает экономические показатели производства кокса.

При любом из применяемых способов подготовки углей (их измельчения) слабоспекающиеся компоненты должны иметь более высокую степень измельчения, а хорошо спекающиеся — меньшую.

По В. И. Сухорукову, область оптимальных значений уровня измельчения углей в общем виде описывается соотношением, основанном на исследованиях, проведенных на конкретных заводах,

$$И_{опт} = \left[68,66 + 8,96\frac{M}{C} + 3,06\left(\frac{M}{C}\right)^2 \right] \cdot \left[1 + 0,02K_p - 0,03K_p^2 \right],$$

где $И_{опт}$ — уровень оптимального помола шихты, % мас., содержания класса 0...3 мм; M — выход фракции плотностью >1,4 г/см^3 в классе крупностью >1мм (степень засорения шихты минерализованными составляющими), C — спекаемость ($У$, мм), K_p — равномерность распределения M по классам крупности.

При этом рекомендуется по заводам России иметь помол шихты в пределах 73...79 % мас. содержания класса 0...3 мм.

Совершенство любой схемы подготовки определяется количеством и типом оборудования, применяемого для дробления и измельчения углей. В ряду ДШ, ДК, ГДК, ДДК, ИД, ВДК схемы подготовки усложняются, что приводит к росту затрат на измельчение угля, но общая эффективность коксового производства возрастает вследствие улучшения качества кокса, а также возможности снижения степени измельчения шихты.

Учитывая требования к качеству кокса, а также необходимость обеспечения высокой производительности коксовых печей, эта задача в производственных

условиях решается обычно установлением такого уровня измельчения, выше которого изменения показателей прочности кокса незначительны.

13.2.4. Плотность насыпной массы угольной шихты

Плотностью насыпной массы называется масса кускового или порошкового материала в единице объема, выраженная в т или кг (т/м^3 или кг/м^3). Различают плотность по сухому и влажному углю, причем изменение плотности насыпной массы угля при одной (постоянной) степени измельчения нелинейно (рис. 13.4). В среднем, при изменении влажности угля в основных рабочих пределах 4...10 %, плотность насыпной массы может меняться на 5...7 %. Если выразить плотность насыпной массы по формуле

$$\rho = [(100 - V)/100] \cdot a,$$

где a — объемная масса угольных частиц, кг/м^3; V — объем свободных промежутков между угольными частицами, %; ρ — плотность насыпной массы угля, кг/м^3, то видно, что она является функцией объемной массы угольных частиц и степени заполнения ими объема.

Объемная масса зависит от природы угля, его плотности, степени минерализованности, петрографического состава, степени окисленности и др., степень заполнения объема — от гранулометрического состава и влажности, то есть определяется технологическими факторами (процессом подготовки угля к коксованию).

Угольная масса состоит из зерен различной формы и крупности. Естественно, что плотность насыпной массы угля будет иметь минимальное значение при одинаковом размере и форме зерен, но, поскольку они различны, меньшие из них располагаются в промежутках между крупными, уменьшая таким образом объем пустот. Установлено, что минимальные значения плотности насыпной мас-

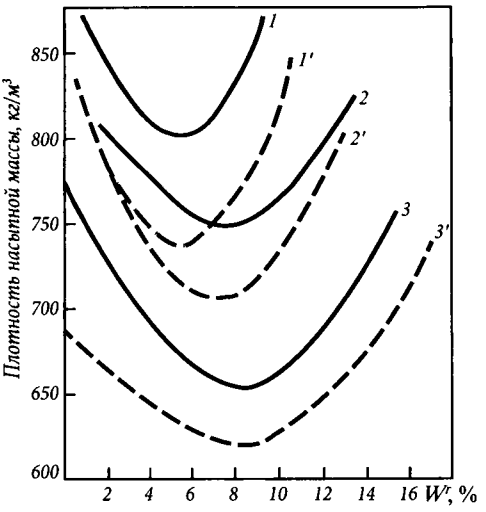


Рисунок 13.4 — Зависимость плотности насыпной массы углей от степени измельчения и влажности (по Н. С. Грязнову, лабораторные данные: – – – – — газовый уголь; ——— — тощий уголь; 1–1′ — помол 0...12 мм; 2–2′ — помол 0...3 мм; 3–3′ — помол 0...1,5 мм

сы могут быть при высоких степенях измельчения угольной шихты при заполнении свободных объемов на 52 %. По данным УХИН (обработка материалов исследований производилась на компьютере) подсчитан гранулометрический состав угля, обеспечивающий его максимальную насыпную массу. Классы крупности, % мас.: 3...6 мм — 44; 1...3 мм — 10; 0,5...1 мм — 35, 0...0,5 мм — 11,0, в том числе класса крупностью менее 0,25 мм — 30.

Все проведенные исследования показывают, что при общем производственном уровне влажности угольных шихт, на которой работают коксохимические заводы страны (7...10 % мас.), основным фактором, определяющим оптимальную плотность насыпной массы, является содержание в шихте класса крупности 0...0,5 мм. При этом чем выше влажность шихты, тем, для достижения максимальной плотности, должно быть меньше содержание класса 0...0,5 мм. Поскольку плотность в камере коксования колеблется в пределах 720...750 кг/м^3 (влияет также высота камеры коксования), увеличение плотности насыпной массы угольной шихты может влиять на работу коксовых печей в двух направлениях.

С увеличением плотности угольной шихты только за счет регулирования степени ее измельчения и рабочей влажности увеличивается производительность коксовых печей. Так, увеличение плотности насыпной массы от 0,725 до 0,735 кг/м^3 ведет к увеличению выработки кокса на четырехбатарейном блоке печей с полезным объемом 21,6 м^3 при выходе валового кокса 78,15 % мас. на 20 тыс. т кокса в год. Увеличение плотности насыпной массы шихты положительно сказывается и на прочности кокса. Уплотнение загрузки приводит к более тесному контакту угольных зерен, что улучшает условия спекания и увеличивает прочность кусков кокса. Отмечается, что при этом уменьшаются пористость кокса и его реакционная способность. Кроме того, уменьшаются вертикальная усадка угольной загрузки, а значит, степень пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве камеры коксования, уменьшение отложений графита (пироуглерода) на своде камеры повышает выход и улучшает качество химических продуктов коксования.

В камере коксования плотность насыпной массы шихты в различных точках различна: наибольшая — у пода, к верху загрузки постепенно уменьшается. Разница в плотности между верхом и низом загрузки может достигать 10...14 % мас. Кроме того, под загрузочными люками шихта укладывается плотнее, чем между ними. В результате прогиба планирной штанги в процессе планирования на коксовой стороне шихта может уплотняться до 973 против 758 кг/м^3 на машинной стороне.

В практике работы коксохимических заводов увеличение плотности угольной загрузки, подготовленной обычными способами (без применения механических способов уплотнения), достигается за счет добавления микродобавок поверхностно-активных органических жидкостей: керосина, солярового масла, антраценового масла и т. д. В этих случаях снижение поверхностного натяжения водных прослоек между зернами угля способствует их сближению. Применение

добавок керосина в количестве 0,1...0,3 % мас. к шихте (весовых) может повышать плотность шихты на 3...7 % мас., причем эффективность действия микродобавок повышается по мере увеличения полидисперсности шихты, увеличения по каким-либо причинам содержания классов крупности 0...0,5 мм.

Недостатком применения микродобавок органических жидкостей является повышенное пыление углей при их транспортировании и загрузке в коксовые печи, а также резкий неприятный запах.

13.2.5. Контроль производства углеподготовительного цеха и углеобогатительной фабрики

Управление качеством продукции невозможно без достаточно полного контроля качества поступающего сырья, его соответствия требованиям ГОСТ или техническим условиям. Необходимым является также контроль установленного технологического режима, расходных нормативов по сырью, вспомогательным материалам, энергетическим затратам, отходам и величине потерь.

Контроль сырья на коксохимическом предприятии начинается с приема углей на завод. Все продукты углеобогатительного цеха следует обязательно взвешивать, независимо от способов погрузки. Учет потерь угля со сточными водами ведется по содержанию в них твердого остатка (в килограммах на 1 $м^3$) и количеству сточных вод ($м^3$/сут.), которое определяется по балансу воды на углефабрике: приход — сумма поступления воды по счетчику и влага в рядовом угле; расход — сумма влаги в продуктах обогащения и 3...5 % воды.

Контроль качества поступающих углей ведется из потока угля с вагонов или после вагоноопрокидывателей. Пробы отбирают по углям новых шахт не менее трех раз в месяц; по старым шахтам не менее одного раза в месяц. В отобранных ОТК и подготовленных по ГОСТ пробах определяют показатели технического анализа, пластометрические (*X*, *У*) показатели или индекс вспучивания. Периодически, два раза в год, определяется гранулометрический состав поступающих углей.

После закладки углей на хранение в штабеля на открытом угольном складе, в зависимости от нормативного срока хранения, ведется контроль температур в штабеле. Кроме того, штанговым пробоотборником отбираются пробы на технический анализ. При подаче шихты на обогатительную фабрику отбирают компоненты шихты после дозировочных питателей с последующим техническим анализом и определением пластометрических показателей. Контроль процесса обогащения осуществляется путем отбора и расслойки проб концентрата, промежуточного продукта и породы после всех обогатительных машин. Определяются показатели технического анализа. Шихта, подаваемая на угольную башню коксового цеха, контролируется по показателям технического анализа и плотности насыпной массы.

14.1. Основные закономерности процесса коксования в камерных печах

14.1.1. Тепловые процессы и формирование коксового пирога

Процесс коксования угольной загрузки шихты проходит через несколько стадий, определяемых температурой нагрева. Основное значение имеет распределение тепла в загрузке, поскольку от способа и условий подвода тепла зависят ход термохимических превращений и образование конечных продуктов.

Подробно термохимические превращения органической массы углей рассматриваются в курсе «Физика и химия угля». Кратко суть процессов, происходящих при нагреве углей в камере коксования, сводится к следующему.

Н. С. Грязнов, М. Г. Скляр, В. И. Сухоруков выделяют четыре стадии пиролиза. Температурные интервалы этих стадий зависят от степени метаморфизма углей. Первая из них, обусловленная потерей влаги, происходит в пределах 100...235 °С, причем более широкий интервал потери массы до 240 °С наблюдается у малометаморфизованных углей, содержащих больше кислорода, а значит, и гигроскопической влаги, более прочно связанной с углем межмолекулярным взаимодействием. Потеря массы на этой стадии составляет 4...13 % общей потери массы и сопровождается эндоэффектом.

Вторая стадия фиксируется в интервале 170...435 °С, причем в более широком интервале происходит потеря массы (4...8 %) у высокометаморфизованных углей и сопровождается экзоэффектом, что объясняют взаимодействием органической массы угля с адсорбированным на его поверхности кислородом.

Наибольшая потеря массы отмечается на третьей стадии (380...585 °С), где происходит максимальное выделение пирогенетической воды, смолы и газа. В этом интервале у спекающихся углей фиксируется максимальная текучесть пластической массы, у газовых углей при 380...450 °С, а у более метаморфизованных коксовых при 450...500 °С. Потеря массы на этой стадии достигает 48 %

общей потери массы. При изотермической выдержке на этой стадии в первые секунды образуется наибольшее количество летучих, а смола, выделяющаяся при последующем нагревании, имеет более высокое отношение С / Н и содержит больше асфальтенов.

На четвертой стадии выделяется несколько меньше летучих продуктов (34...44%) от общей потери массы, и это происходит в более широком интервале температур (485...850 °С). Спекаемость имеет максимальное значение, а вязкость пластического слоя — минимальное. При одинаковой степени метаморфизма величина пластического слоя уменьшается, а вязкость возрастает при увеличении соотношения кислород / углерод и количества фюзенизированных микрокомпонентов.

В общем, переход каменных углей в пластическое состояние подобен химическому разложению высокомолекулярных соединений, имеющих гетероциклическое строение главной цепи. Размягчение этих веществ начинается вследствие разрыва химических связей, разделения молекул на бирадикальные обломки, которые, насыщаясь, образуют низкомолекулярные соединения, или рекомбинируют с образованием новых макромолекулярных структур.

Пиролиз угля так же, как и органических полимеров, связан с реакциями гидрирования-дегидрирования. Перераспределение водорода происходит с меньшей энергией активации, чем его присоединение из газовой фазы и, следовательно, с наибольшей вероятностью. Поэтому образование свободных радикалов типа $-R-CH_3-$; $-R-CH_3-$; $-R-C_2H_5-$ и др. и их насыщение водородом в процессе его перераспределения считают основной причиной образования низкомолекулярных пластифицированных веществ, определяющих переход углей в пластическое состояние. Жидкоподвижная часть, извлекаемая центрифугированием при низкотемпературном нагреве угля, отличается более высоким содержанием водорода, чем исходный уголь.

Пластическая масса или пластическое состояние угля — это гетерогенная система, состоящая из твердых частиц, нелетучих жидкоподвижных составляющих и пузырьков летучих парогазовых продуктов, непрерывно выделяющихся из системы. Однако пластическое состояние угля определяет не только наличие жидкой фазы: необходимо, чтобы происходила пластификация твердых продуктов жидкими, а это достигается при условии образования в процессе пиролиза смеси веществ, непрерывно переходящих от низкомолекулярных соединений к высокомолекулярным через образование среднемолекулярной массы (450...1400) смол, асфальтенов, карбенов.

О непрерывности дисперсной структуры пластической массы свидетельствует ее групповой состав. При исследовании угля марки КЖ было установлено следующее соотношение групп, % мас.: мальтены — 4; асфальтены — 7,3; карбены — 30,4; карбоиды — 58,3.

Такая система, по существу, является коллоидным раствором, первоначально образующимся в каждом отдельном зерне витринита, с последующим включением в процесс всей массы угольных зерен при их сращивании. Однако такая

гетерогенная система формируется как коллоидный раствор только в условиях, когда остаточный материал угольных зерен не растворяется в жидкой фазе и между ними существуют поверхности раздела.

Таким образом, пластическое состояние углей можно представить как переходное из полимерной системы раствора высокомолекулярных соединений в дисперсную коллоидную. Жидкая фаза в пластической массе не только пластификатор, но и среда, препятствующая возникновению межмолекулярных связей и сшиванию макрорадикалов.

Газопроницаемость пластической массы углей имеет важнейшее значение для формирования полукокса и кокса в процессе коксования. Чем меньшее сопротивление оказывает пластическая масса давлению газа, то есть чем более она газопроницаема, тем выше вязкость размягченных углей в состоянии наибольшего размягчения. Это коренным образом отличается от поведения высокомолекулярных термопластичных материалов и низкомолекулярных жидкостей: их газопроницаемость тем меньше, чем больше вязкость, имеющая значение при получении пенопластов. Увеличение спекаемости угля приводит к резкому (на порядок) уменьшению газопроницаемости его пластической массы. Это особенно сказывается при спекании угольной шихты технологической степени измельчения.

При нагреве до 450...550 °С угли размягчаются и спекаются в результате деструкции главных цепей их макромолекул, отщепления кислородсодержащих функциональных групп, разрыва эфирных и метиленовых мостиков и насыщения образующихся фрагментов водородом при его перераспределении в процессе пиролиза.

Размягченные зерна под действием сил поверхностного натяжения, гравитации, давления вышележащих слоев угля и выделяющихся летучих веществ деформируются, при этом образуются и увеличиваются площади контакта поверхности зерен. Между молекулами, находящимися на соприкасающихся поверхностях, действуют межмолекулярные (вандерваальсовы) силы, а в дальнейшем между ними образуются химические связи. Эти физические и химические силы связывают зерна остаточного материала углей в единый массив. Таков в общих чертах механизм спекания углей.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что при переходе углей в пластическое состояние в процессе пиролиза их пластическая масса оказывает тем меньшее сопротивление давлению газа и тем более газопроницаема, чем выше вязкость углей в состоянии наибольшего размягчения.

$$\Gamma = \frac{2}{9} r^2 \frac{\varphi}{1-\varphi} \exp(-k \sum \tau / \eta r),$$

где Γ — газопроницаемость, м^2; r — радиус угольного зерна, м; φ — порозность (доли единицы); η — индекс вязкости в пластическом состоянии, МПа, Σ — поверхностное натяжение, Н/м; k — количество контактов угольного зерна с другими зернами; τ — продолжительность спекания, ч.

В свою очередь, на формирование пластической массы углей оказывает влияние способ подготовки шихты, в частности избирательное измельчение углей, уровень их измельчения. Так, повышение равномерности распределения вещественного состава угольной шихты при подготовке методом пневмомеханической сепарации снижает эффективную энергию активации процесса термической деструкции практически всех классов крупности и шихты в целом, что свидетельствует о меньшей стабильности взаимодействующих частиц угольного вещества и, следовательно, более благоприятных условиях для их спекания.

14.1.2. Формирование коксового пирога

Температура греющих стен коксовых камер составляет обычно 1100...1200 °С. После загрузки холодной угольной шихты температура обращенных в камеру коксования поверхностей стен на короткое время снижается до 650...730 °С (по некоторым данным до 600...650 °С) и, в среднем через 30...60 мин, вновь повышается, достигая 800...860 °С (рис. 14.1 и 14.2). Прилегающий к стене камеры слой шихты быстро нагревается до 600 °С, затем скорость нагрева уменьшается. Процесс коксования слоев, расположенных у греющих стен, протекает с высокой скоростью, и эта часть угольной загрузки быстро достигает пластического состояния. Теплопроводность угля и пластической массы невелика, поэтому прогрев слоев угольной загрузки, более удаленных от стен, протекает медленнее. Из рисунков видно, что температура 400 °С (начало интенсивного формирования пластической массы) в слое, удаленном от греющей стены на 75 мм (ширина камеры коксования 407 мм), достигается только через 4 ч.

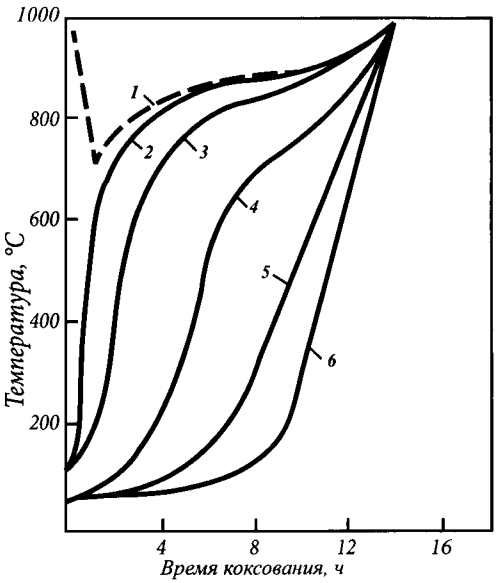


Рисунок 14.1 — Зависимость температуры коксуемой шихты по ширине камеры коксования от расстояния до стены:
1 — 10 мм; 2 — 50 мм; 3 — 110 мм; 4 — 150 мм; 5 — 190 мм; 6 — 200 мм

Полукокс обладает гораздо большей теплопроводностью, чем измельченный уголь, которая возрастает по мере его перехода в кокс, поэтому выше 700 °С подъем температуры происходит с большей скоростью (5 °С/мин и более). Слои пластической массы, образовавшиеся у стен камеры,

ее пода и верхней части загрузки по мере нагревания загрузки излучением от свода, переходят в полукокс и далее в кокс, а соседние с ним слои — в пластическое состояние и т. д. Через 4...5 ч загрузка в камере коксования представляет собой несколько слоев, каждый из которых соответствует определенной стадии процесса коксования (рис. 14.3 и 14.4). По мере нагревания пластический слой формируется во все более удаленных от стен частях, в слоях, расположенных ближе к стенкам, идут превращения, соответствующие стадиям формирования полукокса и кокса. Внешнее же проявление процесса слоевого коксования в отношении образования пластического слоя заключается как бы в движении этого слоя от греющих стен к центру загрузки.

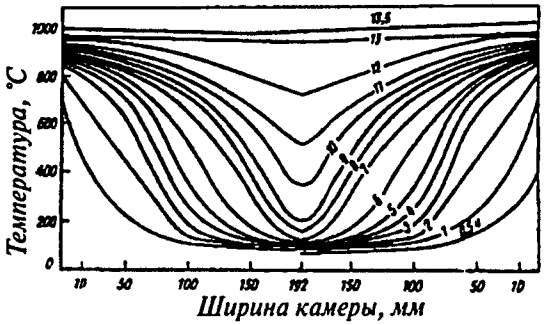


Рисунок 14.2 — Изохроны температур по ширине камеры коксования

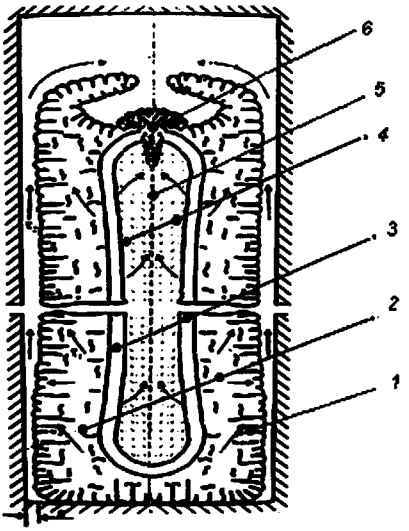


Рисунок 14.3 — Схема условного разделения коксуемой загрузки на слои (по В. И. Сухорукову): 1 — кокс; 2 — полукокс; 3 — пластический слой; 4 — зона сухой и подогретой шихты; 5 — сырая шихта, 6 — «губка»

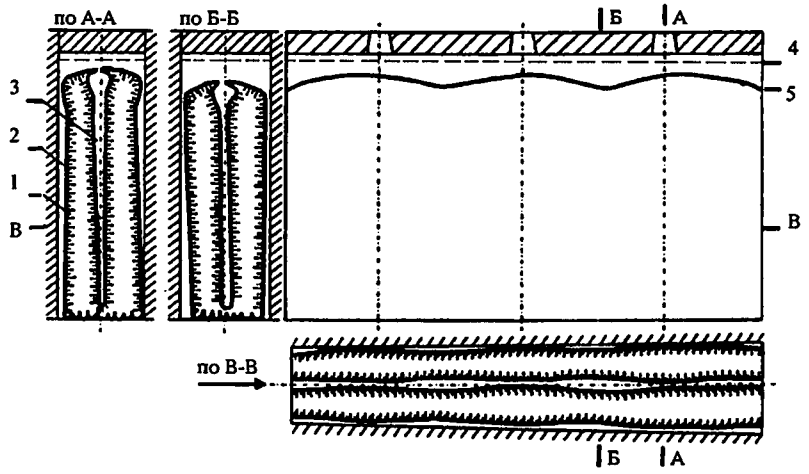


Рисунок 14.4 — Процесс формирования коксового пирога (по В. И. Сухорукову):
1 — боковая поверхность коксового пирога; 2 — стенка камеры коксования; 3 — зазор в осевой плоскости; 4 — уровень загрузки; 5 — уровень коксового пирога

В процессе коксования происходит усадка угольной загрузки в вертикальном и поперечном направлениях. Теоретические и практические аспекты усадки загрузки применительно к существующим условиям подготовки углей к коксованию исследовались Л. И. Еркиным, Е. М. Тайцем, В. И. Сухоруковым и др. На основе этих исследований рассчитывают один из важнейших параметров конструкции коксовых печей — уровень перевала продуктов сгорания отопительного газа. От правильного выбора уровня перевала зависит равномерность обогрева угольной загрузки по высоте, степень пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве коксовых печей и в конечном счете выход и качество химических продуктов коксования.

Вертикальная усадка в процессе коксования проходит три стадии. Первая стадия — самоуплотнение — протекает в течение первых 3 ч коксования и составляет до 40...50 % общей усадки. Его основной причиной является уменьшение поверхностного натяжения пленок влаги на зернах угля при нагревании до 70 °С, что способствует уменьшению «расклинивающего» действия пленок и облегчает перемещение и более плотную укладку зерен угля.

Вторая стадия вертикальной усадки протекает между 3 и 10...11 ч периода коксования, при этом изменяется высота вертикальных слоев образующегося полукокса. К концу этой стадии температура в осевой плоскости камеры коксования достигает 500 °С, т.е. в этой плоскости сходятся пластические слои, «перемещающиеся» в направлении от греющих стенок к центру загрузки.

Третья стадия вертикальной усадки происходит вследствие усадки слоев полукокса в осевой плоскости, а также кусков кокса в коксовом «пироге», которые отделяются друг от друга трещинами.

Исследования вертикальной усадки на коксовых батареях с камерами коксования различной высоты показали, что основными факторами, определяющими величину усадки, являются степень измельчения угольной шихты, влажность, выход летучих веществ. Полная вертикальная усадка тем больше, чем больше высота камеры коксования.

Вследствие давления, развиваемого газами в пластическом слое и в загрузке («давление распирания»), коксуемая загрузка в течение первых 10...11 ч периода коксования примыкает к стенке камеры. Но одновременно внутри угольной загрузки в большей или меньшей степени происходит поперечная усадка, также зависящая от уровня измельчения, влажности, выхода летучих веществ шихты, в результате чего начинается отход боковой поверхности коксового пирога от стенки камеры. Зазор между поверхностью коксового пирога и стенкой для обеспечения нормального хода пирога при выдаче должен быть не менее 4...6 мм.

Слой угольной шихты, расположенный у греющей стенки, очень быстро переходит в пластическое состояние и под воздействием поверхностного натяжения разделяется на полусферические части. При затвердевании и усадке они разобщаются и образуют в пристеночной части формирующихся кусков материал, который по внешнему виду аналогичен «цветной капусте». При дальнейшей усадке более удаленных от стен слоев полукокса и кокса возникают трещины, которые берут начало от трещин «цветной капусты». Продольные (вдоль кусков, т.е. в направлении от греющей стенки к осевой плоскости «пирога») трещины возникают в результате напряжений, образующихся из-за значительного различия в усадке соседних слоев полукокса и кокса. Эти различия являются следствием градиента температур по ширине коксуемой загрузки. Развивающиеся продольные трещины разделяют массив полукокса-кокса на куски. Разделение на куски завершается обычно за 2...3 ч до конца коксования.

Горизонтальная усадка наблюдается в процессе всего периода коксования, вначале в небольшой степени за счет сжатия угольных зерен, испарения влаги, но особенно активно проявляется при формирования коксового пирога в осевой плоскости после слияния пластических слоев. По времени это совпадает с третьей стадией вертикальной усадки. В плоскости смыкания пластических слоев после прококсовывания образуется рыхлая непрочная масса, слабо связанная с основными массивами, которая легко разрывается под действием сил усадки.

Конечная общая горизонтальная усадка формирует зазор между коксовым пирогом и стенками камеры коксования, который зависит, главным образом, от различной плотности угольной загрузки в разных зонах камеры коксования. В результате разной плотности насыпной массы зазор этот по практическим измерениям составляет от 1 до 12 мм (см. рис. 14.3, 14.4).

В кусках кроме продольных возникают поперечные трещины, которые являются вторичными. Щелевое пространство между кусками, образующееся при их отходе друг от друга из-за продолжающейся усадки, интенсивно прогревается вследствие лучеиспускания стены камеры. Боковая поверхность кусков, прилегающая к щели, нагревается больше, чем внутренняя поверхность в том же

сечении. Это вызывает градиент усадки поперек куска, возникновение напряжений и поперечных трещин.

При выдаче готового коксового «пирога» из камеры штангой коксовыталкивателя «пирог» разрушается на куски.

14.1.3. Движение газов в коксующейся загрузке

Интенсивное образование парогазовых продуктов при термодеструкции каменных углей отмечается при 400...500 °С, эта температура превышает температуру начала формирования пластического состояния, а в камере коксования — температуру начала образования пластического слоя. Сам пластический слой оказывает значительное сопротивление движению парогазовых продуктов — от 10 до 120 кПа, т. е. намного больше, чем сопротивление полукокса и кокса, которые обладают значительной газопроницаемостью вследствие наличия пор и трещин. Парогазовая смесь разделяется пластическим слоем в коксовой камере на два потока: направляющийся к греющей стенке («горячая» сторона) и внутрь угольной загрузки. К греющей стенке движутся парогазовые продукты из отверждающейся части пластического слоя, частично из газонасыщенной зоны этого слоя, прилегающей к отверждающейся массе и полукоксу, а также из полукокса и (газы) кокса. К центру камеры коксования (на «холодную» сторону) поступают летучие продукты с «холодной» части пластического слоя, т. е. образующиеся в начальной стадии пластического состояния, частично из газонасыщенной части пластического слоя.

Поскольку в начальной стадии пластического состояния образуется небольшое количество летучих веществ, можно ожидать, что большая часть парогазовых продуктов коксования движется на «горячую» сторону, что и подтверждается результатами эксперимента и расчетов. Однако соотношение парогазовых продуктов, составляющих оба потока, в ходе коксования изменяется, поскольку изменяются скорость нагревания загрузки, толщина пластического слоя и слоев полукокса и кокса, т. е. изменяется как количество выделяющихся парогазовых продуктов, так и распределение сопротивления в системе, включающей пластический слой и массу по обе его стороны.

В сумме за весь процесс на «горячую» сторону должно выделяться более 75% общего количества летучих продуктов. Этот поток, двигаясь через нагретые слои полукокса и кокса вверх к подсводовому пространству коксовой камеры и проходя пространство до газоотводящего люка, подвергается вторичному высокотемпературному пиролизу, в результате которого выход и состав смолы и газов существенно изменяются. Пиролиз до 30% первичной смолы сопровождается образованием дополнительного количества газов и пироуглерода, который откладывается на коксе и поверхности стен. Отложения его на коксе составляют 0,5...3,0% мас. кокса.

В первые 5 ч коксования, когда парогазовые продукты образуются в слоях загрузки, близких к греющим стенам, пиролиз летучих происходит при прохождении их через нагретые слои кокса у стен. По мере удаления от греющей стенки слоя (400...550 °С) существенную роль начинает играть пиролиз при миграции летучих через верхнюю часть загрузки («шапка» коксового «пирога»), где к 7 ч коксования температура достигает 800 °С. Это оказывает влияние на формирование кокса в самой верхней части загрузки, где образуется так называемая «губка» — непрочный, пористый кокс (см. рис. 14.3). Особенность нагрева верха коксующейся загрузки (теплоизлучение свода камеры) определяет вид и прочность верха коксового пирога.

Исследования и расчеты, выполненные В. И. Сухоруковым и др., показывают основные закономерности движения парогазовых продуктов (ПГП) разложения органической массы угля. Эти расчеты и эксперименты показывают, что:

- среднее время пребывания газов в зазоре между стеной печной камеры и боковой поверхностью коксующейся загрузки при одинаковых условиях коксования не зависят от высоты печной камеры;
- продолжительность пребывания ПГП в подсводовом пространстве зависит от выхода летучих веществ шихты, ее насыпной плотности (различные методы подготовки), размеров (высота, ширина) камеры коксования, условий коксования;
- время пребывания ПГП в слое полукокса-кокса составляет 17,8...10,5 с;
- время пребывания ПГП в зазоре между стенкой камеры и боковой поверхностью коксуемой загрузки — 0,8...1,5 с;
- время пребывания ПГП в подсводовом пространстве камеры коксования составляет 2,9...4,6 с.

Выход и качество химических продуктов коксования, а также скорость и степень заграфичивания верхней части камеры и ее свода, повышающего их стойкость в процессе эксплуатации, зависят от степени пиролиза ПГП. Готовность кокса в верхней части коксового пирога зависит от температуры нагревания и (для ПГП) от продолжительности пиролиза.

Прогрев верхней части печной камеры в значительной степени зависит от уровня перевала продуктов сгорания и расстояния от свода камеры до перегиба канала, переводящего продукты сгорания с восходящего потока на нисходящий.

Большое значение имеет также пиролиз, протекающий в подсводовом пространстве коксовых камер. При недостаточной полноте загрузки камеры подсводовое пространство увеличивается и перегревается верх («шапка») коксового «пирога», в результате происходит излишний пиролиз парогазовых продуктов. В смоле снижается содержание фенолов, возрастает выход конденсированных ароматических соединений с высокой молекулярной массой и температурой кипения, увеличивается плотность смолы, уменьшается содержание в ней ценных компонентов: легких и средних фракций, гомологов нафталина и др. В составе бензольных углеводородов уменьшается количество толуола. За счет взаимо-

действия аммиака с коксом в газе увеличивается количество HCN, т.е. в целом ценность химических продуктов снижается.

В настоящее время большинство зарубежных коксовых батарей строится с одним газосборником. В отечественной практике было принято строить коксовые батареи с двумя газосборниками, мотивируя это тем, что при двух газосборниках уменьшается время пребывания ПГП в подсводовом пространстве коксовой камеры. Расчеты и эксперименты, выполненные в ВУХИНе, показывают, что качество химических продуктов коксования не меняется по длине современной камеры коксования и способ отвода ПГП не влияет на их состав.

14.2. Конструкции коксовых батарей с камерными печами

14.2.1. Конструктивные элементы коксовых батарей

Коксовой батареей называется группа коксовых печей, работающих в едином технологическом режиме, объединенная общими фундаментами, устройствами для подвода отопительных газов и воздуха, отвода продуктов сгорания и коксования.

Основными конструктивными элементами коксовой батареи являются: коксовые печи, фундаментные плиты, борова, дымовая труба, обслуживающие (рабочие) площадки (рис. 14.5). Коксовая батарея сооружается на железобетонном основании — фундаментной плите. Различают нижнюю плиту, на которой расположены каналы для отвода продуктов сгорания — борова, и верхнюю, на которой размещается огнеупорная кладка коксовых печей.

Некоторые конструкции коксовых батарей характерны тем, что верхняя плита располагается на колоннах, опирающихся на нижнюю плиту, в этом случае борова располагаются по бокам нижней плиты. Борова по сторонам любой батареи общим боровом соединяются с дымовой трубой. По фронту с обеих сторон коксовая батарея ограничена подпорными стенками — контрфорсами, которые выполняются из железобетона и составляют одно целое с фундаментной плитой.

В некоторых конструкциях по длине батареи имеется несколько контрфорсов, объединяющих группы печей в блоки. Это позволяет вести ремонты отдельных блоков печей без нарушения режима работы всей батареи. Сторону батареи, вдоль которой движется коксовыталкивающая машина, принято называть машинной стороной, противоположную, на которую выталкивается кокс, — коксовой стороной.

Коксовая печь состоит из камеры коксования и отопительной системы. Огнеупорная кладка коксовой печи по вертикали разделяется на пять зон, имеющих разное назначение и работающих в разных условиях. В порядке расположения

и сооружения батареи коксовых печей эти зоны подразделяются на подовые каналы и РГР, газораспределительную (корнюрную) зону; вертикалы; перекрытие вертикалов, перекрытие печей.

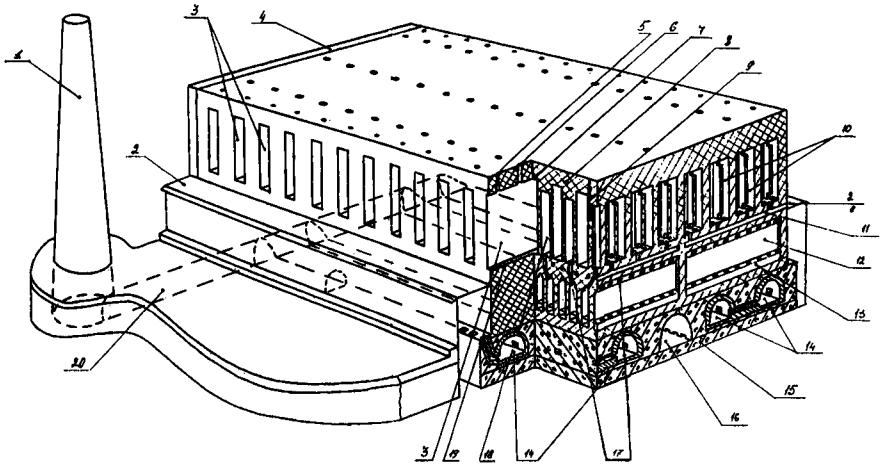


Рисунок 14.5 — Конструктивное устройство коксовой батареи:
1 — дымовая труба; 2 — рабочая площадка; 3 — камеры коксования; 4 — контрфорс; 5 — газоотводящий люк; 6 — загрузочный люк; 7 — свод камеры; 8 — перекрытие печей; 9 — уровень обогрева; 10 — вертикалы; 11 — газоподводящий канал (корнюр); 12 — регенератор; 13 — подовый канал; 14 — борова; 15 — плита; 16 — вентиляционный боров; 17 — соединительный канал (косой ход), 18 — отопительный простенок; 19 — под камеры; 20 — общий боров

В конструкции камеры различают под (основание камеры) и свод, который является частью перекрытия печей, где расположены люки для загрузки шихты и отвода летучих продуктов коксования. В огнеупорную кладку этой зоны закладываются металлическая арматура, рамы загрузочных люков и смотровые лючки, а также металлические детали армирования (укрепления) кладки.

Современные камерные коксовые печи могут быть с горизонтально или вертикально расположенными камерами коксования. В большинстве печей отечественных конструкций по три-четыре загрузочных люка и один-два газоотводящих. Камера коксования характеризуется средней шириной, высотой, длиной и полезным объемом. Ширина камеры неодинакова. Она увеличивается в направлении с машинной стороны на коксовую. Это делается для облегчения выталкивания коксового пирога из камеры. Разница в ширине камеры между машинной и коксовой сторонами — конусность — составляет для отечественных конструкций 50 мм.

Полезный объем камеры меньше полного объема, так как при загрузке шихта загружается не на всю высоту, для того чтобы оставался свободный проход (проект 300 мм) газообразным продуктам разложения угля, так что полезная

высота меньше полной на эту величину. Полезная длина камеры коксования меньше полной длины на величину захода футеровки (изолирующего слоя) дверей коксовых печей в камеру. Камеры коксования отечественных коксовых печей характеризуются следующими параметрами: ширина 400...480 мм, полная длина 11 000...17 000 мм, полная высота 3000...7000 мм, полезный объем 14,0...51,0 м^3.

Отопительная система коксовой печи состоит из отопительных простенков, газораспределительной (корнюрной или дюзовой) зоны и РГР. К элементам отопительной системы относятся регулировочные средства. Назначение отопительной системы — подвод необходимого количества газов и воздуха в зону горения, передача тепла сгорающего газа коксуемой загрузке и отвод продуктов горения.

Основным требованием к конструкции отопительной системы является обеспечение постоянной плотности зон, соприкасающихся с коксуемой загрузкой, и стен, разделяющих газовые разноименные потоки: восходящий поток, т. е. объемы, где проходят газ и воздух, поступающие на горение, и нисходящий поток, то есть пространство, по которому проходят дымовые газы.

Стенка камеры одновременно является стенкой отопительного простенка, поскольку всегда выкладывается толщиной в один кирпич. Соответственно, сторона кирпича, соприкасающаяся с углем в камере, называется коксовой или рабочей, а та, которая обращена в пламенное пространство, называется огневой. Со стороны камеры коксования от пода до свода кладка образует ровную поверхность, но непосредственно сам отопительный простенок ниже камеры на величину зоны, называемой перекрытием вертикалов. Высота отопительного простенка определяется в зависимости от свойств коксуемой шихты, в основном ее вертикальной усадкой. Расстояние между перекрытием вертикалов (простенка) и перекрытием камеры называется уровнем обогрева и имеет важное технологическое значение. Угольная шихта, составленная, например, из донецких углей, имеющих меньший выход летучих веществ, характеризуется меньшей, чем из углей восточных районов, вертикальной усадкой. Поэтому уровень обогрева коксовых печей, предназначенных для коксования, например, донецких углей, всегда меньше на 100...150 мм, чем уровень обогрева коксовых печей заводов Урала и Сибири.

Отопительные простенки разделяются на отдельные отопительные каналы (вертикалы) разделительными перегородками. Различают головочные (крайние) и основные части отопительного простенка. Сгорающий в вертикалах газ образует так называемый факел горения, который может быть короче или длиннее в зависимости от интенсивности горения газа.

Соответственно, при чрезмерно коротком факеле может недогреваться верх угольной загрузки, и перегреваться ее нижняя часть. Для замедления процесса горения применяют рециркуляцию, то есть возвращение части дымовых газов в зону горения. Это уменьшает концентрацию молекул газа в единице объема, замедляет горение и вытягивает факел (рис. 14.6). Для осуществления рециркуляции

ляции в разделительных стенках устраивают рециркуляционные окна и каналы, по которым дымовые газы поступают в зону горения.

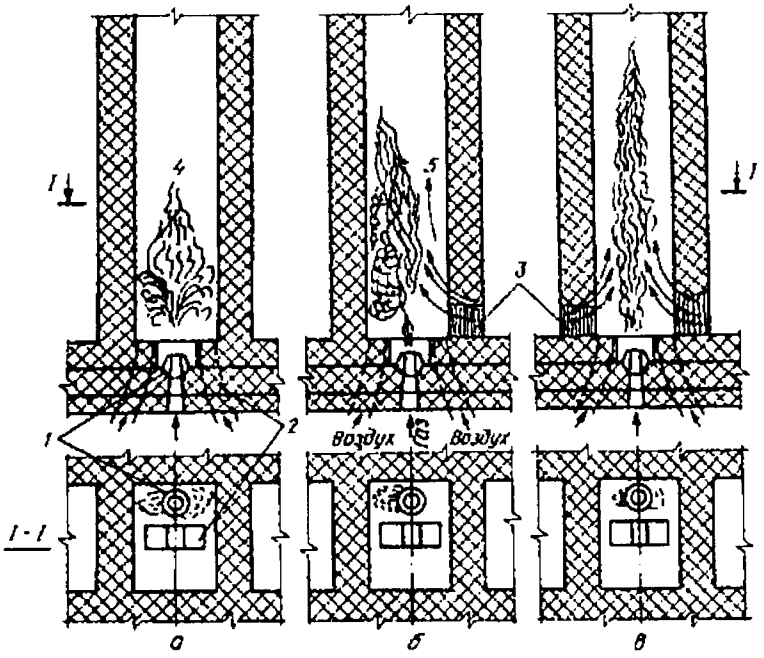


Рисунок 14.6 — Схема движения потоков в отопительном канале при рециркуляции продуктов сгорания:
1 — горелка; 2 — соединительные каналы (косые ходы); 3 — рециркуляционные окна; 4 — факел горения; 5 — направление движения газовых потоков: а — без рециркуляции; б — односторонняя рециркуляция; в — двухсторонняя рециркуляция

В отопительный простенок газ и воздух поступают из газораспределительной зоны. Назначение этого конструктивного элемента — распределение поступающего на обогрев газа и воздуха по длине отопительного простенка в отдельные отопительные каналы. В этой зоне расположены распределительные каналы богатого газа — корнюры (боковой подвод), дюзы (нижний подвод) и соединительные каналы (косые ходы), подводящие в отопительный простенок из регенераторов бедный газ и воздух. По ним же продукты сгорания проходят из отопительных каналов в РГР.

В случае если в конструкции коксовых печей предусмотрено отопление только бедным (доменным) газом, корнюры и дюзы отсутствуют.

Ниже корнюрной зоны расположены РГР, а ниже их непосредственно на верхней плите — подовые каналы. Назначение РГР — утилизация тепла отходящих из отопительных простенков дымовых газов и нагрев до максимально возможной температуры бедного газа и воздуха.

РГР представляет собой относительно узкую камеру, заполненную уложенным в определенном порядке кирпичом специальной формы — насадкой для создания максимальной площади теплообмена. Насадка РГР укладывается насухо без раствора. В современных коксовых печах применяют РГР, которые располагаются под каждой камерой и простенком в направлении, перпендикулярном оси батареи, поэтому их называют «поперечными». В некоторых конструкциях современных коксовых печей регенераторные камеры разделены по длине перегородками на отдельные секции. Такие РГР называются «секционными».

Стенки регенераторных камер несут на себе нагрузку верхнего строения печей и разделяют потоки газа, воздуха и продуктов сгорания. Как правило, в РГР, заполненных этими продуктами, давление значительно ниже, чем в тех, по которым идут воздух или бедный газ. Разность давлений создает опасность перетоков газа и воздуха на нисходящий поток, что может вызвать нарушения обогрева печей. Стенку, разделяющую разноименные потоки, называют «опасной».

Назначение подового канала — подвод и распределение отопительного бедного газа или воздуха по площади РГР. Это осуществляется с помощью колосниковой решетки, которая отделяет РГР от подового канала. Отверстия колосниковой решетки имеют различные размеры для равномерного распределения газа и воздуха по длине РГР.

Необходимыми элементами коксовой батареи являются рабочие площадки, по которым передвигаются обслуживающий персонал, а с коксовой стороны и коксовые машины. Под рабочими площадками находятся тоннели, где располагается арматура обогрева коксовых печей: газопроводы, кантовочные устройства, газовоздушные клапаны.

14.2.2. Конструкции коксовых печей, их классификация

Основными положениями, характеризующими конструкцию современных коксовых печей, являются:

1. Возможность использования отопительного газа. Печи **комбинированные** («компаунд»), то есть предназначенные для отопления богатым или бедным газами, в зависимости от условий производства, и **некомбинированные** коксовые печи, имеющие устройства для отопления только одним из газов — «богатым» (коксовым, обезводороженным) или «бедным» (доменным, генераторным).
2. Способ подвода отопительного газа: **боковой** или **нижний**.

   По первым двум признакам коксовые печи подавляющего большинства современных отечественных или зарубежных конструкций можно разделить на следующие группы: печи комбинированные и некомбинированные; печи с боковым подводом отопительного газа и воздуха; печи с нижним подводом отопительного газа и воздуха. Последние, в свою очередь, разделяются

на печи с нижним подводом только богатого газа; печи с нижним подводом богатого газа и нижним регулированием бедного газа и воздуха.

3. Различные схемы обогрева. Схема обогрева — это способ соединения восходящего потока (где газ смешивается с воздухом и горит) и нисходящего потока дымовых газов, уходящих из зоны горения в РГР и далее в дымовую трубу. По схеме обогрева, определяющей особенности конструкции отопительных простенков, печи разделяются на печи с парными вертикалами, печи с перекидными каналами, печи с групповым обогревом и сборным горизонтальным каналом. Печи с различными схемами обогрева могут быть комбинированными и некомбинированными (с боковым или нижним подводом тепла).
4. Имеющие или не имеющие РГР для использования тепла отходящих продуктов сгорания отопительного газа. Регенеративные и нерегенеративные.
5. Печи с улавливанием или без улавливания химических продуктов коксования.

Все однотипные элементы отопительной системы всех печей батареи должны быть идентичными, что обеспечит постоянство температур в одноименных точках всех камер коксования, а значит, и равномерность качества кокса, вырабатываемого коксовой батареей. Производительность одной печи по коксу 0,57...2,0 т/ч, 5...15 тыс. т/год при производительности одной коксовой батареи от 200 тыс. до 1...1,2 млн т/год.

В России, странах СНГ, бывших странах народной демократии, развивающихся странах находятся в эксплуатации и строятся горизонтальные коксовые печи конструкции Гипрококса следующих видов: печи с парными вертикалами и рециркуляцией системы ПВР; печи ПВР с боковым и нижним подводом тепла; печи с перекидными каналами системы ПК, ПК-2К и ПК-2К с рециркуляцией; печи с групповым обогревом, которые могут использоваться как для коксования каменноугольного пека, так и для коксования углей. Для производства формованного кокса и коксования сланцев разработаны конструкции вертикальных печей.

14.2.3. Коксовые печи с парными вертикалами и рециркуляцией продуктов горения. Система ПВР

Характерной особенностью этих печей является отопительный простенок, состоящий из попарно сгруппированных отопительных каналов. Каждая пара смежных вертикалов соединена вверху перевальным окном, а внизу рециркуляционным для подачи части продуктов сгорания с нисходящего на восходящий поток.

В печах ПВР (комбинированных, рис. 14.7) под каждым отопительным простенком расположены два РГР — один для бедного газа, другой для воз-

духа — каждый из которых соединен короткими соединительными каналами (косыми ходами) с вертикалами одного простенка и длинными — с вертикалами смежного простенка. Богатый газ поступает через два газоподводящих канала (корнюра), проходящих в газораспределительной (корнюрной) зоне под всем отопительным простенком. Один корнюр подает газ в нечетные вертикалы, другой — в четные. В одну кантовку работает только один корнюр, поэтому в отопительном простенке горение газа происходит через вертикал в половине отопительных каналов, а половина отводит продукты горения.

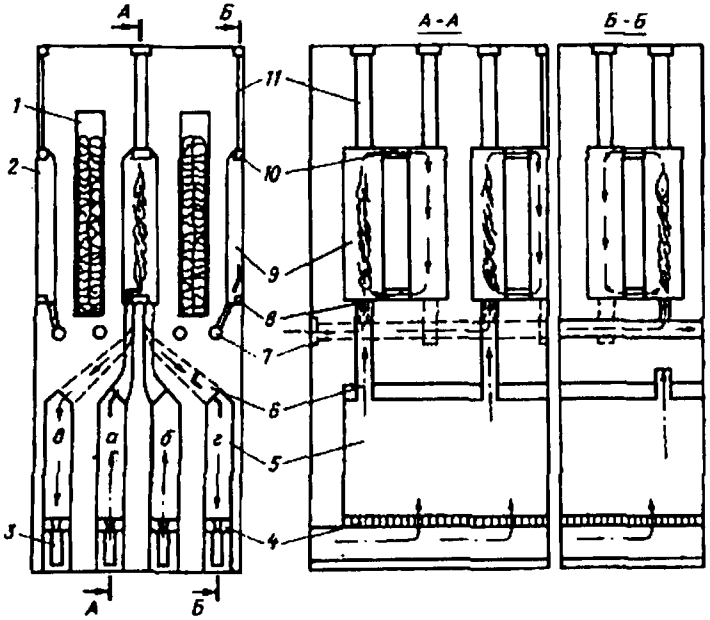


Рисунок 14.7 — Схема горения коксового газа в печах системы ПВР:
1 — камера коксования; 2 — отопительный простенок; 3 — подовый канал; 4 — колосниковая решетка; 5 — РГР; 6 — соединительные каналы (косые ходы); 7 — рециркуляционное окно; 8 — газоподводящий канал (корнюр); 9 — вертикал; 10 — перевальное окно; 11 — смотровая шахточка; а–г — РГР (—→ — движение продуктов сгорания; ---→ — движение воздуха, ·····→ — движение газа)

Нижний подвод тепла (нижнее распределение газа и воздуха) влечет за собой разделение регенераторных камер на отдельные секции, число которых соответствует числу подводов. Во всех системах горизонтальных коксовых печей подача тепла, а значит, отопительного газа и его распределение по длине отопительного простенка происходит раздельно по машинной и коксовой сторонам. В связи с этим газоподводящая арматура и система отвода продуктов сгорания по сторонам коксовой батареи работают раздельно.

Рассмотрим пример движения газовых потоков в печах системы ПВР при обогреве коксовым газом (см. рис. 14.7). Если работает нечетный корнюр, газ

поступает в нечетные вертикалы простенка. Одновременно в этот простенок из РГР *а* по коротким косым ходам, а из РГР *б* по длинным косым ходам поступает воздух.

Образующиеся продукты сгорания из нечетных вертикалов через перевальные окна проходят в четные вертикалы, причем часть их через рециркуляционное окно подсасывается в зону горения, удлиняя факел. Продукты сгорания из четных вертикалов через соответствующие длинные и короткие косые ходы проходят в РГР *в* и *г* и далее через подовые каналы в боров. Через определенное время происходит кантовка. Таким образом, на каждый простенок работает четыре РГР: два на восходящем потоке и два на нисходящем, а каждый РГР, за исключением крайних, связан с двумя простенками.

По длине коксовой батареи РГР скомпонованы таким образом, чтобы было как можно меньше стен, разделяющих разноименные потоки. У печей этой системы ширина камеры коксования 410, 450, 480 мм; высота 4300, 5000. 5500, 6000, 7000; длина от 13 120 до 16 000 мм; соответственно отопительные простенки имеют 26...34 вертикала. Достоинством печей системы ПВР, по сравнению с печами других систем, являются малое сопротивление отопительной системы, высокая равномерность обогрева коксовой камеры по высоте, более высокая строительная прочность отопительного простенка по сравнению с печами, имеющими сборный горизонтальный канал.

Недостатком печей типа ПВР является более сложная, по сравнению с другими системами, конструкция газораспределительной (корнюрной) зоны, в связи с чем усложнена конфигурация фасонных изделий, расход огнеупоров выше, чем в печах других систем.

14.2.4. Коксовые печи с нижним подводом отопительного газа и воздуха и нижним регулированием

При строительстве новых коксовых батарей на отдельных новых площадках и при строительстве новых коксохимических заводов предпочтение отдается печам с нижним подводом. В этом случае коксовую батарею строят на железобетонной плите, опирающейся на колонны, расположенные на нижележащей фундаментной плите (рис. 14.8). В пространстве, образуемом двумя плитами и изолированном от влияния наружного воздуха, расположены газопроводы отопительных газов, арматура подвода газов и отвода продуктов сгорания.

Устройство камер коксования, отопительных простенков и перекрытия печей такое же, как и в печах системы ПВР. Главное характерное отличие печей с нижним подводом тепла заключается в том, что коксовый газ через специальные металлические патрубки, заложенные в железобетонной плите при строительстве, проходит в газоподводящие каналы (дюзы), выполненные в разделительных стенках РГР, и из них через горелки с калиброванным отверстием выходит

в вертикалы. Это позволяет точно дозировать подвод тепла не только к каждому отопительному простенку, но и к каждому вертикалу. РГР в печах этой системы разделены на отдельные секции, которые соединительными каналами (косыми ходами) связаны с определенным вертикалом.

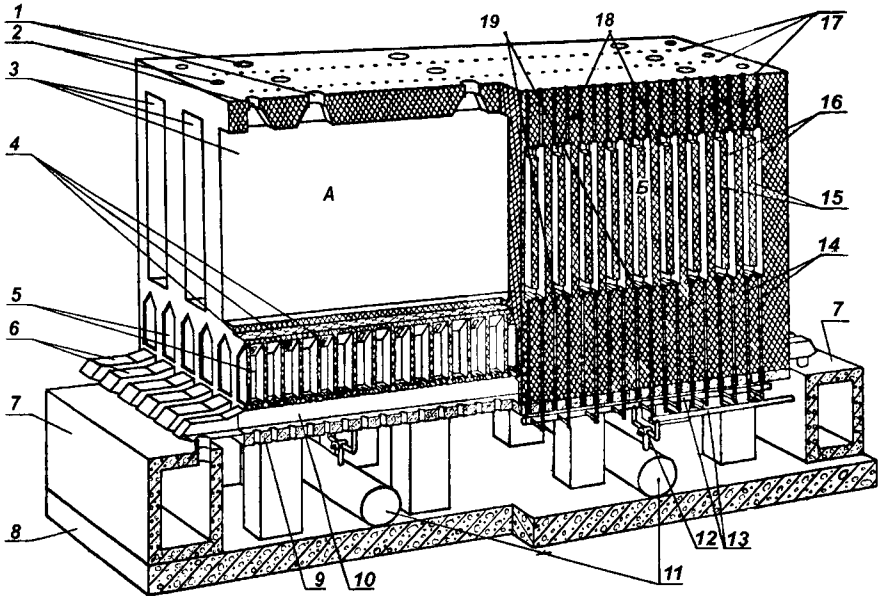


Рисунок 14.8 — Коксовая печь с нижним подводом тепла (А — разрез по камере коксования и регенератору, Б — разрез по отопительному простенку и дюзовым каналам):
1 — загрузочный люк; 2 — газоотводящий люк; 3 — камера коксования; 4 — соединительный канал (косой ход); 5 — РГР (секционный); 6 — газовоздушный клапан; 7 — боров; 8 — нижняя плита; 9 — верхняя плита; 10 — подовый канал; 11 — газопровод коксового газа; 12 — кантовочный кран; 13 — коллектор коксового газа; 14 — дюзовые каналы; 15 — перегородка между вертикалами; 16 — вертикалы; 17 — смотровые шахточки; 18 — перевальное окно; 19 — рециркуляционное окно

При обогреве бедным газом из помещения под коксовой батареей (где расположены все регулировочные устройства) под действием естественной тяги воздух втягивается в клапаны, расположенные по сторонам подовых каналов, представляющих нижнюю часть воздушных РГР отопительных простенков.

При обогреве коксовым газом во все подовые каналы и секции РГР, работающие на восходящем потоке, поступает воздух. Стена РГР, в которой проходят вертикальные каналы («дюзы») для подачи богатого газа в вертикалы, расположена под обогревательным простенком. Таким образом, между осями двух смежных простенков расположены два РГР — газовый и воздушный, работающие на одноименном потоке. Из этих РГР бедный газ и воздух по длинным и коротким косым ходам (соединительным каналам) поступают в вертикалы обоих смежных простенков. Продукты сгорания отводятся в следующую пару РГР, ра-

ботающих на восходящем потоке. Таким образом, как и в системе ПВР с одним простенком, работают четыре РГР.

Основным преимуществом коксовых печей с нижним подводом являются лучшие условия работы, а также возможность более точного и менее трудоемкого дозирования тепла по длине отопительного простенка, что создает предпосылки для обеспечения равномерности качества кокса по длине камеры коксования и повышения производительности печей.

В России построены печи с нижним подводом, с полезным объемом камеры коксования 30,0; 32,6; 41,6 и 51,0 м^3, с высотой камеры коксования до 7000 мм, шириной камеры 410, 450 и 480 мм, длиной до 17 м. Недостатком печей этой конструкции является большое число фасонов и марок кирпича, повышенная металлоемкость. Капитальные затраты на сооружение этих печей выше, чем для системы ПВР. Печи с нижним подводом требуют более качественной очистки отопительного газа от примесей и более высокой культуры обслуживания.

14.2.5. Коксовые печи с перекидными каналами. Системы ПК

Главным отличием всех систем с перекидными каналами является то, что горение отопительного газа осуществляется одновременно во всех вертикалах одного отопительного простенка, а дымовые газы через выполненные в зоне перекрытия печей перекидные каналы переходят в смежный простенок на нисходящий поток и через косые ходы и РГР уходят в борова и дымовую трубу. В настоящее время работают коксовые батареи с перекидными каналами систем ПК, ПК-2К, комбинированные и некомбинированные для отопления только бедным газом. Типичные конструкции печей системы ПК-2К приведены на рис. 14.9 и 14.10.

Воздух и бедный газ через РГР и косые ходы попадают в вертикалы отопительного простенка (см. рисунки). Продукты сгорания из вертикалов, работающих на восходящем потоке, собираются в сборном горизонтальном канале, разделенном по длине простенка на шесть секций, объединяющих по 4...5 вертикалов (см. рис. 14.10). Каждая секция обслуживается одним перекидным каналом, по которому продукты сгорания попадают в соответствующую секцию сборного горизонтального канала смежного простенка, через косые ходы проходят в РГР, работающие на нисходящем потоке. Газовые РГР обслуживают по два простенка, у каждого простенка свой воздушный РГР. Такая компоновка позволяет уменьшить число опасных стен, разделяющих разноименные потоки.

Каждые два простенка работают попарно: поэтому в печах системы с перекидными каналами обязательно должно быть четное количество простенков. При обогреве печей коксовым газом оба РГР (газовый и воздушный) работают на подогрев воздуха.

Богатый газ подается в отопительные каналы каждого простенка через два газоподводящих канала (корнюра), которые в отличие от печей системы ПВР ра-

ботают одновременно: один подает газ в четные, другой в нечетные вертикалы. Для улучшения равномерности прогрева угольной загрузки по высоте в печах ПК-2К осуществляется рециркуляция продуктов сгорания по системе Н. К. Кулакова. Для этого в разделительных стенках между вертикалами выполнены специальные каналы (один или два) (см. рис. 14.9). Из верхней части вертикала продукты сгорания через рециркуляционный канал подсасываются в нижнюю часть вертикала, удлиняя факел горения.

Достоинство печей ПК-2К в простоте конструкции и высокой строительной прочности. Недостатками являются повышенное сопротивление отопительной системы, трудность обеспечения равномерного обогрева угольной загрузки при увеличении высоты камеры коксования, поэтому при строительстве новых коксохимических заводов и новых батарей на отдельных площадках печи этих систем не строят. Основные печи различных систем с перекидными каналами имеют полезную емкость камеры 21,6 и 20,0 м^3, длина камеры 13...14 м, 26...28 вертикалов, высота 4,3 м, средняя ширина камеры 410 мм.

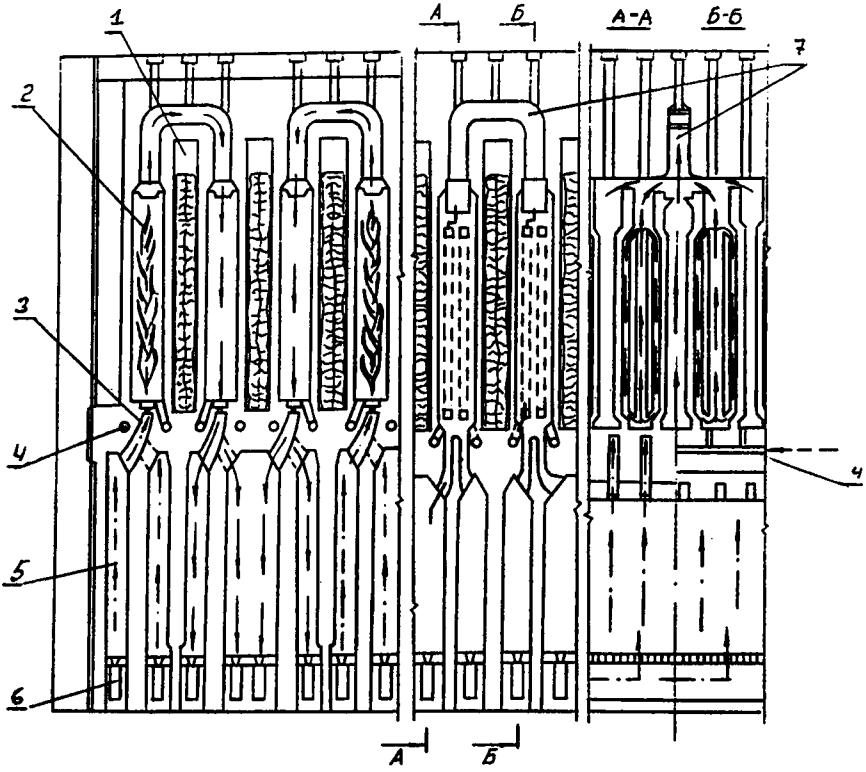


Рисунок 14.9 — Схема горения коксового газа в печах системы ПК-2К с рециркуляцией:
→ — движение продуктов сгорания; ⇢ — движение воздуха, ⇢ — движение газа;
1 — камера коксования; 2 — отопительный простенок; 3 — соединительный канал (косой ход);
4 — газоподводящий канал (корнюр); 5 — РГР; 6 — подовый канал; 7 — перекидные каналы;
8 — рециркуляционные каналы

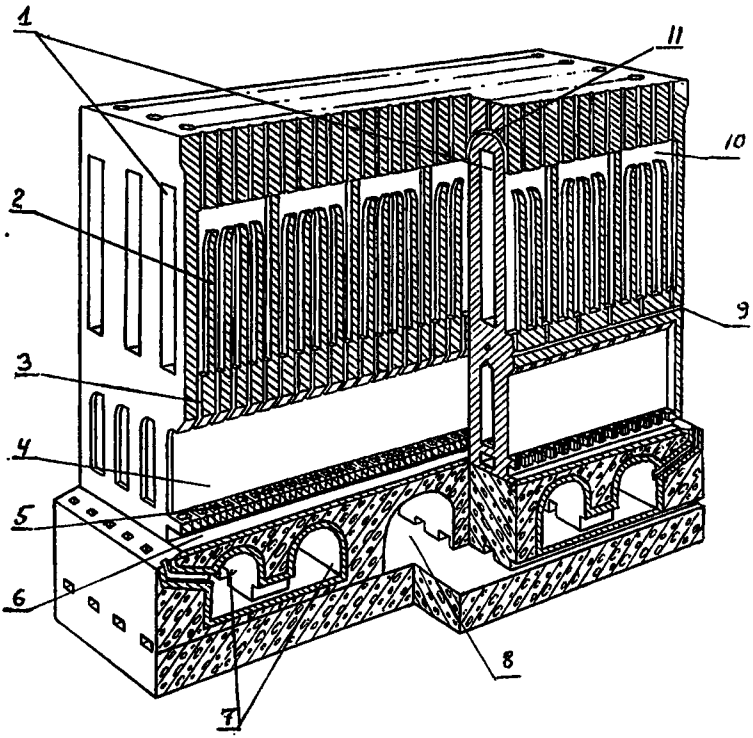


Рисунок 14.10 — Коксовая печь системы ПК-2К:
1 — камера коксования; 2 — отопительный простенок; 3 — соединительный канал (косой ход); 4 — РГР; 5 — колосниковая решетка; 6 — подовый канал; 7 — борова; 8 — вентиляционный боров; 9 — газоподводяший канал (корнюр); 10 — секция горизонтального канала; 11 — перекидной канал

14.2.6. Коксовые печи с групповым обогревом

Схема обогрева этих печей, работающих только на коксовом газе, приведена на рис. 14.11. Отличительной особенностью этой конструкции является то, что горение газа осуществляется одновременно во всех вертикалах отопительных простенков поочередно с машинной или коксовой стороны. Продукты сгорания по сборному горизонтальному каналу, расположенному в верхней части отопительного простенка и проходящему по всей его длине, проходят в вертикалы стороны, находящейся на нисходящем потоке, через косые ходы уходят в РГР и далее через подовые каналы в боров.

Богатый газ через один корнюр, расположенный в основании простенка, подводят к вертикалам одной из сторон простенка (машинной или коксовой). Соответственно, все РГР этой стороны работают на подогрев воздуха, а все РГР противоположной стороны (нисходящий поток) отводят продукты горения, по-

этому «опасной» стенкой, разделяющей разноименные потоки, является центральная перегородка в РГР. Печи с групповым обогревом имеют обычно небольшую длину — 10...12 м, соответственно 20...22 вертикала, высоту 3 м, ширину камеры 450 мм, полезный объем 14...15 м^3.

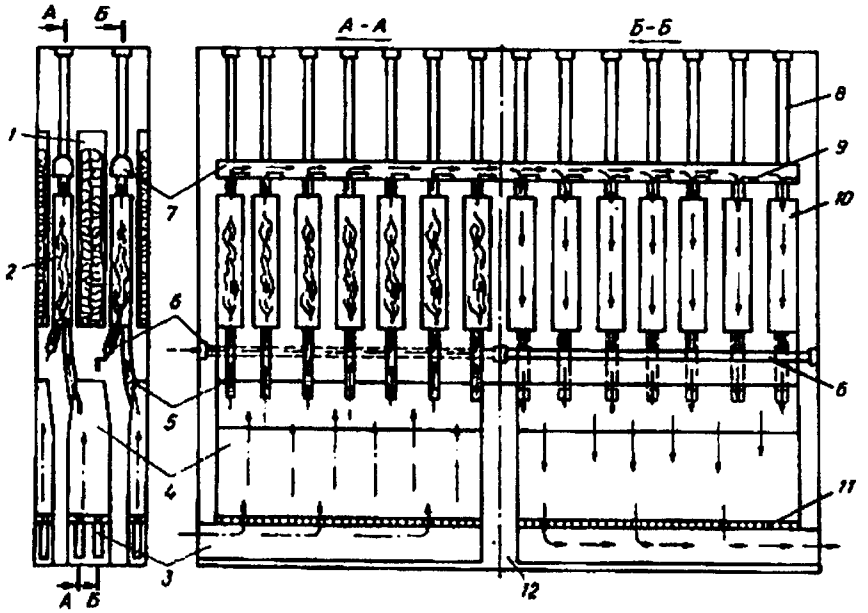


Рисунок 14.11 — Схема горения коксового газа в печах с групповым обогревом:
1 — камера коксования; 2 — отопительный простенок; 3 — подовые каналы; 4 — РГР;
5 — соединительные каналы (косые ходы); 6 — газоподводящий канал (корнюр); 7 — сборный горизонтальный канал; 8 — смотровая шахточка; 9 — регистр; 10 — вертикал; 11 — колосниковая решетка; 12 — центральная перегородка (обозначение стрелок — см. рис. 14.9)

У печей этой системы, предназначенных для коксования углей, три загрузочных люка и один газоотводящий с машинной стороны. В случае использования таких печей для коксования пека газоотводящий люк расположен посередине камеры коксования и, соответственно, газосборник расположен по оси батареи. Достоинство этой системы в простоте конструкции, малом числе фасонов и марок кирпича.

14.2.7. Вертикальные коксовые печи

Вертикальные камерные печи для коксования углей предназначены, в основном, для производства недоменного кокса из крупнокусковых неспекающихся

или слабоспекающихся углей, для коксования сланцев и для коксования угольных формовок в процессе производства доменного формованного кокса.

Наибольшее распространение получили печи с внешним обогревом, в которых теплоотдача от сгорающего в отопительном простенке газа к коксуемому материалу осуществляется через стенку. На рис. 14.12 приведена схема печи с внешним обогревом, отопительный простенок перегородками разделен на горизонталы.

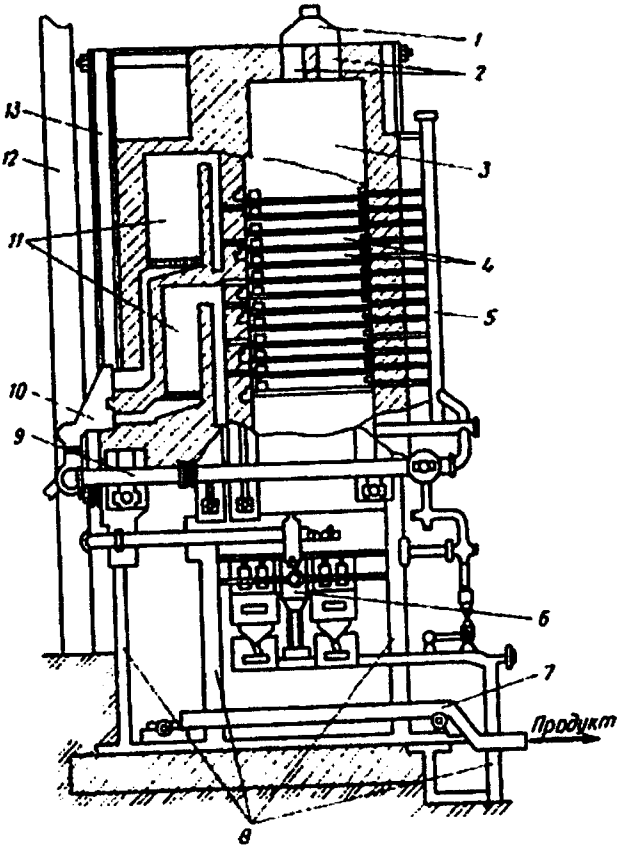


Рисунок 14.12 — Вертикальная коксовая печь, разрез по камере и отопительному простенку: 1 — загрузочное устройство; 2 — загрузочные люки; 3 — камера коксования; 4 — горизонталы; 5 — коллектор коксового газа; 6 — разгрузочное тушильное устройство; 7 — транспортер выдачи готового продукта; 8 — опорные колонны; 9 — газопровод коксового газа; 10 — газовоздушный клапан; 11 — РГР; 12 — дымовая труба; 13 — анкераж

Каждая печь представляет собой вертикально расположенный агрегат, группа из 4...7 печей (батарея) устанавливается на железобетонной плите, опирающейся на основные и вспомогательные колонны. Под фундаментной плитой рас-

положены разгрузочные устройства печей. Разгрузка проводится отдельными порциями объемом 1 м^3, которые пропускаются через систему последовательно установленных бункеров с затворами.

В соответствии с технологией коксования в вертикальных печах в направлении сверху вниз различаются четыре зоны по температурному режиму: нагрева, коксования, выдержки и охлаждения. В соответствии с этим каждая зона может иметь разную толщину стен и может быть выполнена из разных материалов.

Отопительная система печей (см. рис. 14.12) характеризуется прямоточным движением газовых потоков, при котором осуществляется одновременно горение коксового газа во всех обогревательных каналах с одной стороны отопительного простенка и отвод продуктов горения с другой; расположением РГР по сторонам печи.

В некоторых конструкциях РГР располагаются ниже уровня печей. В одну кантовку коксовый газ подается в четные горизонталы с одной стороны, а в нечетные подается из РГР воздух, который через отверстия проходит в четные горизонталы. Продукты сгорания отводятся в РГР и далее через боров в дымовую трубу, через 20...30 мин происходит кантовка и направление газовых потоков меняется.

Непрерывные вертикальные печи имеют следующие преимущества перед печами периодического действия: возможность создания оптимального регулируемого температурного режима коксования угольного материала при прохождении его по различным зонам по высоте печи; малая площадь, занимаемая коксовым блоком; уменьшение числа коксовых машин (нет коксовыталкивателя и загрузочного вагона); снижение эксплуатационных расходов; увеличение производительности печи; удлинение срока службы камер в результате более постоянных температур; возможность регулирования выхода и теплоты сгорания коксового газа путем отбора его на разных по высоте уровнях камеры коксования, возможность коксования неспекающихся углей.

Недостатком вертикальных печей этого типа является повышенный расход тепла на коксование. Высота камер такого типа печей составляет 8...12 м, ширина 400...450 мм, длина 3...5 м. Разрабатываются проекты вертикальных коксовых печей с внешним и внутренним обогревом, больших размеров.

14.2.8. Основные зарубежные конструкции коксовых печей

За рубежом строятся и эксплуатируются принципиально такие же, как в России, горизонтальные, периодические, регенеративные коксовые печи с боковым и нижним подводом тепла (отопительного газа), комбинированные и некомбинированные системы обогрева, в основном, с парными вертикалами, с групповым обогревом. Камера коксования печей зарубежных конструкций чаще всего

имеет следующие размеры: длина 13...16 м, высота 4,5...7,8 м, средняя ширина 420...590 мм, полезный объем 23...93 м^3.

Печи с групповым обогревом имеют две, четыре и более групп вертикалов, работающих на одноименных потоках. Поэтому РГР может быть разделен по длине на соответствующее число секций (например, печи системы Вилпутт (рис. 14.13)).

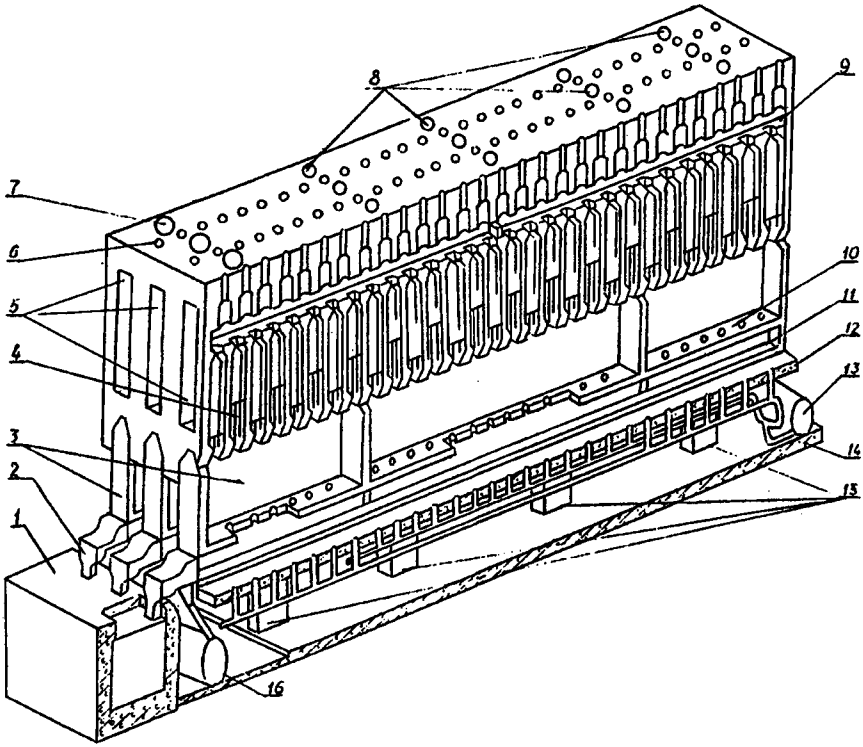


Рисунок 14.13 — Коксовая печь системы Вилпутт:
1 — дымовой боров; 2 — газовоздушный клапан; 3 — РГР; 4 — отопительный простенок; 5 — камера коксования; 6 — смотровая шахточка; 7 — газоотводящий люк; 8 — загрузочный люк; 9 — сборный горизонтальный канал; 10 — колосниковая решетка; 11 — подовый канал; 12 — верхняя плита; 13 — газопровод и коллекторы коксового газа, 14 — нижняя плита; 15 — опорные колонны; 16 — газопровод доменного газа

Конусность камеры коксования значительно больше, чем в отечественных конструкциях, и составляет 60...80 мм. Толщина стен коксования 80...115 мм. Применяемые огнеупоры имеют повышенную теплопроводность 2,2...3,9 Вт/м·К, в том числе благодаря добавкам в динасовый материал при изготовлении некоторых количеств CuO и FeO. Для обеспечения равиомерности обогрева по высоте камеры коксования практически в каждой конструкции применяется подвод отопительного газа в вертикалы на разной высоте путем установки высоких

горелок для газа и специальных каналов для подвода воздуха в разделительных стенках вертикалов на разной высоте.

Это хорошо видно на примере конструкций коксовых печей системы фирм Штилль (ФРГ) (рис. 14.14) и Сумитомо (Япония) (рис. 14.15).

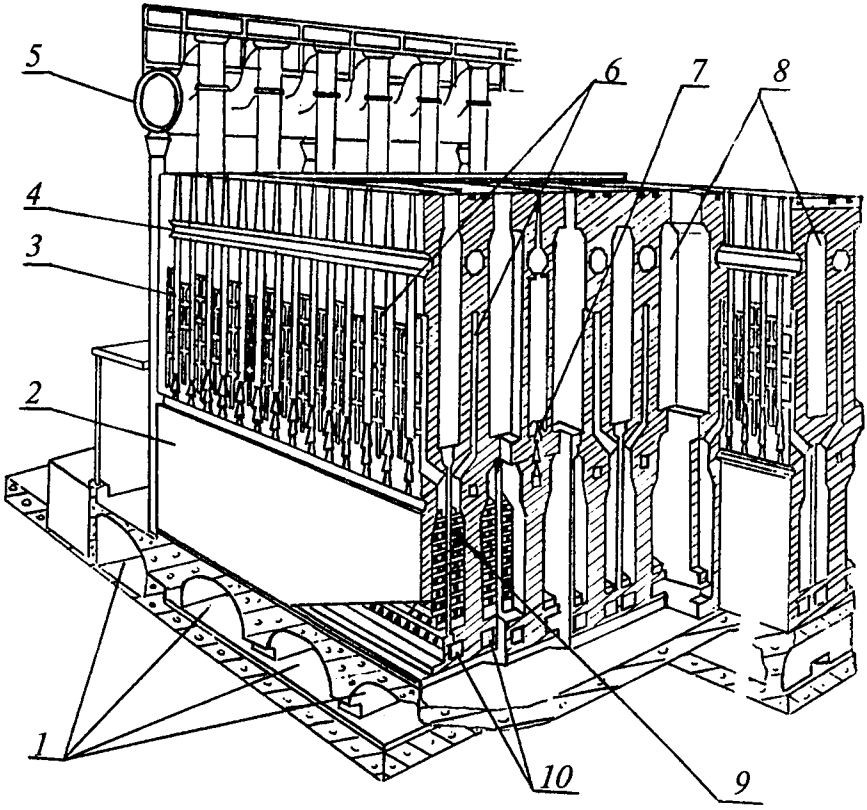


Рисунок 14.14 — Коксовая печь системы Штилль:
1 — борова; 2 — РГР; 3 — отопительный простенок; 4 — сборный горизонтальный канал; 5 — газосборник; 6 — воздухоподводящие каналы; 7 — газоподводящие каналы; 8 — камера коксования; 9 — разделительные стенки РГР; 10 — подовые каналы

В печах системы Штилль подвод воздуха осуществляется через каналы, расположенные в разделительных стенках вертикалов, в печах Сумитомо богатый газ подается через высокие горелки. В обеих конструкциях имеется сборный горизонтальный канал по всей длине простенка. Печи новых конструкций имеют 4...5 загрузочных люков в случае коксования влажной угольной шихты насыпным способом и два загрузочных люка в случае коксования термически подготовленной шихты. Как правило, в таких печах последних конструкций имеется только один газосборник, расположенный с машинной стороны.

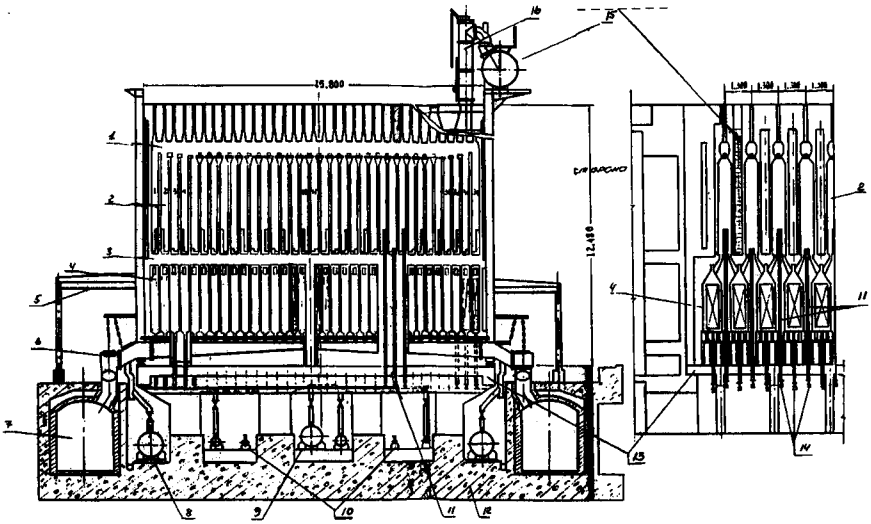


Рисунок 14.15 — Коксовая печь системы Сумитомо (Япония):
1 — сборный горизонтальный канал; 2 — вертикалы; 3 — газораспределительная зона;
4 — секционный РГР; 5 — рабочая площадка; 6 — газовоздушный клапан; 7 — дымовой боров;
8 — газопровод доменного газа; 9 — газопровод коксового газа; 10 — воздухопровод; 11 — дюзовый канал; 12 — нижняя плита; 13 — верхняя плита; 14 — коллекторы коксового газа; 15 — газосборник;
16 — стояк; 17 — камера коксования

14.2.9. Коксовые батареи без улавливания химических продуктов коксования

В последнее десятилетие XX в. появилась, а вернее, начала возрождаться технология производства кокса в печах без улавливания химических продуктов коксования (ХПК). С 1995 г. фирма «Тиссен-Крупп» имеет лицензию на технологию производства кокса в печах без улавливания ХПК и предлагает эту технологию на мировой рынок. Потребность в этих печах определяется необходимостью создания коммерческих коксовых заводов в зеленых зонах и не связанных сетью газовых коммуникаций с доменными печами.

В Австралии была построена батарея из 58 печей с размерами камер шириной 2740, длиной 11 380 и высотой 2500 мм. Разовая загрузка при периоде коксования 72 ч составила 28 т, при периоде коксования 96 ч — 34 т. Производительность батареи 130 000 т/год. 58 печей обслуживаются одним комплектом машин в составе:

- двух малых углезагрузочных вагонов, движущихся параллельно по верху печей. Каждый вагон обслуживает по два загрузочных люка;
- одного коксовыталкивателя с планирной штангой, выталкивающей штангой с головкой и отсасывающей системой с фильтром. Головка штанги не имеет

скользящего башмака, а опирается на широкий вал, движущийся по поду печи;

- одного коксотушильного вагона, движение которого осуществляется при помощи канатной лебедки. Вагон не имеет кабины и управляется дистанционно. Тушильная камера движется к обслуживаемой печи с помощью лебедки, установленной на вагоне.

Хорошее распределение температур по длине и ширине печной камеры, а также на поду печи — важное условие равномерного коксования. Количество, конструкция и распределение нисходящих газоводов в стенах печи оказывает важное влияние на процесс обогрева, продолжительность коксования и, следовательно, производительность печи.

Печи подключены к борову для дымовых газов. На рис. 14.16 показана система отвода дымовых газов и устройство борова.

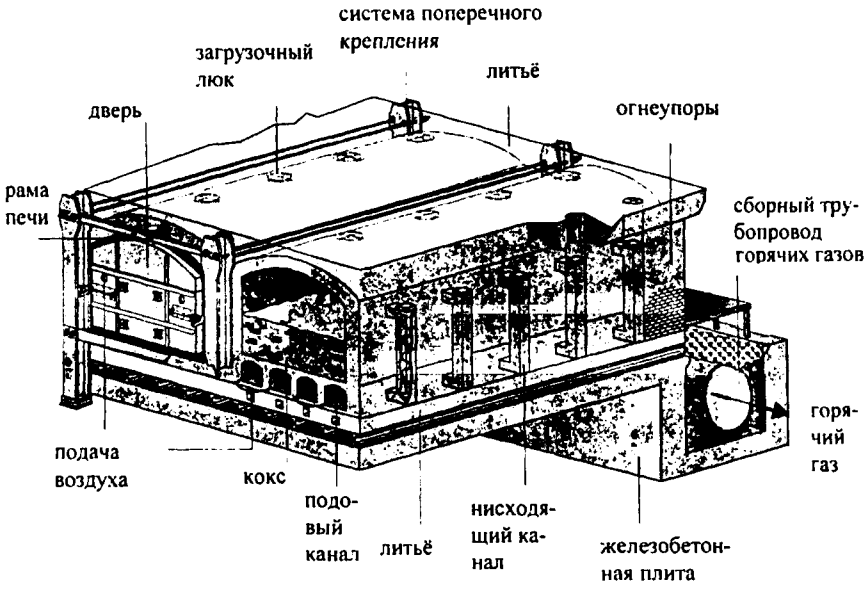


Рисунок 14.16 — Система коксовых печей без улавливания ХПК типовая конструкция: предусмотрено три нисходящих канала, регулируемых регистрами; подовый обогрев имеет восемь регулируемых воздуховодов вторичного воздуха; печь установлена на сплошных железобетонных плитах; холодный воздух для отвода тепла подается по опорным стальным балкам

Разогрев каждой печи осуществляется с помощью двух специальных горелок. Горелки помещаются в местах дверных проемов и остаются там до тех пор, пока печь не разогреется до 1000 °С.

Процесс коксования в печах без улавливания ХПК с утилизацией тепла идет при пониженном давлении, поэтому они становятся привлекательными в связи

со снижением загрязняющих выбросов. Однако должны быть решены проблемы предотвращения выбросов во время загрузки печей угольной шихтой. Печи без улавливания ХПК в Австралии и Индии загружаются сверху, а печные двери при этом закрыты. Печи в США имеют боковую загрузку: когда дверь с машинной стороны открыта, процесс сопровождается выбросом через открытый проем, особенно интенсивным в конце загрузки.

Для загрузки трамбованной шихты с машинной стороны печи необходимый проем обеспечивается открыванием только нижней секции двери, тогда как верхняя секция остается закрытой и, следовательно, обеспечивается почти полное замыкание печного пространства и минимальное количество выбросов, которые достаточно легко локализовать. В печах такого типа организована утилизация тепла отходящих дымовых газов, которая существенно влияет на экономические показатели производства. Идеальной схемой может быть сочетание коксового цеха с утилизацией тепла и имеющейся электростанции. Это дает значительную экономию капитальных затрат. Удачной также является комбинация с предприятием, которое потребляет произведенный пар в качестве технологического.

Общее количество утилизируемого тепла можно дополнительно увеличить, если охлаждать кокс в установках сухого тушения (УСТК). Если считать, что коксовые батареи предприятия имеют мощность 1 млн т кокса в год и утилизацией тепла обеспечивается электрическая мощность 80 МВт, то УСТК может дать дополнительно 16 МВт (20%). При оценке по паропроизводительности предприятие с утилизацией тепла без УСТК может поставлять 270 т/ч пара с параметрами: 500 °С и 100 МПа, а с УСТК — 325 т/ч пара.

Несмотря на значительное повышение производительности следует отметить, что печь без улавливания ХПК с полезным объемом камеры 50 м^3 вырабатывает примерно 6,5 тыс. т/год кокса, тогда как в обычной печной камере такого же полезного объема с улавливанием ХПК получают 13 тыс. т/год, а в печи с полезным объемом 93 м^3 на заводе Швельгерн в Германии — 19 тыс. т/год. Таким образом, обычная коксовая батарея гораздо более компактна и отличается более высокой интенсивностью производства, чем батарея без улавливания ХПК.

14.3. Огнеупорные материалы и изделия для кладки коксовых печей

В процессе эксплуатации кладка различных конструктивных элементов коксовой батареи подвергается разрушающему воздействию высоких температур, достигающих в отопительной системе 1410...1450 °С, а в устройствах для отвода продуктов сгорания минимум 300 °С. Кроме того, кладка подвергается истиранию коксом при его выдаче, резким колебаниям температур при загрузке

влажной угольной шихты, разъедающему воздействию парогазовых продуктов коксования.

Кладка печей должна также противостоять механическим усилиям работающих коксовых машин и давлению вышележащих слоев конструкции. Отопительные простенки подвергаются сжатию, растяжению, изгибу (излому), сдвигу, истиранию. В вертикальном направлении действуют нагрузки от собственной массы кладки, а также от массы загрузочного вагона с углем. Суммарно эти нагрузки при условии, что масса вагона с углем распределяется равномерно по всей длине печи и поровну на четыре простенка, составляют 0,19 МПа для печей с высотой камер 5 м. На печах с высотой камер 7 м, по данным Гипрококса, эта величина достигает до 0,2 МПа.

В горизонтальном направлении нагрузки действуют перпендикулярно к плоскости стен камер и параллельно продольной оси простенка, в основном, это давление распирания угля при загрузке (воспринимается, в основном, распорочным кирпичом в нижней части простенка, напряжение в этом кирпиче составляет 0,07...0,1 МПа) и давление распирания угля в процессе коксования. Оно имеет максимальное значение у пода камеры. По опытным данным, допустимая нагрузка от распирания углей на стены камер не должна превышать 0,07 МПа. Параллельно продольной оси простенка действует давление от сжатия кладки армирующим оборудованием, которое составляет 0,7...1,0 МПа.

Коксовые печи строятся из специальных материалов, способных длительное время без разрушения выдерживать высокие температуры. Огнеупорные материалы характеризуются следующими основными показателями: огнеупорностью или термостойкостью — свойством материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур; термической стойкостью — способностью выдерживать резкие изменения температур (перепад температуры 20...1300 °С); температурой деформации под нагрузкой — способностью противостоять одновременному воздействию высоких температур, сжимающим и растягивающим нагрузкам (определяется температурой, при которой огнеупорный материал начинает деформироваться при нагрузке 0,2 МПа, °С); пределом прочности при сжатии — характеризующим строительную прочность материала; теплопроводностью (Вт/м · ч); дополнительным линейным ростом или усадкой — увеличением или уменьшением линейных размеров при нагреве сооружения до рабочих температур (%).

Для строительства коксовых батарей применяют фасонные изделия (кирпичи специальной формы), в основном, из динаса и шамота. Для связывания отдельных кирпичей в общий массив кладки используются сыпучие огнеупорные материалы — тонкоизмельченные порошки динаса и шамота, так называемые мертели, из которых готовят строительный раствор. Характеристики огнеупоров, применяемых для строительства коксовых печей, приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1 — **Основные характеристики огнеупоров для коксовых печей**

Показатели	Динас	Шамот
Сырьевой материал	Кварцит	Огнеупорная глина – каолин
Основной ХС, % мас.	94...97 SiO_2; 2...3 CaO; 1,0...1,5 Fe_2O_3, следы MgO, TiO_2, Al_2O_3	55...60 SiO_2; 30...45 Al_2O_3; 1...5 Fe_2O_3, TiO_2, MgO
Предел прочности при сжатии, МПа.	17,1...21,6	7,8...14,7
Огнеупорность, °С	1710...1740	До 1700
Температура деформации под нагрузкой (0,20 МПа), °С	1650...1670	1250...1350
Термическая стойкость, теплосмены	1...2	5...6 до 20
Теплопроводность, Вт/м · К	1,74...1,98	0,81...1,28
Изменение объема при разогреве до рабочих температур (рост + или усадка –), %	+1,3	от 0 до –1,4
Дополнительный линейный рост (+) или усадка (–) при длительной эксплуатации, %	0,2...0,3	–0.1...–0.3
Место применения в кладке коксовых печей	Зоны постоянно высоких температур	Зоны переменных температур и детали кладки, соприкасающиеся с наружным воздухом

Характерной особенностью динасовых изделий является сохранение их механической прочности при нагреве до высоких температур, большая теплопроводность и малая газопроницаемость, устойчивость по отношению к разъедающему воздействию солей и щелочей, влаги угля, истирающему воздействию кокса. Особенностью динаса является также характер изменения его объема при нагревании и охлаждении. Как видно из данных табл. 14.1, основой динаса является кремнезем. В природе кремнезем существует в виде трех кристаллических модификаций — кварца, тридимита и кристобалита, которые различаются структурой кристаллической решетки, температурными пределами, в которых они устойчивы, и плотностью. Каждая из модификаций имеет свои формы: α, β и γ. При нагреве переход из одной модификации в другую проходит с изменением кристаллической решетки, а значит, с заметным изменением объема и других физических свойств. Эти явления, схематично представленные на рис. 14.17, показывают, что при нагреве и изменении температурных условий объем динасовых изделий может меняться, и чем больше изделие, тем больше будет изменение объема. Превращения α-кварца в α-кристобалит и α-тридимит на 75% происходят еще на огнеупорном заводе, где изготовляют динасовые изделия. Чем меньше неперерожденного кварца остается в динасе, тем лучше качество, меньше будут изменения при разогреве и эксплуатации коксовой батареи. О степени превращения кварца в тридимит и кристобалит можно судить по действительной плотности изделий, которая у лучших сортов динаса равна 2,35...2,37 г/см³, общее увеличение объема составляет до 1,15%, а дополнительный рост в процессе эксплуатации не более 0,2%.

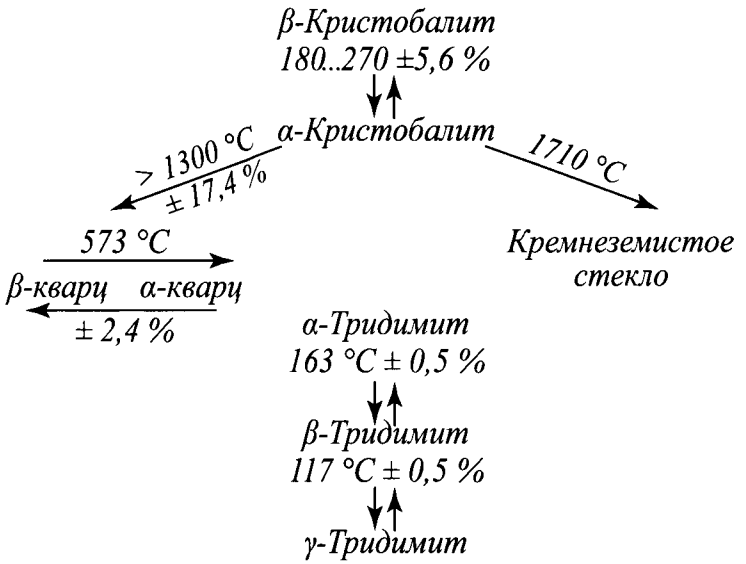


Рисунок 14.17 — Схема превращений модификаций кремнезема в процессе нагрева (изменение объема, %)

Во всех проектах коксовых печей размеры указываются в «холодном состоянии», поэтому в процессе разогрева и эксплуатации коксовой батареи приходится периодически корректировать стыковку коксовых машин и каменной кладки. Эти особенности динасового материала, связанные с необратимым расширением изделий при разогреве до рабочих температур (1100...1300%), необходимо учитывать при разогреве новой коксовой батареи. Практически подобрано допустимое максимальное суточное расширение кладки коксовой батареи, равное 0,035%. Недостатком динаса является также малая термическая устойчивость при резких сменах температур, при охлаждении до температур ниже 600 °С, особенно ниже 300 °С, а также дополнительное увеличение линейных размеров — рост в пределах 0,2...0,3% после начала нормальной работы коксовой батареи.

Несмотря на указанные выше особенности динасовых огнеупоров, динас пока еще имеет неоспоримые преимущества перед другими огнеупорами, так как обладает высокой термической стойкостью в интервале температур 600...700 °С и сопротивлением высокотемпературной ползучести («крип»). Кроме того, он имеет незначительное изменение линейных размеров в интервале 700...1400 °С, реверсивное изменение объема составляет не более 0,15%.

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых огнеупорных материалов на динасовой основе. Таким материалом, например, является огнеупорный бетон. Основой огнеупорного бетона являются, % мас.: кварцит (93,7), портланд-цемент (4,5), диоксид титана (1,1), технический лигносульфонат (0,8). Из огнеупорного бетона получают блоки 1 × 2 м, из которых можно сооружать отдельные элементы коксовых печей, например отопительные простенки. При этом преимуществом блочно-бетонной кладки, по сравнению со штучной из кирпича, является ее малошовность. Площадь материальных швов, по сравнению с кирпичной, меньше на 85%, а это значит, что значительно меньше возможность неплотностей кладки. Очевидным преимуществом бетонных блоков перед штучными изделиями является также возможность широкого применения механизации при их изготовлении и строительстве. Важной технологической особенностью огнеупорного бетона является то, что обжиг и завершение структуры бетона происходят в самой коксовой печи при ее разогреве и эксплуатации.

Успешно испытаны динасовые огнеупоры с добавками карбонильного железа и безжелезистый динас.

Вторым по значению огнеупорным материалом, применяемым для кладки коксовых печей, является шамот. Обожженная при 1450...1500 °С огнеупорная глина смешивается снова с пластичной глиной и из этой смеси формуются изделия, которые снова проходят стадию обжига. Если в смеси обожженная глина составляет более 80%, то такой материал называется многошамотом. Многошамот отличается тем, что практически не меняет объем при разогреве, кроме того, он имеет самую высокую термическую стойкость (до 20 теплосмен). Недостатком его является высокая стоимость.

Положительным свойством шамотных и многошамотных огнеупоров является их высокая термическая устойчивость при резких колебаниях температуры, однако его температура начала деформации под нагрузкой значительно ниже, чем у динаса (см. табл. 14.1). Кроме того, серьезным недостатком шамота как строительного материала для коксовых печей является то, что при нагреве до рабочих температур он дает усадку до 0,7%. Поэтому в процессе работы в элементах печей, выложенных из шамотного кирпича, могут образоваться зазоры, через которые газы будут проникать из одной полости печи в другую. В особенности это может проявляться в месте стыковки динасовой и шамотной кладки.

14.4. Машины коксовых печей

Назначение коксовых машин состоит в обеспечении операций по загрузке камер коксования шихтой, выдаче коксового пирога из печей, приемки выданного кокса и транспортирования его в так называемое тушильное (охлаждающее) устройство. С помощью машин коксовых печей выполняются наиболее трудоемкие операции по очистке технологического оборудования, уборке верха коксовых батарей и обслуживающих площадок, а также операции по предотвращению выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Основное требование к машинам коксовых печей — длительная бесперебойная работа в условиях высоких температур, открытого пламени, интенсивного пыле- и газовыделения, максимальная степень механизации и автоматизации операций.

К машинам коксовых печей относятся углезагрузочный вагон (загрузочный вагон); коксовыталкиватель; машина для съема дверей с коксонаправляющей и тушильный, или коксовозный, вагон с электровозом. Взаимное расположение машин по отношению друг к другу и к коксовой батарее показано на рис. 14.18.

Углезагрузочный вагон *5* принимает угольную шихту из угольной башни, перевозит ее по верху батареи и разгружает в камеру коксования. Механизмы, установленные на вагоне, выполняют также ряд вспомогательных операций: съем и постановку крышек загрузочных люков, очистку стояков коксовых печей от графита, инжекцию пара или воды в стояки печей для обеспечения бездымной загрузки шихты.

Для бездымной загрузки 80% шихты загружают через крайние люки; в соответствии с этим емкость первого и третьего бункера больше, чем емкость второго бункера, причем бункер с коксовой стороны, выгружаемый первым, больше бункера с машинной стороны на 20%.

В зарубежной практике эксплуатируются углезагрузочные вагоны с автономным отсосом газов загрузки и очисткой их в имеющейся на вагоне специальной установке.

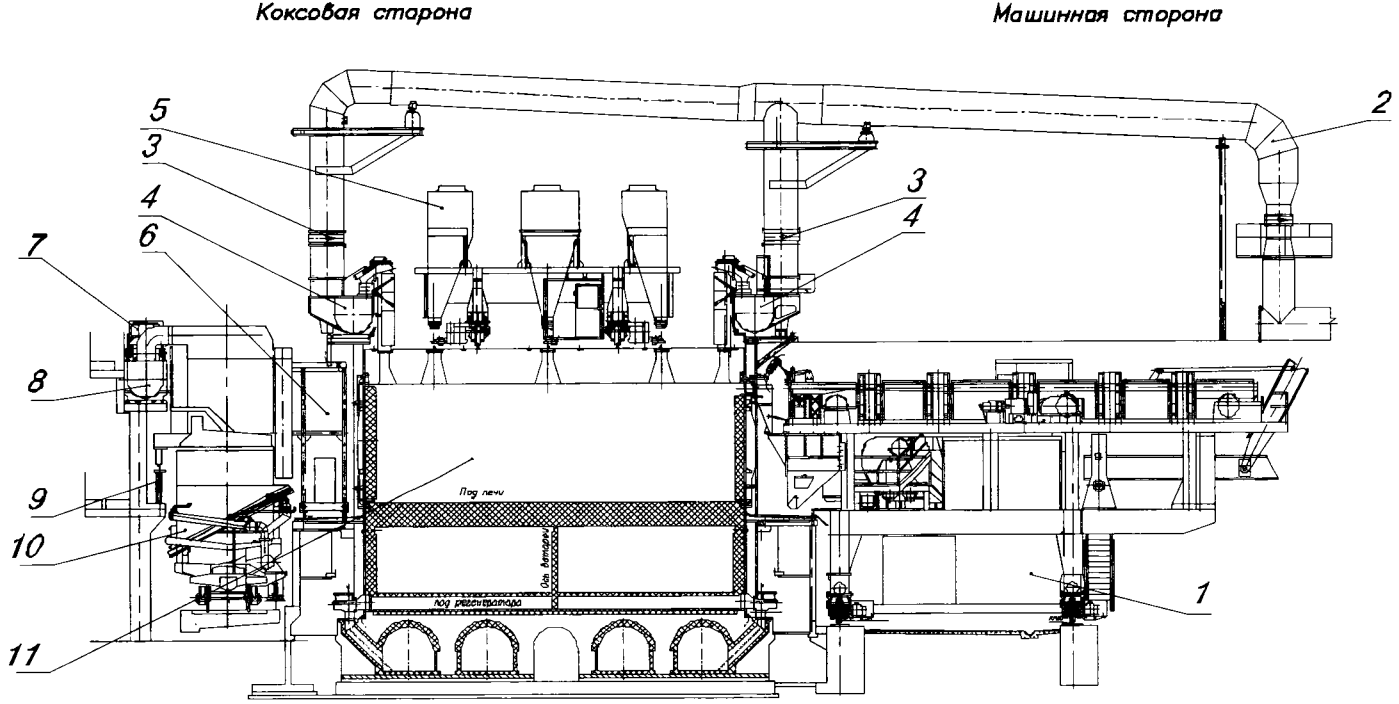


Рисунок 14.18 — Расположение машин коксовых печей:
1 — коксовыталкиватель; 2 — прямой газопровод; 3 — регулирующий дроссельный клапан давления в газосборнике; 4 — газосборник; 5 — загрузочный вагон; 6 — двересъем с коксонаправляющей; 7 — тележка передачи пылевых выбросов от зонта в сборный пылепровод; 8 — сборный пылепровод; 9 — опора; 10 — тушильный вагон с новой системой подачи воды; 11 — камера коксования

Коксовыталкиватель *1* снимает дверь коксовой камеры перед выдачей кокса, выдает кокс из камеры коксования и устанавливает дверь после выдачи. В промежутке между этими операциями с помощью специального устройства на коксовыталкивателе дверь и рама коксовой камеры очищаются от отложений смолы и графита, образующихся в процессе коксования. В период загрузки печи коксовыталкиватель специальным планирным устройством разравнивает шихту в камере коксования.

При выдаче кокса через специальное устройство подается сжатый воздух давлением 0,65...0,68 МПа к своду камеры коксования для удаления (обезграфичивания) образовавшегося в результате пиролиза парогазовых продуктов графита.

Коксовыталкиватель передвигается по рельсам, проложенным вдоль машинной стороны батареи. Выдача кокса осуществляется путем вдвигания в камеру коксования металлической штанги, заканчивающейся выталкивающей головкой (прессом).

Чтобы предотвратить повреждение отопительных простенков при заклинивании коксового пирога в печи (так называемое «забуривание» печи), на приводе устанавливается специальное отключающее устройство, которое срабатывает при очень большом давлении выталкивающей штанги на пирог.

Исполнительный орган планирного устройства выполнен в виде стальной сварной штанги, которая вводится в камеру коксования во время загрузки шихты и, совершая несколько длинных и коротких ходов, выравнивает шихту. Штанга установлена на роликах, с помощью которых можно регулировать ее положение по высоте.

В группу механизмов планирного устройства входит также механизм открывания и закрывания планирного лючка двери камеры и бункера, где собирается «планирный выгреб» — часть шихты (50...80 кг), которая при окончании планирования увлекается из камеры наружу планирной штангой при извлечении ее из печи.

Машина для съема дверей *6* (двересъемная) с коксонаправляющей предназначена для обслуживания коксовой стороны батареи и состоит из двух частей: двересъемной и коксонаправляющей, расположенных на отдельных тележках и связанных между собой шарнирной сцепкой. Двересъемная часть является ведущей и оборудована механизмом для передвижения всей машины. Перед выдачей коксового пирога корзина коксонаправляющей части вдвигается в проем рамы камеры коксования, после того как с нее была снята дверь. После выдачи кокса коксонаправляющая часть выдвигается из камеры, и двересъемная машина получает возможность передвигаться вдоль батареи.

Современная двересъемная машина оборудована устройством для улавливания пыли при выдаче кокса, кондиционером, устройством для очистки рабочей площадки, механизмом регулирования анкерных пружин. Механизм группы обслуживания дверей почти не отличается от механизмов, обслуживающих двери на коксовыталкивателе.

Наиболее ответственные части металлоконструкции двересъемной машины и обшивка, подвергающаяся действию газов и пламени, выполнены из низколегированной стали, а вытяжной зонт — из нержавеющей стали. Под корзины коксонаправляющей части футерован плитами, на поверхность которых наплавлен твердый сплав.

Коксотушильный вагон *10* предназначен для приема кокса, выдаваемого из печи, транспортирования его в тушильную башню, а после тушения водой — на коксовую раму. Кузов вагона представляет собой металлическую сварную конструкцию» с днищем, наклоненным под углом 28° к горизонту, что обеспечивает выгрузку кокса самотеком. В новых конструкциях тушильных вагонов предусмотрена подача охлаждающей воды в нижнюю зону вагона при его заезде в тушильную башню. В связи с тем что коксотушильный вагон работает в очень тяжелых условиях (тепловые удары, агрессивная среда, высокие температуры), кузов и затворы выполняют из нержавеющей листовой стали. Днище и стенки кузова футеруют плитами из жаропрочного чугуна или нержавеющей стали.

При наличии «сухого тушения кокса вместо тушильного вагона работает коксовозный вагон. Конструкция коксовозного вагона состоит из рамы-платформы и съемного кузова. Цикл работы коксовозного вагона заключается в следующем. Платформа с порожним съемным кузовом устанавливается под коксонаправляющей частью для приема выдаваемого из камеры кокса. Затем вагон перемещается с помощью электровоза к шахте подъемника УСТК. Подъемник крюками захватывает кузов, поднимает его на верхнюю площадку и устанавливает над камерой тушения на металлические тумбы. При подходе кузова автоматически снимается дверь камеры, а при посадке кузова открываются затворы, и раскаленный кокс поступает в камеру тушения. После выгрузки кузов поднимается над камерой и затворы днища автоматически закрываются, кузов перемещается к шахте, опускается на платформу и транспортируется к печи, из которой должны выгружать кокс.

Эксплуатация коксовых печей заключается в осуществлении следующих основных технологических операций: обогрева печей, загрузки камер коксования угольной шихтой, выдачи кокса, охлаждения кокса («мокрого» или «сухого» тушения), последующей сортировки по крупности, отвода и охлаждения газа из камер коксования.

Важными элементами эксплуатации являются поддержание в рабочем состоянии кладки коксовых печей, коксовых машин и оборудования. Основным условием, обеспечивающим требуемое качество продукции, заданную производительность коксовой батареи и нормативный срок службы, является соблюдение основных режимов: температурного, гидравлического, режима загрузки шихты и выдачи кокса, режимов охлаждения кокса.

Эксплуатация коксовых печей должна осуществляться в соответствии с «Правилами технической эксплуатации коксохимических предприятий» (ПТЭ).

15.1. Температурный режим коксования

Отопление современных коксовых печей всех систем, предназначенных для слоевого коксования угольной шихты, осуществляется в соответствии со следующими основными принципами:

1. Регулирование температурного режима коксования по всей коксовой батарее в целом достигается за счет изменения подачи тепла (количества отопительного газа) на обогрев батареи. Регулирование температурного режима отдельных печей или элементов отопительных простенков достигается за счет изменения сечения проходных отверстий для газа и воздуха (газовоздушные клапаны, соединительные каналы (косые ходы), горелки, газоподводящая арматура и т. д.).
2. Равномерность качества кокса во всех камерах коксовой батареи достигается за счет обеспечения одинаковых температур в однотипных элементах отопительной системы коксовых печей, а это, в свою очередь, может быть достигнуто за счет одинаковых размеров газоотводящей арматуры, однотипных элементов отопительной системы. Если обеспечены одинаковые

размеры этих элементов, через которые проходят отопительный газ и воздух и отводятся продукты сгорания, то в эти однотипные элементы (отопительные каналы, простенки) будет подаваться одинаковое количество тепла, и, значит, процесс коксования в разных, но однотипных камерах коксования будет проходить одинаково.

3. Движение газовых потоков в отопительной системе коксовых печей (отопительных газов, воздуха, продуктов сгорания) осуществляется за счет тяги дымовой трубы.

Конструкция коксовых печей и тяга дымовой трубы обеспечивают давление в отопительной системе коксовых печей на всем пути прохождения газовых потоков меньше атмосферного и меньше давления в камере коксования.

15.1.1. Газы для отопления коксовых печей

Для отопления коксовых печей, как правило, используют коксовый или доменный газы. Может применяться генераторный газ. Иногда доменный и генераторный газы называют «бедными» газами, имея в виду их низкую, по сравнению с коксовым газом, теплоту сгорания. В качестве добавки к газам с низкой теплотой сгорания (бедные газы) применяют коксовый или иногда природный газ. На предприятиях, в составе которых есть производство аммиака из водорода коксового газа, для обогрева использовался обезводороженный («богатый») газ. Такой газ может поступать и от близкорасположенных азотно-туковых заводов. Характеристики основных отопительных газов приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1 — **Газы для отопления коксовых печей**

Компоненты, % об.	**Природный газ**	**Коксовый газ**	**Доменный газ**	**Смесь 95 % доменного и 5 % коксового газа**	**Генераторный газ**	**Обезвороженный газ**
Диоксид углерода	–	2,4	11,0	10,57	4...6	–
Тяжелые углеводороды	8...16	2,2	–	0,11	–	3,3...4.5
Кислород	–	0,4	0,3	0,305	0,3...0,6	0,9...1,1
Оксид углерода	–	6,0	28,0	26,90	26...30	9...12
Водород	–	59,5	2,7	5,54	8...18	3...6
Метан	84...92	25,5	0,2	1,465	1...2	50...52
Азот	–	4,0	57,8	55,11	55...57	23...26
Низшая теплота сгорания (средняя) Q_i, кДж/Нм^3	34777	17934	3931	4158	5028	23045

Коксовый газ имеет температуру воспламенения 600... 650 °С, короткое пламя (факел горения), отличается высокой скоростью горения — до 75 м/с. В зависимости от работы улавливающей аппаратуры содержит различные количества нафталина, смолистых и тяжелых углеводородов, которые наряду с метаном, проходя по газоподводящим каналам в кладке коксовых печей, разлагаются с выделением графита, что требует принятия особых мер для предотвращения забивания газоподводящих каналов и горелок (декарбонизация).

В доменном процессе на каждую тонну чугуна образуется ≈2000 м^3 газа, содержащего горючие компоненты — оксид углерода и водород, которые можно и целесообразно использовать в первую очередь для отопления агрегатов, работающих в металлургическом производстве, в том числе для коксовых печей. В связи с низкой теплотой сгорания доменного газа и ее колебаниями коксовые печи отапливают смесью доменного газа с 5...15 % об. коксового или до 5 % об. природного. В результате теплота сгорания доменного газа повышается до 4160...408 кДж/м^3 и приближается к теплоте сгорания генераторного газа.

Температура воспламенения доменного газа 640...650 °С. Скорость горения — до 50 м/с, т. е. он горит значительно медленнее, чем коксовый, и поэтому его факел горения выше. Кроме низкой теплоты сгорания недостатком доменного газа является содержащаяся в нем пыль, которая со временем накапливается в отопительной системе коксовых печей.

Горючими составляющими богатых (коксового, природного обезводороженного) газов являются: водород, метан, оксид углерода, тяжелые углеводороды (в расчетах процессов горения принимают, что последние полностью состоят из этилена — C_2H_4) и сероводород.

Реакции горения горючих компонентов следующие:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O;\ 2CO + O_2 = 2CO_2;\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O;$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O;\ 2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

Из этих реакций следует, что для сгорания, например, 1 м^3 оксида углерода при нормальных условиях требуется 0,5 м^3 кислорода, при этом получается 1 м^3 CO_2. Таким образом рассчитывают требуемое количество кислорода и объем получаемых продуктов сгорания для других компонентов. Чтобы узнать, сколько воздуха требуется для горения, следует требуемое количество кислорода разделить на 0,21, так как в воздухе содержится 21 % об. кислорода и примерно 79 % об. азота.

Требуемое теоретическое количество кислорода рассчитывают по формуле

$$O_{2m} = [½(CO + H_2) + 2CH_4 + 3{,}23C_2H_4 — O_2]/100,$$

а теоретическое количество сухого воздуха $O_2 = \dfrac{O_2}{0{,}21}$.

Установлено, что сжигание любого топлива должно проводиться при подаче большего количества воздуха на сжигание, чем это требуется по расчету. Величина, выражающая отношение фактически подаваемого количества воздуха к теоретически необходимому, называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается буквой α.

Установление правильного коэффициента избытка воздуха имеет очень большое значение в технологии обогрева коксовых печей. При недостаточном α отопительный газ сгорает не полностью и расход топлива на коксование увеличивается. Так, при обогреве бедным газом при низких коэффициентах избытка воздуха, отличающихся от оптимального на 0,05...0,1, перерасход отопительного газа может достигать 8...9 % об. Увеличение коэффициента избытка воздуха также приводит к перерасходу тепла, так как повышается унос тепла с дымовыми газами в дымовую трубу.

Кроме того, коэффициент избытка воздуха в значительной степени определяет равномерность обогрева коксовой камеры по высоте, так как при высоком коэффициенте избытка воздуха факел укорачивается, а при низком горение замедляется и факел вытягивается, в связи с этим может не догреваться или перегреваться верх коксового пирога и подсводовое пространство, что влияет на его заграфичивание и качество химических продуктов коксования.

Состав сухих продуктов сгорания определяется химическим анализом, и можно определить, при каком коэффициенте избытка воздуха сжигался газ. Обычно для этого пользуются формулой

$$\alpha = 1 + K(O_2/CO_2),$$

где K — коэффициент, зависящий от состава отопительного газа, $K = \alpha CO_2 / \alpha O_2$; αCO_2 — теоретическое количество диоксида углерода, который образуется при сжигании без избытка воздуха, м^3; αO_2 — теоретическое количество кислорода, необходимое для сжигания газа, м^3. Величина K для коксового газа равна 0,42...0,43, для доменного 2,5...2,6.

Если в продуктах сгорания, кроме кислорода и диоксида углерода, содержится только оксид углерода, то количество избыточного кислорода равно $O_2 - 0{,}5\,CO$, а вместо CO_2 берут сумму $CO_2 + CO$. В этом случае формула принимает следующий вид:

$$\alpha = 1 + K(O_2 - 0{,}5CO)/(CO_2 + CO).$$

Таким образом, практическое количество сухого воздуха

$$B = \alpha B_m,$$

где α — коэффициент избытка воздуха, B_m — теоретическое количество воздуха.

Низшая теплота сгорания топлива Q_i представляет собой количество тепла, выделившегося при полном сгорании 1 м^3 газа при условии, что образующиеся при горении водяные пары остаются в парообразном состоянии. При расчетах пользуются только низшей теплотой сгорания, так как продукты сгорания содержат водяные пары.

Теплота сгорания с учетом тепла, выделившегося при конденсации водяных паров, называется высшей Q_s и определяется при сжигании газа в калориметре

$$Q_i = Q_s - 600W,$$

где W — количество воды, м^3.

При сжигании 1 м^3 метана выделяется 35,87 МДж тепла; 1 м^3 оксида углерода — 12,77 МДж; водорода — 10,85 МДж; тяжелых углеводородов (смесь этана, пропана, бензола) — в зависимости от состава, 63,18...71,23 МДж. Обычно для расчетов вместо тяжелых углеводородов принимают этилен. Поскольку теплота сгорания газа определяется его составом, а состав не остается постоянным даже на одном и том же заводе, для получения сравнимых результатов данный объем газа пересчитывают на равноценный по количеству тепла объем газа с некоторой условной теплотой сгорания. В качестве такой условной теплоты сгорания принимают величину 16,76 МДж/м^3 для коксового газа и 4,19 МДж/м^3 для доменного. Пересчитанный объем газа называют приведенным по теплоте сгорания.

Тепло, выделяющееся при сгорании газа, расходуется на подогрев продуктов сгорания и внешней среды. Если бы теплоотдача во внешнюю среду отсутствовала и все тепло, выделившееся при сгорании, израсходовалось на подогрев продуктов сгорания, то была бы достигнута максимальная температура, называемая нормальной калориметрической температурой горения

$$t_{нк} = Q_i / (V_{пс} \cdot C_{пг}),$$

где $V_{пс}$ — объем образующихся продуктов сгорания; $C_{пг}$ — удельная теплоемкость продуктов горения.

Знание нормальной калориметрической температуры, или жаропроизводительности, необходимо для сравнения возможностей различных видов топлив. Так, расчеты показывают, что $t_{нк}$ доменного газа на 500...600 °С ниже, чем у коксового.

В реальных условиях сжигания газов, когда воздуха подается больше необходимого количества, а воздух и доменный газ подогреваются, расчет калориметрической температуры осуществляется с учетом количества тепла, вносимого в зону горения (отопительный простенок) подогретым воздухом и газом.

Так, для доменного газа калориметрическая температура горения будет равна

$$t_к = (Q_i + Q_в + Q_г)/(V_{пг} \cdot C_{пс}),$$

где $Q_в$ и $Q_г$ — соответственно энтальпия нагретых в РГР воздуха и газа.

Коксовый газ в РГР не нагревают, так как при нагреве до 1000...1100 °С метан и тяжелые углеводороды, содержащиеся в нем, разлагаются и поэтому для коксового газа $t_к = (Q_i + Q_в)/(V_{пг} \cdot C_{пг})$.

При высоких температурах часть диоксида углерода и водяных паров, образующихся при горении, диссоциируют с образованием водорода и оксида углерода. Степень диссоциации зависит от температуры и содержания их в продуктах сгорания.

При диссоциации CO_2 и H_2O затрачивается тепло. Температура горения с поправкой на теплоту диссоциации называется теоретической температурой горения, поэтому для доменного газа

$$t_т = (Q_i + Q_в + Q_г - Q_{дис})/(V_{пг} - C_{пг}),$$

для коксового

$$t_т = (Q_i + Q_в - Q_{дис})/(V_{пг} - C_{пг}).$$

Действительная температура пламени, называемая практической температурой горения, будет ниже теоретической, что обусловлено теплоотдачей пламени стенкам камеры сгорания (коксующейся загрузке). Практическая температура горения определяется непосредственными измерениями, и она ниже теоретической на 250...400 °С. Отношение $t_п$ к $t_к$ называется пирометрическим коэффициентом и составляет 0,6...0,8.

Результаты расчетов и измерений температуры горения коксового и доменного газов приведены в табл. 15.2. Как видно из приведенных данных, при сжигании холодного газа с холодным воздухом можно получить сравнительно невысокие температуры, особенно при использовании бедного газа. Более высокие температуры достигаются при предварительном подогреве воздуха и газа в РГР. Таким образом, подогрев газа и воздуха в РГР позволяет не только утилизировать тепло, но и повышать температуру в отопительных каналах, что обеспечивает форсированный режим работы печей, особенно при отоплении доменным газом.

По данным большинства исследований, практическая температура горения газа в отопительных каналах коксовых печей составляет 1600...1800 °С.

Теплота сгорания доменного газа (с добавкой 5...7% об. коксового) почти в четыре раза ниже, чем коксового, поэтому для получения достаточного количества тепла его расход на обогрев должен быть соответственно больше. И, несмотря на то, что для сжигания 1 м^3 коксового газа требуется почти в 5 раз больше воздуха, чем для доменного, количество образующихся на единицу тепла продуктов сгорания в 1,4 раза больше. Сопротивление отопительной системы при отоплении доменным газом выше, чем при отоплении коксовым, так как через одинаковое сечение газоходов в единицу времени необходимо провести

большее количество массы газов. Жаропроизводительность доменного газа на 500...600 °С ниже, чем у коксового. Но и при этом температура горения доменного газа ниже, чем коксового, практически на 200...300 °С, поэтому при одинаковых периодах коксования, когда готовый кокс нагрет одинаково, температуры в отопительной системе при обогреве доменным газом ниже, чем в случае обогрева коксовым.

Таблица 15.2 — **Сравнение технологических особенностей основных отопительных газов**

Показатели	**Коксовый газ**	**Доменный газ (с добавкой 5...7 % об. коксового)**
Теплота сгорания, МДж/м^3	17,0...18,0	4,0...5,0
Оптимальный коэффициент избытка воздуха	1,3...1,45	1,19...1,22
Состав продуктов сгорания, % об.:		
CO_2	5,5	19,6
O_2	5,1	1,9
N_2	70,1	71,6
H_2O	19,2	6,6
Количество воздуха на 1 м^3 газа, м^3	5,5	0,94
Количество продуктов сгорания на 1 м^3 газа, м^3	6,4	1,81
Количество продуктов сгорания на 1 МДж, м^3	402,6	563,6
Плотность продуктов сгорания, кг/м^3	1,22	1,39
Температура горения, °С:		
нормальная калориметрическая (жаропроизводительность)	2000...2100	1400...1500
калориметрическая	2400...2500	2100...2200
теоретическая	2200...2300	1900...2100
практическая	1800...1950	1600...1650

Продукты сгорания доменного газа, в которых в четыре раза больше CO_2, тяжелее, чем коксового, поэтому, несмотря на то, что температура их ниже, потери тепла в дымовую трубу больше. В доменном и генераторном газах содержится 25...30 % об. высокотоксичного оксида углерода, поэтому особое внимание обращается на плотность арматуры печей. Содержание CO в воздухе помещений не должно превышать 0,2 мг/м^3.

15.1.2. Температурный режим коксования и его контроль

Для контроля температурного режима коксования на батарее выбирают контрольные вертикалы, обычно № 4, 5, с машинной и № 4, 5 с коксовой стороны каждого отопительного простенка.

В отечественной практике температуры в кладке коксовых печей измеряются оптическими пирометрами. Действие оптического пирометра основано на принципе сравнения яркости свечения раскаленного тела, температуру которого нужно определить, с яркостью свечения нити электрической лампы, помещенной в пирометр. В эксплуатации на коксовых печах применяется оптический пирометр ОППИР-017 «Проминь».

Температура коксового пирога, равномерность его нагрева по высоте и длине контролируется путем измерения температуры хромель-алюмелевыми термопарами через загрузочные люки в трех печах различных серий на разных уровнях. Полученные данные усредняются. Температуру в коксовом пироге при регулировании обогрева измеряют в контрольных печах в четырех точках по высоте камеры. Для всех конструкций коксовых батарей первая точка замера расположена на уровне 600 мм от пода камеры, а остальные на расстояниях по высоте в соответствии с особенностями свойств коксуемых угольных шихт из донецких или кузнецких углей, а также особенностей конструкций коксовых печей.

При этом контрольной величиной температуры кокса является усредненная температура по всем загрузочным люкам, измеренная за 15 мин до конца периода коксования.

Одним из важнейших показателей температурного режима является правильное распределение температур по длине отопительных простенков и поддержание требуемого соотношения температур между отдельными отопительными каналами. Основные требования к распределению температур в отопительных простенках выражаются температурной кривой (рис. 15.1).

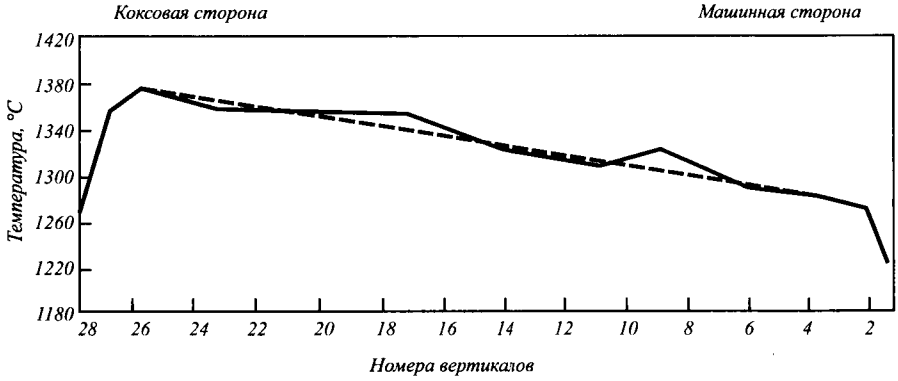


Рисунок 15.1 — Распределение температур в вертикалах по длине отопительного простенка (температурная кривая, практические измерения)

Возрастание температур от вертикалов машинной стороны к вертикалам коксовой стороны должно быть равномерным. Кривая температур между 3...4 вертикалами машинной и коксовой сторон должна приближаться к наклонной прямой с максимумом температуры на 3...4 вертикале коксовой стороны. Такое распределение температур обеспечивает достаточно равномерное и одновременное поспевание кокса по длине камеры.

Максимальная температура в любой точке кладки любого вертикала отопительных простенков не должна превышать 1450 °С через 20 с после прекращения подачи газа.

Среднебатарейные рабочие температуры на поду контрольных вертикалов не должны превышать 1410 °С. Температура в крайних вертикалах устанавливается в зависимости от температуры кокса против оси крайнего вертикала, которая должна поддерживаться в пределах не ниже 850...950 °С. Перепад температур по высоте коксового пирога, прилегающего к крайним вертикалам, целесообразно поддерживать не более 100 °С. Уровень температур в крайних вертикалах в значительной степени определяет сохранность и продолжительность службы кладки камер коксования в головочной зоне. Температура в крайних вертикалах должна поддерживаться в пределах, исключающих ее падение на стенках камеры ниже опасных для динасовых огнеупоров, т. е. ниже 600 °С.

Средняя температура в крайних вертикалах (по замеру без поправки на приведение к 20-й секунде) должна быть ниже приведенных в контрольных вертикалах не более чем на 100 °С и не превышать 1260 °С с машинной и 1300 °С с коксовой сторон. При работе на удлиненных периодах коксования температура в крайних вертикалах должна поддерживаться в среднем на батарее не ниже 1140 °С с машинной и 1180 °С с коксовой сторон. Важное значение для поддержания правильного температурного режима имеет методика и последовательность измерений.

Замер температур по контрольным вертикалам производится один раз в сутки до 1350 °С (с коксовой стороны) и один раз в смену при температурах выше 135 °С, так как при этих температурах повышается опасность перегрева и ускоренного, в связи с этим, износа кладки. Замеряется температура накала кирпича, расположенного на поду вертикала между гнездом горелки и косыми ходами.

Вне зависимости от системы печей замеры следует начинать от кантовочного помещения через 5 мин после кантовки и выполнять следующим образом.

Коэффициент равномерности среднесуточных температур по контрольным вертикалам $K_Б$ определяется не менее чем из трех замеров по формуле:

$$K_Б = (2M - \alpha_M - \alpha_K)/2M,$$

где M — число замеряемых на батарее простенков, за исключением двух крайних, ремонтируемых, простенков и «буферных» печей; α_M — число простенков с машинной стороны с отклонениями средних температур в каждом простенке свыше 20 °С от средней температуры на батарее; α_K — то же на коксовой стороне.

Коэффициент постоянства среднесменных температур по батарее K_C определяется по формуле:

$$K_C = (2H - B_M - B_K)/2H,$$

где H — число замеров температуры по длине батареи за анализируемый период времени; B_M — число отклонений от заданной температуры более чем на ±7 °С для батарей со сроком службы до 20 лет и ±10 °С для батарей со сроком службы более 20 лет; B_K — то же на коксовой стороне.

Изменение направления газовых потоков (кантовка) приводит к тому, что в отопительной системе происходит непрерывное изменение температуры в сторону понижения и повышения.

Ввиду невозможности измерения температуры одновременно во всех контрольных вертикалах батареи, в период наибольшей ее величины замеряемые в контрольных вертикалах температуры приводят к 20-й секунде после кантовки, для чего определяются соответствующие поправки. Это необходимо также для того, чтобы не допустить превышения установленных ПТЭ предельных температур в вертикалах, а также для возможности сопоставления температур в одинаковых условиях с учетом времени замера.

Величина падения температуры за время между кантовками зависит от температуры нагрева кладки, продолжительности периода между кантовками, степени рециркуляции, количества воздуха, поступающего на обезграфичивание (декарбонизацию), коэффициента избытка воздуха на обогрев печей и от того, на каком часе периода коксования находятся коксовые печи, граничащие с обогревательным простенком, в котором замеряют температуру.

Падение температуры определяют в период нормальной работы печей при постоянном режиме. Методика этих измерений зависит от серийности выдачи и системы печей. Замер падения температуры в контрольном вертикале начинается сразу после исчезновения в нем факела и повторяется через каждые 5 мин в том же вертикале до следующей перекантовки.

Практически исчезновение факела и наводка пирометра соответствуют по времени 20-й секунде после кантовки.

Для каждого интервала времени подсчитывается средняя температура по всем простенкам. Разность показаний между средней температурой на 20-й секунде и средней температурой на любой минуте является величиной падения температуры за время от начала кантовки до данной минуты. Разность между средней температурой на 20-й секунде после кантовки и средней температурой на последней минуте перед последующей кантовкой является величиной общего падения температуры за время между кантовками.

По результатам измерения падения температур на 5, 10, 15 и 20-й мин после кантовки строится поминутный график для каждой стороны батареи в масштабе: 1 °С — 2 мм; 1 мин — 10 мм. По графикам определяются величины поправок для каждого участка простенков с учетом времени замера. Поправки прибавляются к фактически замеренным температурам.

Поправка для приведения средней температуры по каждой стороне подсчитывается как среднеарифметическая от поправок для всех участков батареи соответствующей стороны.

15.1.3. Тепловой баланс коксовых печей и расход тепла на коксование

Тепловой баланс коксовых печей составляется при расчетах и проектировании новых конструкций коксовых печей, а в условиях работающей установки — для выявления неэффективных статей расхода тепла. Основное назначение теплового баланса — определение расхода тепла на коксование. Определенные на основании теплового баланса теплотехнический и термический коэффициенты полезного действия различных коксовых батарей позволяют сравнивать эффективность их работы и оценивать различные системы коксовых печей. Тепловые балансы составляются на единицу тепла, обычно на 1000 кг шихты или 1000 кДж тепла.

При расчете теплового баланса коксовых печей считается, что потерь тепла за счет неполноты сгорания отопительного газа не должно быть, так как при правильном сжигании весь газ должен сгореть в отопительной системе коксовых печей.

Опыт эксплуатации коксовых батарей показывает, что расход тепла на коксование зависит от различных факторов: отопительного газа, свойств угольной шихты (влажности, выхода летучих веществ), а также в значительной степени от КПД коксовой батареи, т. е. от ее конструкции, и определяется отношением полезного действия затраченного тепла к общему количеству израсходованного тепла. «Полезное» тепло расходуется на собственно процесс коксования и уходит с раскаленным коксом и летучими продуктами коксования, поступающими в газосборник, с теплоизлучением кладки печей и с продуктами горения в трубу. Полезное тепло, выраженное в процентах к общему количеству затраченного тепла, называется теплотехническим коэффициентом полезного действия коксовой батареи:

$$\text{КПД}_{тепл} = [Q_{общ} - (Q_{пг} + Q_{пот})100\%] / Q_{общ},$$

где $Q_{общ}$ — общее количество тепла; $Q_{пг}$ — потери тепла с продуктами горения; $Q_{пот}$ — потери тепла в окружающую среду.

Теплотехнический КПД современных коксовых печей составляет в настоящее время 72...76%. Для оценки совершенства конструкции коксовых печей важно также знать, какая часть подведенного тепла может быть использована теоретически. Это характеризуется термическим КПД:

$$\text{КПД}_{терм} = [(Q_{общ} - Q_{пг} / Q_{общ}) \cdot 100\%,$$

где $Q_{пг}$ — потери тепла с продуктами горения в дымовую трубу; $Q_{общ}$ — общее количество затраченного тепла.

Термический КПД современных коксовых печей составляет 79...85%. С учетом коэффициента полезного действия коксовых печей расход тепла на коксование угольных шихт составляет для новых коксовых батарей различных конструкций при обогреве коксовым газом 2300...2400 кДж/кг, а при обогреве смесью доменного и коксового газов 2500...2700 кДж/кг (сухой шихты).

В практике работы заводов определяется расход тепла на коксование 1 кг шихты, приведенной к влажности 8%,

$$q_{прив} = q_{ф} + 33,5(8 - W_t^r),$$

где $q_{прив}$ — приведенный расход тепла на коксование шихты 8%-й влажности, кДж/кг; $q_{ф}$ — средний расход тепла на коксование 1 кг шихты фактической влажности за отчетный период, кДж/кг; 33,5 — поправка расхода тепла на каждый 1% мас. влажности шихты выше 8% мас.; W_t^r — рабочая влажность шихты в среднем за отчетный период выше 8%.

Для шихты влажностью ниже 8% мас. поправка не вводится:

$$q_{ф} = (V_H Q_i) / Ш \text{ кДж/кг},$$

где V_H — расход газа за отчетный период, с учетом поправки на кантовку, м^3/ч; Q_i — низшая теплота сгорания отопительного газа, кДж/Нм^3; $Ш$ — среднечасовое количество шихты фактической влажности, израсходованной на коксование, кг/ч.

Расход тепла на испарение 1 кг влаги и перегрев пара в два раза больше, чем на коксование 1 кг угольной шихты, но изменения влажности влияют на характер теплопереноса в угольной загрузке, изменение температуры подсводового пространства, то есть на температуру парогазовых продуктов коксования. Увеличение влажности угольной шихты повышает расход тепла на коксование. Повышение выхода летучих веществ также влечет за собой увеличение расхода тепла, так как летучие уносят больше тепла. С ростом долевого участия в шихтах газовых и длиннопламенных углей следует ожидать увеличения расхода тепла на коксование. Эта же тенденция наблюдается при увеличении в составе шихты углей высокой степени метаморфизма. Это объясняется отрицательными тепловыми эффектами при 950...1000 °С и повышенной величиной средней удельной теплоемкости полученного кокса. Органические вещества, добавляемые в шихту любым способом (микродобавки, спекающие добавки, частичное брикетирование), как правило, увеличивают выход летучих веществ, а значит, повышают расход тепла на коксование. Сокращение периода коксования влечет за собой повышение температуры в отопительной системе, а значит, увеличиваются потери тепла в окружающую среду и с дымовыми газами. Расход тепла на коксование при отоплении печей любым бога-

тым (коксовый, природный) газом ниже, чем при использовании для обогрева бедного (доменный, генераторный) газа или его смеси с коксовым, несмотря на то, что температура горения коксового газа выше, чем бедного. Продукты сгорания доменного и генераторного газов имеют значительно большую плотность и поэтому, учитывая их теплоемкость, потери тепла с дымовыми газами больше.

Расход тепла на коксование на батареях системы ПК, ПК-2К больше, чем на батареях системы ПВР, системы с нижним подводом имеют меньший расход тепла.

Относительный расход тепла, кДж/кг, определяется по формуле

$$q_{отн} = q_{ф} 100/(100 - W_t^r),$$

где $q_{отн}$ — относительный расход тепла на коксование сухой шихты за отчетный период, кДж/кг.

Величина расхода тепла на коксование — важная характеристика коксовой батареи, так как около 30% расходов на передел шихты в кокс составляют затраты на обогрев коксовых печей.

15.2. Гидравлический режим коксовых печей и его основные принципы

Установка и регулирование гидравлического режима коксовых печей основывается на соблюдении главного принципа: камера коксования и отопительная система коксовых печей не сообщаются и не должны сообщаться.

15.2.1. Основные принципы гидравлического режима коксовых печей

Гидравлический режим, то есть регламентированное распределение давлений в камере коксования и отопительной системе коксовых печей, является основным фактором, определяющим необходимый срок их службы.

С начала эксплуатации, еще до первой загрузки угольной шихтой, камера коксования полностью отделяется от отопительного простенка и теоретически они не должны сообщаться. Однако на практике даже самая совершенная каменная кладка, какой является кладка коксовых печей, не может быть абсолютно плотной. В ней могут быть пустые швы, со временем образуются трещины и даже при очень небольшой разнице давлений в камере коксования и отопительных простенках может наблюдаться переток газовых и воздушных потоков через неплотности кладки камеры коксования.

В начале процесса коксования, когда в камере происходит бурное выделение из шихты газообразных продуктов, избыточное давление в ней может достигать 6000 Па. При этом парогазовые продукты проходят через трещины в кладке или неплотности дверей коксовой печи, разлагаются, заполняя их графитом, и, таким образом, камера коксования полностью отделяется от отопительной системы и атмосферы.

В конце периода коксования количество выделяющихся газообразных продуктов резко снижается (выход летучих веществ в коксе — 1 % мас.). В результате может создаваться такое положение, когда давление газов в камере коксования станет меньше атмосферного и меньше давления в отопительной системе. В этом случае кислород воздуха в отопительных простенках и РГР на восходящем потоке может способствовать выгоранию графита в пустых швах, трещинах и других неплотностях раскаленной кладки простенков. Тот же процесс будет происходить с графитом, уплотнившим двери печей. После того как графит выгорит, кислород воздуха, проходя в камеру коксования и соприкасаясь с раскаленным коксом, вызовет его интенсивное горение. В местах горения кокса развивается высокая температура — до 1600 °С. Основные соединения золы кокса, реагируя с кислой кладкой, дадут легкоплавкое соединение. Таким образом, в этом месте кладка камеры ошлакуется и при выдаче коксового пирога поверхность кладки разрушится.

При новой загрузке камеры шихтой процесс повторится. Вначале через разграфиченные неплотности кладки значительное количество парогазовых продуктов будет поступать в отопительную систему, гореть, особенно в РГР восходящего потока, заполненных воздухом, в отопительных простенках, где газ сжигается с избытком воздуха. После уменьшения количества выделяющихся парогазовых продуктов процесс пойдет в обратном порядке. При многократном повторении этих явлений в кладке камер коксования могут образовываться прогары, насадка РГР может быть оплавлена.

В 1938 г. инженером Р. З. Лернером разработаны принципы гидравлического режима коксовых печей, внедрение которых в практику позволило упорядочить работу и значительно продлить срок эксплуатации коксовых батарей. Эти принципы исходят из того, что соотношение давлений в камере коксования и отопительной системе должно быть таким, чтобы после загрузки угольной шихты исключалась малейшая возможность попадания воздуха из отопительной системы или атмосферы в камеру коксования.

Допускается только возможность относительно небольшого попадания газообразных продуктов коксования в отопительную систему, что в результате приводит к заграфичиванию кладки и, значит, повышению ее плотности.

Основные принципы гидравлического режима коксовых печей:

- давление на поду камеры коксования в конце коксования должно быть положительным;
- давление на поду камеры к концу коксования всегда должно быть больше давления в верхней части РГР, работающего на восходящем потоке;

– распределение давлений по высоте отопительной системы должно быть постоянным в пределах одного периода коксования.

На практике эти основные положения с небольшими изменениями осуществляются следующим образом. Правилами технической эксплуатации коксовых печей устанавливается минимально допустимое давление на поду камеры коксования перед подготовкой ее к выдаче кокса — 5 Па.

Естественно, что если в камере коксования в нижней ее части поддерживается определенное давление, то в любой точке камеры, расположенной выше, давление будет больше на величину гидростатического подпора, который зависит от высоты (разности высот) подъема и разности температур газа в камере и наружного воздуха.

15.2.2. Основы регулирования газовых потоков и гидравлического режима

Гидравлический режим камеры коксования определяется режимом работы газосборников. Давление газа в газосборниках устанавливается таким, чтобы было обеспечено, как указано выше, превышение давления газа на поду камеры коксования над атмосферным давлением не менее чем на 5 Па и не более чем на 30 Па. Давление газа у стен камеры коксования и давление газа в газосборнике начиная примерно с третьего часа после загрузки связаны между собой следующей зависимостью:

$$P_1 = P_2 - h(\rho_в - \rho_г) + \sum \Delta P,$$

где P_1 — давление газа у стенок камеры коксования на уровне пода, Па; P_2 — давление газа в газосборнике, Па; $h(\rho_в - \rho_г)$ — гидростатический подпор столба газов высотой h, в котором $\rho_в$ и $\rho_г$ — плотность воздуха и газа, кг/м^3.

При плотности воздуха $\rho_в = 1{,}293$ кг/м^3, плотности коксового газа в камере $\rho_г = 0{,}35$ кг/м^3 и пересчете на температуру газа 800 °С разница плотностей составит

$$\rho_в - \rho_г = 1{,}293 - \frac{0{,}35}{1 + (1/273)800} = 1{,}2 \text{ кг/м}^3,$$

т. е. на 1 м высоты гидростатический подпор составляет 11,77 Па, эту величину можно принять за постоянную (практически для расчетов 12 Па). $\sum \Delta P$ — суммарное сопротивление при движении газов из камеры коксования к месту отвода их из газосборника. Это сопротивление слагается из двух величин: $\sum P'$ и $\sum P''$. $\sum P'$ определяет сопротивление на пути движения газа из камеры до входа в газосборник и является для всех печей, независимо от их положения по длине батареи, постоянной величиной, которой при нормальном состоянии стояков, колен и клапанов можно пренебречь, как относительно небольшой. Величина $\sum P''$

представляет сопротивление самого газосборника и является переменной в зависимости от положения камеры по длине батареи, и тем больше, чем дальше расположена камера от места отвода газа из газосборника. Для крайних печей по концам газосборника $\sum P''$ может доходить до 30...50 Па. При данных значениях $h(\rho_в - \rho_г)$ и постоянной величине $\sum P'$ минимальное давление у стенок будет в камере, расположенной под отводом газа из газосборника на уровне ее пода. Поэтому, если на уровне пода у стенок этой камеры установлено давление 5 Па, то это гарантирует в остальных камерах положительное давление по всей их высоте.

Для печи, расположенной под отводом газа из газосборника, при $P'' = 0$ можно, пренебрегая значением P', с достаточной точностью определить необходимую величину давления в газосборнике по сумме заданного давления у стенок камеры на поду и гидростатического подпора, принимая его равным 12 Па на высоте 1 м $P_2 = P_2' + 1{,}2h$. Например, чтобы получить давление газа у стенок камеры на уровне пода 5 Па при разности в отметках пода камеры и газосборника $h = 9$ м, необходимо установить давление в газосборнике $P_1 = 5 + (1{,}2 \cdot 9) = 113$ Па, а при $h = 11$ м, $P_2 = 5 + (1{,}2 \cdot 11) = 137$ Па.

Определенная расчетом по указанной методике величина давления газа устанавливается в газосборнике и подлежит обязательной корректировке, учитывая, что значение $\sum P'$ не было принято при расчете во внимание, а действительные величины температуры и удельной плотности газа, как и удельной плотности воздуха, в производственных условиях имеют значения, зависящие от температурного режима, времени года и т. д.

Давление газа в газосборнике на вновь введенной в эксплуатацию батарее окончательно уточняется на протяжении 3...5 дней после пуска и устанавливается на 30...50 Па выше необходимого на период полного заграфичивания кладки. Давление газа в газосборниках может колебаться из-за неравномерности отсоса коксового газа. В связи с этим приходится увеличивать расчетную величину этого давления для того, чтобы не допустить появления разрежения на поду камеры коксования. Величина такой поправки составляет обычно 30...40 Па.

Равномерность давления газа в газосборниках определяется также стабильностью отсоса машинным залом, который может контролироваться по величине разрежения на начальном от печей участке газопровода; колебания разрежений не должны превышать ±100 Па. Второй принцип гидравлического режима осуществляется поддержанием соответствующего давления (разрежения) в верхней зоне РГР, то есть в наднасадочном пространстве (рис. 15.2). Величина разрежения в этой точке может быть определена из выражения

$$P_P^{ВЕРХ} = P_{ВЕРТ} - P_Н + \sum \Delta P,$$

где $P_P^{ВЕРХ}$ — разрежение в верхней зоне РГР на восходящем потоке, Па; $P_{ВЕРТ}$ — давление в верхней точке отопительной системы (под крышкой смотрового лючка), Па; $P_Н$ — гидростатический подпор на участке от верхней зоны РГР до крышки смотрового лючка, Па, $\sum \Delta P$ — суммарное сопротивле-

ние при движении газов из камеры коксования к месту отвода их из газосборника.

$$P_н = H[(\rho_в \cdot 273)/(273 + t_в) - (\rho_г \cdot 273)/(273 + t_г)],$$

где H — высота участка от верха РГР до смотрового лючка; $P_н$ — сопротивление на всем участке отопительной системы от верхней зоны РГР до крышки смотрового лючка; $\rho_в$ и $\rho_г$ — соответственно удельные плотности воздуха и газа; $t_в$ и $t_г$ — соответственно их температуры, °С.

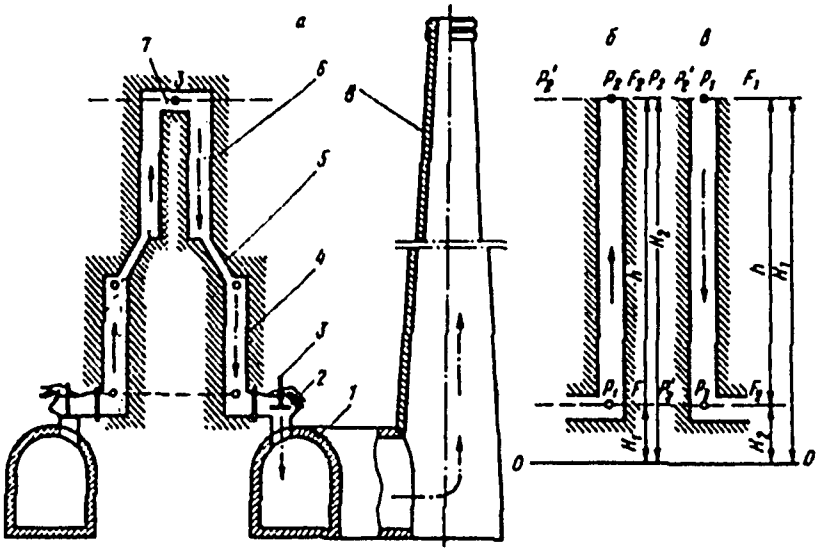


Рисунок 15.2 — Схема движения газовых потоков в отопительной системе коксовых печей: а — восходящий и нисходящий потоки; б — снизу вверх; в — сверху вниз; 1 — боров; 2 — крышка газовоздушного клапана; 3 — дымовой клапан; 4 — РГР; 5 — косой ход; 6 — вертикал (простенок); 7 — перевальное окно, перекидной канал, горизонтальный канал; 8 — дымовая труба

На практике это, в основном, сопротивление косых ходов (газораспределительной зоны), которое для современных систем коксовых печей может составлять 15...20 Па. Расчеты показывают, что разрежение в верхней зоне РГР, работающих на восходящем потоке, составляет 50...60 Па.

Увеличение или уменьшение разрежения в отдельных участках отопительной системы коксовых печей соответственно изменяет поступление в систему газа и воздуха. Например, при обогреве бедным газом уменьшение разрежения в верхней зоне газового РГР на восходящем потоке без изменения разрежения в сопряженном воздушном РГР, вызовет увеличение поступления в отопительный простенок газа и уменьшение коэффициента избытка воздуха. Поэтому обогрев коксовых печей, особенно равномерность поступления в каждый про-

стенок газа и воздуха, одинаковые температуры, а значит, одинаковое качество кокса во всех печах батареи, при постоянном во всех печах периоде коксования регулируется определенным разрежением в соответствующих участках отопительной системы печей. Это как раз и устанавливает третий принцип гидравлического режима. Если распределение давлений по высоте отопительной системы коксовых печей будет постоянным в пределах одного периода коксования, постоянными будут поступление газа и воздуха, условия заграфичивания кладки, качество кокса и будет обеспечена продолжительная высокопроизводительная работа батареи.

В коксовых печах конструкции Гипрококса при соблюдении принципов гидравлического режима просачивание газов через неплотности кладки минимально, потери сырого коксового газа составляют не более 2,5% об. Следует отметить, что в зарубежной практике давление в газосборниках коксовых печей поддерживается небольшим (на уровне 60 Па) и потери коксового газа в отопительную систему больше.

15.3. Основные принципы регулирования обогрева (температурного и гидравлического режимов) коксовых печей

Режим обогрева коксовой батареи должен обеспечивать равномерный нагрев коксового пирога по длине и высоте камер коксования, оптимальный выход и качество металлургического кокса, плановые выходы газа и химических продуктов, высокий коэффициент полезного действия печей для шихт данного состава, длительный срок службы коксовых печей. Изложенные выше требования могут быть выполнены при соблюдении:

- нагрева стен коксовых камер по длине и высоте с двух сторон до температуры, обеспечивающей одновременную заданную готовность коксового пирога по массе;
- подвода тепла в равных количествах во все отопительные простенки коксовых камер за исключением крайних простенков и простенков буферных и ремонтируемых печей; постоянства теплоты сгорания отопительного газа; распределения подведенного тепла по длине отопительных простенков с учетом конусности камер и необходимого нагрева крайних вертикалов;
- сжигания отопительного газа с оптимальным коэффициентом избытка воздуха;
- соответствия температурного режима обороту печей;
- превышения давления газов в камерах коксования (от начала загрузки печей до выдачи готового кокса) над давлением газов во всех точках сопряженной отопительной системы;
- нормальной работы анкеража печей, газоподводящей и газоотводящей арматуры, обслуживающих механизмов и герметичности дверей;

- постоянства состава шихты (влажность, помол, плотность насыпной массы и спекаемость);
- равномерности разовой загрузки печей шихтой с полным использованием полезного объема камер коксования;
- выдачи кокса из печей с одинаковым периодом коксования по заданной серийности;
- чистоты отопительного газа;
- нормальной работы контрольно-измерительных приборов;
- своевременного и качественного проведения профилактических и капитальных ремонтов.

Для управления общим режимом обогрева и регулирования распределения температуры по сторонам батареи предусмотрены следующие регулировочные средства: дроссельные клапаны и задвижки на подводах газа на обогрев (общий и по сторонам), а также дроссельные шиберы в дымовых боровах (по сторонам батареи и в общем борове).

Для регулирования проходящих в отопительную систему газов и воздуха предусмотрены специальные устройства — клапаны.

В зависимости от конструктивных особенностей и состояния печей, рода отопительного газа, продолжительности коксования, сырьевой базы, серийности выдачи и других параметров эффективность воздействия на режим обогрева одних и тех же регулировочных средств различна.

15.3.1. Определение начальных параметров режима обогрева новой коксовой батареи

Общий расход отопительного газа на обогрев коксовой батареи определяется с учетом установленного нормативного для каждой конструкции расхода тепла на коксование, количества и качества перерабатываемой в единицу времени угольной шихты:

$$V_H = (q_w \cdot Ш \cdot 1000N)/(Q \cdot \tau),$$

где q_w — удельный расход тепла, кДж/кг; $Ш$ — масса шихты, загружаемой в одну камеру (разовая загрузка), т; N — число печей в батарее; Q — низшая теплота сгорания, кДж/м^3; τ — оборот печей, ч.

В соответствии с нормами технологического проектирования, оборот печей с боковым и нижним подводом тепла при коксовании влажной угольной шихты насыпным способом принимается в зависимости от ширины камеры коксования: 410 мм — 15; 450 — 17,5; 480 — 19,0 ч. Общезаводская норма расхода тепла на коксование устанавливается в килограммах условного топлива на 1 т сухой шихты.

При переводе коксовой батареи с одного оборота на другой часовой расход отопительного газа рассчитывается исходя из фактически определенного удельного расхода тепла на коксование сухой и влажной шихты. Большой массив огнеупорной кладки коксовой батареи (до 20...30 тыс. т огнеупоров) определяет то, что можно назвать тепловой инерцией батареи. При изменении расхода газа (тепла) температура в кладке меняется не сразу, поэтому при изменении оборота печей изменение подаваемого газа следует проводить заранее, по крайней мере за 16...18 ч до перехода на новый оборот печей. Изменение количества подаваемого тепла при изменении оборота можно подсчитать по формуле

$$Q_2 = Q_1 (\tau_1/\tau_2),$$

где Q_1 и Q_2 — количество подаваемого в единицу времени тепла (газа) при исходном и измененном оборотах печей; τ_1 и τ_2 — обороты печей.

15.3.2. Регулирование поступления воздуха

Величина коэффициента избытка воздуха α сильно влияет на равномерность обогрева коксовой камеры по высоте и расход тепла на коксование. Поэтому одной из основных задач отопления коксовых печей является поддерживание постоянного коэффициента α при выдерживании заданного температурного режима коксования. Количество воздуха в целом на батарею регулируют, поддерживая определенное и постоянное разрежение в боровах коксовой батареи.

На каждый отдельный отопительный простенок воздух втягивается через воздушные отверстия газовоздушных клапанов, проходные сечения которых регулируются специально наложенными пластинами. О поступлении воздуха судят по разрежению в верхней зоне РГР, его наднасадочном пространстве (разрежение «на глазках» РГР).

Метод регулирования количества воздуха по разрежению «на глазках» имеет следующие недостатки:

1. Изменение температуры воздуха в тоннеле коксовых печей на 20 °С изменяет сопротивление при входе в РГР примерно на 3...4 Па. Если разрежение в верхней зоне РГР поддерживать постоянным, то при изменении температуры воздуха изменится его количество, следовательно, и величина α. Поэтому при резких изменениях температуры (лето, зима, а иногда день, ночь) необходимо регулировать разрежение в верхней зоне РГР и величину α, изменяя разрежение в боровах или меняя сечение проходных отверстий в газовоздушных клапанах пластинами.
2. За период между кантовками, при постоянном разрежении в борове, разрежение в верхней части РГР падает примерно на 5 Па. Это соответствует уменьшению α на 0,03...0,05.

3. Разрежение в верхней зоне РГР изменяется также при изменении количества подаваемого газа. Если, например, увеличить это количество, то возрастает объем продуктов сгорания в вертикалах отопительного простенка. Естественно, что сопротивление проходу газов возрастает и в результате этого уменьшается количество поступающего в РГР воздуха. В настоящее время основным методом поддержания постоянного α является регулирование разрежения в боровах коксовых печей по составу продуктов сгорания и по разрежению в верхней зоне газовых РГР.

Регулирование обогрева коксовой батареи начинается с выбора контрольных простенков. Печь, обогреваемая контрольными простенками, при регулировании давления в верхней либо нижней зоне РГР должна находиться на второй половине периода коксования. На батареях, состоящих более чем из 65 печей, можно иметь два контрольных РГР, расположенных посередине каждой половины батареи.

Распределение давлений по верхней либо нижней зоне РГР регулируется при безветренной погоде, при этом крышки смотровых лючков над вертикалами, перекидными каналами и в верхней зоне РГР должны быть закрыты. При регулировании давления в верхней либо нижней зоне РГР не рекомендуются изменения в режиме обогрева.

15.3.3. Основы регулирования обогрева коксовых печей по длине батареи при обогреве бедным (доменным, генераторным) газом

Задача регулирования обогрева коксовых печей по длине батареи состоит в том, чтобы в каждый отопительный простенок (кроме крайних у контрфорсов) отдельно по машинной и коксовой стороне подавалось одинаковое количество газа и соответствующее количество воздуха для того, чтобы α составляла 1,15...1,2. После пуска батареи на основе опытных данных устанавливают определенное разрежение в боровах коксовых печей. По сторонам батареи в воздушных, газовоздушных клапанах устанавливается примерное («черновое») раскрытие пластин, регулирующих свободное сечение для прохода в клапаны воздуха. Регулирующие тягу заслонки («бабочки») в патрубках, соединяющих клапаны с боровом, также устанавливаются в положении, обеспечивающем удаление продуктов горения в борова. На контрольных простенках путем манипулирования раскрытием пластин и положением «бабочки» клапанов устанавливается такое разрежение в верхней зоне газовых РГР на восходящем и нисходящем потоках, которое обеспечивает давление ±2 Па под смотровыми лючками вертикалов отопительного простенка. После этого методом сравнения разрежений в верхней зоне РГР на восходящем и нисходящем потоках всех отопительных простенков с контрольными устанавливают одинаковое разрежение (отклонение не более чем на ±2 Па).

Регулирование идет по следующим показателям: одинаковое разрежение для газовых и одинаковое разрежение для воздушных РГР на нисходящем потоке, одинаковое разрежение в верхней зоне всех воздушных РГР на восходящем потоке, что обеспечит поступление одинакового количества воздуха во все отопительные простенки, и одинаковое разрежение в газовых РГР, что обеспечит поступление в них одинакового количества отопительного бедного газа.

Изменять раскрытие пластин на отверстиях воздушных клапанов приходится обычно при значительном (более чем на ±2 Па) отклонении разрежения в верхней зоне РГР на восходящем потоке, а также при резких колебаниях температуры наружного воздуха.

15.3.4. Основы регулирования батареи при обогреве богатым (коксовым, обезводороженным) газом

Распределение газа по длине батареи осуществляется путем установки калиброванных диафрагм в газоподводящей арматуре каждого отопительного простенка. При одинаковых размерах всей арматуры и постоянном давлении в газопроводах по сторонам батареи в отопительные простенки будет поступать одинаковое количество газа.

Подача воздуха регулируется так же, как и при обогреве бедным газом, путем установления оптимального разрежения в верхней зоне РГР на восходящем и нисходящем потоках с помощью тех же регулировочных средств на газовоздушных клапанах. Оптимальное разрежение в РГР должно обеспечить постоянную α в пределах 1,3...1,35 при обогреве коксовым газом. Для оценки правильности выбранного гидравлического режима и рациональной расстановки регулировочных средств одновременно измеряют давление в определенных точках по высоте отопительной системы на восходящем и нисходящем потоках. Такими точками являются вход в подовый канал, верхняя зона («глазок») РГР, т.е. его надсадочное пространство, верх смотровой шахточки (под смотровым лючком).

15.3.5. Регулирование обогрева камеры коксования по длине

В соответствии с конусностью камеры коксования в направлении с машинной стороны на коксовую, против каждого отопительного канала располагается все больше угольной шихты. Поэтому количество тепла (газа), подаваемое в отопительный простенок, должно равномерно возрастать с машинной стороны на коксовую.

Регулирование обогрева по длине отопительного простенка имеет целью обеспечить подачу в каждый отопительный канал такого количества газа и воздуха,

чтобы в каждой точке коксуемой угольной загрузки готовность коксового пирога была бы одинаковой, следовательно, температура в каждом отопительном канале, считая с машинной стороны на коксовую, должна возрастать (см. рис. 15.1). Коэффициент избытка воздуха должен быть одинаковым во всех отопительных каналах. Распределение газа и воздуха по длине отопительного простенка при обогреве бедным газом осуществляется изменением проходных сечений косых ходов путем установки в них нижних регистров — «бананов» различной толщины.

Распределение богатого газа по длине простенка осуществляется установкой калиброванных (с точностью до 0,1 мм) горелок, через которые газ из газоподводящего канала (корнюр, дюза) поступает в вертикал.

15.3.6. Особенности регулирования обогрева действующей коксовой батареи

Распределение газа по длине батареи регулируется на основании измерений температур в контрольных вертикалах всех отопительных простенков. При отклонении температуры в контрольных вертикалах отдельных простенков более чем на 20 °С от средней температуры по стороне батареи выявляются и устраняются причины, вызвавшие эти отклонения: проводится очистка газоподводящей арматуры, проверяются правильность установки и размер регулировочных средств в арматуре подвода газа, проверяются разрежение в РГР нисходящего и восходящего потоков, состояние горелок и косых ходов, наличие прососов газа и др. Если принятые меры к восстановлению нормального температурного режима простенков не дадут ожидаемых результатов в течение первых суток, то следует изменить подачу газа в эти простенки.

При аварийных остановках выдачи — «буреніях» кокса, выводе печи из серии и других аналогичных причинах — изменение режима работы отдельных простенков производится безотлагательно.

При удлинении оборота печей, вызывающем снижение давления газа на обогрев по сторонам ниже 500 Па, регулировочные средства в газоподводящей арматуре должны быть заменены на новые с такими сечениями, чтобы давление газа в распределительных газопроводах было не ниже 750 Па. При необходимости понижения или повышения давления газа в газопроводах по сторонам батареи с сохранением постоянства температур (K_6) с достаточной для расчетов степенью точности можно пользоваться формулой

$$F_2 / F_1 = \sqrt{P_1 / P_2}\ ,$$

где F_1 и F_2 — площадь сечения регулировочных средств коксового газа до и после изменения давления газа; P_1 и P_2 — давление газа до и после изменения расстановки регулировочных средств.

Задаются давлением газа и для каждой стороны батареи. На каждый простенок подбирают новые регулировочные средства; их заменяют по кантовкам, после чего восстанавливается прежний расход и уточняется давление газа. Целесообразно на время замены регулировочных средств работу кантовочной лебедки переводить на ручное управление.

При изменении количества подаваемого на обогрев газа необходимо изменять разрежение в боровах по сторонам батареи. Это изменение следует проводить по формуле

$$P_1 = P_0 (V_0/V_2)^2,$$

где P_1 — определяемое разрежение в борове, которое должно быть установлено после изменения режима, Па (мм в. ст.); P_0 — разрежение в борове до изменения режима, Па (мм в. ст.); V_2 — объем газа, подаваемого на обогрев после изменения режима, м³/ч; V_0 — объем газа, подаваемого на обогрев до изменения режима, м³/ч.

После изменения разрежения в боровах необходимо проверять давление на восходящем потоке под лючками вертикала и скорректировать степень открытия воздушных отверстий в газовоздушных клапанах, а также проверять коэффициент избытка воздуха путем анализа проб продуктов сгорания, отобранных из газовоздушных клапанов.

При обогреве коксовых печей доменным газом (смесью) следует учитывать, что теплотехнический КПД в этом случае вследствие увеличения потерь тепла с продуктами горения ниже КПД при обогреве печей коксовым газом приблизительно на 5...8 % мас. Поэтому при переводе печей на обогрев доменным газом при прочих равных условиях подачу тепла необходимо увеличивать в сравнении с обогревом на коксовом газе, и удельный расход тепла на коксование увеличивается. При этом сопротивление отопительной системы в связи с увеличением объемов газа и продуктов горения в 1,3...1,6 раза больше, чем при обогреве коксовым газом.

Для выбора основных параметров гидравлического режима, который должен быть установлен при переводе печей на обогрев доменным газом, необходимо определить сопротивление отопительной системы. Расчеты сопротивления отопительной системы проводят с учетом нормативного удельного расхода тепла при обогреве печей доменным газом и принятого коэффициента избытка воздуха для горения.

По составу доменного газа расчетным путем определяют количество потребного воздуха для сжигания газа при принятом коэффициенте избытка воздуха. На основе расчета сопротивления отопительной системы определяют основные параметры гидравлического режима, который должен быть установлен в отопительной системе после перевода обогрева печей с коксового на доменный газ.

Основные принципы подбора давлений в отопительной системе на восходящем потоке при обогреве печей доменным газом те же, что и при обогреве коксовым газом, то есть давление вверху вертикалов под лючками (по замеру,

без поправки на гидростатический подпор) должно поддерживаться в пределах 0 ± 2 Па. Расход доменного газа при переводе обогрева батареи с коксового газа на доменный можно рассчитать по формуле

$$V_Д = [(1{,}05/1{,}08)\ V_К\ \ Q_К]/Q_Д,$$

где $V_Д$ и $V_К$ — расходы доменного и коксового газов, м³/ч; $Q_Д$ и $Q_К$ — низшая теплота сгорания доменного и коксового газа, кДж/м³.

15.4. Загрузка печей угольной шихтой и выдача кокса

Полнота и постоянство загрузки коксовых печей являются важным фактором, обеспечивающим высокую производительность и нормальный обогрев печей. Запас угольной шихты, обеспечивающий двухсменную работу печей, накапливается в угольной башне, железобетонном бункере, который при различных вариантах компоновки коксовых батарей располагается, как правило, посередине между двумя коксовыми батареями. Башня внутренними перегородками разделяется на 2...4 секции. В нижней части угольной башни по ее ширине на выходах из секций располагается ряд затворов, через которые угольная шихта поступает в бункеры углезагрузочного вагона. Для предотвращения возможности зависания угольной шихты в башне и образования на стенках секций настылей окисляющейся шихты в башне на 2...3 уровнях по высоте подводится сжатый воздух (0,3...0,6 МПа), подача которого прерывистыми импульсами обеспечивает пневмообрушивание шихты.

Процесс загрузки коксовых печей осуществляется в следующей последовательности. Загрузочный вагон устанавливается под соответствующим рядом затворов угольной башни. Набор шихты в загрузочный вагон осуществляется по массе или объему. Контроль загрузки по массе осуществляется весами, которые могут быть смонтированы на вагоне или установлены стационарно под башней. Колебания набора шихты в вагон не должны превышать ±0,8 % от установленной нормы. В настоящее время должна осуществляться только бездымная загрузка угольной шихты в коксовые печи, то есть не должно быть выделений дыма, пламени и угольной пыли.

Наиболее распространенным отечественным методом бездымной загрузки коксовых печей является инжекция газов загрузки в газосборники коксовых печей. После того как вагон установлен над загрузочными люками, при закрытых крышках стояков включается подача пара (0,7...1 МПа) или аммиачной воды (2,5 МПа) в форсунку, расположенную в колене стояка, и инжектирующая струя увлекает газы, выделяющиеся при загрузке, в газосборники. Если давление пара или воды и конструкция форсунки обеспечивают разрежение в подсводовом пространстве коксовой печи не менее 50 Па, выбивания пламени, пыли и га-

зов из-под телескопов загрузочного вагона не происходит. Следует отметить, что при любой конструкции отсасывающих устройств разрежение в среднем загрузочном люке не должно превышать 100 Па во избежание создания условий разграфичивания кладки печей.

Шихта из бункеров загрузочного вагона выпускается в следующем порядке: сначала начинается выпуск шихты из бункера, расположенного с коксовой стороны, затем из бункера машинной стороны, а потом половины из среднего бункера. Когда сход шихты из среднего бункера прекращается, в печь подается планирная штанга, которая разравнивает (планирует) в камере остаток шихты, выходящий из среднего бункера. После окончания процесса планирования шихты в камере коксования и удаления планира из камеры вагон перемещается к угольной башне за новой порцией шихты. При инжектировании газов загрузки в газосборники в них может попадать значительное количество угольной пыли, что увеличивает зольность каменноугольной смолы и, соответственно, пека. Поэтому паро- и гидроинжекция успешно применяются при коксовании угольной шихты с влажностью не менее 8...10%.

В зарубежной практике получили распространение методы бездымной загрузки с очисткой газов загрузки на загрузочном вагоне. При этом газы загрузки отсасываются из камеры через специальные отверстия, люки или через стояки в очистную систему, расположенную на вагоне. Система имеет пылеулавливающее устройство и камеру дожигания газов загрузки. Такие системы испытываются и в нашей стране.

Для загрузки термоподготовленной угольной шихты, которая имеет влажность менее 2%, разработаны методы очистки газов на вагоне, а также система загрузки с помощью транспортеров и по трубопроводам.

Загрузка влажной шихты вместе с планированием занимает 3...6 мин. Время подачи планирной штанги в печь считается временем ее загрузки и фиксируется машинистом коксовыталкивателя.

После загрузки в камере не должно оставаться скосов, не заполненных шихтой. Уровень загрузки должен быть таким, чтобы между шихтой и сводом камеры оставалось расстояние 250...350 мм. Если в бункеры загрузочного вагона набрано больше шихты или нарушен порядок выпуска ее из бункеров, а также при некачественном планировании могут забиваться загрузочные и газоотводящие люки. Это приводит к затруднению эвакуации парогазовых продуктов из камеры коксования, то есть к нарушению гидравлического режима и ухудшению качества химических продуктов коксования. Переполнение камеры, а также забивание загрузочных люков могут быть причиной затруднений при выдаче кокса. Наоборот, недогруз камер шихтой приводит к перегреву подсводового пространства камеры коксования, повышенному отложению графита на своде. Выталкивание готового коксового пирога из камер коксования (процесс выдачи кокса) самым непосредственным образом влияет на качество кокса и срок службы коксовых печей.

Перед выдачей коксового пирога из камеры печь должна быть подготовлена. При помощи клапана в клапанной коробке, соединяющей колено стояка с газосбор-

ником, печь отключается от газосборника, крышка стояка открывается, и с этого момента печь сообщается с атмосферой. Готовые печи должны отключаться от газосборника не ранее чем за 20 мин до выдачи. В это время проводится очистка стояка от отложений графита. Устройство для очистки стояков смонтировано на загрузочном вагоне, и этот процесс на современных коксовых батареях механизирован. Коксовыталкиватель с машинной стороны, а двересъемная машина с коксовой снимают двери с печи, и с коксовой стороны в печь вдвигается ванна коксонаправляющей, против которой устанавливается тушильный (коксовозный) вагон.

С машинной стороны после отвода двери коксовыталкиватель устанавливает выталкивающую штангу. При получении сигнала с коксовой стороны (через систему блокировки или другим путем) машинист коксовыталкивателя включает механизм передвижения штанги и проводит выталкивание коксового пирога. Время подачи выталкивателя штанги в печь считается временем выдачи печи, то есть окончанием процесса коксования; оно фиксируется машинистом коксовыталкивателя и является основой для подсчета фактического времени коксования. В процессе выталкивания коксового пирога из камеры штанга коксовыталкивателя передвигается со скоростью около 0,5 м/с, соответственной должна быть и скорость передвижения тушильного вагона, что обеспечивает его равномерное заполнение коксом. После окончания выдачи кокса коксовыталкиватель и двересъемная машина устанавливаются на камеру двери; предварительно должны быть убраны просыпавшиеся кокс и остатки очищенных механизмами отложений на рамах и дверях коксовой печи.

На батареях последних конструкций, вновь строящихся и реконструируемых, двересъемные машины оборудованы устройствами для предотвращения выбросов пламени, дыма и пыли в атмосферу при выдаче кокса. Эти устройства состоят из вытяжных зонтов, отсасывающих вентиляторов и систем очистки газов, образующихся при выдаче.

При правильно организованном температурном и гидравлическом режиме, а также установленном периоде коксования затруднений при выдаче кокса не происходит, так как в результате усадки между коксом и стенкой камеры образуется зазор 5...15 мм. Поэтому усилие механизма передвижения штанги коксовыталкивателя с коксовым пирогом незначительно отличается от усилия «холостого хода» пустой штанги. Только в первый момент «срыва» пирога с места наблюдается пик нагрузки. Сила тока в амперах, то есть нагрузка электродвигателя при выталкивании кокса, характеризует усилия при выдаче коксового пирога.

Для каждой коксовой батареи в зависимости от характеристики тока, количества кокса, состояния кладки устанавливается допустимая норма нагрузки (сила тока) — «амперaж» при выдаче кокса. Поскольку мощность мотора выталкивающей штанги достаточно велика и при заклинивании кокса в камере может быть повреждена кладка коксовой камеры, на двигателях штанги коксовыталкивателя устанавливается защита, срабатывающая при повышении силы тока выше допустимых пределов. Эксплуатировать коксовыталкиватели при отсутствии токовой защиты не разрешается.

В процессе эксплуатации коксовых печей могут также наблюдаться положения, когда кокс из печи выдается, но со значительно большим усилием (амперажом), чем это характерно для данной коксовой батареи (так называемый «тугой ход»), а также условия, когда коксовый пирог при первом нажатии штанги коксовыталкивателя не трогается с места и не выходит из печи. Это называется «бурением» кокса. Тугой ход коксового пирога, а тем более «бурение» являются аварийным положением при эксплуатации коксовой печи.

Загрузка и выдача коксовых печей должны проводиться в определенной последовательности (серийности), поскольку в конце периода коксования в кладке отопительных простенков происходит аккумуляция тепла, а после загрузки камер шихтой некоторое время идет значительный съем тепла и температура в них понижается. Поэтому, если по каким-либо причинам будут загружены угольной шихтой две расположенные рядом камеры, то от простенка, расположенного между ними, будет отбираться значительное количество тепла и температура в нем резко понизится.

Давление распирания, развивающееся в процессе коксования угольной загрузки, в этом случае также практически одновременно будет действовать на отопительный простенок, что может отрицательно сказаться на сохранности кладки. Кроме того, в этих двух камерах процесс коксования закончится почти одновременно, и готовый кокс придется выталкивать из двух рядом расположенных камер коксования, где кокс отошел от стенок. Многократное повторение этого процесса может привести к тому, что в результате переохлаждения и многоразовых воздействий давления распирания кладка камер может быть разрушена, а отопительные простенки смещены относительно своего первоначального положения.

Поэтому последовательность выдачи кокса из печей, или, как ее называют, «серийность», должна быть строго определенной, обеспечивающей сохранность кладки печей и сравнительно одинаковые температурные условия по длине батареи. Эти условия обеспечиваются только при соблюдении следующих принципов:

1. При выдаче кокса из какой-либо печи соседние должны быть загружены.
2. Разница в степени готовности кокса между печами по обе стороны от выдающей должна быть минимальной.
3. Свежие загрузки должны быть по возможности равномерно расположены по длине батареи.
4. Холостой пробег машин должен быть минимальным.

В общем виде серийность может быть представлена как «м-н», где первая буква (цифра) означает интервал — число печей, расположенных между выдающими, общее число серий, а значит, и новых заездов машин. Вторая — интервал между печами, из которых выдается кокс в этой и последующей сериях. Выбор серийности определяется исходя из возможности коксовых машин, а значит, и числа печей в батарее.

Наиболее распространены серийности 9-2, 2-1, 4-2, 5-2. В первом варианте кокс выдают через девять печей. Для удобства счета и соответствия графика

при этой серийности в нумерации печей отсутствуют цифры, оканчивающиеся на нуль. По второму варианту кокс выдают через 1 печь, по третьему — через 4 печи, по четвертому — через 5. Число серий определяется числом печей в батарее. Расчеты показывают, что максимальная разница во времени между серединой периода коксования и фактическим временем в печах по обе стороны от выдающей (оптимальный вариант) при серийности 9-2 — 2...2,5 ч; 2-1 — 1,2...1,3 ч и 5-2 — до 3,3 ч.

На большинстве относительно старых коксовых батарей применяется серийность 9-2. Она обеспечивает равномерное распределение свежезагруженных и готовых к выдаче печей по длине батареи. На печах большей емкости, с учетом необходимости совмещения операций выдачи и планирования, для уменьшения машинного времени серийность 2-1, 5-2 и 4-2. На пекококсовых печах применяют серийность 5-2.

Для соблюдения установленной оптимальной серийности и постоянства периода коксования во всех печах составляют поминутный график выдачи. Важнейшим условием, определяющим высокое и равномерное качество кокса, является соблюдение постоянства периодов коксования во всех печах, из которых выдается кокс на протяжении каждой смены.

Периодом коксования называется промежуток времени от загрузки до выдачи кокса. Оборотом печей считается период коксования плюс время, затраченное на обработку печей, т. е. на простой камеры между операциями выталкивания кокса и планирования шихты.

При наличии значительных отложений графита на стенках и сводах камер разрешается работать с одной, а в порядке исключения с двумя и более пустыми печами. При этом разрыв между оборотами печей и периодом коксования увеличивается. Оборот печей за данный промежуток времени подсчитывается по формуле

$$\tau = \frac{N(a-b)}{n} + d,$$

где τ — оборот печей в часах; N — число печей в батарее; n — число печей, из которых выдан кокс за сутки, месяц; a — число часов в сутках, месяце; b — суммарное количество часов циклических простоев за сутки, месяц; d — продолжительность одного циклического простоя в часах.

Период коксования устанавливается ежемесячно для каждой батареи в соответствии с плановыми показателями. Период коксования не должен быть меньше минимально допустимого, утвержденного для каждой батареи. Время выдачи кокса из каждой печи определяется графиком выдачи.

Коксохимические производства России работают по так называемому цикличному графику выдачи. Основным положением при составлении этого графика является то, что оборот печи разбивается на рабочую и ремонтную части. Выдача после остановки должна всегда начинаться с одной и той же печи, и за рабочую часть цикла должен быть выдан кокс из всех печей батареи, независимо от серийности.

При работе по цикличному графику смена сдается и принимается на ходу. Время цикличных остановок принимается обычно 1...2 ч. При цикличном графике можно знать заранее время остановок коксовых машин, планировать их ревизию и планово-предупредительные ремонты, тщательнее, в условиях большей безопасности проводить уборку.

Для контроля за выполнением графика выдачи ведется специальный журнал, в котором записываются заданная норма выдачи, т. е. число печей, из которых должен быть выдан кокс за смену, заданное и фактическое время выдачи кокса из каждой печи, масса шихты и время ее загрузки в каждую камеру и «ампераж» при выдаче. Исполнение графика оценивается коэффициентами равномерности выдачи, которые также заносятся в журнал. Расчетный коэффициент равномерности ($K_р$) определяется по формуле

$$K_р = (m - a)/m,$$

где m — заданное число печей в смену, из которых выдается кокс; a — число печей, включенных в график с отклонением от утвержденного периода коксования более чем на ±2...5 мин.

Для оценки работы эксплуатационных бригад подсчитывается исполнительный коэффициент равномерности выдачи кокса ($K_{исп}$) — по формуле

$$K_{исп} = (n_1 - n_2)/n,$$

где n — заданное число печей, из которых должен быть выдан кокс за смену; n_1 — число печей, из которых фактически выдан кокс за смену; n_2 — число печей, из которых кокс выдан с нарушением установленного периода коксования более чем на ±5 мин.

Для оценки работы персонала коксового цеха в целом по соблюдению установленного периода коксования определяется общий коэффициент равномерности выдачи кокса $K_{общ}$ по формуле

$$K_{общ} = K_{расч} \cdot K_{исп}$$

15.5. Охлаждение (тушение) и сортировка кокса

После окончания выдачи кокса в приемный (тушильный) вагон последний направляется к охлаждающему устройству, назначение которого обеспечить охлаждение кокса до 180...250 °С и равномерную постоянную влажность. Существуют два метода охлаждения — тушения — кокса: мокрый и сухой. При мокром тушении кокс охлаждается путем орошения его определенным коли-

чеством воды в специальном устройстве, называемом тушильной башней. Устройство оборудовано системой трубопроводов, форсунок-распылителей, через которые вода насосом подается на раскаленный кокс, находящийся в вагоне. Водяной пар, образующийся при заливке раскаленного кокса, удаляется через вытяжную трубу, которая оборудована специальными отбойниками для улавливания мелких кусочков кокса, увлекаемых паром.

Время тушения кокса зависит от свойств угольной шихты, температуры обогрева и периода коксования и составляет 90...120 с. До 60 с это собственно орошение кокса водой, а 30...50 с — отстаивание вагона под тушильной башней для стока неиспарившейся воды. Время тушения кокса устанавливается постоянным для каждого периода коксования, контролируется и поддерживается автоматически. Для тушения кокса применяют сточные воды, предварительно очищенные от смолы, масел, нафталина, так как они покрывают кокс пленкой, препятствующей проникновению воды внутрь кусков. Содержание фенолов в воде не должно превышать 50 мг/л. В сточные воды добавляют техническую воду в количестве 20...40% об. Расход воды на тушение кокса составляет 3...4 $м^3$ на тонну сухого валового кокса, причем безвозвратный расход на испарение, капельный унос и увлажнение кокса составляет примерно 0,35...0,5 $м^3$, то есть 10...12% мас. от общего количества воды, поданной на тушение.

Вода стекает в специальные отстойники, где происходит отстаивание ее от мелких частиц кокса. Из бассейна вода снова забирается насосами на тушение кокса. Собирающийся в отстойниках коксовый шлам периодически забирается грейферным краном в вагоны и отгружается потребителям, чаще всего на агломерацию железных руд. Для того чтобы снизить влажность кокса и повысить ее стабильность, необходимо уменьшить время контакта воды и кокса, что возможно при увеличении подачи воды на орошение. Однако при этом повышается скорость охлаждения и увеличивается глубина возникновения трещин.

С 2005 г. в России при строительстве новых коксовых батарей и реконструкции старых также применяется тушение кокса в вагоне, принимающем кокс с одной постановки, при подаче воды на охлаждение снизу в вагон и оросительными устройствами сверху.

После окончания стока воды из вагона последний отвозится и разгружается на наклонную (27...28°) площадку — коксовую рампу, которая по длине вмещает обычно кокс 4...5 печей. Длина рампы составляет 60...70 м в зависимости от полезного объема печи. На рампе кокс выдерживается до подачи на сортировку 12...16 мин. Достоинством мокрого тушения кокса являются малая стоимость установки, простота обслуживания, малая энергоемкость оборудования; недостатками — повышенное содержание влаги (браковочный предел до 4%). Влажность кокса у отдельных печей разная, так как время тушения устанавливается одинаковым для всех печей, а загрузка в камерах может колебаться так же, как и температура кокса. Кроме того, на влажность отдельных участков кокса, выданного из одной печи, влияет характер заполнения коксового (тушильного) вагона, который зависит от скорости его передвижения при выдаче кокса. При

неравномерном заполнении тушильного вагона в переполненной его части могут оставаться недотушенные (раскаленные) куски кокса, которые могут вызвать загорание конвейера коксовой рампы.

Для мокрого тушения характерна также значительная разница влажности крупных и мелких классов кокса, так как при одинаковом времени тушения энтальпия (теплосодержание) мелких кусков меньше, чем крупных. Недостатком является также резкий тепловой удар при охлаждении кокса, снижающий его прочность, унос в атмосферу некоторого количества вредных веществ, содержащихся в сточных водах, и коксовой мелочи, а также безвозвратная потеря почти 40% тепла, затраченного на коксование.

При заливке кокса водой сверху и снизу влияние отрицательных факторов снижается.

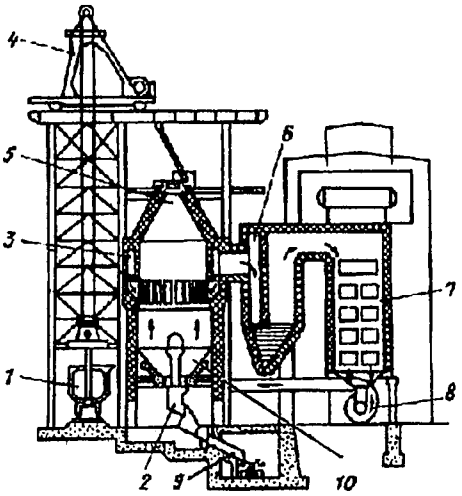


Рисунок 15.3 — Схема установки сухого тушения кокса: 1 — кузов с коксом; 2 — разгрузочное устройство; 3 — газоходы; 4 — подъемник; 5 — форкамера; 6 — пылеосадительный циклон; 7 — котел-утилизатор; 8 — дутьевой вентилятор; 9 — коксовая рампа; 10 — камера тушения

В случае «сухого» тушения кокса его охлаждение проводится путем продувки через слой раскаленного кокса инертного газа, циркулирующего в замкнутой системе. Нагретый инертный газ проходит парообразующую установку — котел, таким образом, используется тепло кокса. Принципиальная схема установки сухого тушения кокса (УСТК) системы Гипрококса приведена на рис. 15.3.

В этом случае электровоз передвигает две коксовозные площадки, на которых можно разместить два приемных кузова для кокса. Электровоз транспортирует кокс к подъемнику, который, поднимая емкость с раскаленным коксом на установку сухого тушения, одновременно опускает и устанавливает на свободной площадке пустой кузов. Поднятый кокс через специальное загрузочное устройство поступает в собственно установку сухого тушения, состоящую из камеры тушения, циклона — отделителя пыли, котла-утилизатора и дутьевого устройства.

В верхней части камеры тушения, называемой форкамерой, поддерживается практически постоянная температура. Емкость форкамеры обычно равна объему 3...5 печей, время пребывания в ней кокса 40...60 мин. Назначение ее — выравнивание температуры во всем массиве кокса для того, чтобы в зону собственно охлаждения поступал кокс все время с одинаковой температурой. Это позволяет

отводить в котел газ-теплоноситель с постоянной температурой и получать пар постоянных параметров, что является одним из главных достоинств УСТК системы Гипрококса. Пройдя зону газоотвода, кокс соприкасается с подаваемым инертным газом и охлаждается до 250...280 °С.

Кокс разгружают через специальное разгрузочное устройство порциями по 20...30 кг. Инертный газ при 760...800 °С поступает в пылеотделитель, затем в котел-утилизатор, где охлаждается до 180...200 °С, а вентилятором-дымососом подается в распределительное устройство — дистрибьютор.

Установки сухого тушения кокса системы Гипрококса имеют производительность до 70...90 т кокса и дают до 40 т пара в час с температурой 450 °С и давлением до 2,5...3,0 МПа.

Основным достоинством метода сухого тушения кокса является значительная экономия тепла. Отсутствует тепловой удар во время тушения. Кокс во всей массе имеет одинаковое содержание влаги, которая поглощается охлажденным коксом из воздуха и составляет не более 0,1...0,2 % мас. В результате механической обработки кокса в процессе прохождения его в шахте камеры тушения прочность кокса повышается. Происходит реализация трещин, уменьшается выход мелочи при истирании. Сухое тушение кокса при всех его неоспоримых достоинствах имеет существенный недостаток, выражающийся в том, что при использовании этого метода охлаждения выход кокса снижается. Это явление получило название угара кокса, который может составлять от 0,5 (в соответствии с ПТЭ-85) до 1,6 % об. и более на плохо работающих установках.

Угар кокса происходит по следующим причинам. В камере тушения может происходить реакция $CO_2 + C = 2CO - Q$, кроме того, часть кокса выгорает при соприкосновении его с кислородом воздуха, который может увлекаться в камеру тушения при загрузках, поступать в систему путем подсоса через неплотности, при реакции кокса с водяными парами, которые могут попадать в систему с воздухом $H_2O + C = CO + H_2$ и при неплотностях труб котла-утилизатора. Уменьшение количества кокса при прохождении через УСТК может происходить просто за счет дополнительного выделения летучих веществ кокса.

По технологическому процессу можно выделить два типа установок сухого тушения кокса. На УСТК в составе коксовых цехов, входящих в металлургические комбинаты, охлаждение кокса осуществляется циркулирующим газом, с подпиткой азотом, поступающим с кислородных установок, которые поставляют кислород конвертерам, производящим сталь. На коксохимических заводах, расположенных на отдельных площадках, охлаждение кокса осуществляется инертными газами, образовавшимися при пуске УСТК в процессе сгорания специально подаваемого коксового газа, некоторой части кокса.

Угар кокса зависит от состава циркуляционного газа, 72...75 % об. которого составляет азот. С увеличением в нем количества CO, H_2 и, соответственно, в процессе сбрасывания излишка циркулята увеличивается «угар» кокса. Одновременно увеличивается выработка пара в котле-утилизаторе.

При полной герметичности газового тракта УСТК и подпитке ее воздухом или техническим азотом содержание CO в циркуляционном газе определяется условиями химического равновесия системы C — CO — CO_2. В составе газа обычно O_2 в пределах 1,0% об., но при длительных простоях может возрасти до 5. Это, естественно, увеличивает угар кокса. В циркулирующем газе постепенно накапливаются горючие компоненты, и это может привести к хлопкам (взрывам) в газовом тракте. При нормальной работе (в соответствии с ПТЭ) УСТК содержание горючих компонентов должно быть в пределах следующих величин (% об.): 8...12 CO; 3...5 H_2; 0,5...1,0 CH_4. Предельно допустимое количество H_2 — 8. При превышении этого уровня агрегат должен быть остановлен для выяснения причин. Для уменьшения количества горючих компонентов УСТК оборудованы устройствами для подачи воздуха в тракт после камеры тушения, в результате чего горючие компоненты выгорают, или в цикл циркуляции добавляется азот. Излишек циркулирующего охлаждающего газа сбрасывается в атмосферу.

Повышение скорости циркуляции этого газа при данном содержании кислорода уменьшает угар кокса. При использовании азота для подпитки инертного газа скорость охлаждения и угар кокса не зависят от степени его готовности, в то же время влияние готовности кокса в УСТК, где циркулирующий газ образуется в результате взаимодействия кокса с кислородом воздуха, весьма значительно. Незавершенность структурообразования кокса способствует активации его взаимодействия с циркулирующим газом даже при условии изотермической выдержки в форкамере до 40 мин. Поскольку в УСТК, где кокс охлаждают продуктами сгорания, необходимо дожигание оксида углерода до конечного содержания его в циркуляционном газе 2...3% об., в результате повышения температуры поступающих в котел газов угар кокса, а также выработка пара выше, чем в установках, где кокс охлаждают техническим азотом. Поэтому сравнение технико-экономических показателей обоих типов установок по угару кокса и количеству вырабатываемого пара неправомерно.

В. Ф. Гончаров и др. предложили методику оценки угара, основанную на анализе данных о выходе коксовой пыли из УСТК и ее количества по отношению к потушенному коксу:

$$У = [Q_к (100 - A_к) / Q_п (100 - A_п)] 100,$$

где $Q_к$ и $Q_п$ — количество потушенного кокса и образовавшейся пыли за исследуемый период, т; $A_к$ и $A_п$ — зольность кокса и пыли, % мас.; $У$ — угар кокса, % мас.

Работа УСТК, ее технико-экономические показатели во многом зависят от состава циркулирующего тушильного газа, качества подаваемого на тушение кокса, работы механизмов, обслуживающих камеру тушения и котел-утилизатор. Анализ работы нескольких УСТК показал, что практически 70% простоев происходило по причине неполадок в работе механического, электротехнического, котельного оборудования и разгерметизации газоходного тракта.

После охлаждения кокс поступает в отделение коксосортировки. Назначение ее — разделение валового кокса по классам крупности на металлургический кокс и мелочь. Обычная схема коксосортировки предусматривает рассев кокса на классы крупностью более 40 мм, 25...40 и 0...25мм. Кокс крупнее 40 мм отсеивают на валковых грохотах, рассев на классы 25...40 мм и 0...25 мм осуществляется на виброгрохотах.

Некоторые схемы коксосортировок предусматривают разделение металлургического кокса на классы крупнее 60 мм и 40...60 мм. На отдельных коксохимических заводах применяют механическую обработку кокса во вращающихся барабанах. При этом реализуются трещины в крупных кусках, куски окатываются, и значительно повышается прочность насыпной массы кокса. Недостатком этого метода является повышение выхода коксовой мелочи.

После коксосортировки металлургический кокс может по транспортерам передаваться в доменный цех или грузиться в вагоны для отправки потребителям. Мелкие классы кокса собираются в бункеры-накопители для последующей отгрузки в железнодорожные вагоны. В составе коксосортировки должно быть коксопробное отделение, где производится разделка и испытание отобранных автоматическими пробоотборниками среднесменных проб кокса.

15.6. Основные направления совершенствования конструкций камерных коксовых печей

При оценке конструкций коксовых печей первостепенное значение имеет производительность в течение всего срока эксплуатации и экологичность.

Производительность коксовой батареи по шихте в сутки равняется

$$П = (NV\gamma \cdot 24) / \tau \text{ т/сут},$$

где $П$ — производительность в сутки, или П · 365 в год; N — число печей в батарее; V — полезный объем камеры, м^3; γ — плотность насыпной массы угольной шихты, т/м^3; 24 — количество часов в сутках; τ — оборот печей, ч.

Число печей в батарее устанавливают исходя из возможности определить число печевыдач в смену или в сутки. Эта величина зависит от совершенства машин, обеспечивающих все операции по загрузке, выдаче и обслуживанию печей. Оно может быть определено из соотношения:

$$N = \frac{\tau_1}{t} = \frac{\tau_0 - \tau_2}{t}$$

где τ_0 — оборот, ч; τ_1 — рабочая часть оборота, ч; τ_2 — цикличная остановка, ч; t — время обслуживания одной печи.

Таким образом, число печевыдач в сутки будет составлять

$$n = (N \cdot 24) / \tau,$$

где n — число печевыдач; N — число печей в батарее.

Подставляя в выражение производительности число печей, получим производительность батареи

$$П = nV\gamma \text{ т/сут.}$$

Очевидно, что производительность коксовой батареи прямо зависит от объема печной камеры, периода коксования и числа печей в батарее.

Число печей в батарее в мировой практике составляет до 120, обычно 37...77. Число печей принимается на 3...5 больше расчетного с учетом текущих ремонтов. Кроме числа печей в батарее производительность ее связана с рядом других факторов, определяющих производительность отдельных камер коксования. Эти факторы могут быть разбиты на две группы: постоянные и переменные.

К первой группе относятся размер камер коксования по длине, ширине и высоте; толщина стен камер коксования; свойства огнеупоров, из которых выполнены стены (в основном, теплопроводность), конструктивные особенности печей, обеспечивающие равномерность обогрева по длине и высоте камеры коксования.

Ко второй группе относятся температура в отопительных простенках коксовых печей, температура выдаваемого кокса, отопительный газ и коэффициент избытка воздуха, компонентный состав угольной шихты, влажность, плотность насыпной массы, угольной шихты, выход летучих веществ, полнота загрузки коксовых печей.

Такие факторы, как температура выдаваемого кокса и качество угольной шихты, определяющие качество кокса, должны нормироваться и поддерживаться практически постоянными в допустимых пределах. Поскольку производительность одной камеры прямо пропорциональна полезному объему печи и обратно пропорциональна обороту печей, то есть периоду коксования, целесообразно рассмотреть влияние этих факторов на развитие конструкций коксовых печей.

Если принять обозначения l — полезная длина камеры коксования, h — полезная высота и b — средняя ширина, то при плотности насыпной массы угольной шихты в камере коксования γ, т/м^3, разовая загрузка P составит $P = lbh\gamma$ для двух печей, имеющих размер камер по длине и по высоте, равный соответственно l_1, l_2 и h_1, h_2, при одинаковых средней ширине камеры коксования b, плотности насыпной массы и температуре в отопительных каналах. При одинаковой продолжительности коксования отношение часовой производительности одной камеры к другой будет равно

$$P_1 / P_2 = l_1 b h_1 \gamma\tau / l_2 b h_2 \gamma\tau = b_1 h_1 / b_2 h_2,$$

то есть при изменении длины или высоты печной камеры производительность будет меняться в линейной зависимости. Это определяет тенденцию увеличения размеров камеры коксования, в основном длины и высоты, так как увеличение ширины камеры коксования связано с увеличением продолжительности коксования и изменением качества кокса.

Если взять для сравнения две печи, имеющие различную ширину b_1 и b_2, то при одинаковых других линейных размерах, плотности насыпной массы шихты в камере коксования и температурах в отопительных каналах отношение их производительностей будет

$$P_1 / P_2 = b_1 lh\gamma\tau_2 / b_2 lh\gamma\tau_1 = b_1\tau_2 / b_2\tau_1,$$

то есть изменение производительности печей в данном случае не подчиняется линейной зависимости, так как при принятых условиях отношение τ_2 / τ_1 не может быть равно единице. Таким образом, вопрос о зависимости производительности коксовых печей от ширины камеры коксования определяется зависимостью между шириной камеры и продолжительностью коксования. Естественно, что вопрос продолжительности коксования связан с такими переменными факторами, как температура коксования и температура кокса. Однако ранее уже указывалось, что температура кокса в зависимости от технологических свойств угольной шихты и требований к качеству кокса устанавливается в пределах 1050...1100 °С, а температура в отопительной системе не может быть повышена более чем до 1410 °С.

При расчетах обычно рассматривается половина камеры коксования и прилегающая к угольной загрузке стенка камеры коксования, поскольку передача тепла через стенку в камеру осуществляется с двух сторон одинаково, что определяется конструкцией печей. Поскольку процессы в камере коксования весьма сложны для расчетов, принимается ряд серьезных допущений, которые корректируются на основе обработки большого числа практических данных, полученных на основании анализа эксплуатации коксовых печей различных конструкций почти за 60 лет.

Принимается, что угольная загрузка и стенка камеры коксования представляют собой плоскую однородную плиту. Нагрев плоской плиты при постоянной температуре определяется уравнением Фурье

$$dt / d\tau = \alpha d^2 t / dx^2,$$

где t — температура нагреваемой плиты в любой точке, находящейся по тепловому потоку на расстоянии x в момент времени τ; α — коэффициент температуропроводности, м^2/ч.

Решение этого уравнения в зависимости от граничных условий приводит к установлению различных закономерностей влияния ширины камеры коксования на продолжительность — период коксования.

За последнее время исследованиями на коксовых батареях современных конструкций, с учетом небольшой толщины стенки камеры коксования 80...115 мм, улучшенных теплофизических характеристик огнеупорных материалов, получены данные, указывающие на то, что в зависимости от увеличения ширины камеры коксования продолжительность коксования возрастает в степени 1,2...1,4.

Зависимость продолжительности коксования от толщины стенки связана и с качеством ее материала. При изменении толщины стенки на 1 мм продолжительность коксования меняется на 3,5...10 мин.

В процессе нагрева коксующейся загрузки большое значение имеет испарение влаги и теплоперенос влагой; теплофизические характеристики угольной загрузки в процессе коксования значительно изменяются. Например, λ и α увеличиваются почти в 10 раз; теплопередача в коксовой камере осуществляется не только теплопроводностью, но и конвекцией; в процессе коксования происходят химические реакции, сопровождающиеся экзотермическими и эндотермическими эффектами. В современных программах по расчету продолжительности коксования эти факторы в какой-то степени учитываются.

Новая типовая отечественная коксовая батарея большой емкости (конструкции Гипрококса) принята из двух блоков по 41 печи в каждом. Между блоками размещается угольная башня. Эта компоновка коксовых батарей является принципиально новой, при которой повышается надежность обеспечения шихтой, на 50% уменьшается количество резервных загрузочных машин, сокращается длина концевых площадок, появляется возможность осуществлять перекладку и другие ремонты в пределах каждого блока независимо друг от друга, что обеспечивает в этих случаях минимальную потерю объема выпускаемой продукции (табл. 15.3).

Таблица 15.3 — **Основные данные по новой коксовой батарее Гипрококса**

Полезный объем, $м^3$	51
Длина общая, мм	16820
Высота общая, мм	7000
Ширина камеры средняя, мм	480
Число загрузочных люков	4
Конусность, мм	50
Толщина стен камеры коксования, мм	130/115/105
Производительность батареи, тыс. т в год валового кокса 6%-й влажности	1140

Устранение пылевыделения при выдаче кокса из печей обеспечивается установкой беспылевой выдачи кокса. Установка состоит из передвижного пылеотсасывающего зонта, устанавливаемого на двересъемной машине, стационарного коллектора вдоль фронта печей, устройств очистки и дымососа, обеспечиваю-

щего разрежение в коллекторе. В конструкции установки учтен опыт эксплуатации действующих установок. «Концы» кокса, а также возможные обвалы головок коксового пирога подлежат уборке при помощи специальных конвейеров скребкового типа, установленных на обслуживающих площадках с машинной и коксовой сторон батареи параллельно фронту печей.

Конвейеры имеют небольшое заглубление по отношению к уровню настила обслуживающих площадок и малую скорость движения цепи, что обеспечивает безопасность конструкции. «Концы» кокса транспортируются конвейером за пределы батареи, где выгружаются в контейнеры для вывоза автотранспортом или при помощи перегрузочных устройств передаются в коксовозные вагоны.

Производительность труда на этой батарее (полезная емкость камеры 51 м^3) по сравнению с батареей с печами полезной емкостью камеры 41,6 м^3 увеличивается и снижается себестоимость кокса.

Гипрококсом разработаны конструкции коксовых печей для коксования трамбованной шихты объемом 32,1 м^3 с загрузкой 35,31 т шихты, а также конструкции коксовых печей с камерами шириной 600 мм.

За рубежом основная стратегия при реконструкции и модернизации коксового производства определялась снижением производства черных металлов, а значит, и производства кокса. Уменьшение производства кокса происходит, в основном, за счет вывода из эксплуатации устаревших, маломощных коксовых батарей, с работой которых и связаны отрицательные экологические последствия.

Основным направлением развития конструкций коксовых печей является сооружение коксовых батарей большой мощности с печами повышенной емкости — 42, 47, 62, 70, 93 м^3 (Германия). Увеличение полезного объема камеры коксования достигается за счет увеличения ширины камеры до 590...620 мм и высоты до 7,85 м.

Увеличение ширины камеры, по мнению специалистов фирмы «Крупп-Копперс», имеет следующие преимущества:

- при одинаковых условиях коксования температура в шихте повышается медленно, т. е. скорость коксования становится меньше, что положительно сказывается на качестве кокса;
- величина внутреннего давления повышается пропорционально квадрату скорости коксования, т. е. при более широкой камере внутреннее давление меньше;
- степень усадки коксового пирога пропорциональна ширине камеры; при более широкой камере щель между коксовым пирогом и нагревательной стенкой больше, что приводит к более легкому выталкиванию коксового пирога;
- меньшие нагрузки в связи с благоприятным соотношением усадки и выталкивания способствуют долговечности батареи.

Характерной особенностью современных зарубежных конструкций коксовых печей является уменьшение толщины греющей стенки до 90...95 мм с использованием сверхплотного динаса и новых материалов. Широко применяется

автоматизация обогрева коксовых батарей. Стабилизация оптимального теплового режима процесса коксования достигается при автоматизации обогрева и обеспечивает повышение их производительности на 1...3%, снижение расхода тепла на коксование на 5...15%, улучшение прочности кокса на 0,5...1,5%. Следует отметить рост стоимости строительства и ремонтов коксовых батарей с печами большой емкости. На вновь вводимых коксовых батареях применяется весь арсенал средств по защите окружающей среды: бездымная загрузка, беспылевая выдача кокса и др.

По оценке зарубежных специалистов, переход к коксовым печам большой емкости позволяет повысить технико-экономическую эффективность процесса коксования и снизить выбросы в атмосферу. Так, число рассеянных источников выбросов на установках мощностью 2 млн т кокса в год с печами высотой 7,5 м в 2,5 раза меньше, чем на установке такой же мощности с печами высотой 4 м. Кроме того, число выдач кокса на батареях с печами большой емкости уменьшается, что способствует дальнейшему сокращению выбросов на одну тонну кокса.

Наращивание производственных мощностей зарубежных коксохимических заводов за последние 10...15 лет происходило в направлении увеличения габаритов коксовой камеры путем применения огнеупоров повышенной теплопроводности и термический устойчивости. Рабочие характеристики динасовых огнеупоров улучшают введением добавок оксидов меди, титана, железа. Проходили испытания новые огнеупоры: магнезит (основа MgO), муллифракс (плавленый муллит), рефракс (силикон-карбид со связующим силикон-нитридом). Во многих странах испытания новых огнеупоров совмещали с уменьшением толщины стенки камеры коксования и повышением температуры в отопительных каналах. Установлено, что уменьшение толщины стенки камеры коксования с 110 до 70 мм соответствует при одинаковом качестве кирпича повышению температуры в отопительных простенках на 100 °С или же сокращению периода коксования на 3 ч. В Германии, Японии, Франции, Англии работают коксовые батареи с камерами, где толщина стенки составляет 70...90 мм.

Особое внимание уделяется комбинированным процессам (комплексным схемам), которые могут дать экономически эффективное решение. По некоторым данным, совершенствование технологии коксования позволяет повысить удельную производительность коксовых печей при более однородной по плотности загрузке на 8%; при улучшении обогрева печей с более равномерной по плотности загрузкой на 4%; при загрузке сухой шихты, нагретой до 100 °С, на 28%; при загрузке шихтой, нагретой до 220 °С, на 16%; за счет кладки печи из динасового кирпича с более высокой теплопроводностью на 20%.

Все это позволяет снизить относительное число печей при той же выработке кокса со 100 до 52. Термический КПД системы коксования может быть повышен за счет утилизации тепла кокса и сырого коксового газа, улучшения системы обогрева печей, снижения потерь тепла на излучение и с отходящими газами.

Производительность коксовой печи шириной 450 мм из плотного динаса теплопроводностью 7,5...9,2 (вместо 6,6 кДж·м/ч·град у обычного динаса) может

достичь 45 кг/м^3 · ч без применения вспомогательных технологий, но при условии использования всех технических возможностей и при температуре в отопительных каналах 1350 вместо 1280 °С. С применением термической подготовки шихты удельная производительность возрастает до 70 кг/м^3 · ч. Фирма «Бергбауфоршунг» (Германия) в качестве будущего агрегата для получения кокса рассматривает печь с размерами 9700×50×20 000 мм, полезным объемом 145 м^3 и разовой выдачей кокса 100 т с использованием термически подготовленной шихты перед коксованием.

Модель такой печи уже построена. Коксовый реактор — это не только количественно, но и качественно новый подход к конструкционному и технологическому оформлению процесса слоевого коксования.

Уже отмечалось, что в связи со снижением спроса на химические продукты коксования за рубежом (США, Индия, Китай и т. д.) начали строить простейшие коксовые печи без улавливания химических продуктов коксования типа «ульевых» печей, в которых в настоящее время выжигается уже более 4,5 млн т кокса. Коксовые батареи «ульевых» печей характеризуются значительно меньшими выбросами вредных веществ в окружающую среду.

16.1. Влияние технологии коксования на качество кокса, выход и качество химических продуктов коксования

Технология коксования складывается, в основном, из соблюдения (выдерживания) основных режимов работы коксового цеха: температурного режима коксования, т. е. установленных температур в отопительной системе коксовых печей и температуры готового кокса; гидравлического режима коксовых печей, от которого зависит температурный режим, сохранность кладки коксовых печей; режима выдачи и загрузки печей и режима охлаждения и сортировки кокса.

Правильно подобранный и соответствующим образом выдержанный температурный режим обеспечивает такие важнейшие показатели качества кокса, как его прочность и гранулометрический состав.

В настоящее время в соответствии с Правилами технической эксплуатации процесс коксования считается законченным, когда температура кокса достигнет 1050 °С. Если по каким-либо причинам происходит задержка выдачи кокса сверх установленного времени периода коксования (перестой печей), то кокс становится более мелким. В нем уменьшается количество крупных классов >60 мм, и особенно крупнее 80 мм. Одновременно возрастает количество класса 25...40 мм. При этом кокс становится прочнее и его истираемость уменьшается, показатели прочности кокса по М25 могут увеличиваться, показатель М10 уменьшается, что свидетельствует о возрастании прочности вещества кокса и его устойчивости к истирающим усилиям. В условиях перестоя печей может уменьшаться также показатель М40 при определении прочности кокса в малом барабане. Это следствие уменьшения среднего диаметра кусков кокса в результате развития трещиноватости кокса.

При снижении температуры коксования и температуры кокса прочность кокса уменьшается, он становится более истирающимся, возрастает выход мелочи — показатель М10 малого барабана. В недогретом коксе много так называемого «недопала», то есть неготового кокса. Этот кокс и является основным

источником образования мелочи (показатель М10) при испытании кокса и при его попадании в доменную печь.

Следует отметить, что, по литературным данным, указанные выше изменения прочностных показателей кокса по малому барабану корреспондируются с показателями CSR и CRI.

Кокс, полученный при низких температурах коксования или выданный из печи раньше установленного времени периода коксования, всегда крупнее оптимального. Выход классов крупности >60 мм, и особенно >80 мм, значительно больше, чем у кокса, полученного при оптимальном температурном режиме. При одновременном изменении состава угольной шихты, ее помола и температурного режима коксования наиболее существенно влияет на качество кокса изменение теплового режима.

На ФС и среднюю крупность кокса значительное влияние оказывает скорость нагрева угольной загрузки. Повышение конечной температуры кокса в пределах 1000...1130 °С с увеличением его выдержки в печах без изменения скорости нагрева не оказывает заметного влияния на крупность кокса. Повышение конечной температуры в осевой плоскости коксового пирога на 100 °С при соответствующем повышении температуры в отопительных простенках без изменения периода коксования, т. е. при интенсификации процесса, приводит к следующим изменениям качества кокса: снижению содержания классов крупности >80 и >60 мм соответственно на 2...8 и 3...12 % мас.; уменьшению величин показателя М40 на 0,4...2,4 % мас., а М10 — на 0,3...1,0 % мас.; повышению структурной прочности на 1,2...1,1 % мас.; увеличению общей пористости на 0,6...1,7 % мас.; снижению удельного электросопротивления на 40...100 Ом · м; уменьшению реакционной способности на 0,02...0,09 мл/(г · с).

Таким образом, при интенсификации процесса коксования показатели качества кокса, за исключением индекса М40, улучшились. Но уменьшение этого показателя связано не с понижением сопротивления дробящим усилиям, а с уменьшением крупности кусков кокса.

При коксовании влажной и термически подготовленной шихты существует обратная линейная зависимость между крупностью и прочностью кокса, с одной стороны, и скоростью коксования — с другой. С увеличением скорости коксования снижается содержание классов >40 мм, и особенно сильно класса крупнее 80 мм, и механическая прочность кокса, полученного из печей разной ширины. Однако при одинаковой температуре отопительных каналов в широких камерах получается более крупный кокс с повышенной прочностью. Истираемость кокса уменьшается при повышении конечной температуры коксования, независимо от состава шихты и ширины печной камеры.

Большое значение имеет соблюдение требований по равномерности обогрева камеры коксования, по длине и высоте. Если обогрев камеры неравномерный, то в камерах коксования, наряду с участками недогретого кокса, могут быть и участки перегретого, т. е. при неравномерном обогреве резко возрастает неравномерность качества кокса по прочности и крупности.

Режим выдачи и загрузки камер коксования также влияет на прочность и крупность кокса. Так, при выдаче кокса из печей раньше положенного времени он имеет более низкую температуру, а значит, и меньшую готовность, то есть в коксовом пироге могут быть участки «недопала». Нарушения технологии загрузки коксовых печей являются причиной увеличения неравномерной плотности насыпной массы угольной шихты в камере коксования от 0,62 до 0,75 т/м^3. Это, в свою очередь, при отрегулированном обогреве печей, приводит к перегреву или недогреву менее или более плотных участков коксуемой загрузки с соответствующими последствиями для качества кокса.

При недогрузах камеры коксования увеличивается объем подсводового пространства камеры, и в результате этого уменьшается скорость движения и эвакуации парогазовых продуктов. Это приводит к повышению температуры подсводового пространства, пиролизу и повышенному отложению пироуглерода — графита — на сводах камеры. Нарастание графита на сводах, особенно при плохой работе графиторезов и системы обезграфичивания, приводит к ухудшению условий планирования шихты при загрузке ее в печь. В результате может снизиться разовая загрузка коксовых печей. Усиление пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве камер коксования приводит к росту плотности каменноугольной смолы с увеличением содержания свободного углерода. А это, в свою очередь, ухудшает отстаивание каменноугольной смолы от воды при переработке смолы в химических цехах. Перегрев подсводового пространства приводит также и к уменьшению выхода смолы, содержанию фенолов в смоле, толуола и ксилолов в сыром бензоле.

Правильно отрегулированный гидравлический режим обеспечивает равномерный обогрев камеры коксования. При нарушениях гидравлического режима в камере коксования могут быть участки горения кокса перед выдачей. Большое значение для качества кокса имеет режим охлаждения и сортировки кокса. При мокром тушении важен равномерный прием кокса в тушильный вагон. Т. к. время тушения, т. е. время подачи воды на заливку кокса, устанавливается постоянным для данного оборота печей, при неравномерной загрузке выданного коксового пирога в тушильный вагон на участки с разным количеством раскаленного кокса попадает одинаковое количество воды. Значит, влажность кокса будет неравномерной.

Большое значение для равномерной влажности кокса при мокром тушении имеет равномерность обогрева печей по батарее.

При неравномерном обогреве кокс, выданный из разных печей, будет отличаться не только по температуре, но, что особенно важно, и по крупности. Т. к. время тушения постоянное, крупный кокс будет менее влажным, чем мелкий. Неравномерный прием кокса в тушильный вагон является причиной попадания на коксовую рампу недотушенных участков раскаленного кокса, что вызывает его горение на рампе и требует ручной заливки.

После тушения кокс должен некоторое время находиться на коксовой рампе для того, чтобы испарилась лишняя влага. Если время выдерживания кокса на рампе не соблюдается, влажность кокса увеличивается.

При сухом тушении кокса несоблюдение установленных режимов может вызывать повышенный угар кокса, т. е. уменьшение его выхода. Нарушение режима сортировки кокса приводит к уменьшению выхода металлургического кокса и «загрязнению» его мелкими классами.

16.2. Влияние технологии эксплуатации коксовых печей на их сохранность

По принятым нормативам коксовая батарея должна работать без снижения производительности 25 лет. В большинстве случаев ускоренный износ кладки происходит вследствие нарушений правил технической эксплуатации и создания условий, опасных для службы динасовых огнеупоров. Продолжительность периода нормальной эксплуатации коксовых батарей могла бы быть увеличена, если бы удалось замедлить скорость разрушения отдельных быстроизнашивающихся зон.

Дефекты в зависимости от причин появления можно условно подразделить на 3 группы:

1) возникшие в результате механических усилий;
2) возникшие в результате термических ударов при глубоких теплосменах;
3) возникшие в результате нарушений гидравлического и температурного режимов обогрева.

К механическим повреждениям относятся все виды деформации стен камер, подрезы в стенах камер у подов, стертости и разрушения стен от соприкосновения с деформированными штангами коксовыталкивателей, истирание коксом подов печей, смещения и наклоны простенков в сторону камер, провалы стен в головочной части камер, отбитости кромок головочных кирпичей, смещения и разрушения кладки под загрузочными люками, разрушения фасадов простенков. Наиболее опасными механическими повреждениями являются деформации стен — вогнутости и выпуклости, которые предопределяют необходимость аварийной остановки коксовых батарей.

Анализ динамики увеличения количества камер с деформациями кладки камер коксования показывает, что деформации имеются не на всех батареях, даже со сроком службы более 20...25 лет, и не во всех камерах коксования, а только там, где были в разное время допущены грубые нарушения ПТЭ, основными из которых являются перегрузки камер шихтой, отложения избыточного графита на стенах печей и связанный с ними и другими причинами «тугой» ход коксового пирога, то есть движение кокса при усилиях выдачи, намного превышающих нормативные, а зачастую и «бурение» — заклинивание в камере при выдаче кокса, выдача кокса из камер, расположенных рядом с пустыми.

В случаях «тугого хода» и «бурениях» кокса усилия на кладку значительно превышают расчетные показатели. Появляющиеся при этом незначительные де-

формации, в свою очередь, становятся причиной дальнейших случаев «бурения» кокса и полного разрушения простенков. Как показывает анализ случаев «бурения» кокса на 12 заводах, 50% всех случаев происходило из-за дефектов кладки в сочетании с нарушением особого режима загрузки недогружаемых печей, 15...20% приходится на различные нарушения обогрева, остальные причины — это несоответствие планируемого состава шихты состоянию кладки старых батарей, частые перешихтовки с ухудшением усадочных свойств шихты, нарушения технологической дисциплины в коксовых и углеподготовительных цехах.

Разрушения стен в головочной части камер коксования с машинной стороны появляются в результате повторных толканий кокса при его «забуривании» без выяснения причин и принятия необходимых мер к устранению причин, вызывающих «бурение» кокса. «Тугой ход» коксового пирога возникает в результате сопротивлений, которые могут возникнуть при выталкивании его из камеры. Известны два основных вида таких сопротивлений: не связанные с изменением свойств коксового пирога, возникающие в результате внешних механических сопротивлений и связанные с изменением свойств коксового пирога, например недостаточная поперечная усадка, недогрев, перегрев и т. п.

Одной из причин «тугого хода» и «бурения» кокса являются излишние отложения стенового и сводового графита (пироуглерода), который при выдаче создает значительные механические сопротивления. Графит, откладывающийся в материальных швах и неплотностях кладки, способствует ускоренному разрушению печей. Если своевременно не устранять «свежие», еще непрочные отложения пироуглерода при каждой выдаче кокса, то в дальнейшем эти операции значительно усложняются, кроме того, упрочнение отложений приводит к возрастанию механических сопротивлений при выдаче кокса и его «бурению».

На печах с нижним подводом газа «бурение» кокса зачастую происходит из-за нарушений обогрева вследствие забивания газоподводящей арматуры смолистыми веществами и нафталином при плохой очистке отопительного газа.

Одним из признаков возможного «бурения» кокса, особенно при изменении свойств угольной шихты, является «тугой ход» (повышение ампеража при выдаче кокса) групп камер, объединенных одной серией. В этих случаях следует выяснить характер изменения качества угольной шихты для принятия мер, в том числе изменение температурного режима, периода коксования и т. д.

Обеспечение нормальной службы армирующих устройств — одно из важнейших условий сохранности кладки коксовых печей.

16.3. Определение срока службы коксовых батарей

Амортизационный срок службы коксовой батареи определяется в пределах 18...25 лет. Действительный срок службы коксовой батареи зависит от условий ее эксплуатации, ремонтов и может составлять 15...50 лет

Возникновение и нарастание дефектов огнеупорной кладки отопительных простенков практически всех коксовых батарей в первые 3...5 лет эксплуатации происходит примерно одинаково, начиная от головочных частей, что ведет к его быстрому разрушению. В результате коксовые батареи выходят из строя ранее запланированного срока службы. Благодаря своевременным поддерживающим профилактическим и капитальным ремонтам срок службы коксовых батарей может быть значительно продлен.

На Российской коксохимической теплотехстанции В. И. Швецовым предложен метод определения возраста коксовой батареи в годах, применяя который можно ориентироваться в направлении организации ремонтов или полной остановки батареи для ее перекладки.

Расчетный возраст батареи (T_p) определяется по газопроницаемости кладки печных камер (T_1), их геометрии (T_2) и равномерности обогрева батареи (T_3):

$$T_p = (0{,}05T_1 + 0{,}8T_2 + 0{,}15T_3) \cdot M \cdot T_\phi / П,$$

где T_1–T_3 — расчетный возраст батареи по каждому из указанных параметров, лет; M — проектная производительность батареи по коксу, т/год; T_ϕ — фактический возраст батареи, лет; $П$ — количество кокса, произведенного за период эксплуатации, т.

Расчетный возраст батареи по газопроницаемости кладки T_1 вычисляется по формуле:

$$T_1 = A(Г - 2),$$

где $Г$ — отношение объема перетоков сырого коксового газа в отопительную систему к общему выходу газа с батареи, % об. (определяется по инструкции бывшей Всесоюзной коксохимической станции (ВКХС) № 32–83 ИР); A — коэффициент, устанавливаемый в зависимости от высоты печных камер — H, м:

H, м	до 5	5,5...6	7
A	5	3,75	2,5

Расчетный возраст батареи по геометрическим размерам коксовых камер T_2 рассчитывается по величине обратной конусности камер K, которая определяется как разность между наибольшей и наименьшей шириной камеры, если соответствующие сечения камеры расположены по ходу коксового пирога (в противном случае $K = 0$).

Вычисления ведутся по формуле

$$T_2 = 0{,}2AK.$$

Расчетный возраст батареи по равномерности обогрева $T_з$ находится как максимальная из трех величин:

$$40(1 - K_б) \cdot А; 20(1 - K_{бк}) \cdot А; 0{,}8A \cdot Д,$$

где $K_б$ — коэффициент равномерности температур в контрольных вертикалах по длине батареи; $K_{бк}$ — то же в крайних вертикалах. Оба коэффициента — средние для машинной и коксовой сторон. $Д$ — среднее арифметическое из абсолютных величин экстремальных отклонений среднебатарейной кривой распределения температур по длине простенков от заданной в интервале между третьими вертикалами с каждой стороны.

Если расчетный возраст батареи достиг или превысил нормативное значение (равное по предложению В. И. Швецова 8A лет), то следует провести капитальный ремонт или перекладку.

17.1. Новые процессы подготовки углей для слоевого коксования

Новая технология подготовки углей к коксованию экономически целесообразна в следующих случаях:

1. Если применение новых технологических приемов и оборудования позволяет повысить физико-механические свойства кокса, уменьшить дробимость и истираемость, улучшить гранулометрический состав и таким образом улучшить технико-экономические показатели доменной плавки: снизить расход кокса, увеличить производительность доменных печей.
2. Если новая технология подготовки углей позволяет ввести в угольную шихту более дешевые угли. Обычно это угли плохо коксующиеся, но добываемые открытым способом, длиннопламенные, газовые, слабоспекающиеся. В этом случае задача новой технологии обеспечить сохранение качественных показателей кокса на прежнем уровне, при улучшении технико-экономических показателей коксового производства.
3. Если необходимо получение кокса специального назначения с заранее заданными свойствами.
4. Если необходимо достижение современного уровня экологичности коксового производства.

Совершенствование существующей и создание новой технологии подготовки углей для коксования включает комплекс мер и технических приемов, основными из которых являются внедрение новых приемов обогащения углей, рациональное составление угольных шихт, оптимальные степень и условия измельчения углей, увеличение плотности угольной загрузки, сушка и предварительный нагрев перед коксованием (термическая подготовка) и др.

Значительное повышение плотности угольной загрузки, направленное, в основном, на улучшение качества кокса, который получают из шихт с большим участием слабоспекающихся углей, достигается различными способами. К ним можно отнести трамбование угольной шихты и частичное брикетирование. Практическое осуществление этих методов повышает также производительность коксовых печей.

17.1.1. Термическая подготовка углей перед коксованием

Термическая подготовка углей перед коксованием заключается в нагреве их до режимной температуры и преследует цель уменьшить влажность угольной шихты до определенного оптимального уровня (сушка) или удалить практически полностью внешнюю влагу угля, загружая при этом нагретую угольную шихту в коксовые печи. Коксование термически подготовленной угольной шихты имеет следующие преимущества:

- улучшается качество кокса (прочность, равномерность по крупности);
- расширяется сырьевая база коксования за счет увеличения в шихте доли слабоспекающихся и газовых углей;
- увеличивается производительность коксовых печей на 25...40%;
- уменьшается количество сточных вод.

Влияние термической подготовки на процесс коксования углей является сложным и, в основном, проявляется в следующем: при уменьшении влажности угля увеличивается насыпная плотность загрузки в камере коксования. Это приводит к тому, что спекаемость угольной загрузки повышается за счет повышения плотности поверхностного контакта зерен угля, увеличивается скорость нагрева в стадиях предшествующих переходу в полукокс; уменьшается трещиноватость кокса за счет снижения перепада температур в загрузке и уменьшения градиента скоростей усадки смежных слоев полукокса, имеется тенденция к снижению сернистости кокса. При термической подготовке расширяется температурный интервал пластичности углей и температура максимального размягчения сдвигается в область более высоких значений.

Положительное влияние предварительной термической подготовки на качество кокса тем больше, чем меньше спекаемость шихты и больше выход летучих из нее. Каждый тип угля и шихты характеризуется определенной температурой предварительного нагрева, при которой получают максимальный эффект. Так, наилучшие результаты для шихт, составленных из кузнецких углей, были получены при нагреве их перед коксованием до 130...140 °С, донецкие можно нагревать выше.

В настоящее время разработано несколько схем термической подготовки углей газовым теплоносителем, но они имеют ряд недостатков, главными из которых являются большой объем теплоносителя, значит, большие объемы оборудования, энерго- и капиталоемкость, взрывоопасность.

17.1.2. Совмещенный процесс термической подготовки угольной шихты и охлаждения кокса

В результате поиска оптимального вида теплоносителя для предварительной термической обработки угольных шихт Б. И. Бабаниным и В. И. Бабаниным

(ВУХИН) была разработана новая высокоэффективная технология термической подготовки шихты, предусматривающая использование в качестве теплоносителя для нагрева угольной шихты горячего кокса, выдаваемого из коксовых печей.

Эта технология позволяет совместить в одном процессе термическую подготовку шихты и сухое тушение кокса. В результате в полной мере реализуются положительные эффекты, которые могут дать эти процессы, и достигается: существенное уменьшение удельных капитальных вложений в коксовое производство; сокращение (до 40% мас.) расхода тепла на производство кокса; уменьшение выбросов вредных веществ в окружающую среду. Принципиальная технологическая схема совмещенного процесса показана на рис. 17.1.

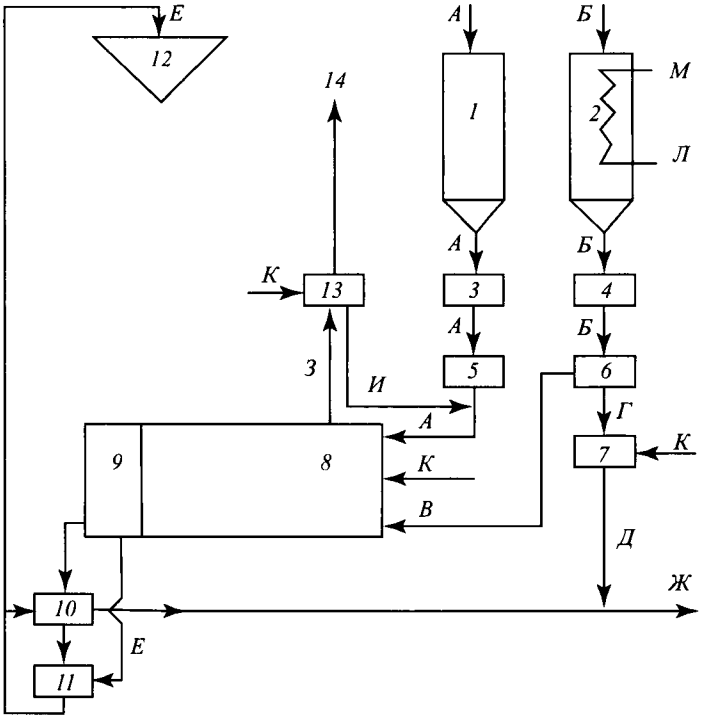


Рисунок 17.1 — Принципиальная технологическая схема термической подготовки угольной шихты горячим валовым коксом:
1 — бункер шихты; 2 — водоохлаждаемые панели; 3 — дробилка; 4 — толкатель; 5 — толкатель-дозатор; 6 — грохот — отделитель коксовой мелочи <25 мм; 7 — накопитель коксовой мелочи; 8 — барабанный ТО; 9 — отделитель шихты; 10 — накопитель охлажденного кокса; 11 — накопитель — толкатель нагретой шихты; 12 — бункер нагретой шихты; 13 — ловушка угольной пыли; 14 — пары в атмосферу; А — исходная угольная шихта; Б — раскаленный кокс из коксовой печи, 1050 °С; В — охлажденный до 600...650 °С кокс крупностью >25 мм; Г — горячая коксовая мелочь крупностью <25 мм; Д — охлажденная коксовая мелочь крупностью <25 мм; Е — термоподготовленная шихта; Ж — охлажденный кокс; З — пары влаги воды и охлаждающей технической воды; И — угольная пыль, унесенная парами влаги; К — техническая вода; Л — химически очищенная холодная вода для водоохлаждаемых панелей; М — горячая вода или пар

На теплообмен с угольной шихтой направляется кокс крупностью >25 мм. Для этого выданный из печей горячий кокс предварительно подвергают сепарации с выделением коксовой мелочи крупностью <25 мм, которая охлаждается водой. Прямой теплообмен между угольной шихтой и горячим коксом осуществляется в специальном ТО. Благодаря значительному превышению тепловоспринимающей поверхности дисперсной угольной шихты по сравнению с теплоотдающей поверхностью горячего кускового кокса, экранирующему действию влаги, содержащейся в шихте, и сравнительно небольшой теплопроводности кокса контактный теплообмен между этими материалами при их перемешивании не сопровождается локальными перегревами угольной шихты и последняя нагревается достаточно равномерно.

В результате теплообмена угольная шихта нагревается до 120 °С, а кокс охлаждается до 180...200 °С. Продолжительность теплообмена зависит от величины начальной температуры кокса и составляет 5,0...7,5 мин. При перемешивании углекоксовой смеси в ТО кокс подвергается мягкой истирающей механической обработке с образованием коксовой мелочи, имеющей практически такую же крупность, как нагретая угольная шихта.

В процессе теплообмена между угольной шихтой и коксом происходит испарение влаги, содержащейся в угле. Водяные пары выводятся из ТО через сбросную свечу и подвергаются обеспыливанию. Уловленная пыль возвращается в ТО. Для предотвращения попадания воздуха в ТО поддерживается положительное давление на уровне 20...59 Па.

После завершения теплообмена углекоксовая смесь подвергается грохочению для отделения нагретой шихты от охлажденного кокса. Нагретая шихта системой пневмотранспорта подается в накопительные бункеры и далее поступает на коксование. Охлажденный кокс направляется на сортировку.

Потребность в тепле для предварительного нагрева шихты до 130...140 °С составляет 50...55 % от тепловых ресурсов кокса, производимого из этой шихты.

Реализация избыточного тепла кокса может осуществляться различными способами. Так, если накопительный бункер раскаленного кокса оснащается водоохлаждаемыми панелями, то получаются энергоносители — пар или горячая вода. В теплообменный аппарат и на грохот для рассева раскаленного кокса можно распылять соответствующее количество воды, на испарение которой расходуется избыточное тепло кокса. Для контактного теплообмена с шихтой используется 50 % производимого кокса, а остальная часть кокса охлаждается обычным способом.

Глубокая термическая подготовка шихты перед коксованием (нагрев до 140...180 °С, уменьшение влажности до 0...2 %) не единственное технологическое решение предварительного нагрева угольной шихты. Так, в Японии на заводе Оита работает промышленная установка по сушке исходной шихты с целью обеспечения ее постоянной влажности на уровне 5...5,5 %. Для сушки используют жидкий органический теплоноситель, циркулирующий в замкнутом контуре (рис. 17.2). В боровах коксовых батарей имеются змеевики, в которых

теплоноситель нагревается от 80 до 150 °С, используя тепло сбрасываемых дымовых газов. В стояках газосборника коксовой батареи предусмотрены рубашка и змеевики, где, используя тепло прямого коксового газа, этот же теплоноситель нагревают до 195...200 °С. Затем он поступает в барабанный ТО и, охлаждаясь до 80 °С, отдает тепло угольной шихте. На случай прекращения подачи шихты для теплоносителя предусмотрен аварийный холодильник, а при повышении влажности исходной шихты (например, в период дождей) имеется возможность дополнительного нагрева теплоносителя в трубчатой печи. На случай аварийных электроостановок предусмотрен дизель-генератор, обеспечивающий подачу жидкого теплоносителя в стояки и боров.

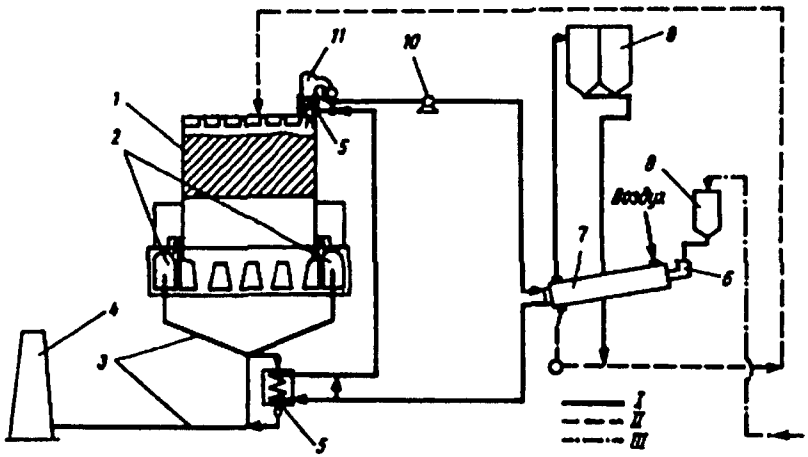


Рисунок 17.2 — Технологическая схема сушки шихты на заводе Оита (Япония):
1 — коксовые печи; 2 — борова; 3 — общий боров; 4 — дымовая труба; 5 — ТО; 6 — питатель; 7 — нагреватель шихты; 8 — бункер-накопитель; 9 — сборник пыли; 10 — насос горячего теплоносителя; 11 — стояк; I — линия горячего теплоносителя; II — нагретая шихта влажностью 5 %; III — влажная шихта

По сравнению с коксованием влажных шихт энергозатраты снижаются на 15...20 %, на 11 % повышается производительность, увеличивается срок службы кладки коксовых печей за счет стабилизации влажности и режима коксования.

Сопоставительный анализ показал, что оптимальной влажностью шихты для коксования насыпью является интервал 4,5...5,5 %. На основании этого анализа в Японии сделали вывод о перспективности предварительной сушки шихты и неперспективности ее термообработки.

В процессе промышленной эксплуататации первых многотоннажных установок термической подготовки шихты перед коксованием выявился крупный недостаток этого способа. В результате большого теплоотъема от стен камеры

коксования сразу после загрузки и развиваемого значительного давления распирания коксуемой загрузки наметился быстрый износ огнеупорной кладки, поэтому во многих странах отказались от термической подготовки углей перед коксованием на современных камерных коксовых печах.

17.2.3. Частичное брикетирование угольной шихты

Увеличение содержания брикетов повышает плотность насыпной массы частично брикетированных шихт, но снижает этот показатель для вмещающей шихты, находящейся в промежутках между брикетами (рис. 17.3). Так, при 30% мас. брикетов в шихте их объем составляет около 20%, а 80% объема занимает вмещающая шихта с меньшей плотностью, чем при обычном коксовании. Оптимум достигается при содержании брикетов в шихте, обеспечивающем, по данным отечественных исследователей, около 60% мас. вмещающей шихты.

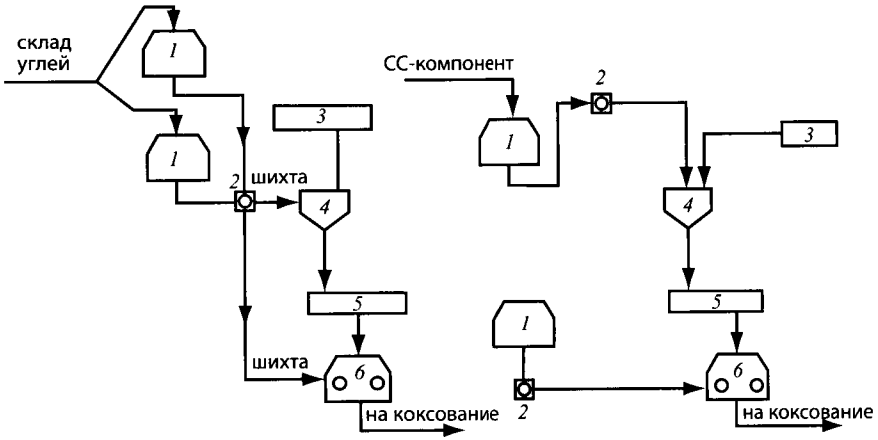


Рисунок 17.3 — Схемы процессов частичного брикетирования угольной шихты:
а — частичное брикетирование угольной шихты; б — брикетирование компонента шихты; 1 — бункеры компонентов; 2 — дробилка; 3 — сборник связующего; 4 — смеситель; 5 — брикетный пресс; 6 — смесительная машина

При повышении плотности шихты улучшается механическая прочность получаемого кокса, поэтому увеличение содержания брикетов в шихте (и, соответственно, плотности всей шихты) приводит к росту прочности кокса при некотором снижении его крупности. Кроме того, при одной и той же плотности насыпной массы небрикетированной и частично брикетированной (30% брикетов) шихты прочность кокса из последней выше. Это объясняется прежде всего эффектом вспучивания брикетов при пиролизе с дополнительным уплотнением вмещающей шихты.

На первой в СНГ установке брикетируемая часть шихты измельчалась до крупности (% мас.): 82 ± 1,5 % класса 0...3 мм, а небрикетируемая до 75 ± 1,5 % класса 0...3 мм.

В качестве связующего использовался стабилизированный окислением гудрон деасфальтизации («Брикетин 1»), асфальтоэкстрактные смеси и другие нефтяные продукты. Температура размягчения по кольцу и шару — 50...60 °С; содержание серы 2,4...2,8 % мас., массовая доля 3,4-бензпирена в «Брикетине» — не более 0,05 %.

Важным технологическим моментом является то, что коэффициент добавки связующего может колебаться не более чем ±0,1 % мас. от заданного к расходу шихты. Фактическая добавка связующего определяется как

$$P = D \cdot 100 / A(1 - W^r/100) + D,$$

где P — добавка связующего, % мас.; A — расход влажной угольной шихты, т; D — расход связующего, т; W^r — влага шихты, % мас.

17.2.4. Добавки органических веществ к шихте

При внесении в шихту для коксования оптимальных по качеству добавок органических веществ, обычно пеков или масел (при соответствующем их расходе), можно повысить спекаемость углей и шихт. Механизм действия органических добавок в общих чертах может быть представлен в следующем виде. При нагреве углемасляной смеси до температур, при которых еще не начинается термическое разложение угля, добавки распределяются по поверхности угольных зерен и частично адсорбируются ими. В период пластического состояния молекулы добавки проникают в межмолекулярное пространство изменяющегося вещества угля и способствуют повышению макромолекулярной подвижности по механизму внешней пластификации. Молекулы жидкой добавки раздвигают молекулы образовавшихся продуктов расщепления угля и затрудняют их взаимодействие в процессе поликонденсации. Одновременно добавки участвуют в реакциях водородного перераспределения, в результате которого перенос водорода добавок к реагирующим молекулам (радикалам) угля приводит к стабилизации и, как следствие, увеличению количества веществ со средней ММ, образующих жидкую фазу пластической массы. Кроме того, наличие вещества добавки повышает концентрацию в пластической массе жидкоподвижных продуктов. В результате возрастает количество, текучесть и термостабильность пластической массы, улучшаются условия формирования пластического контакта остаточного вещества угольных зерен и зарождения новой промежуточной фазы (мезофазы), с которой связывают развитие упорядоченной углеродистой (оптически анизотропной) структуры полукокса-кокса.

Основным фактором воздействия добавок считают их химический состав (при постоянном расходе добавок). Установлено, что парафиновые углеводороды практически не влияют на коксуемость углей, а вещества, в состав которых входит кислород (фенольные или хинонные группы, гетероциклы) ухудшают коксуемость шихт. Азот и азотсодержащие соединения не способствуют повышению коксующих свойств углей. В то же время высококонденсированные вещества типа асфальтенов, которые в больших количествах содержатся в каменноугольном пеке и тяжелых остатках переработки нефти, улучшают коксуемость; отмечается, что спекающие добавки эффективны в том случае, если содержат (% мас.) асфальтенов (β-фракция) — не менее 30...40, карбоидов (α-фракция) — не более 30...40 и имеют выход летучих веществ не выше 50...55. Учитывая, что зарождение и образование мезофазы связано с наличием в пластической массе определенного типа соединений (структур), к наиболее эффективным добавкам относят продукты, имеющие в своем составе зародыши мезофазы или образующие ее при карбонизации. Эффективность действия добавок зависит также от спекающих свойств углей. Ввод добавок к углям, обладающим достаточной спекаемостью (Ж, К, КЖ), не приводит к какому-либо заметному положительному эффекту. Для углей низкой спекаемости (Г, ОС, СС) и неспекающихся (Т, Д) действие добавки весьма ощутимо.

Целесообразным может быть введение добавки в угольные шихты с выходом летучих веществ не более 25...26% мас. и толщиной пластического слоя не выше 12...14 мм. Количество добавки не должно превышать 10% мас. при оптимальном количестве обычно 4...5% мас. Однако достаточно четкого критерия оценки добавок как спекающего агента пока еще нет, и конкретная задача выбора добавки решается, как правило, путем непосредственного определения опытным путем.

Приведенные выше основные принципиальные положения применения спекающих добавок для повышения качества кокса относятся к случаям коксования углей насыпью. В случае применения спекающих органических добавок при частичном или полном брикетировании угольных шихт, трамбовании или других случаях коксования уплотненных шихт механизм влияния спекающих добавок будет несколько иным, так как эффективность технологии для повышения прочности кокса в значительной мере обусловлена повышением плотности угольной загрузки в печных камерах, а связующее, например, концентрируется в брикетах, имеющих плотность 1,2 г/см^3. Вследствие сокращения расстояний между угольными зернами в уплотненной загрузке требуется меньшее количество жидкой фазы для их спекания. Прессование углей значительно увеличивает диффузионное сопротивление продуктам, выделяющимся при пиролизе, в результате чего последние более эффективно участвуют в реакциях синтеза, приводящих к увеличению количества продуктов, пластифицирующих остаточное вещество угольных зерен. Как следствие, отмечается повышение текучести и деформируемости угольных зерен, увеличение толщины пластического слоя и выхода жидкоподвижных продуктов деструкции углей. Вспучивание брике-

тов в пластическом состоянии приводит к дополнительному уплотнению вмещающей шихты. Это улучшает условия спекания и приводит к тому, что прочность кокса из частично брикетированной шихты получается всегда больше, чем прочность кокса из обычной шихты той же плотности, несмотря на то, что плотность небрикетированной части шихты в промежутках между брикетами несколько снижается по сравнению с обычными условиями.

17.2.5. Трамбование угольной загрузки

Коксование трамбованных шихт применяется в промышленном масштабе ряда зарубежных коксохимических предприятий, обеспечивая получение доменного кокса из шихт со значительным (до 85% мас.) участием газовых углей.

Технология трамбования угольной шихты (рис. 17.4) заключается в том, что шихта из угольных башен, находящихся над путями коксовыталкивающей машины, подается в трамбовочную камеру. В этой камере происходит послойное уплотнение шихты падающими молотками. Процесс уплотнения длится 3...4 мин. Полученный «угольный пирог» на поддоне, который является составной частью уплотнительной камеры, вдвигается в камеру коксования, поддон выдергивается из камеры коксования обратно в трамбовочную камеру, дверь коксовой камеры закрывается и процесс коксования начинается. Выделяющиеся при загрузке газы отсасываются через отверстия в своде камеры установкой, расположенной на специальном вагоне, передвигающемся по верху коксовой батареи. Эти газы сжигаются в топочной камере, установленной на вагоне, промываются и, освобожденные от пыли и несгоревших частиц, удаляются с температурой около 70 °С в атмосферу. Основными технологическими параметрами процесса трамбования шихты, обеспечивающими необходимые свойства угольного пирога, являются удельная работа трамбования, массовая доля в шихте углей различных марок, гранулометрический состав и влажность шихты.

Оптимальными параметрами трамбованного угольного пирога для шихт, например, из донецких углей являются: плотность 1130...1150 кг/м^3, прочность на 1 смятие — 12...16 Н/см^2, прочность на срез — 1,7...2,1 Н/см^2. Для получения угольного пирога высотой 4 м достаточной прочности необходима удельная работа трамбования 450...650 кДж/кг шихты в зависимости от массовой доли «мягких» углей, гранулометрический состав которых характеризуется значительной долей тонкодисперсных частиц: при получении угольного пирога высотой 5 м удельная работа трамбования должна составлять от 550 до 600 кДж/кг.

Повышение влажности трамбованной угольной шихты (% мас.): от 8 до 10 положительно влияет на плотность получаемого пирога; при превышении 10 прочностные свойства угольного пирога снижаются. В связи с этим на заводах, применяющих трамбование, влажность шихты должна быть стабилизирована в пределах 8...10% мас. С повышением степени измельчения шихты в пределах

78...96% мас. содержания классов менее 3 мм уменьшается плотность и прочность угольного пирога на смятие и увеличивается прочность на срез.

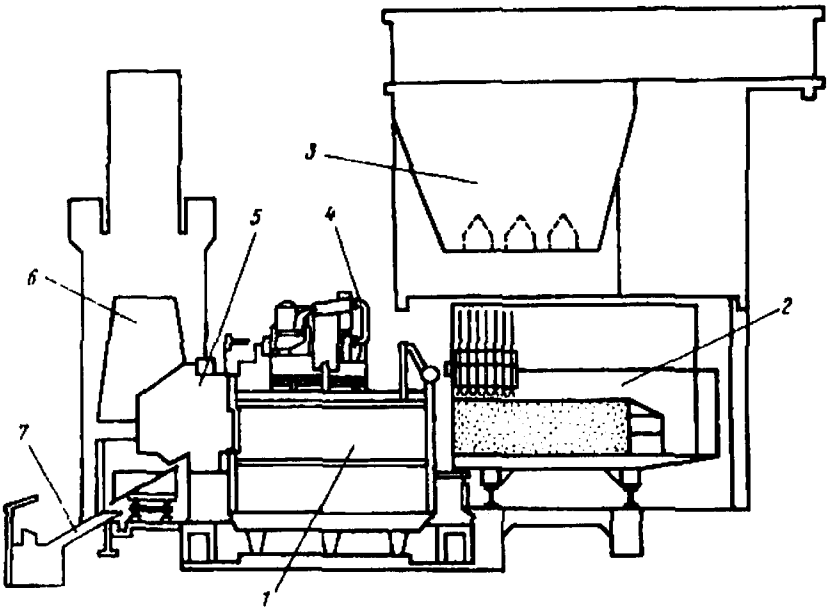


Рисунок 17.4 — Схема применения трамбования угольной загрузки:
1 — камера коксования; 2 — трамбовочно-загрузочно-выталкивающая машина (ТЗВ); 3 — угольная башня; 4 — система очистки газов загрузки; 5 — система беспылевой выдачи кокса; 6 — тушильная башня; 7 — коксовая рампа

Оптимальной степенью измельчения шихты считается 90...92% мас. содержания класса менее 3 мм, при этом массовая доля тонкодисперсных классов 0...0,5 мм не должна превышать 35% мас. Для достижения хорошей трамбуемости шихты необходимо содержание в ней твердых газовых углей ограничить до 60% мас. Использование шихт с большей массовой долей этих углей необходимо компенсировать одновременно применением «мягких» углей типа ОС.

На Алчевском коксохимическом заводе (Украина) успешно работает коксовая батарея № 9-бис, состоящая из двух блоков — 39 и 61 печь в блоке соответственно. Батарея оборудована устройствами для бездымной загрузки, обеспечивающими удовлетворительную бездымность.

Трамбование угольной шихты можно комбинировать с ее термической подготовкой и вводом органических добавок. Угольную шихту с высоким содержанием слабоспекающихся и неспекающихся компонентов (до 80% мас.) нагревают до 170...180 °С, смешивают с 6...7% мас. нефтяного битума и уплотняют в такой же трамбовочной машине, которая употребляется для трамбования влажной шихты. Такая технология применяется на двух заводах в Германии. Технология

загрузки в этом случае такая же, как и в случае трамбования влажной шихты, но при коксовании трамбованной термически подготовленной шихты продолжительность процесса сокращается на 25...30%, производительность коксовых печей по коксу возрастает на 35% мас.

17.2. Новая техника коксования. Непрерывные процессы

Теория процесса коксования дает возможность сформулировать основные положения управления этим процессом для получения доменного кокса заданного качества. Прочный кокс даже из слабоспекающихся и газовых углей может быть получен, если разделить стадии процесса коксования и проводить их в оптимальных условиях. Так, нагревать уголь до перехода в пластическое состояние можно очень быстро — со скоростью до 250 °С/мин. В пластическом состоянии необходимо наложение внешнего давления для удержания в зоне реакций, проходящих в пластическом состоянии, жидких продуктов и получения кусков кокса заданной формы и размеров. В стадии перехода полукокса в кокс, формирования вещества кокса нагрев должен быть замедленным — 3...6 °С/мин, чтобы реализовались внутренние напряжения и получилась минимальная трещиноватость. «Классический» метод слоевого коксования в камерных печах не дает возможности это сделать по следующим причинам: невозможно обеспечить высокую скорость нагрева до перехода в пластическое состояние, невозможно разделить скорость нагрева на две стадии — высокоскоростную (до пластического состояния) и медленную (при переходе от полукокса к коксу) для получения «ненапряженного» кокса.

В коксовой камере обычного типа эти стадии сосуществуют и связаны единым тепловым потоком. Поэтому основные принципы создания управляемого процесса получения доменного кокса можно свести к следующему: разделение всего процесса на стадии, проведение которых должно осуществляться раздельно и независимо друг от друга; возможность создания внешнего давления на загрузку угля в стадии перехода его в пластическое состояние и получения в последующем кусков кокса необходимых размеров и формы; возможность изменения в широких пределах основных параметров процесса, определяющих оптимальные условия проведения каждой стадии, с целью получения из угля данного типа твердых, жидких и газообразных продуктов желаемого качества. Положительными факторами являются: возможность раздельного отвода парогазовых продуктов на каждой стадии процесса с целью максимального использования химического потенциала углей; автоматическое регулирование каждой стадии процесса, обеспечивающее высокую производительность и улучшение условий труда; возможность наиболее полного использования тепла продуктов коксования; высокие технико-экономические показатели всего процесса в целом.

Предложенные в настоящее время непрерывные процессы коксования углей можно разделить на две принципиально различные группы: непрерывное коксование углей без брикетирования и получение формованного (брикетированного) кокса. Получение формованного кокса можно разделить на две подгруппы: холодное брикетирование с применением связующего и горячее брикетирование (в период пластического состояния) без применения связующего. В каждой подгруппе имеются методы, различающиеся между собой рядом особенностей. Все разрабатываемые непрерывные методы получения различных видов кокса находятся пока на стадии опытно-промышленной проверки из-за многостадийности процесса и сложного аппаратурного оформления.

Наибольшее число разрабатываемых за рубежом процессов основано на холодном брикетировании шихты (DKS — Япония, FMS — США, HBNPS — Франция, BFL — Германия). В качестве сырья в этих процессах используются, в основном, неспекающиеся или слабоспекающиеся угли. Однако если спекаемость углей недостаточна (например, антрацита или тощих углей), то к шихте добавляют спекающиеся угли, доля которых зависит от свойств основного компонента. При использовании в качестве основного компонента шихты углей с высоким выходом летучих веществ (более 30% мас.) ее подвергают предварительной термической обработке. В качестве связующего при холодном брикетировании применяют либо смолу, либо каменноугольный пек, причем доля связующего в шихте составляет 3...13% мас.

В процессах на основе горячего брикетирования используют двухкомпонентные шихты. В качестве спекающих компонентов шихты в этих процессах можно применять слабоспекающиеся угли с высоким выходом летучих веществ, обладающие достаточной текучестью. Установлена возможность применения слабоспекающихся углей при одновременной добавке пека или смолы.

В большинстве зарубежных процессов производства кокса заданной формы и размеров коксование формовок осуществляется в потоке газообразного или твердого теплоносителя. Эти способы прямого нагрева по сравнению с нагреванием через стенку имеют следующие преимущества: гибкость, простоту, высокую производительность и непрерывность процесса. Основной недостаток этого способа заключается в образовании низкосортных побочных продуктов в виде запыленных смол и снижения выхода кокса за счет угара.

17.2.1. Производство формованного кокса

Сущность метода, разработанного в 40-х гг. XX в. членом-корреспондентом АН СССР Л. М. Сапожниковым, заключается в разделении процесса коксования на стадии, каждая из которых осуществляется в отдельном аппарате, что дает возможность выдерживать оптимальный режим для каждой из стадий. Характерной чертой этого процесса является уплотнение нагретых угольных частиц

и слияние их в монолит под небольшим давлением, накладываемым на определенной стадии термического разложения угольного вещества.

На созданной опытно-промышленной установке (рис. 17.5) из различных углей, смесей получен прочный формованный кокс, который был успешно испытан в промышленной доменной печи. Уголь, измельченный до размера 3 мм (90...95% мас.) в молотковой дробилке, через автодозатор и шнековый питатель поступает в цикл нагрева. Последний осуществляется в трех- или четырехступенчатом каскаде циклонов с помощью газа-теплоносителя, полученного в отдельной топке. Газ-теплоноситель вначале подают в четвертый по ходу угля циклон, и далее он последовательно проходит от первого к четвертому циклону. Отработанный газ-теплоноситель из первой ступени каскада направляется в доочистной циклон для отделения пыли и нагнетателем подается в цикл снижения температуры газа-теплоносителя, получаемого в топке. Избыточный газ-теплоноситель после доочистки от пыли выбрасывают в атмосферу. Температура газа-теплоносителя, поступающего в четвертую ступень нагрева, составляет 580...600 °С.

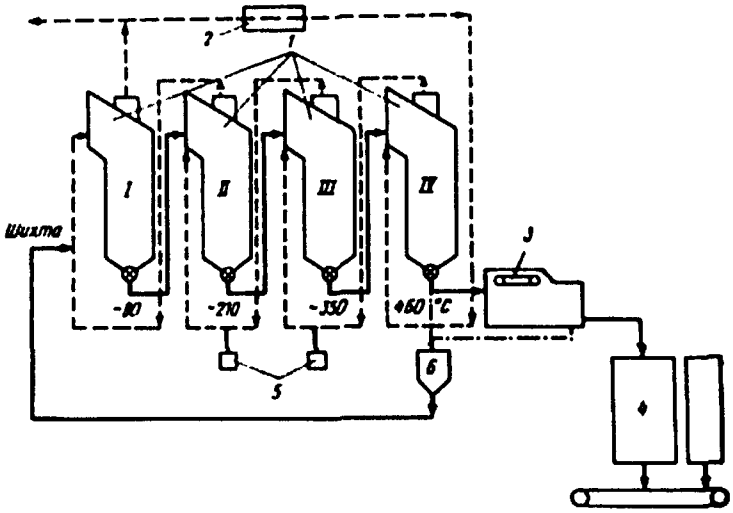


Рисунок 17.5 — Схема производства формованного кокса:
1 — циклоны системы нагрева (I, II, III, IV); 2 — топка теплоносителя; 3 — формовочная машина;
4 — вертикальная коксовая печь; 5 — подогрев теплоносителя; 6 — бункер возможного возврата;
сплошная линия — шихта; пунктирная — линия теплоносителя

Уголь из циклона четвертой ступени выходит при 435...460 °С (эта температура для каждого вида угля поддерживается вполне определенной и колебания допускаются не более чем на ±5 °С) и через шлюзовые камеры поступает в пресс-формовочную машину, где происходит формование пластической массы в изделия (формовки) определенных формы и размеров.

Испытаны пресс-формовочные машины различных типов: валкогусеничная, двушнековая, кольцевая и др. Формовки при 350...400 °С пластинчатым конвейером направляются в вертикальные непрерывно действующие печи с внешним обогревом, где нагреваются до 850...900 °С. В нижней части печи формовки охлаждаются и через шиберные разгрузочные устройства выдаются на конвейер. Формованный кокс, полученный на этой установке, имел достаточно хорошие физико-механические свойства (% мас.): М40 — 89,9, М10 — 6, содержание кусков размером 40...60 мм — 86 — и был успешно испытан в доменной печи объемом 850 м^3. Этот метод получения формованного кокса наиболее полно отвечает принципам непрерывного коксования, но его внедрение связано с рядом трудностей в конструктивном решении узлов формования и прокаливания формовок.

Удельные капитальные вложения на строительство таких установок пока еще выше удельных капитальных вложений на строительство коксовых батарей.

На Баглейском коксохимическом заводе (Украина) было начато по проекту Гипрококса строительство промышленной установки производительностью 500 тыс. т в год, однако в 1989 г. строительство было законсервировано.

17.2.2. Коксобрикетный доменный кокс. Процесс DKS.

В Японии, на заводе Тобата, построена установка по производству коксобрикетов для крупных доменных печей. Технологическая схема получения брикетов представлена на рис. 17.6. Исходная шихта поступает из углеподготовительного цеха и после предварительного дробления нагревается до 120 °С. Сухую шихту подвергают окончательному измельчению до 100%-го содержания класса 0...1,5 мм. Брикетирование ведут со связующим (7% мас. мягкого пека). Брикеты получают удлиненной или овальной формы. Мелочь после брикетирования отделяют, дробят и возвращают в смеситель.

Брикеты поступают в два бункера загрузочного устройства печи, оборудованные дозаторами. Загрузочное устройство имеет два шлюза, разделенных клапанами. При открытии нижней камеры в верхнюю подают азот для исключения прорыва газов из печи. В нижний шлюз предусмотрен подвод коксового газа (для обеспечения давления в печи при аварийных перебоях в подаче брикетов). Имеется возможность подачи брикетов из бункеров на дробилку отходов (в случае аварийной остановки печи на длительный срок). Брикеты коксуются в шахтной печи. Размеры печи: ширина — 1,25 м, длина — 6,5 м, полезная высота — 14,5 м, общая высота — 16 м, объем — 113 м^3. Отходящие газы в объеме 27400 м^3/ч при 300 °С выводят из верхней части печи. Из них 4000 м^3/ч после отделения конденсации направляют в химический цех завода, а остальное количество (23 400 м^3/ч) разделяют на три потока.

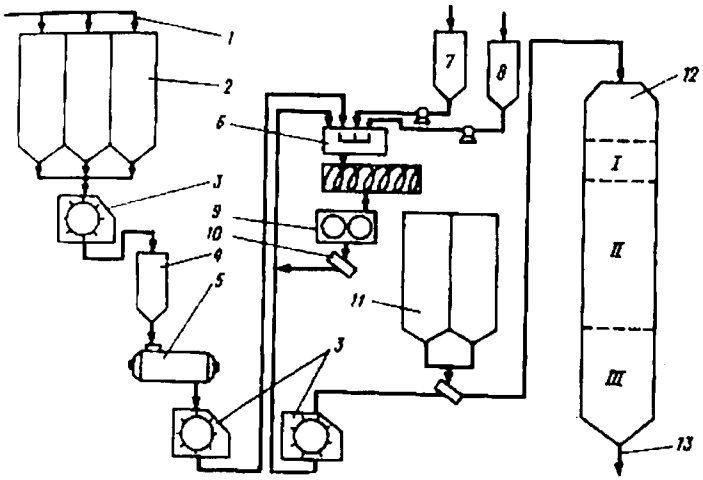


Рисунок 17.6 — Схема производства коксобрикетов (Япония):
1 — уголь; 2 — дозировочные бункеры; 3 — дробилка; 4 — бункер влажной шихты; 5 — сушильный барабан; 6 — смеситель; 7 — емкость связующего; 8 — горячая вода; 9 — брикетный пресс; 10 — грохот отсева мелочи; 11 — бункеры «сырых» брикетов; 12 — шахтная печь; 13 — коксобрикеты; 14 — смеситель-пластификатор; I — низкотемпературный пояс; II — высокотемпературный пояс; III — зона тушения

Первый поток газов при температуре 55 °С подают в зону охлаждения кокса, где газы нагреваются до 800 °С и эжектором отсасываются из печи. Эжектирующим агентом является второй поток коксового газа, имеющий после низкотемпературного нагревателя температуру 470...475 °С. Смесь двух потоков на выходе из эжектора (до 650 °С) поступает в верхний низкотемпературный обогревательный пояс печи.

Третий поток коксового газа поступает в высокотемпературный нагреватель, оборудованный двумя топками и двумя РГР с керамической насадкой. Система топки — РГР работает попеременно, температура продуктов горения на входе в РГР 1200 °С, цикл кантовки — 35 мин. В РГР коксовый газ нагревают и подают в нижний высокотемпературный обогревательный пояс.

В обогревательные пояса газ подают с двух сторон через коллекторы переменного диаметра (от 400 до 200...250 мм). Каждый коллектор соединен с печью пятью газоподводящими патрубками. По мере удаления от входа в коллектор к последнему патрубку поток газа и соответственно диаметр коллектора уменьшаются. Все газоподводящие линии без обогрева и имеют мощную теплоизоляцию. Во все подводы газа к печи, а также в нижнюю часть камеры коксования предусмотрена подача азота на период аварийных остановок.

Уровень кокса в печи контролируется автоматическими изотопными уровнемерами. Коксобрикеты после охлаждения проходят через гидрозатвор, оборудованный наклонным конвейером. Кокс на выходе имеет температуру 800 °С. В гидрозатвор предусмотрен подвод азота.

Производство коксобрикетов на опытной установке полностью автоматизировано. Особое внимание уделяют контролю температур во всех зонах печи, расходов и температур подаваемых газов. Технологический режим поддерживается с помощью компьютера, оборудованного автоматической сигнализацией на случай аварийных ситуаций.

17.2.3. Комбинированная технология коксового производства будущего. Процесс «Комбитек» (Combitec)

В ВУХИНе под руководством В. И. Сухорукова разработана комбинированная технология производства кокса, которая включает следующие стадии:

- совмещение процесса термической подготовки угольной шихты и охлаждения кокса;
- коксование угольной шихты в большегрузных коксовых РР или ширококамерных коксовых батареях;
- совмещение процесса сухого тушения кокса, пиролиза сырого коксового газа и восстановление металлооксидных окатышей, рудно-топливных брикетов и др. (общее название РАМ — рудно-топливные агломерированные материалы).

Процесс целесообразно осуществлять на металлургических комбинатах, где имеется возможность обеспечить обогрев коксовых батарей доменным газом.

Сущность процесса. Кокс с температурой 1000...1100 °С, выданный из печных камер коксовых РР или коксовых батарей, делится на две части. Одна часть идет на грохот, из нее отсеивается коксовая мелочь (класс менее 25 мм), а крупный кокс класса более 25 мм поступает в наклонный барабанный ТО. Туда же из углеподготовительного цеха подается влажная угольная шихта технологического измельчения (65...85 % мас. содержания класса 0...3 мм). При вращении ТО кокс и угольная шихта перемешиваются и одновременно транспортируются в концевую часть барабана. При этом кокс охлаждается, а угольная шихта нагревается до заданной температуры, в зависимости от технологических требований. В концевой части ТО, служащего одновременно грохотом, или на отдельном грохоте охлажденный кокс и нагретая угольная шихта разделяются. Кокс является готовым продуктом и направляется потребителям, а нагретая угольная шихта передается в накопительный бункер, откуда при помощи загрузочного устройства загружается в печные камеры коксовых РР или коксовой батареи.

Вторая часть выданного кокса в несортированном виде поступает в установку пиролиза и сухого тушения кокса (УПСТК). Туда же подаются коксовая мелочь, отсеянная на грохоте из первой части кокса перед ее поступлением в барабанный ТО, а также РАМ из оксидов железа или других металлов, требующих частичного или полного восстановления.

Указанная смесь последовательно проходит форкамеру, где кокс отдает часть своего тепла РАМ и охлаждается до температуры 900...950 °С, затем камеру пиролиза, в которую подается подогретый до такой же температуры сырой коксовый газ, и камеру тушения, в которой смесь кокса и РАМ охлаждается до температур, допустимых для дальнейшего технологического использования (150...250 °С).

Чтобы исключить образование взрывоопасной смеси пиролизного газа и воздуха, попадающего в форкамеру во время загрузки в нее горячего кокса, в нижнюю часть форкамеры подают подогретый технический азот из подогревателя азота (ПА). Теплоносителем в ПА служат продукты сжигания части пиролизного газа, прошедшего через котельную установку.

Поскольку на всем пути движения смеси газовая среда в установке имеет восстановительный характер, оксиды металлов частично или полностью восстанавливаются до чистых металлов.

После выхода из УПСТК смесь поступает в магнитный или другой специальный сепаратор, в котором происходит разделение кокса и РАМ. Далее кокс направляется на обычную сортировку для выделения необходимых классов крупности, а металлизованные РАМ — в металлургическое производство.

Сырой коксовый газ из печных камер поступает в футерованный неохлаждаемый газосборник, затем в подогреватель. Теплоносителем в подогревателе служат продукты сжигания части пиролизного газа, прошедшего через котельную установку.

Из подогревателя коксовый газ направляется в камеру пиролиза УПСТК с температурой 950...1000 °С, подвергается термокрекингу с образованием пироуглерода, который откладывается на поверхности кокса, водорода и легких углеводородов. Далее пиролизованный газ смешивается с охлаждающим газом из камеры тушения и идет в котельную установку. Здесь он охлаждается, часть его направляется в производство для осуществления восстановительных процессов, а вторая часть — в камеру тушения УПСТК в качестве охлаждающего агента.

Получаемый острый пар с температурой 400...450 °С направляется на технологические нужды.

В результате осуществления указанной комбинированной технологии получают 4 конечных продукта:

- кокс широкого ассортимента;
- металлизованные РАМ;
- восстановительный газ с высоким содержанием водорода;
- острый пар с температурой 400...450 °С.

Обогрев коксовых реакторов или батарей производится доменным газом.

Отдельные элементы технологии отработаны в промышленных, опытно-промышленных и полузаводских условиях (нагрев угольной шихты горячим коксом, коксование нагретой шихты в ширококамерных печах, сухое тушение кокса). Проведены лабораторные опыты по восстановлению сырых РАМ в про-

цессе коксования и сухого тушения кокса. Имеются обнадеживающие сведения о пиролизе газов в специальных термокрекинговых установках.

Предлагаемая технология имеет следующие **преимущества** в сравнении с обычной:

1. Относительная простота, поскольку полностью отсутствует химическое крыло для улавливания и переработки химических продуктов коксования.
2. Высокий теплотехнический КПД, так как практически полностью используется тепло кокса, выдаваемого из печей.
3. Пониженный расход тепла на коксование вследствие применения термоподготовленной шихты.
4. Высокая единичная мощность коксовых агрегатов, благодаря повышению плотности угольной загрузки и сокращению периода коксования.
5. Возможность автоматизации, особенно на стадиях совмещенного процесса термической подготовки угольной шихты и тушения кокса, а также в совмещенном процессе пиролиза сырого коксового газа и сухого тушения кокса в смеси с РАМ.
6. Экологическая безопасность и надежность, поскольку предлагаемая технология имеет значительно меньше стадий по сравнению с существующей, а также проверенные по экологической надежности участки технологии. Уменьшение вредных выбросов оксидов серы и азота через дымовые трубы.
7. Улучшение качества коксовой продукции в результате применения отдельных технологических приемов, используемых в данной комбинированной технологии, а также повышение качества металлизованных РАМ.

Возможные **недостатки** технологии:

1. Отсутствие возможности получения традиционных дефицитных продуктов коксохимического производства, в частности каменноугольного пека, нафталина и др.
2. Снижение спекаемости угольной шихты вследствие засорения ее коксовой мелочью в совмещенном процессе ее нагрева и охлаждения кокса.
3. Необходимость разработки новых нетрадиционных технических решений для совмещенных процессов и нагрева больших объемов сырого коксового газа.

Комплекс цехов улавливания коксохимического завода, который правильнее было бы назвать отделением обработки коксового газа, предназначен для отвода коксового газа от печей, охлаждения его с выделением конденсирующихся смолы, воды, извлечения из газа аммиака, пиридиновых оснований, бензольных углеводородов, очистки газа от нафталина, сероводорода и цианистого водорода и передачи его до потребителей или станции повышения давления.

Отделение обработки коксового газа является одним из важнейших технологических узлов коксохимического предприятия, без нормальной работы которого функционирование коксового цеха и всего производства в целом невозможно.

18.1. Общая структура отделения обработки «сырого» коксового газа

Последовательность обработки коксового газа на различных предприятиях может различаться. На рис. 18.1 показаны различные варианты ее схем.

Для всех трех вариантов характерна обработка большого объема ядовитого и взрывоопасного газа, насыщенного парами воды, при давлениях, незначительно отличающихся от атмосферного (разрежение перед нагнетателем 4...5 кПа, а избыточное давление на стороне нагнетания 20...30 кПа). Смеси коксового газа с воздухом взрывоопасны при содержании в них коксового газа от 6 до 30% об. Поэтому вся работающая газовая аппаратура должна быть герметичной, все газопроводы, как и все аппараты, должны быть снабжены надежно работающими гидрозатворами и конденсатоотводчиками; большая часть аппаратуры и газопроводов размещается вне помещения.

Учитывая значительные перепады температур в течение года, необходимо оснащение трубопроводов системой термокомпенсации, оснащение всех гидрозатворов и конденсатоотводчиков системой обогрева.

Эксплуатация газового хозяйства отделения обработки газа усложняется из-за присутствия в газе паров нафталина, аэрозолей нафталина и смолы. Высокая летучесть нафталина и способность его к образованию аэрозолей, равно как и высокая температура его кристаллизации (80 °С), способствуют его переме-

щению практически по всему газовому тракту и создают опасность образования нафталиновых пробок в газопроводах и других коммуникациях.

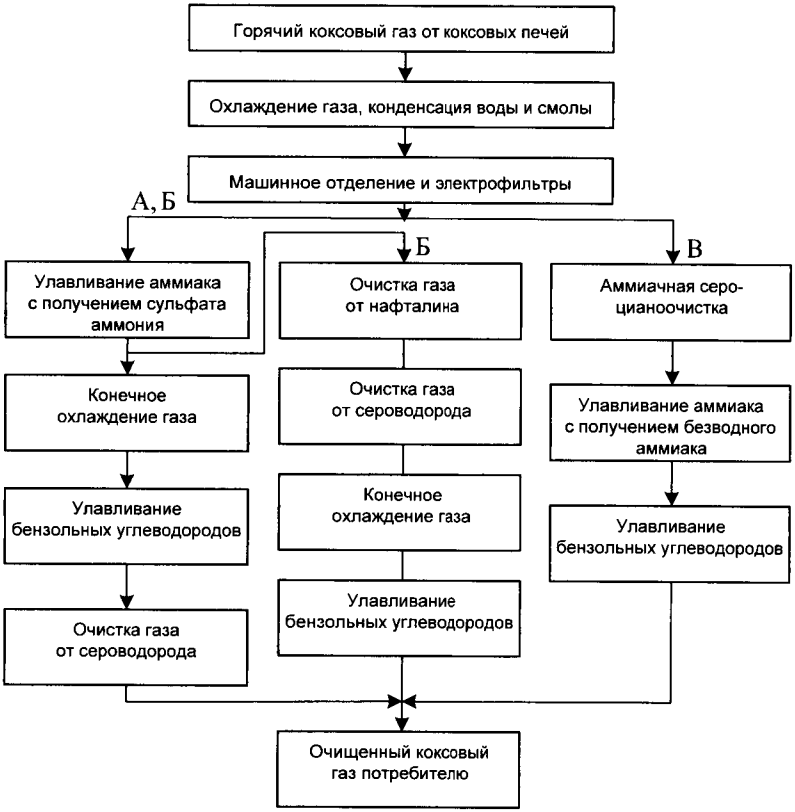


Рисунок 18.1 — Варианты схемы обработки «сырого» коксового газа в цехах улавливания химических продуктов

Необходимо контролировать сопротивление аппаратов и участков газопроводов, уровень жидкости в аппаратах. Контроль сопротивления и отключение аппарата, группы аппаратов, участка газопровода на ревизию, очистку, пропарку или промывку в случае превышения предельно допустимого сопротивления — важное условие нормальной эксплуатации отделения обработки газа.

Токсичность и взрывоопасность коксового газа делает особо ответственной организацию работ при пуске и остановке аппаратуры, отключении аппаратов или участков газопровода на ремонт. Любые неработающие аппараты или участки газопроводов должны быть отключены заглушками по всем без исключения коммуникациям — по газу, пару, маслу, воде, конденсату, импульсным линиям КИП и т. п., независимо от наличия запорной арматуры. Аппараты должны быть соединены с атмосферой, состояние среды в них должно контролироваться.

Существуют некоторые общие правила проектирования и эксплуатации систем газового и водного хозяйства отделения обработки газа.

Расположение установок отделения обработки газа должно предусматривать высокий коэффициент застройки. Это важно не только для лучшего использования земли, но особенно для сокращения длины коммуникаций. Использование коротких коммуникаций уменьшает капитальные и эксплуатационные затраты, тепловые потери и энергетические затраты на транспортирование газов и жидкостей, повышает надежность и уменьшает инерционность регулирующих устройств. Сокращение протяженности коммуникаций особенно важно при транспортировании кристаллизующихся или выделяющих отложения сред. Это относится, например, к газопроводам коксового газа, насыщенного нафталином.

Достоинства или недостатки газовых сетей длительно влияют на работу предприятия, так как срок их службы обычно более продолжителен, чем основных аппаратов и они часто сохраняются при реконструкции.

Для сокращения энергозатрат и повышения надежности работы коксового блока и отделения обработки газа необходимо соблюдение следующих условий: наименьшая длина газопроводов; сокращение местных сопротивлений за счет правильного выбора конфигурации и расположения колен, тройников и т. п.; минимальное количество регулирующих устройств (диафрагм, дросселей и т. п.).

Выполнение всех этих мер позволяет не только упростить регулирование отсоса газа, повысить надежность и безопасность, но и почти в два раза сократить сопротивление газовой сети и, следовательно, энергозатраты на перекачку газа.

Отделение обработки коксового газа — самый крупный потребитель охлаждающей воды, расходуемой на охлаждение газа в первичных холодильниках, конечное охлаждение газа, охлаждение потоков циркулирующих растворов и конденсацию паров в цехах улавливания аммиака, сероцианоочистки, улавливания бензольных углеводородов.

Представление о количестве отводимого тепла дает количество воды, теряющейся на испарение в градирнях, составляющее летом 0,42...0,55 $м^3$/т кокса, а зимой уменьшающееся до 0,30...0,39 $м^3$/т кокса, что составляет до 1,5 % об. от количества воды, циркулирующей в цикле оборотного водоснабжения отделения обработки газа. Кроме того, 0,10...0,13 $м^3$ воды на 1 т кокса выносится в виде брызг и еще 0,05 $м^3$/т выводится из цикла оборотного водоснабжения (так называемые «продувочные воды»), чтобы предотвратить накопление в последнем солей.

В результате система оборотного водоснабжения и градирни оказываются важным элементом цеха улавливания, а от правильного выбора конструктивных решений зависит качество работы основного оборудования, существенно зависящее от температуры газа и абсорбентов, надежность работы оборудования и, в частности, его коррозия. Дело в том, что на территории коксохимического

завода велико число увлажняющих атмосферу объектов: градирни, башни мокрого тушения со шламовыми отстойниками, аэротенки биохимических установок, «воздушки», выбрасывающие водяной пар и пары агрессивных веществ. Увлажнение воздуха серьезно увеличивает опасность коррозии оборудования, что усугубляется еще и значительной запыленностью воздуха.

Расположение градирен вблизи увлажняющих воздух аппаратов ухудшает их работу: влажный воздух ухудшает работу градирен, на несколько градусов повышая температуру «мокрого термометра» и, соответственно, увеличивая температуру охлажденной оборотной воды. Серьезную опасность представляет и пыль, находящаяся в атмосфере промышленных предприятий. Большие количества воздуха, проходящие через градирню, освобождаются в ней от пыли, количество которой оказывается значительно больше, чем количество солей и ила, вносимых со свежей водой.

Работа системы оборотного водоснабжения в очень большой мере зависит от взаимного расположения градирен, основных установок цеха улавливания и источников пылеобразования. Их размещение должно осуществляться с учетом «розы ветров» и свободного притока свежего воздуха.

На работу градирен влияет величина перегрева оборотной воды в теплообменной аппаратуре выше 42...45 °С, при этом начинается разложение бикарбоната кальция: $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$.

В результате увеличивается агрессивность паров воды и одновременно начинается отложение мелкодисперсного, плохо растворимого карбоната кальция на металлических конструкциях и насадке градирен. На некоторых заводах отмечались случаи обрушения насадки из-за увеличения ее массы под действием отложений. Опыт ряда отраслей показывает, что стабильный безнакипный режим работы градирен и теплообменной аппаратуры обеспечивается при перепаде температур при нагревании оборотной воды не более 10 °С. Это требует увеличения кратности циркуляции в системе, увеличения расхода электроэнергии, но обеспечивает более стабильную и надежную работу всего оборудования, уменьшает износы оборудования, сокращает число ремонтов и остановок.

Для охлаждения оборотной воды в коксохимической промышленности используют градирни трех основных типов: башенные, вентиляторные напорные и вентиляторные вытяжные, устройство их показано на рис. 18.2. В последние десятилетия преимущественно сооружались вытяжные градирни. Башенные градирни используются, в основном, на старых заводах.

Наиболее распространенные вытяжные вентиляторные градирни наименее надежны в работе, прежде всего из-за интенсивной коррозии лопастей вентилятора, диффузора, а также всех несущих металлических конструкций и связей верха градирен из-за сильной коррозии и эрозии под действием брызг, водяного пара и агрессивных веществ, выносимых из градирни. На этих градирнях практически ежегодно меняют лопасти вентиляторов и каждые два года — диффузоры, скорость коррозии которых (изготовлены из углеродистой стали) 0,4...0,5 мм/год.

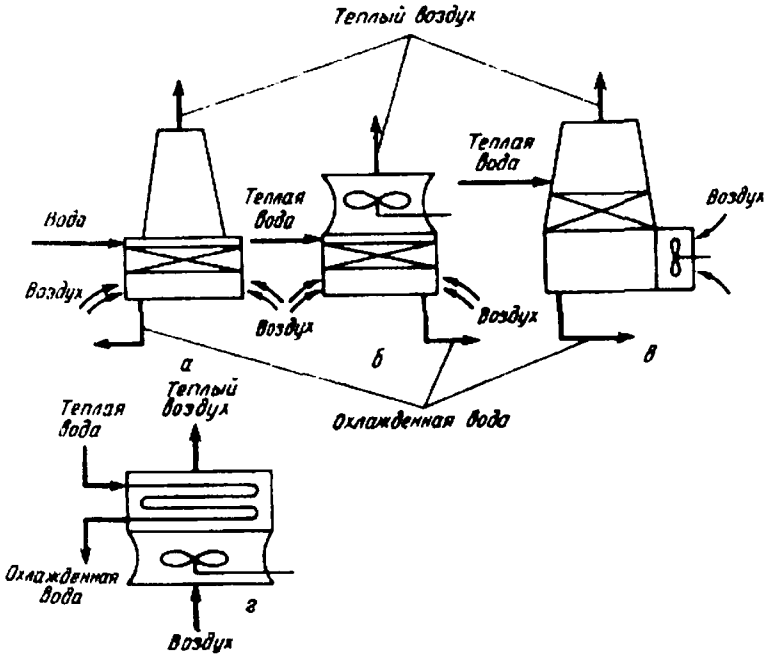


Рисунок 18.2 — Устройство основных типов градирен:
а — башенная; б — вентиляторная напорная; в и г — вентиляторно-вытяжные

Ремонт металлоконструкций градирен вытяжного типа на ходу весьма трудоемок и в ряде случаев опасен (из-за присутствия в градирнях токсичных веществ), межремонтный пробег напорных градирен в 2...3 раза больше, чем у вытяжных, гораздо менее трудоемок и опасен. Еще больше межремонтный пробег башенных градирен — 10...15 лет, но в этих градирнях также происходит заметная коррозия металлических конструкций и разрушение деревянной насадки, которая еще не заменена на пластиковую, при высокой температуре поступающей горячей воды.

По мнению специалистов ВКХС и ряда предприятий, более надежны башенные бетонные градирни. Должно быть предусмотрено механизированное удаление шлама из отстойников охлажденной воды. На действующих предприятиях надежность работы градирен может быть значительно увеличена при изготовлении вентилятора и несущих конструкций из коррозионностойких сталей.

В особенно тяжелых условиях работают градирни типа ВГ в замкнутых циклах воды конечных холодильников. Здесь, если цикл не закрыт, оправдано применение только градирен нагнетательного типа, так как механическая часть их не расположена в атмосфере корродирующей и токсичной среды, удобна для ремонтов. Температура воды после охлаждения в градирне оказывается в среднем на 8...10 °С выше температуры мокрого термометра для охлаждающего воздуха.

То обстоятельство, что при охлаждении оборотной водой потери ее оказываются значительными (по СНиП [1] в среднем 1,5 % об. от циркулирующей воды расходуется на испарение и 0,3 % об. — на брызгоунос), делает заманчивым использование (в особенности в районах с длительным холодным периодом) градирен с замкнутым и закрытым циклом охлаждающей воды.

Подогретая вода охлаждается в воздушных холодильниках. В обычных режимах температура охлаждения оборотной воды определяется температурой «сухого» термометра, т.е. физической температурой охлаждающего воздуха. В летний период температура охлаждения может быть понижена при дополнительном орошении поверхности воздушного холодильника специально подготовленной водой.

Серьезное значение имеет стабилизация температуры воды и охлаждение воды перед поступлением в теплообменную аппаратуру. При температуре воды выше 270 °С на входе в ТО трудно обеспечить необходимое охлаждение газа. Поэтому оправдано оснащение коксохимических предприятий холодильными агрегатами предпочтительно абсорбционного типа (открывается возможность использования имеющихся на предприятии вторичных тепловых ресурсов) для захолаживания ограниченных объемов замкнутой в цикле воды, идущей на доохлаждение газа на основных переделах цехов обработки газа. При этом достаточно применения теплоносителей (хладоносителей) с температурой +5 °С.

Практически все отделения обработки газа работают при давлениях, незначительно превышающих атмосферное, а все решения по отделению обработки газа отвечают этому условию. При изменении давления и температуры улавливания возможны технологические решения, существенно отличающиеся от общепринятых.

18.1.1 Технологические решения и оптимальные условия эксплуатации отделения конденсации и машинного отделения

В отделении конденсации должно быть обеспечено охлаждение коксового газа, выделение из него смолы, конденсация водяных паров, отстой надсмольной воды от смолы, обезвоживание смолы до установленных техническими условиями норм, непрерывная подача в коксовый цех надсмольной воды требуемого напора и количества, передача смолы на склад и в нафталинопромыватели, подача избыточной надсмольной воды на переработку. В машинном отделении должен быть обеспечен равномерный отсос коксового газа от газосборников коксовых печей и нагнетание его через аппаратуру химических цехов до потребителей газа или повысительной станции. Таким образом, названные отделения оказывают решающее влияние на функционирование практически всех цехов коксохимического производства.

[1] СНиП — Строительные нормы и правила.

Охлаждение коксового газа и выделение из него паров воды очень существенно влияет на основные расходные показатели работы отделения обработки газа. Газ на первом же этапе (на первом участке отделения — в газосборнике) оказывается, в зависимости от температуры на разных этапах первичного охлаждения, значительно насыщен (30–15 г/м^3) водяным паром.

18.1.2. Охлаждение газа

Охлаждение газа осуществляется в клапанных коробках и газосборнике, а затем в первичных холодильниках. Влагосодержание газа после газосборника возрастает за счет испарения части подаваемой на охлаждение надсмольной воды, и газ выходит из газосборника практически насыщенным влагой. Смола же примерно на 95 % мас. конденсируется в стояках с образованием мелкодисперсного смоляного тумана. От 60 до 80 % этого тумана осаждается в газосборнике и отводится с надсмольной водой. В газе, который поступает из газосборника, содержится, (г/м^3): 18...30 тумана смолы, примерно 6...9 нафталина (в виде паров) и 3,5...4,5 паров смолы. В среднем только 15...25 % мас. от ресурсов нафталина поглощаются смолой в газосборнике.

Таким образом, на стадии первичного охлаждения происходит конденсация небольших количеств легкой части смолы и нафталина, а также конденсация большей части паров воды, содержащихся в газе. Количество аэрозольной смолы, поступающей в первичные холодильники, зависит не только от содержания смолы в поступающем из печей газе, но и от количества ее в подаваемой на орошение воде цикла газосборника. Так, при увеличении содержания смолы в этой воде с 3 до 19 г/м^3 концентрация тумана смолы в газе возрастает с 14 до 60 г/м^3, а количество паров смолы — только с 5 до 7 г/м^3 газа, поэтому необходимо тщательное отстаивание смолы от надсмольной воды цикла газосборника. Принципиальная технологическая схема отделения представлена на рис. 18.3.

Наиболее распространенными аппаратами для первичного охлаждения газа являются холодильники с горизонтальными трубками.

Применение аппаратов воздушного охлаждения газа (АВОГ), понижающих температуру газа примерно до 65...67 °С, несмотря на необходимость расходования электроэнергии на привод вентиляторов, позволяет более чем в три раза уменьшить потребление оборотной воды на стадии первичного охлаждения газа. Охлаждение газа до конечных температур, заданных технологическим регламентом и Правилами технической эксплуатации коксохимических предприятий, после воздушных холодильников может быть осуществлено либо в трубчатых холодильниках, либо в скрубберах Вентури, использование которых позволяет улучшить очистку газа от аэрозолей нафталина и смолы. Табл. 18.1 содержит сведения о возможном охлаждении газа и очистке его от смолы и нафталина в аппаратах различных конструкций.

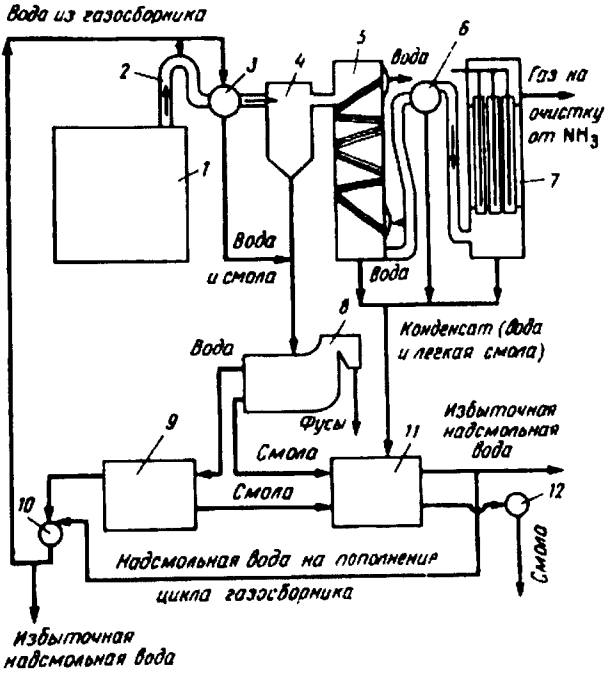


Рисунок 18.3 — Технологическая схема отделения конденсации:
1 — коксовые печи; 2 — стояк с клапанной коробкой; 3 — газосборник; 4 — сепаратор;
5 — холодильник; 6 — нагнетатель; 7 — электрофильтр; 8, 9, 11 — отстойники; 10, 12 — насосы

Таблица 18.1 — **Влияние режима охлаждения в аппаратах различной конструкции на эффективность очистки газа от нафталина и аэрозолей смолы**

Тип холодильника	Температура газа, °С		Содержание в охлажденном газе, г/м³		Концентрация нафталина в аэрозолях, % мас.
	поступающего	отходящего	аэрозолей смолы и нафталина	паров нафталина	
Воздушного охлаждения	80	70	26	7,6	14
	81	65	15	7,2	17
С вертикальными трубами	81	40	3,6	2,8	30
	81	30	2,6	1,3	40
С горизонтальными трубами	80	30	2,4	1,3	28
	65	29	2,6	1,3	35
Скруббер Вентури	65	48	1,2	2,8	29
	50	35	0,2	2,1	58

Степень удаления аэрозолей в аппаратах непосредственного действия с интенсивным перемешиванием оказывается более высокой, тогда как содержание паров нафталина в газе функционально зависит от температуры выходящего из аппарата газа.

Неблагоприятное воздействие нафталина на работу многих последующих отделений коксохимического производства привело к использованию при очистке сочетания первичного охлаждения с поглощением нафталина водосмоляной эмульсией. В табл. 18.2 показана эффективность очистки газа этим способом при использовании холодильников различного типа. Анализ показывает, что подача водосмоляной эмульсии позволяет снизить содержание паров нафталина в газе. В трубчатых холодильниках этот прием позволяет, кроме того, заметно уменьшить гидравлическое сопротивление. Содержание в газе аэрозолей при этом даже несколько увеличивается. Это явление — увеличение количества аэрозольной смолы при взаимодействии газа с водой, содержащей смолу, наблюдается и в газосборниках.

Таблица 18.2 — **Эффективность очистки коксового газа от паров аэрозолей нафталина при орошении холодильников водосмоляной эмульсией ***

Показатели	Типы холодильников	
	С горизонтальными трубами	Два скруббера Вентури
Температура охлажденного газа, °С	30	35
Гидравлическое сопротивление холодильника, Па	900/600	1450/1450
Расход смолы на орошение, кг/1000 м³ газа	0/50	0/60
Содержание в охлажденном газе, г/м³		
– аэрозолей смолы и нафталина	2,4/3,1	0,2/0,3
– паров нафталина	1,3/0,5	2,1/1,4
Содержание нафталина в аэрозолях отходящего газа, % мас.	30/20	58/25
Содержание паров нафталина в газе после нагнетателей, г/м³	1,8...2,1/0,8...1,0	2,1/1,4

* Числитель — без орошения, знаменатель — с орошением.

Теоретически возможно, при охлаждении газа в первичных газовых холодильниках до 30 °С, уменьшить остаточное содержание нафталина до 0,4...0,5 г/м³. Применение холодильников непосредственного действия — скрубберов Вентури — позволяет резко уменьшить вынос аэрозолей, но не обеспечивает даже в варианте с подачей смолы в циркулирующую воду удаления парообразного нафталина. Сопротивление скрубберов Вентури выше, чем у трубчатых холодильников.

Серьезной проблемой становится поддержание в чистоте ТО для охлаждения циркулирующей в цикле воды, так как использование скрубберов Вентури предполагает замыкание охлаждающей воды в цикл и охлаждение ее через стенку в аппаратах той или иной конструкции оборотной водой.

При эксплуатации первичных холодильников их необходимо систематически пропаривать для очистки поверхности трубок от смолы и кристаллов нафталина. Чтобы исключить выбросы загрязненного пара, обычно его выпускают в коллектор газопровода перед холодильниками. Возможна промывка поверхностей теплообмена маслами или горячей смолой.

Традиционная система охлаждения газа в трубчатых холодильниках оборотной водой связана с достаточно строгими требованиями к ее качеству. Вода должна обладать временной жесткостью не более 3 мг/дм^3 и иметь содержание взвешенных веществ не более 30 мг/дм^3.

18.1.3. Узел разделения воды, смолы и фусов

Узел разделения воды, смолы и фусов оказывается одним из наиболее ответственных в отделении обработки коксового газа. Полнота отделения фусов определяет качество получаемой смолы, пека, получаемого из этой смолы, а также качество электродов, анодных и электродных масс, изготовляемых на базе пекового кокса и каменноугольного пека. Одновременно увеличение количества фусов приводит к увеличению стабильности водосмоляных эмульсий и увеличению остаточного количества солей в смоле. Это последнее обстоятельство увеличивает интенсивность коррозии оборудования и ухудшает качество продуктов переработки смолы. На рис. 18.4 схематически показано взаимовлияние различных факторов на разделение воды, смолы и фусов и на процессы, протекающие в различных отделениях коксохимического производства.

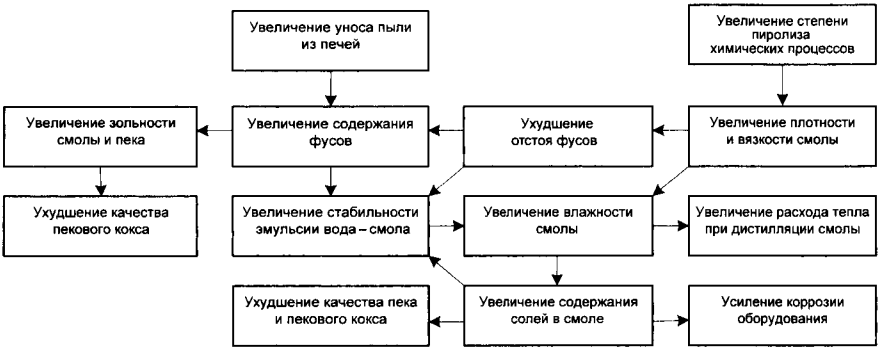


Рисунок 18.4 — Связь условий коксования, условий разделения воды, смолы и фусов с работой коксохимпроизводства

Одной из наиболее серьезных задач является правильное решение вопросов переработки воды цикла газосборника и конденсата первичных газовых холодильников. Они заметно различаются по солевому составу, как это показано в табл. 18.3.

Таблица 18.3 — **Характеристики воды цикла газосборника и конденсата первичных газовых холодильников**

Происхождение	Содержание компонентов, г/дм^3				
	NH_3*	NH_3**	хлориды	тиоцианаты	цианиды
Вода					
Восток России	1,5...2,1	0,6...13,2	0,3...21	0,9...7,9	0,12...1,35
Конденсат					
Восток России	10...12	0,1...1,3	0,1...0,8	0,7...1,4	0,09...0,22

*Летучий. **Связанный.

Надсмольная вода цикла газосборника, циркулирующая в системе в количестве 6...7 м^3/т угля, отличается значительно более высоким содержанием трудногидролизуемых солей аммония, включая такие соли, как хлорид и тиоцианат аммония, анионы которых относятся к числу сильнейших активаторов коррозии. Заметное содержание связанных солей в конденсате первичных холодильников объясняется в первую очередь выносом больших объемов аэрозолей из газосборника, а также существенной упругостью паров хлорида аммония над его водными растворами и превращениями цианид- и сульфид-ионов в растворах, с образованием тиоцианат-ионов:

$$2n \cdot (NH_4)_2S + 2nO_2 = 4n \cdot NH_3H_2O + 2S_n;$$

$$(NH_4)_2S + S_n = (NH_4)_2S_{n+1};$$

$$(NH_4)_2S_{n+1} + NH_4CN = NH_4CNS + (NH_4)_2S_n.$$

Как известно, водный баланс цикла газосборника из-за испарения в клапанных коробках стояков и газосборнике сводится с дефицитом, поэтому этот цикл нуждается в пополнении. Последнее, в соответствии с правилами технической эксплуатации, должно осуществляться за счет конденсата первичных газовых холодильников и ни в коем случае не за счет технической воды. Кроме того, часть воды выводится из цикла газосборника на переработку, чтобы исключить накопление солей. От качества надсмольной воды этого цикла в большой мере зависит надежность работы систем орошения клапанных коробок стояков и собственно газосборника. По принятой практически на всех предприятиях технологии каменноугольная смола отстаивается от воды в осветлителях, по-

этому необходимо достаточно жесткое нормирование содержания связанных солей и других примесей в воде цикла газосборника, для уменьшения коррозии аппаратуры и улучшения отстаивания смолы от надсмольной воды.

Количество твердых веществ в надсмольной воде при нормальной эксплуатации не должно превышать 0,15 г/дм^3, а жесткость — 1,5 мг/дм^3. В нормальных условиях эксплуатации осуществляется строгий контроль за содержанием солей в воде цикла газосборника и соответственно регулируется отбор избыточной воды на переработку и пополнение цикла газосборника конденсатом первичных газовых холодильников.

Разделение воды, смолы и фусов — сложных коллоидных систем, образованных частицами угольной шихты, мелкодисперсными сажистыми частицами и частицами кокса, вынесенными из печей со смолой, — в большой мере зависит от режима работы печей (помол шихты, режимы загрузки, система бездымной загрузки, режим работы газосборника), так как при значительном количестве взвешенных частиц и высокой плотности смолы образуются очень прочные эмульсии вода — смола, а в некоторых случаях и стабильные обращенные эмульсии (вода в смоле). Образование особо обводненной смолы и тем более обращенных эмульсий — признак крайне низкого уровня эксплуатации коксовых печей. Выше (см. рис. 18.4) показана тесная связь условий взаимного разделения воды, смолы и фусов с надежностью работы практически всех переделов коксохимического производства.

Трудности, возникающие при их разделении, объясняются: высокой вязкостью смолы; значительной полярностью надсмольной воды, связанной с присутствием в ней солей; взаимодействием воды и солей с π-электронами полициклических ароматических углеводородов и образованием π-комплексов; стабилизацией эмульсий частицами фусов; малыми размерами частиц угольной пыли, полукокса, графита, составляющих ядро этих образований, их высокой сорбционной способностью и, как следствие, малыми различиями в плотности смолы и фусов.

Именно поэтому фусы отстаивают обычно от смеси смол: осажденных в газосборнике, осажденных и частично сконденсированных в газовых холодильниках (соответственно «тяжелой» и «легкой» смол). Плотность фусов обычно 1,250...1,270 г/см^3, «тяжелой» смолы в среднем 1,16 г/см^3, «легкой» смолы 1,123...1,124 г/см^3, смеси смол, в зависимости от режима коксования («суммарной» смолы), 1,14...1,19 г/см^3.

Наиболее распространено разделение фусов и смолы, а также воды в механизированных осветлителях при 70...80 °С. Используемые на большинстве предприятий механизированные осветлители представляют собой полые емкости, снабженные скребковыми транспортерами, размещенными обычно в заглубленном лотке, расположенном в средней части осветлителя, с помощью которых фусы отводятся в обогреваемые бункера. Выход фусов составляет от 0,1 до 1,5 % мас., считая на смолу. В механизированных осветлителях отделяют от 40 до 65 % мас. твердых зольных примесей, содержащихся в смоле. Содержание воды в смоле на большинстве предприятий должно быть не более. 4 % мас.

Эффективность подготовки смолы к переработке может быть значительно улучшена при использовании ряда специальных приемов:

— центрифугирования смолы, позволяющего гарантированно уменьшить содержание воды до 2 % мас. и удалить 80...90 % мас. фусов;
— отстаивания под давлением 0,3...0,5 МПа, что позволяет вести процесс при температурах 120...140 °С, снизить остаточное содержание воды до 0,4...0,8 % мас. и на 90...95 % мас. удалить фусы;
— фильтрации смолы через виброфильтры, позволяющие удалять до 90 % мас. фусов;
— отстаивании смолы, разбавленной маловязкими низкокипящими органическими разбавителями (например, сырым бензолом, поглотительным или антраценовым маслами), что позволяет уменьшить содержание воды до 0,2...0,4 % мас., полностью удалить фусы, а также часть высокомолекулярных компонентов каменноугольной смолы.

Из этих приемов на некоторых заводах применяли отстаивание в центрифугах.

18.1.4. Некоторые особенности оформления машинного отделения с электрофильтрами

Как правило, для обслуживания четырех коксовых батарей используют три нагнетателя: два рабочих и один резервный. При переходе к батареям с более высокой производительностью оправданной оказывается установка одного работающего нагнетателя на одну батарею. Это повышает надежность и гибкость управления. Кроме выполнения своей основной функции, центробежные нагнетатели обеспечивают отделение в центробежном поле 60...80 % мас. аэрозолей воды и смолы, вынесенных из отделения первичного охлаждения. Суммарный напор (сумма разрежения и давления нагнетания) должен быть не менее 30...36 кПа.

Современные нагнетатели работают при оборотах ротора до 5000 об/мин и более.

Особая роль машинного отделения в работе коксохимического предприятия (выход из строя этого отделения немедленно приостанавливает работу всего завода) определяет жесткие требования к надежности его работы.

Одной из главных задач этого отделения является полное и равномерное отсасывание коксового газа от печей путем поддержания заданного разрежения перед первичными газовыми холодильниками, которое поддерживается автоматически обычно с помощью струйных регуляторов, передающих управляющий импульс либо на задвижку на байпасе нагнетателя (при электрическом приводе), либо (при паровом приводе) на вентиль подачи пара в паровую турбину.

При налаженной системе регулирования колебания давления в газовом тракте не превышают 0,1...0,2 кПа, что достаточно для всего газового тракта, кроме узла газосборника. Точность регулирования давления в последнем должна быть не менее 10...20 Па. Поэтому на отводном от коксовых печей газопроводе непосредственно за газосборником устанавливают самостоятельный дроссельный клапан, соединенный с самостоятельным регулятором.

Для обеспечения надежности работы нагнетателей необходимо иметь:

1. Постоянно готовый к запуску резервный нагнетатель, как и резервные роторы для нагнетателей, должным образом законсервированные.
2. Постоянно работающую систему смазки подшипников, сопряженную систему охлаждения циркулирующего масла.
3. Систематически контролируемую систему стока конденсата из нагнетателей и прилегающих к ним участков газопроводов.
4. Сигнальные устройства, предупреждающие об аварийном прекращении подачи масла на охлаждение подшипников, о превышении допустимой температуры подшипников. В случае использования парового привода обязательны автоматы, ограничивающие превышение предельного числа оборотов вала.

Для очистки газа от смоляного тумана можно применять электрофильтры, обеспечивающие при температуре газа 20...30 °С остаточное содержание смолы 0,05 г/м^3. Обычно применяют электрофильтры с трубчатыми осадительными электродами при линейной скорости газа в электрофильтре около 1,8 м/с при напряжении тока 50...80 кВ.

Проходные изоляторы могут покрываться налетом влаги, конденсирующейся из газа, что может вызвать его утечку. Поэтому клапанные коробки электрофильтров обогревают паром так, чтобы температура в них была по меньшей мере на 10 °С выше, чем в аппарате. Желательно, чтобы клапанные коробки, особенно на нагнетании, обязательно были заполнены коксовым газом.

18.2. Очистка коксового газа от аммиака

Обязательной для любого коксохимического производства является очистка газа от аммиака. Нормы допустимого содержания аммиака в газе — не более 0,03 г/м^3, т. е. полнота извлечения аммиака из газа должна составлять 99,7...99,8 % мас. Столь серьезные требования определяются чисто технологическими причинами:

- по принятой отечественной технологии значительная часть аммиака, остающегося в газе, поглощается водой на стадии конечного охлаждения и десорбируется в атмосферу на градирнях;
- аммиак с находящимся в газе цианистым водородом резко усиливает коррозию оборудования, образуя хорошо растворимое комплексное соединение — гексацианферрат $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$;

- остающийся в газе аммиак при отоплении коксовых батарей и нагревательных печей превращается преимущественно в токсичные и коррозионно-опасные оксиды азота;
- аммиак стабилизирует эмульсии воды и масла при улавливании бензольных углеводородов.

Серьезного влияния на общий баланс связанного азота аммиак коксового газа не оказывает. Мощность типового агрегата по производству синтетического аммиака составляет 450 тыс. т/год.

Однако, коль скоро извлекать аммиак из коксового газа технически необходимо, этот процесс должен быть организован с технико-экономических позиций наиболее эффективным путем.

В коксовом газе содержится 0,4...0,6 г пиридиновых оснований на 1 м^3. Они могут быть уловлены совместно с аммиаком и представляют значительную ценность. Основным способом очистки коксового газа от аммиака является поглощение его раствором серной кислоты с получением сульфата аммония.

18.2.1. Технология производства сульфата аммония

Техническая революция 50–60-х гг. XX в., резкое изменение уровня агротехники и производства минеральных удобрений создали принципиально новую ситуацию. Произошли коренные изменения в ассортименте минеральных удобрений. В настоящее время средняя концентрация питательных веществ в удобрениях составляет около 42 % мас. против 21,2 % мас. азота у сульфата аммония. Основным азотным удобрением является карбамид (45,5 % мас. азота).

Серьезным недостатком сульфата аммония как удобрения является его кислый характер. Для сохранения урожайности необходимо интенсивное известкование почвы.

Развитие ряда органических производств и в первую очередь производства капролактама и волокон на его основе привело к значительному увеличению выпуска сульфата аммония. В среднем, на 1 т капролактама побочно производится 2,7...2,9 т сульфата аммония. В настоящее время в этой отрасли производится значительно больше сульфата аммония, чем в коксохимической промышленности. В результате суммарное производство сульфата аммония превышает потребность в нем, что приводит к существенному снижению цен на этот продукт. В большинстве стран его реализация не окупает затраты на приобретение серной кислоты.

Особые трудности возникают при сбыте сульфата аммония, производимого наиболее распространенным в коксохимии СНГ методом — сатураторным. В этом процессе невозможно приготовить крупнокристаллический продукт с регулируемым размером зерна, тогда как главным требованием сельского хозяйства является производство крупнокристаллических или гранулированных

удобрений с размером частиц 1...3 мм не менее 90% мас., 2...3 мм не менее 50% мас., размером менее 1 мм — не более 1% мас. В течение 6 месяцев удобрения должны сохранять рассыпчатость и должна обеспечиваться 97% мас. сохранность исходного гранулометрического состава. Необходимо переходить к процессам, позволяющим при сохранении выпуска сульфата аммония коренным образом улучшить его качество. С этой целью в разное время организовывалось производство крупнокристаллического сульфата аммония.

В настоящее время в коксохимической промышленности России более 60% мас. аммиака улавливается в сатураторном процессе, остальной аммиак улавливается в различных вариантах бессатураторных схем производства сульфата аммония.

Получение сульфата аммония в сатураторах. При получении сульфата аммония в сатураторах абсорбция аммиака и получение кристаллического продукта совмещены в одном аппарате.

Относительно малая степень гидролиза бисульфата и сульфата аммония, а также использование определенного избытка кислоты (бисульфата аммония) позволяет достаточно полно улавливать аммиак даже при высокой температуре в сатураторе (55...60 °С).

Известно, что возможность получения крупных кристаллов и управления этим процессом зависит от того, будет ли обеспечено незначительное пересыщение раствора.

Организованный рост основной массы кристаллов преимущественно за счет увеличения размеров уже имеющихся центров кристаллизации возможен, если пересыщение раствора отвечает «метастабильной» области между кривыми насыщения и минимального пересыщения. Для сульфата аммония допустимое пересыщение не должно превышать 4 г/дм^3. Фактически же в зоне абсорбции пересыщение составляет десятки, а то и сотни г/дм^3, что и приводит к спонтанному образованию большого количества новых центров кристаллизации.

Увеличение размеров кристаллов в суспензии, находящейся в сатураторе, возможно только за счет протекающих в ней процессов растворения-кристаллизации, которые при достаточно длительном пребывании кристаллов в аппарате, достаточной концентрации кристаллов в суспензии и интенсивном перемешивании приводят к растворению мелких частиц и увеличению размеров крупных.

На рис. 18.5 и 18.5 показаны типовая схема получения сульфата аммония в сатураторе и конструкция типового сатуратора.

Основные положения, важные для оптимизации работы сатуратора, приведены ниже:

1. Температура ванны сатуратора должна быть 50...55 °С, хотя для полного улавливания и приготовления более крупных и прочных кристаллов предпочтительными были бы меньшие температуры. Относительно высокая температура в сатураторе определяется условиями «водяного баланса сатуратора» и связана со сравнительно высокими температурами газа после первичных холодильников.

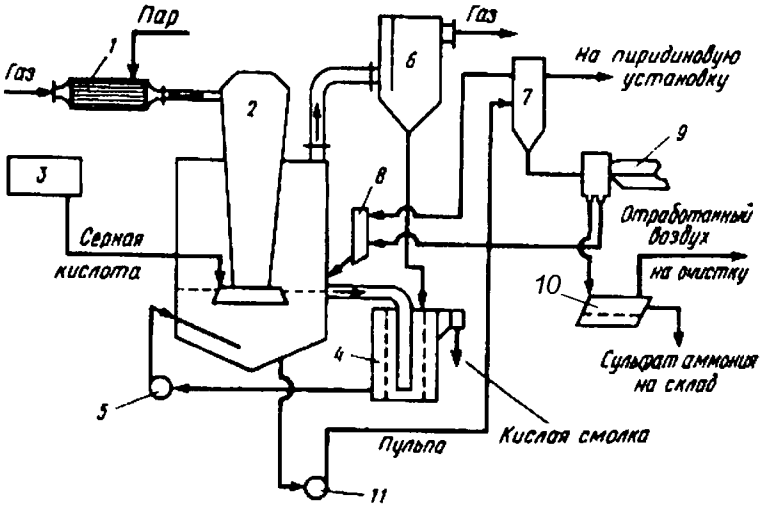


Рисунок 18.5 — Типовая технологическая схема получения сульфата аммония в сатураторе:
1 — паровой подогреватель; 2 — сатуратор; 3 — напорный бак серной кислоты; 4 — циркуляционная кастрюля; 5 — циркуляционный насос; 6 — кислотная ловушка; 7 — кристаллоприемник; 8 — кастрюля обратных токов; 9 — центрифуга; 10 — сушилка; 11 — насос

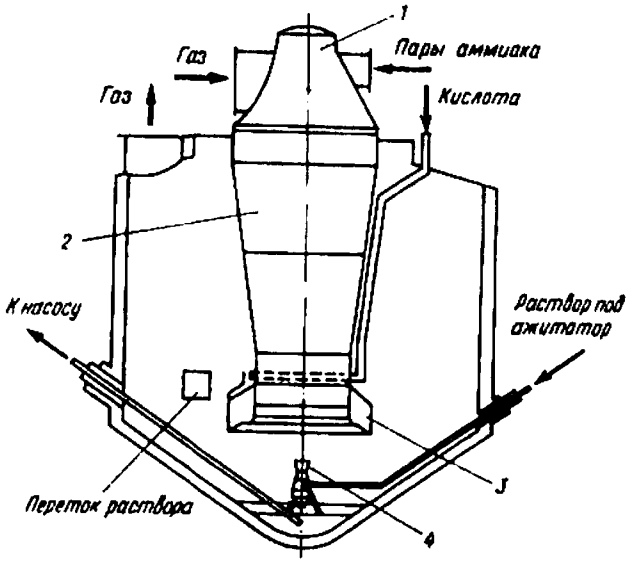


Рисунок 18.6 — Типовой сатуратор:
1 — шлемовая труба; 2 — газоподводящий патрубок; 3 — барботажный зонт; 4 — ажитатор

2. Избыточная кислотность в сатураторе поддерживается в пределах 3...4 % мас. При этом определяющее значение имеет не абсолютная величина кислотности, а ее стабильность. По этой причине сульфатное отделение оснащено системой автоматического поддержания стабильной кислотности (датчик — стеклянный электрод, помещаемый обычно в кристаллоприемник, управление — изменением подачи серной кислоты в цикл).
3. В маточном растворе должно быть ограничено содержание примесей (ионов железа, алюминия, мышьяка, кадмия, органических веществ, смолистых материалов). Для приготовления сульфата аммония высокого качества надо использовать высококачественную, чистую серную кислоту, принимать меры к уменьшению коррозии оборудования, тщательно очищать газ от остатков смоляного аэрозоля в электрофильтрах.

Требования, необходимые для оптимальной работы сатуратора, вступают в противоречие с экономическими расчетами. Отработанная серная кислота как коксохимического, так и других органических производств в несколько раз дешевле чистой контактной серной кислоты. Однако это привлекательное сырье содержит, как правило, растворенные и эмульгированные органические соединения, различные соли, ионы железа, что ухудшает качество получаемого сульфата аммония. Поэтому при использовании отработанных кислот необходимо тщательное исследование их состава, подбор условий, способствующих уменьшению влияния примесей и, естественно, обеспечение достаточно стабильного использования кислоты данного типа, а также поддержание стабильного соотношения между отработанной и чистой серной кислотой.

Особенности эксплуатации сатураторных схем. Основные технические решения в сульфатных отделениях разработаны в 30–40-х гг. XX в. Так, для поддержания теплового баланса сатуратора предполагается установка газового подогревателя на случай, если из-за использования серной кислоты пониженной концентрации или при подаче избыточных количеств воды в систему, теплоты образования сульфата аммония (1,173 МДж/кг) окажется недостаточно для испарения всей избыточной воды.

При конструировании и эксплуатации сатуратора значительное внимание уделяется организации перемешивания в нем раствора.

Перемешивание осуществляется как за счет циркуляции раствора между сатуратором, циркуляционной кастрюлей и сборником маточного раствора, так и путем установки внутренних перемешивающих устройств. Практически всегда используется циркуляция раствора: часть раствора подается через перелив, далее перетекает в сборник, где и отстаивается кислая смолка, а затем из сборника раствор возвращается в сатуратор.

Важной функцией циркуляционной кастрюли и сборника маточного раствора является отделение кислой смолки, образующейся из смоляного аэрозоля, имеющегося в газе, продуктов полимеризации непредельных соединений и органических веществ, принесенных с отработанной серной кислотой. Если интенсивная циркуляция раствора осуществляется в контуре сатуратор — цир-

куляционная кастрюля — сатуратор, то отделение кислой смолки от маточного раствора затруднено. Ограниченный объем циркуляционной кастрюли (5...6 м³) при кратности циркуляции до 100...200 м³/ч не позволяет отстаивать смолку, что и приводит к подаче в сатуратор мелкодисперсной стабильной эмульсии и загрязнению сульфата аммония смолистыми веществами. Вовлечение в циркуляцию сборника маточного раствора более оправдано. На ряде предприятий применяют циркуляцию в контуре сатуратор — насос — сатуратор. В этом случае маточный раствор забирается в средней части сатуратора насосом и подается в установленный в нижней конической части сатуратора инжекционный насос — ажитатор — через специальное сопло. При этом током раствора инжектируются дополнительные количества маточного раствора и создается интенсивное вертикальное перемешивание содержимого сатуратора.

Возможны и другие варианты внутреннего перемешивания. Отложение солей, возможное практически во всех участках тракта раствора, усиливается, таким образом, из-за неудачной конструкции типового сатуратора.

Серьезно увеличивается опасность отложения солей и при колебаниях кислотности маточного раствора. Анализ изотерм растворимости сульфата аммония в присутствии избыточной кислоты показывает, что в обычном диапазоне избыточной кислотности (1...5% мас.) увеличение кислотности повышает общее солесодержание раствора. Любое уменьшение кислотности приводит к выпадению из раствора больших количеств мелких кристаллов сульфата аммония.

Выше отмечено значительное увеличение сопротивления аппарата и усиление брызгоуноса в результате отложения кристаллов.

Чтобы предупредить забивание сатуратора солью, его промывают конденсатом водяного пара или, при его отсутствии, технической водой при 80...90 °С, при этом рабочая кислотность раствора должна поддерживаться стабильной. Расход воды на промывку сатуратора составляет 25...35 м³. Промывка осуществляется по графику, учитывающему реальные темпы отложения солей. Предпочтительна ежесуточная промывка.

Для укрупнения кристаллов на некоторых предприятиях применяют в сатураторах или вне их различные гидравлические классификаторы, в которых в восходящем потоке отделяют мелкие частицы от крупных кристаллов, направляемых на фильтрующие центрифуги.

Для отделения кристаллов от маточного раствора используют типовые фильтрующие центрифуги с пульсационной выдачей соли по одно- и (чаще) двухкаскадной схеме с горизонтальным валом. На центрифугах кристаллы промывают от маточного раствора конденсатом пара или горячей (80...90 °С) технической водой. Совершенно недопустима промывка соли, как и любых трубопроводов или аппаратов сульфатного цеха, надсмольной водой.

При фуговании получают кристаллы, содержащие до 2% мас. воды, поэтому необходима их сушка. Последнюю на большинстве предприятий осуществляют с помощью сушилок. Дополнительное охлаждение соли после подсушки позволяет уменьшать ее слеживание и повышает рассыпчатость. На поверхности теп-

лых частиц находится пленка насыщенного при данной температуре раствора соли. При охлаждении соли в штабеле, мешке или вагоне по мере охлаждения этого раствора выделяются мелкие кристаллы, которые цементируют смежные частицы, соединяя их в единый монолит. Охлаждение кристаллов в сушилке исключает эту опасность.

Очевидные преимущества центрифуг непрерывного действия в то же время не снимают такого их существенного недостатка, как измельчение частиц. Так, средний размер частиц, образующихся в сатураторе, из-за перетирания на центрифуге и измельчения в сушилке уменьшается в 2...3 раза. Измельчение усиливается еще и потому, что значительная часть частиц, образующихся при массовой кристаллизации в сатураторе, представляет собой сростки кристаллов, которые в сушилке легко разрушаются с образованием пыли, которую приходится улавливать

На многих предприятиях для уменьшения опасности слеживания сульфата аммония частицы его перед сушилкой обрабатывают растворами поверхностно-активных веществ — чаще сульфанола, которые гидрофобизируют поверхность частиц.

Получение крупнокристаллического сульфата аммония. Для выращивания крупных кристаллов сульфата аммония используют так называемые «бессатураторные технологии», в которых на стадии абсорбции получают ненасыщенный раствор соли, подвергающийся вакуум — выпарке в условиях интенсивной циркуляции, обеспечивающей незначительное пересыщение и управляемый рост кристаллов.

Бессатураторные способы. Абсорбция аммиака с получением ненасыщенного раствора сульфата аммония, имеющего оптимальную для выращивания крупных кристаллов избыточную кислотность (около 1 % мас.), можно осуществлять в аппаратах различных типов: противоточных абсорберах (2...3 тарелки), скрубберах Вентури, форсуночных аппаратах и т. п. На отечественных установках используют преимущественно двухступенчатые форсуночные абсорберы, хотя эти аппараты и обладают определенными недостатками.

Коксовый газ поступает в нижнюю часть первой секции форсуночного абсорбера, где через форсунки орошается раствором с кислотностью не более 0,8...1,0 % мас., затем через внутреннюю ловушку газ поступает в верхнюю секцию, где и орошается раствором с кислотностью 8...10 % мас. Удельная плотность орошения составляет в каждой из секций 3...4 $дм^3/м^3$ газа.

Концентрация сульфата аммония в растворе первой ступени составляет около 40 % мас. Циркулирующая жидкость из каждой секции подается в свой сборник, откуда насосами вновь возвращается в цикл. Переток из второго в первый цикл регулируется по величине кислотности первого цикла. Подача серной кислоты и конденсата для пополнения циклов автоматически регулируется по показаниям кислотомеров и плотномеров. Часть маточного раствора из первой секции через специальный смолоотделитель отводится в сборник, а оттуда на установку вакуумной кристаллизации.

На большинстве коксохимических предприятий, работающих по бессатураторной схеме, используют заимствованные у английской фирмы «Симон Карве» кристаллизаторы с циркуляцией пульпы по схеме «термосифона». Раствор сульфата аммония подается в нижнюю часть аппарата и включается в цикл пульпы. Циркуляция создается благодаря тому, что раствор, нагреваясь в трубках, вытесняется более плотной пульпой, опускающейся в центральной трубе аппарата, поступает в зону испарения, где поддерживается вакуум 91 кПа с помощью эжектора (парового) и поверхностного конденсатора.

При этом часть раствора испаряется, возникающее пересыщение снимается благодаря росту кристаллов, содержащихся в пульпе, и тяжелая охлажденная пульпа опускается по центральной трубе. Кристаллы осаждаются в конической части аппарата, и пульпа выводится на центрифугу. На установках этого типа получают частицы размером 0,3...1,0 мм, что соответствует нормам высшего сорта, но не отвечает требованиям сельского хозяйства к гранулометрическому составу удобрений.

Кристаллы, однородные и отвечающие по размеру гранулам, могут быть получены только в кристаллизаторах со взвешенным слоем кристаллов.

В таких аппаратах из зоны испарения раствор с минимальным пересыщением поступает в кристаллизатор, где поддерживается взвешенный слой растущих кристаллов. Пересыщение снимается преимущественно в этом слое. Вновь образующиеся центры кристаллизации и мелкие кристаллы с раствором подаются в подогреватель, где растворяются. Подогретый раствор поступает в зону испарения. Возможность получения кристаллов размерами 1...4 или 2...4 мм приводит в то же время к увеличению размеров кристаллизатора (объемная производительность 40...70 кг/м^3·ч).

Очень важным условием хорошей работы подобных аппаратов является тщательная шлифовка всех поверхностей, соприкасающихся с пересыщенным раствором, так как снятие пересыщения на неровностях и шероховатостях возможно даже при очень малом пересыщении; при этом образуются инкрустации.

Бессатураторные схемы имеют меньшее, чем сатураторные, гидравлическое сопротивление — 2,0...2,25 кПа, но отличаются большим расходом пара (0,18 т пара давления 1,0...1,5 МПа — на вакуум-эжекторы и 1,5...2,0 т пара давления 0,3...0,4 МПа — на выпарку в расчете на 1 т соли).

18.2.2. Другие способы улавливания и утилизации аммиака

Общим для этих процессов является извлечение аммиака из газа водой или раствором фосфатов аммония и приготовление при регенерации растворов пароаммиачной смеси, содержащей 15...20% об. аммиака. Окислительное или каталитическое разложение аммиака может быть рентабельным только при переработке достаточно концентрированной смеси.

Выбор поглотителя зависит от того, планируется ли приготовление товарного продукта — аммиачной воды или чистого аммиака, которые должны отвечать по качеству синтетическому аммиаку (99,99% мас. чистого аммиака) или его водным растворам. Именно поэтому при получении аммиака используют абсорбцию аммиака растворами моноаммонийфосфата. Так как улавливание аммиака необходимо, если даже его невозможно сбыть непосредственно или в виде тех или иных солей, существует несколько вариантов уничтожения аммиака. Все они предполагают сначала улавливание аммиака и его первичное концентрирование. В связи с тем что примеси диоксида углерода не мешают при сжигании аммиака, селективность поглощения последнего не имеет значения и улавливать целесообразно водой.

При сжигании аммиака возможно его превращение по трем необратимым реакциям:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1{,}269 \text{ МДж/моль};$$

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 0{,}907 \text{ МДж/моль};$$

$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O + 1{,}104 \text{ МДж/моль}.$$

При высоких температурах закись азота малоустойчива и разлагается на азот и оксид азота. Важно так вести сжигание, чтобы свести к минимуму образование оксидов азота. Предпочтительно проведение двухступенчатого сжигания при недостатке воздуха на первой ступени и избытке на второй или сжигание в окислительной атмосфере, но при регулировании температуры пламени рециркуляцией продуктов горения при 1000...1100 °С. В этом случае содержание оксидов азота в продуктах горения может быть менее 0,0005% об.

Тепло, выделяющееся при сгорании аммиака, и тепло дополнительно подаваемого отопительного газа могут быть утилизированы. Основной трудностью, кроме необходимости эксплуатации достаточно сложной установки сжигания, оказывается сооружение установки улавливания и концентрирования аммиака такой же, как и при производстве концентрированной аммиачной воды, но без узла очистки от CO. Ограничения по выбросам диоксида серы из печи сжигания аммиака требуют предварительной очистки аммиачной воды от сероводорода. В целом суммарные затраты на уничтожение аммиака сопоставимы с затратами на производство безводного аммиака, но при этом они не компенсируются реализацией товарного продукта.

Сжигание аммиака нецелесообразно при больших единичных мощностях установок. В то же время оно оправдано на небольших установках, так как в этом случае исключаются трудоемкие и дорогостоящие стадии хранения, погрузки, транспортирования и реализации незначительных количеств аммиака и аммиачной воды.

Экономические показатели сжигания аммиака улучшаются, если улавливание аммиака сочетается с аммиачной сероочисткой коксового газа, а сжигание

аммиака осуществляется в печи по производству серы или серного ангидрида из сероводорода (подробнее, см. следующий раздел). Обратимость реакции синтеза аммиака из азота и водорода делает возможным расщепление аммиака при температурах выше 1200 °С по реакции

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2 - 91{,}94 \text{ кДж/моль}.$$

Из-за невысокой скорости процесса расщепление даже при 1200 °С проводят на никелевых катализаторах. При расщеплении получают горючий газ с теплотой сгорания 2,9...3,2 МДж/м^3, который либо добавляют к отопительному газу, либо подают на мембранные фильтры для выделения особо чистого водорода, необходимого для получения высококачественного металла. Каталитически можно разлагать только тщательно очищенный от кислых компонентов аммиак.

Вариант перспективной технологии, основанный на круговом фосфатном способе улавливания аммиака, разработан и реализован на ОАО «Кокс» (Кемеровский коксохимический завод) и Губахинском коксохимическом заводе авторским коллективом ВУХИН (под руководством В. Г. Назарова) и заводов. Схема процесса представлена на рис. 18.7.

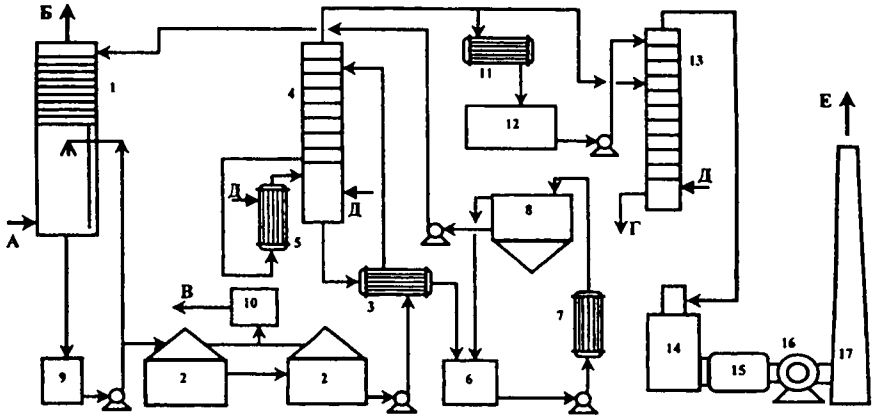


Рисунок 18.7 — Технологическая схема отделения коксового газа с уничтожением аммиака:
1 — абсорбер аммиака; 2 — отстойники раствора ДАФ; 3 — ТО; 4 — РГР; 5 — испаритель; 6 — промсборник раствора МАФ; 7 — холодильники; 8 — резервуар раствора МАФ; 9 — промсборник раствора ДАФ; 10 — промсборник смолы; 11 — конденсатор; 12 — промсборник водного аммиака; 13 — десорбер; 14 — печь-реактор; 15 — котел-утилизатор; 16 — дымосос; 17 — дымовая труба; А — прямой коксовый газ; Б — обратный коксовый газ; В — смола в отделение конденсации; Г — вода в сборник воды после аммиачной колонны; Д — пар; Е — дымовые газы

Коксовый газ, охлажденный в холодильниках с горизонтальными трубами, очищенный от нафталина и аэрозолей смолы в скруббере Вентури и нагнетателях, подают при температуре 55...60 °С в абсорбер *1*, в котором раствором моноаммонийфосфата (МАФ) из газа улавливается аммиак. Далее газ поступает для

улавливания бензола в бензольно-скрубберное отделение, где охлаждается при закрытом цикле конечного холодильника и направляется потребителям.

Раствор ортофосфатов аммония (преимущественно диаммонийфосфата ДАФ) после абсорбера *1* насосом подают в отстойники *2* для освобождения от уловленных из газа остатков смолы. Отстоявшийся раствор насосом подается через ТО 3 в РГР *4*, в котором из раствора паром десорбируется аммиак. РГР оснащен испарителем *5*. В испаритель и куб РГР подают перегретый пар. Соотношение расхода «острого» и «глухого» пара регулируется для поддержания постоянной концентрации раствора ортофосфатов в адсорбционно-десорбционном цикле. Регенерированный раствор МАФ с мольным содержанием аммиака к фосфорной кислоте 1,25...1,28 из РГР поступает в ТО *3*, нагревает раствор ДАФ, охлаждается до 80...90 °С и сбрасывается в промсборник раствора МАФ *6*. Отсюда раствор насосом прокачивается через холодильники *7* и после охлаждения до 40...45 °С поступает в резервуар *8*, из которого избыток раствора через перелив перетекает в промсборник *6*. Из резервуара *8* раствор МАФ насосом подается на верхнюю тарелку абсорбера *1*.

Раствор из нижней тарелки стекает в слой циркулирующего раствора нижней полой секции абсорбера с форсуночным орошением. Из абсорбера через гидрозатвор он перетекает в промсборник *9*, из которого насосом подается на циркуляцию через форсунки нижней секции абсорбера. В промсборнике автоматически поддерживается постоянный уровень путем откачки избытка раствора ДАФ из нагнетательной линии циркуляционного насоса в первый по ходу раствора отстойник *2*. После отстоя от примесей смолы и угольных частиц раствор ДАФ подается насосом в ТО *3*, а затем при температуре 110...120 °С поступает на верхнюю тарелку РГР 4. Смола периодически по графику выводится с поверхности отстойников в промсборник *10*, из которого по мере накопления откачивается в механизированные осветлители отделения конденсации.

Пароаммиачная смесь (ПАС) из РГР, содержащая 15...20% об. аммиака, делится на два равных потока, 50% об. ПАС проходит через конденсаторы *11*. Концентрированная аммиачная вода из конденсаторов стекает в промсборник *12*, из которого насосом подается на верхнюю тарелку десорбера *13* установки сжигания аммиака. Вторая половина ПАС вводится в среднюю часть межтарельчатого пространства десорбера *13*. В куб десорбера подается «острый» пар. Воду из десорбера с содержанием летучего аммиака 0,1...0,15 г/дм^3 передают в сборник воды после аммиачных колонн. ПАС из десорбера поступает в печь-реактор термического разрушения и сжигания аммиака *14*. В верхней части печи-реактора находятся горелки для сжигания коксового газа. Продукты горения с температурой до 1450 °С в вихревом потоке поступают в зону подачи пароаммиачной смеси. При нагреве последней до температур 800...1000 °С аммиак, в основном, разрушается с выделением азота и водорода. Часть аммиака и водород при подаче воздуха в зону ниже ввода ПАС сгорает при температуре на выходе из печи до 1150 °С. Продукты горения после РР проходят через котел-утилизатор 15, охлаждаются до 140...160 °С и дымососом *16* подаются в дымовую трубу *17*.

В котле-утилизаторе получают перегретый пар среднего (1,2...1,4 МПа) давления. Основная часть пара используется в технологии очистки газа от аммиака; небольшой избыток передается в общую паровую сеть завода. В эксплуатационном режиме отделение очистки газа от аммиака работает без внешнего паропотребления. Для условий плановой или аварийной остановок предусмотрена возможность конденсации всего объема пароаммиачной смеси в конденсаторах *11* и передача концентрированной аммиачной воды в накопительный резервуар, рассчитанный на несколько суток работы без установки сжигания. Для этих условий предусмотрено резервное снабжение паром отделения очистки газа от паровой сети завода.

Отделение очистки газа от аммиака работает в автоматическом режиме, управление агрегатами и контроль осуществляют два оператора в смену. Количество выбросов из установки по сжиганию аммиака от общего количества выбросов оксидов азота заводскими установками составляет всего 2,5 % об.

Выделение аммиака из надсмольной воды. От 10 до 30 % мас. аммиака, образующегося при коксовании, оказывается в надсмольной воде. Эта величина изменяется в широких пределах в зависимости от времени года, условий охлаждения газа и конструкции холодильников. Выделение этого аммиака из воды осуществляется обычно в отделении улавливания аммиака из газа.

Состав надсмольной воды на разных предприятиях изменяется в зависимости от общей организации водного хозяйства, качества коксуемых углей, уровня эксплуатации оборудования.

К летучему аммиаку относят ионы аммония, связанные с карбонат-, сульфид-, цианид-ионами, а к связанному — тиоцианат, хлориды, сульфаты и другие соли нелетучих кислот.

При нагревании надсмольной воды до кипения возможна полная десорбция аммиака, а также диоксида углерода, цианистого водорода, сероводорода, хотя, естественно, для этого требуется вести десорбцию на достаточно эффективной десорбционной колонне.

Выделение связанного аммиака осуществимо только при химической обработке воды растворами сильных оснований: гидроксида кальция или натрия.

Таким образом, полное выделение аммиака из надсмольной воды возможно в три ступени:

— десорбция «летучего» аммиака при обработке надсмольной воды в десорбционной колонне;
— химическая обработка воды, освобожденной от «летучего» аммиака в специальном РР;
— десорбция выделенного из солей аммиака в дополнительной десорбционной колонне (приколонке).

Этой последней стадии обычно предшествует отстаивание химически обработанной воды от осадков, «связанные соли» разлагают известковым молоком — суспензией гидроксида кальция в воде, содержащей также другие минеральные взвеси. При этой обработке в осадок также переходят имеющиеся

в воде сульфат- и карбонат-ионы. Для регулирования состава пароаммиачной смеси наверх десорбционной колонны подается орошение либо из дефлегматора, в котором конденсируется часть пароаммиачной смеси, либо, как показано на рис. 18.8.

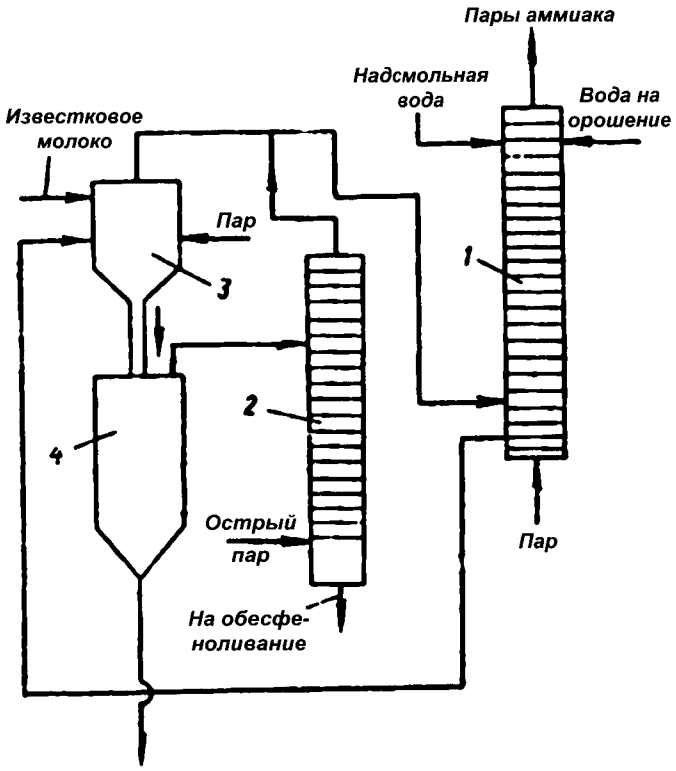


Рисунок 18.8 — Технологическая схема выделения связанного аммиака:
1 — аммиачная колонна; 2 — приколонок; 3 — РР; 4 — отстойник

В качестве орошения используют сепараторную воду после отделения пиридиновых оснований. В обоих случаях наверху колонны поддерживают температуру около 96 °С, обеспечивающую получение пароаммиачной смеси заданного состава. Вместе с аммиаком из воды десорбируется около 25...30 % мас. содержащихся в воде фенолов, которые частично оказываются в сырых легких пиридиновых основаниях, частично попадают в коксовый газ.

При выделении осадков, в особенности гипса, становится крайне важным поддерживать температуру в РР и отстойнике не менее 105...107 °С, предпочтительно до 110...112 °С. Дело в том, что в зависимости от температуры гипс выделяется в осадок в виде продуктов различной гидратированности. Наименьшей растворимостью обладает безводный гипс ($CaSO_4$), выпадающий в осадок

только при температурах выше 100 °С, причем с повышением температуры растворимость его понижается.

Основное оборудование установок переработки надсмольной воды, и в особенности аммиачные колонны, приколонки и дефлегматоры, там, где они имеются, обычно изготовляют из чугуна. Это связано с большей его устойчивостью по отношению к аммонийно-цианидной коррозии, то есть к совместному действию аммиака и цианистого водорода, приводящих к образованию водорастворимых аммонийных солей гексацианоферратов.

Разложение связанных солей известковым молоком существенно усложняет переработку надсмольной воды, так как кроме уже упомянутого оборудования появляется специальное отделение гашения извести, отделения шламов, приготовления известкового молока, возникают и проблемы утилизации шламов после разложения связанных солей аммония.

В зарубежной практике зачастую вместо известкового молока используют выделение аммиака из связанных солей с помощью растворов гидроксида натрия.

На заводах России, где ресурсы связанного аммиака сравнительно невелики, при переработке надсмольной воды ограничиваются десорбцией «летучего» аммиака на РК.

18.3. Улавливание пиридиновых оснований

В коксовом газе содержится 0,4...0,6 г/дм^3 пиридина и его гомологов. Коксохимическая промышленность является одним из основных источников пиридина, метилпиридинов и диметилпиридинов, широко используемых в качестве сырья для производства мономеров, применяемых в производстве специальных видов синтетических каучуков, витаминов, синтетических факторов роста растений и пестицидов, химикатов для фотографии, лекарственных веществ (в особенности противотуберкулезных препаратов), химических реактивов.

Возможно улавливание пиридиновых оснований совместно с аммиаком. Трудности улавливания оснований связаны с тем, что константа диссоциации их близка к 10^{-9}, то есть на четыре порядка ниже, чем у аммиака, поэтому соли пиридина и соответствующих гомологов, в отличие от солей аммония, имеют соответственно большую константу гидролиза и примерно в 100 раз большую степень гидролиза. Поэтому для удовлетворительного улавливания пиридиновых оснований необходимо поддерживать невысокую концентрацию их в растворе, работать при большом избытке кислоты и при невысоких температурах улавливания. Это важно и из-за низкого парциального давления оснований в поступающем коксовом газе (0,01...0,015 кПа).

При получении сульфата аммония в сатураторном процессе технологический режим определяется, в основном, условиями получения сульфата аммония и единственным приемом управления улавливанием оснований оказывается

поддержание невысокой концентрации их в маточном растворе, которая при температуре ванны сатуратора 50...55 °С и кислотности 4,5...5,0% мас. не должна превышать 12...15 г/дм³. Повышение температуры и понижение кислотности, естественно, уменьшает допустимое содержание оснований в растворе.

При использовании бессатураторного производства сульфата аммония пиридиновые основания преимущественно улавливаются во второй ступени абсорбции, где их содержание может поддерживаться на уровне не ниже 40 г/дм³ при той же полноте улавливания, что и в сатураторе, то есть около 90% мас. И в том, и в другом случае выделение пиридиновых оснований из маточного раствора осуществляется на специальной пиридиновой установке, куда отводится часть раствора, эквивалентная количеству уловленных из газа пиридиновых оснований. Раствор нейтрализуется пароаммиачной смесью, получаемой при выделении аммиака из надсмольной воды. Принципиальная схема пиридиновой установки показана на рис. 18.9.

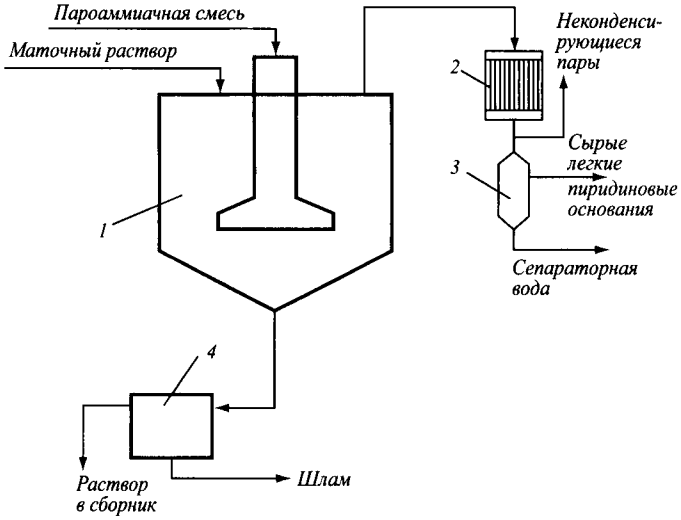


Рисунок 18.9 — Принципиальная технологическая схема пиридиновой установки:
1 — нейтрализатор; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор; 4 — отстойник шлама

При нейтрализации раствора аммиаком при 105 °С выделяющиеся основания десорбируются из раствора, вместе с водными парами конденсируются в конденсаторе и отделяются в сепараторе от сепараторной воды, направляемой в качестве орошения на колонну десорбции аммиака. Удовлетворительное отстаивание сырых легких пиридиновых оснований от этой воды оказывается возможным благодаря высокому содержанию соли.

Сырые легкие пиридиновые основания имеют плотность не более 1015 кг/м³, содержат до 13...15% мас. воды, не менее 70% мас. чистых пиридиновых оснований и до 10% мас. фенолов.

Нейтрализация раствора на пиридиновой установке позволяет вывести из раствора часть железа в виде гидроксидов. Поэтому раствор после нейтрализации сначала направляется в отстойник, где он освобождается от шлама, содержащего гидроксид железа, гексацианоферрат железа (шлам с размером частиц 6...40 мкм), смолистые вещества. После отделения шлама раствор подкисляется и возвращается в сборник маточного раствора. Этот прием, применяемый на ряде заводов, позволяет существенно улучшить работу сульфатного отделения и улучшить качество сульфата аммония

При эксплуатации пиридиновой установки жестко регламентируется избыточная щелочность маточного раствора, которая не должна превышать 0,1...0,5 г/дм^3 летучего аммиака при отстаивании раствора в кислой среде и 2...3 г/дм^3 при отстаивании раствора в щелочной среде. Это связано с тем, что образование комплексных гексацианоферратов идет преимущественно в щелочной среде и резко усиливается при повышении щелочности. Превышение допустимой щелочности усиливает шламообразование, усложняет отделение смолки и приводит к получению загрязненного сульфата аммония.

Несконденсированные газы после конденсатора пиридиновых оснований содержат значительное количество цианистого водорода и очень токсичны. Поэтому при эксплуатации пиридиновых установок уделяется особое внимание состоянию воздушников и коммуникаций установки. Их объединяют в общий коллектор, подключенный во всасывающий газопровод коксового газа и постоянно находящийся под разрежением. Они должны систематически продуваться паром.

Улавливание пиридиновых оснований совместно с аммиаком не является обязательным. Даже при производстве сульфата аммония на ряде зарубежных установок пиридиновые основания из маточного раствора не выделяют. Они улавливаются вместе с бензольными углеводородами и извлекаются при промывке последних раствором серной кислоты в отделении переработки бензола.

18.4. Очистка коксового газа от сероводорода и цианистого водорода

Этот участок отделения обработки коксового газа обеспечивает получение удовлетворяющего требованиям качества коксового газа, надежную и устойчивую работу всех цехов коксохимического предприятия, решение экологических проблем.

По существующим нормам коксовый газ, используемый в качестве технологического топлива для печей металлургических цехов, должен содержать не более 2 г сероводорода на 1 м^3 газа; газа для бытовых целей — не более 0,02 г/м^3; газа для нужд синтетических производств — не более 0,001 г/м^3. На заводах Украины, где содержание H_2S в газе 18...20 г/м^3, сероочистные цехи работают с 40-х гг. На заводах России, где в коксующихся углях мало серы, содержание сероводорода в газе невелико и составляет 1...3 г/м^3, сероочисток нет. Постро-

енную на Кемеровском заводе сероочистку сочли целесообразным остановить, так как количество выбрасываемого при сжигании газа этого завода диоксида серы составляет всего 1,0...1,5 % об. от выбросов этого соединения другими предприятиями промузла.

Содержание HCN в коксовом газе жестко не нормируется. В прямом коксовом газе его содержится около 1...3 г/м^3 в зависимости от содержания азота в коксуемых углях и режима пиролиза химических продуктов коксования в подсводовом пространстве. В обычных условиях цианистый водород выводится из газа по технологическому тракту и содержание его в обратном коксовом газе невелико. Так, на заводах Украины с открытым циклом конечного охлаждения и сероочисткой после бензольного цеха содержание HCN по газовому тракту изменяется следующим образом, г/м^3: перед первичными холодильниками — 2,4; после первичных холодильников — 2,3; перед сатуратором — 2,2; после сатуратора — 2,05; перед конечными холодильниками — 1,94; после конечных холодильников — 0,9; после сероочистки — 0,15.

Традиционные технические решения конечного охлаждения коксового газа в холодильниках непосредственного действия с охлаждением воды на градирне хотя и позволяли удалять из газа значительную часть цианистого водорода, но одновременно приводили к выбросам в атмосферу значительных количеств этого токсичного вещества (50...60 кг/ч для предприятия производительностью 1 млн т кокса в год). Закрытие цикла конечного холодильника избавляет от этих выбросов, но вызывает накопление тиоцианатов и цианидов в образующемся конденсате и увеличивает концентрацию HCN в газе. К тому же присутствие в газе сероводорода и цианистого водорода приводит к усилению коррозии во всех отделениях коксохимического завода.

18.4.1. Круговые методы очистки коксового газа

Особенностью этих методов является поглощение сероводорода растворами слабых оснований (константа диссоциации 10^{-6} ч 10^{-5}) или солями сильных оснований и слабых кислот в абсорбционно-десорбционном процессе.

В связи с тем, что в коксовом газе одновременно присутствуют сероводород, цианистый водород и диоксид углерода, содержание которого в несколько раз больше, чем содержание сероводорода, очистка газа происходит в наиболее неблагоприятных условиях. Это, во-первых, возможность одновременного поглощения цианистого водорода и образования в растворе тиоцианатов; во-вторых, возможность необратимого связывания части оснований в соответствующие тиоцианаты, в-третьих, необходимость обеспечения селективного улавливания сероводорода. Присутствие в коксовом газе цианистого водорода — главная причина того, что в качестве поглотителя редко используют растворы органических оснований.

Наиболее распространенным способом круговой сероочистки является **вакуум-карбонатная**, используемая на большинстве заводов Украины, коксующих сернистые угли Донбасса.

Процесс следующий:

$$H_2S + M_2CO_3 \rightleftharpoons MHS + MHCO_3;$$

$$CO_2 + H_2O + M_2CO_3 \rightleftharpoons 2MHCO_3;$$

$$HCN + M_2CO_3 \rightleftharpoons MCN + MHCO_3.$$

Термодинамически возможен и процесс

$$H_2O + CO_2 + MHS \rightleftharpoons MHCO_3 + H_2S.$$

Абсорбцию осуществляют растворами соды, поташа или смеси этих солей. Для того чтобы обеспечить селективное поглощение сероводорода, регенерацию проводят при температуре 65...75 °С (остаточное давление в верхней части РГР 14,5...15 кПа). При этом из раствора выделяется преимущественно сероводород и регенерированный раствор селективно сорбирует также этот газ.

Из-за высокой стоимости и дефицитности поташа обычно используют растворы смеси соды и поташа.

В растворе накапливаются и нерегенерируемые соли, образующиеся в результате окисления гидросульфида аммония, образования продуктов взаимодействия компонентов раствора с цианистым водородом, а также при омылении цианистого водорода. Как правило, эти процессы более интенсивно идут в случае использования поташа.

Протекающие при этом процессы следующие:

$$2HS^- + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O;$$

$$4HS^- + O_2 = 2H_2O + 4S;$$

$$CN^- + S = CNS^-;$$

$$6CN^- + Fe^{2+} = [Fe(CN)_6]^{4-};$$

$$HCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOH = HCOONH_4;$$

$$2HCOONH_4 + K_2CO_3 = 2HCOOK + 2NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Накопление в растворе нерегенерируемых солей требует выведения из цикла части раствора (при нормальной эксплуатации около 0,2 м^3/т уловленного сероводорода).

Поэтому приходится, во-первых, расходовать определенные количества соды и поташа для компенсации потерь натрия и калия, связанных в нерегенерируе-

мые соли, во-вторых, поддерживать в рабочем растворе высокую концентрацию нерегенерируемых солей, в-третьих, по этой причине работать с растворами, обладающими высокой вязкостью, что увеличивает расходы на их перекачку и нагревание. Наконец, приходится считаться и с тем, что нерегенерируемые соли могут создать опасность отложения осадков, например гексацианоферрата калия, в трубопроводах, насосах и арматуре и увеличить опасность коррозии оборудования. Возникает необходимость утилизации сточных вод и утилизации нерегенерируемых солей. В табл. 18.4 приводятся сравнительные данные о показателях работы установок вакуумно-карбонатной сероочистки.

Таблица 18.4 — **Показатели вакуум-карбонатной сероочистки (концентрация H_2S 18...20 г/м³ газа)**

Показатели	Поглотитель	
	Раствор соды	Раствор поташа
Щелочность в расчете на карбонаты, г/дм³	50	50
Содержание сероводорода в растворе, г/дм³:		
насыщенном	5,0...5,5	8...9
регенерированном	1,5...1,6	2,6...3,0
Сероемкость	3,5...3,9	5,4...6,0
Степень очистки газа, % абс.	85...90	85...90
Выход сероводорода по регенерации, % абс. от поглощенного	98	98
Состав сероводородного газа, % об.:		
сероводород	75...80	75...80
диоксид углерода	15...16	15...16
цианистый водород	3,5...4	3,5...4
Расход на 1 т уловленного сероводорода:		
пар, т	16...19	14...16
электроэнергия, кВт/ч	700...800	500...700
техническая вода на пополнение цикла, м³	28...30	20...30
вода, кг	40	–
поташ, кг	–	50...60
Содержание балластных солей в рабочем растворе, г/дм³:		
тиоцианат	100...130	95...110
тиосульфат	20...25	5...10
гексацианоферрат	10...15	12...25
формиат	следы	190...210
сульфат	следы	5...6

Высокая концентрация балластных солей создает и определенные трудности, связанные с увеличением высаливающего действия, что увеличивает в 4–5 раз

упругость паров сероводорода над регенерированным раствором и тем самым уменьшает полноту улавливания.

Значительный расход поташа, который в несколько раз дороже соды, снижение надежности установок из-за выпадения кристаллов $K_4Fe(CN)_6$ при незначительном выигрыше от использования поташа по энергетике привело к применению очистки содопоташным раствором (1 : 1) Расход пара на очистку может быть сокращен на 15...20% мас. и более при использовании для подогрева раствора тепла коксового газа, отводимого в первичных газовых холодильниках. В этом случае необходимо на 10° уменьшить температуру после циркуляционных подогревателей РГР (с 80...83 до 70...73 °С).

В мировой коксохимической промышленности из круговых методов наиболее распространена **аммиачная сероочистка**, которая, судя по опыту промышленности Германии, в два раза экономичнее вакуум-карбонатной. Условиями ее эффективного использования является улавливание сероводорода до улавливания аммиака, применение аммиачной воды с концентрацией, близкой к равновесной между аммиаком в газе и воде (при 25...30 °С — около 1,5% мас.) и, самое главное, применение аппаратов с малым временем контакта между газом и жидкостью. Последнее является решающим условием селективного поглощения сероводорода из газа, так как по условиям равновесия аммиачная вода должна была бы преимущественно улавливать диоксид углерода, что многократно увеличило бы расход тепла на регенерацию и подогрев раствора. Только при малом времени контакта удается использовать то обстоятельство, что скорость поглощения сероводорода в 45...85 раз больше скорости поглощения диоксида углерода.

Аммиачная сероочистка используется в ряде вариантов. Применяют абсорберы различных типов: форсуночные, с провальными тарелками и двухступенчатыми пластинчатыми тарелками, включая их вариант — так называемый скруббер Киттеля. Эффективность аммиачной сероочистки может быть различной в зависимости от того, каким способом осуществляется последующее улавливание аммиака. Эффективное улавливание достигается при соотношении аммиак / сероводород равном 2 в растворе после улавливания. При концентрации, отвечающей равновесной при 25...28 °С (около 15 г NH_3 на 1 дм^3), сероемкость составляет 6...7,5 г/дм^3. При этом полнота улавливания около 75...85% мас. Увеличение избытка аммиака или концентрации аммиачной воды позволяет повысить полноту извлечения аммиака до 98% мас. и более. Однако увеличение концентрации аммиака свыше 2% мас. приводит к десорбции аммиака в газ и, следовательно, для соблюдения баланса по аммиаку становится необходимым доулавливание аммиака из газа и возвращение его в цикл. Такое решение технически нерационально при улавливании аммиака серной кислотой и получении сульфата аммония (возникает необходимость установки дополнительного абсорбера для поглощения аммиака водой и дополнительной системы отгонки аммиака из этой воды, что значительно увеличивает затраты на сероочистку).

В то же время улавливание сероводорода аммиачной водой повышенных концентраций идеально совмещается с поглощением аммиака в круговом аммонийно-фосфатном процессе. В практике промышленных предприятий ФРГ, США, Великобритании и ряда других стран используются различные варианты сероочистки аммиачной водой.

Аммиачная сероочистка (рис. 18.10) имеет особенности, которые серьезно влияют на проектирование и эксплуатацию установок. В зависимости от принятых концентраций аммиачной воды и используемого избытка аммиака полнота улавливания HCN может колебаться от 20...30 до 85...95% мас. Образование нерегенерируемых солей происходит в значительно меньшей степени, чем при вакуум-карбонатной очистке. Образующиеся сточные воды, содержащие тиосульфат и тиоцианат аммония, могут быть переработаны по обычной технологии вместе с надсмольной водой с выделением аммиака.

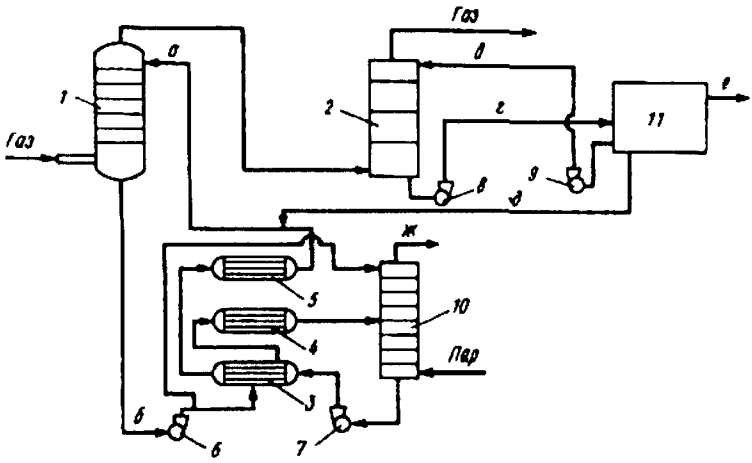


Рисунок 18.10 — Принципиальная технологическая схема совмещенных аммиачной сероцианоочистки и улавливания аммиака:
1 — сероводородный абсорбер; 2 — аммиачный абсорбер; 3 — ТО; 4 — подогреватель; 5 — холодильник; 6, 7, 8, 9 — насосы; 10 — сероводородная колонна; 11 — блок переработки раствора диаммонийфосфата с получением безводного аммиака; а — аммиачная вода; б — аммиачная вода, насыщенная сероводородом; в — раствор моноаммонийфосфата; г — раствор диаммонийфосфата; д — концентрированная аммиачная вода; е — безводный аммиак; ж — концентрированный сероводородный газ с примесью цианистого водорода на сжигание; з — очищенный газ

Аммиачная сероочистка (или сероцианоочистка) размещается до улавливания аммиака и бензола, поэтому очистке от сероводорода должна предшествовать очистка от паров и аэрозолей нафталина.

Освоена **абсорбционная очистка газа от нафталина**. Она осуществляется поглотительным (предпочтительно соляровым) маслом по обычной абсорбционно-десорбционной схеме. При этом остаточная концентрация нафталина в газе может составлять 0,027 г/м^3.

Аммиачная сероочистка предполагает охлаждение газа перед очисткой до 20...25 °С. Это означает необходимость более жесткого соблюдения норм ПТЭ и лучшего охлаждения газа. При вакуум-карбонатной сероочистке можно работать и при 40...45 °С. Наконец, при аммиачной сероочистке возможна аммонийно-цианидная коррозия, что требует использования РГР, изготовленных из устойчивых к ней материалов, таких как чугун, сплавы алюминия и титана.

18.4.2. Переработка сероводородного газа

При регенерации насыщенных растворов круговых методов сероочистки выделяется сероводородный газ, содержащий 80...90% об. сероводорода. Примесями являются диоксид углерода и цианистый водород (до 3...5% об.). В случае аммиачной сероцианоочистки бедных по сероводороду газов в газах регенерации содержится до 40% об. цианистого водорода. Переработка сероводородного газа возможна в двух вариантах: с получением серной кислоты и элементной серы. На коксохимических заводах, имеющих вакуум-карбонатные сероочистки, применяют только переработку в серную кислоту, чтобы использовать ее для удовлетворения нужд коксохимического завода (очистка бензола, производство сульфата аммония).

При использовании этой технологии, принципиально подобной получению серной кислоты контактным методом, приходится решать несколько специфических задач:

1. Окисляют сероводород, содержащий примеси цианистого водорода. Последний может окислиться либо в оксиды азота:

$$4HCN + 7O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 4NO,$$

либо в элементный азот:

$$4HCN + 5O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 2N_2.$$

Для того чтобы не образовывались оксиды азота, окисление (сжигание) сероводорода проводят в две ступени в специальной печи. На первой стадии при недостатке воздуха частично окисляется сероводород, а цианистый водород окисляется до азота, затем происходит введение дополнительного количества воздуха и дожиг сероводорода и частично образовавшейся серы до диоксида серы.

2. Другая трудность связана с тем, что обычные катализаторы контактного производства серной кислоты снижают активность в присутствии паров воды. Обычно технологические схемы сернокислотных производств включают узел осушки газа перед контактированием. При сжигании сероводорода не-

избежно образование смеси диоксида серы и водяного пара, поэтому возникла необходимость подбора катализатора, устойчивого в присутствии водяных паров. В связи с этим и процесс приготовления серной кислоты из сероводорода получил жаргонное наименование «мокрый катализ» (табл. 18.5). Катализатором чаще всего служит ванадиевая контактная масса БАВ:

$$V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot 3BaO \cdot 2KCl.$$

Таблица 18.5 — **Показатели установок мокрого катализа**

Степень контактирования, %	97...98
Расход электроэнергии на 1 т серной кислоты, кВт/ч	60...70
Выработка пара, т/т кислоты	0,8...1,0
Концентрация кислоты, % мас.	93...94
Суммарное содержание оксидов серы в выхлопных газах, г/м^3	0,05

3. Наконец, особенностью «мокрого катализа» является получение после контактного аппарата в паровой фазе смеси серного ангидрида и водяного пара. При охлаждении газовой смеси конденсируется серная кислота в виде мелкодисперсного тумана. При охлаждении через стенку или при смешении с холодным воздухом в туман переходит все количество образующейся кислоты. Возможным и реализованным решением оказалось охлаждение газов циркулирующей серной кислотой. Образующаяся при конденсации кислота растворяется в циркулирующем продукте (преимущественно). Правда, и в этих условиях вместе с газом выносится 30...35% мас. кислоты в виде тумана, который улавливается в электрофильтре.

Отличительная особенность кислоты «мокрого катализа» (при соблюдении норм сжигания сероводородного газа, исключающих образование оксидов азота) — высокая чистота, отсутствие примесей посторонних элементов — в отличие от кислоты, получаемой из природной серы и тем более серного колчедана и отбросных газов цветной металлургии.

Высокое качество получаемой серной кислоты делает перспективным использование метода «мокрого катализа» при переходе в химических цехах коксохимических предприятий на методы улавливания и переработки, не связанные с использованием серной кислоты (ГО бензольных углеводородов и нафталина, производство безводного аммиака), так как из-за отсутствия примесей она может быть поставлена самым требовательным потребителям.

Другим направлением в коксохимической промышленности может быть окисление (каталитическое) сероводородного газа до элементной серы. Суть метода в частичном окислении сероводородного газа в условиях, когда примерно ⅓ сероводорода окисляется до оксида серы, а цианистый водород и аммиак — до азо-

та, с последующей обработкой продуктов сгорания на боксите при 270...300 °С. При этом непрореагировавший сероводород окисляется диоксидом серы до элементной серы. Сера конденсируется в нижней части аппарата при охлаждении испаряющейся водой. Несконденсированная сера в ряде схем поглощается в скрубберах при промывке газов жидкой серой при 130...140 °С. Действующие установки, широко применяемые в отечественной газовой промышленности при окислении сероводорода, извлеченного из природного газа (Оренбургское и Астраханское месторождения), обеспечивают превращение в серу 90...98% мас. переданного на переработку сероводорода. В технической литературе способ получения серы из сероводорода на катализаторе называют методом Клауса.

18.4.3. Окислительные методы сероочистки

Общим из этих методов является регенерация насыщенных растворов при продувке кислородом воздуха с восстановлением поглотительной способности раствора и получением элементной серы. Из окислительных методов на коксохимических предприятиях использовалась сероочистка. Принципиальная схема основного блока окислительной сероочистки представлена на рис. 18.11.

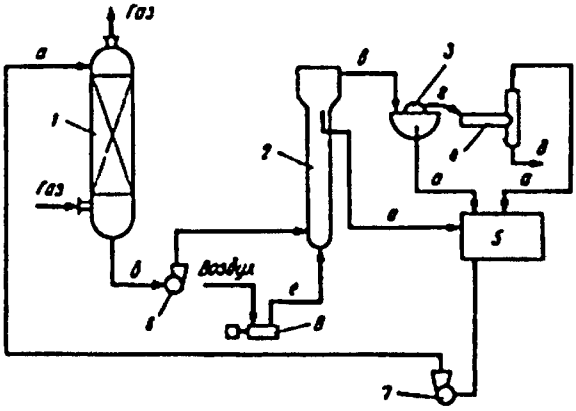


Рисунок 18.11 — Принципиальная технологическая схема окислительной очистки коксового газа от сероводорода:
1 — абсорбер; 2 — РГР; 3 — вакуум-фильтр; 4 — плавильник; 5 — сборник регенерированного поглотительного раствора; 6, 7 — насосы; 8 — компрессор; а — регенерированный поглотительный раствор; б — насыщенный раствор после улавливания сероводорода; в — серная пена; г — серная паста; д — жидкая чистая сера; е — сжатый воздух

Исходными веществами для приготовления поглотительного раствора служат карбонат натрия и оксид мышьяка (III), pH раствора поддерживается в пределах 7,65...7,9.

Основные реакции следующие:
поглощение сероводорода:

$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S = Na_4As_2S_6O + H_2O;$$

регенерация поглотителя:

$$2Na_4As_2S_6O + O_2 = 2Na_4As_2S_5O_2 + 2S.$$

Абсорбция осуществляется при 40...45 °С. При этом соотношение As_2O_3/H_2S в растворе поддерживается в пределах 15...17, то есть почти в три раза превышает стехиометрическое значение 5,82.

В РГР раствор и воздух подаются снизу параллельным током. Образующаяся при регенерации мелкодисперсная сера флотируется в восходящем потоке воздуха и отделяется в верхней части РГР в виде серной пены (10% мас. твердой фазы). На отдельных предприятиях серная паста репульпируется, промывается чистой водой и поставляется после сушки в виде мелкодисперсной коллоидной серы для сельского хозяйства. На большинстве предприятий серная пена отделяется от большей части оставшегося раствора на вакуум-фильтрах. Далее полученную серную пасту плавят под давлением, отделяя расплавленную серу от раствора и направляя ее поставщикам либо в жидком виде, либо получая чешуированную серу после охлаждения на барабане.

В одноступенчатом процессе сероводород и цианистый водород извлекаются из газа на 90...95% мас. В случае применения второго блока улавливания (отношение As_2O_3/H_2S на второй ступени поддерживается около 30) достигается практически полное удаление обоих веществ из газа (остаточное содержание менее 0,05 г/м^3).

Характерным для мышьяково-щелочного метода, как и для других окислительных методов сероочистки, является образование больших количеств нерегенерированных балластных солей на стадии регенерации раствора.

Ионы HS^-, образование которых является обязательной стадией поглощения сероводорода, окисляются с образованием тиосульфат-иона

$$2HS^- + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O.$$

При взаимодействии серы с ионами CN^-, находящимися в растворе, образуются тиоцианат-ионы. В тиоцианат переходит весь уловленный цианистый водород.

Тиоцианат и тиосульфат натрия связывают значительную долю соды и образующейся при регенерации серы и накапливаются в растворе. Балластные соли накапливаются в растворе (предельно допустимое содержание до 350 г/дм^3). Для удаления балластных солей часть раствора выводится из цикла. Переработка отводимых стоков должна, в первую очередь, гарантировать освобождение

раствора от мышьяка. С этой целью раствор нейтрализуют серной кислотой, чтобы перевести мышьяк в нерастворимые сульфиды

$$Na_4As_2S_6O + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + As_2S_5 + H_2S + H_2O.$$

Часть сульфида мышьяка (V) превращается по реакции

$$As_2S_5 \rightarrow As_2S_3 + 2S.$$

Осадок отфильтровывается, растворяется в содовом растворе и вновь возвращается в цикл. В фильтрате содержится до 0,05 г мышьяка на 1 дм^3 в виде растворимого Na_2HAsO_4. Он дополнительно обезвреживается обработкой раствором $FeSO_4$ и соды с тем, чтобы перевести мышьяк в малорастворимые $FeAsO_3$ и $FeAsO_4$. Шлам после фильтрации сбрасывают в отвал, а раствор направляют на переработку.

Переработка растворов после удаления мышьяка рассматривается в разделе, посвященном экологическим проблемам коксохимической промышленности.

Мышьяково-щелочная сероцианоочистка требует от персонала повышенного внимания к соблюдению технологического режима и, прежде всего, к поддержанию pH в заданных пределах. Так, pH раствора после регенерации стремятся поддерживать в пределах 7,8...7,9 (pH раствора перед регенерацией не менее 7,65). Уменьшение pH ниже заданного предела вызывает выпадение осадков сульфидов мышьяка; увеличение pH значительно увеличивает долю гидросульфид-иона, переходящего в тиосульфат-ион. Выделение некоторого количества сульфидов наблюдается и при повышении температуры раствора выше 60..70 °С. Регенерация раствора улучшается в присутствии примесей органических веществ, выступающих в качестве катализаторов этого процесса. При этом возникает опасность «перерегенерации» — образования полиоксисульфосолей, неспособных к поглощению сероводорода. Поэтому мышьяково-щелочную сероочистку всегда размещают после улавливания бензольных углеводородов, перед ней обычно устанавливают электрофильтры для удаления аэрозолей поглотительного масла.

Малая стабильность сульфомышьяковых солей приводит к появлению некоторых дополнительных операций. Так, например, при нагревании в плавильнике влажной серной пасты (до 130...135 °С) из раствора выпадает некоторое количество сульфидов мышьяка. Поэтому в автоклав-плавильник добавляют до 2...3 % от массы серы карбоната натрия.

Мышьяковая сероочистка характеризуется невысокой сероемкостью раствора (0,8...1,0 г/дм^3 H_2S) и очень значительным расходом реактивов. Товарным продуктом является сера, содержащая 99,86 % мас. основного вещества и не более 0,006 % мас. мышьяка.

За рубежом в последние десятилетия XX в. вместо мышьяковой сероочистки широко используют различные окислительные методы очистки, получившие в отечественной технической литературе наименование «хинонных».

Общей чертой всех хинонных методов сероочистки (сероцианоочистки) является размещение сероцианоочистки в голове технологического процесса — до улавливания аммиака и использование в качестве абсорбента аммиачной воды (10...15 г аммиака на 1 дм^3), содержащей 0,2...0,3 г катализатора на 1 дм^3 раствора. В качестве катализаторов используют различные окислительно-восстановительные системы, используемые как переносчики электронов при окислении S^{2-} в элементную серу. Используемые на предприятиях Великобритании и Японии (преимущественно), а также упоминаемые в литературе хинонные методы очистки носят разнообразные фирменные наименования и отличаются только природой применяемых катализаторов: «Перокс» — гидрохинон; «Стретфорд» — антрахинондисульфокислота и ванадат натрия; «Фумакс-Родакс» — пикриновая кислота; «Такахакс» — 2-сульфокислота 1,4-нафтохинона и др.

Абсорбцию и регенерацию осуществляют при 20...22 °С, как правило, работают при очень больших плотностях орошения (до 4 м^3 циркулирующего раствора на 1 кг поглощаемого сероводорода) и малых сероемкостях (0,05...1,00 г сероводорода на 1 дм^3). Полнота улавливания сероводорода 99,99 % мас., а цианистого водорода 97...100 % мас. Последний полностью обращается в тиоцианат аммония, а сероводород на 75...76 % мас. — в элементную серу, на 15...20 % мас. в тиоцианат аммония и на 5...7 % мас. — в тиосульфат аммония.

Хинонные методы мало чувствительны к примесям органических веществ в газе, хотя и предполагают обязательную предварительную очистку газа от аэрозольного нафталина. Метод не связан с большим расходом реактивов; удаление сероводорода и цианистого водорода обеспечивается в начале технологического процесса. Общее количество сточных вод составляет 1...2 м^3/т серы. Полученные сточные воды могут перерабатываться различными путями. Возможна их выпарка с последующим термическим разложением и получением смеси аммиака и сероводорода или сжигание при 1100 °С (по схеме Фумакс-Родакс-Компакс) с получением диоксида серы, направляемого на производство серной кислоты.

18.4.4. Технологические приемы улавливания и утилизации цианистого водорода

В основном, это методы улавливания цианистого водорода с получением тиоцианата аммония и тиоцианата натрия. Тиоцианат аммония представляет интерес как сырье для изготовления тиомочевины и ряда ее производных, используемых в качестве пестицидов. Тиоцианат натрия представляет интерес как среда, в расплаве которой изготавливают волокна «нитрон». Заметим, что мощности по производству тиоцианата натрия в настоящее время превышают потребность химической промышленности в тиоцианате натрия.

Общей чертой технологий является предварительное приготовление раствора полисульфидов аммония или натрия и абсорбция цианистого водорода

растворами полисульфидов. Получаемый раствор подвергается специальной переработке и очистке. Из подготовленного к дальнейшей переработке раствора путем вакуум-выпарки и кристаллизации получают кристаллические тиоцианаты.

Рассмотрим основные принципы получения тиоцианата натрия. Исходный рабочий раствор полисульфида натрия готовится при насыщении раствора сульфида натрия серой. Затем раствор полисульфидов натрия, обладающий щелочностью (в расчете на карбонат натрия) 15...20 г/дм^3, направляется на очистку газа от цианистого водорода в специальном скруббере. Часть циркулирующего раствора постоянно отводится из цикла и направляется на перемешивание с серой в специальном реакторе. Раствор после перемешивания и насыщения серой возвращается в цикл.

Естественно, что при поглощении цианистого водорода улавливаются и другие компоненты коксового газа. Оказывается возможным прохождение побочных процессов, характерных для окислительной сероочистки. При 35...40 °С, удельной плотности орошения 2,5...3,0 дм^3 раствора полисульфидов на 1 м^3 газа и линейной скорости газа около 1 м/с достигается улавливание HCN из газа на 85...90 % мас. при содержании тиоцианата натрия в растворе 350...400 г/дм^3. В растворе содержатся также, г/дм^3: тиосульфат натрия — 50; карбонат натрия — 20; сульфат натрия — 20; гидросульфид натрия — 4.

На действующих установках с целью упрощения солевого состава раствора последний при кипячении обрабатывается серной кислотой, что позволяет добиться полного разложения тиосульфата натрия. Кислые газы сорбируются раствором соли в абсорбере, а раствор направляется на улавливание HCN.

Полученный раствор нейтрализуется до pH 7...8. Далее при упарке и кристаллизации из раствора выделяют сульфат натрия и серу. Затем гидроксидом бария и сульфидом натрия из раствора осаждают и удаляют примеси сульфат-иона, ионов железа и тяжелых металлов, активированным углем адсорбцией удаляют органические примеси. После удаления осадков фильтрат упаривается, при охлаждении выделяют кристаллы чистого двуводного кристаллогидрата тиоцианата натрия с выходом (с учетом повторной переработки маточных растворов) 70...80 % мас. от ресурсов в исходном растворе.

Представление о расходах реактивов на производство тиоцианата натрия дают следующие показатели: стадия улавливания, т на 1 т извлеченного тиоцианата натрия:

- 100%-й едкий натр — 1,8;
- 100%-я сера — 1,6.

Стадия очистки, кг/т чистого двуводного тиоцианата:

- серная кислота — 93;
- едкий натр — 1,2;
- гидроксид бария — 4,8;
- сульфид натрия — 4,0;
- активированный уголь — 35,0.

18.5. Улавливание бензольных углеводородов

Извлечение из коксового газа бензольных углеводородов было необходимо, в основном, из-за значительной ценности для народного хозяйства, в особенности, собственно бензола, на долю которого приходится 70...76% от их массы. В настоящее время актуальность извлечения бензольных углеводородов из коксового газа снижается, так как их производство нефтехимической промышленностью намного больше, а себестоимость меньше. Из возможных способов улавливания бензольных углеводородов коксового газа во всем мире преимущественно применяют абсорбцию органическими поглотителями при атмосферном или близком к нему давлении. По другим схемам бензольные углеводороды улавливаются на нескольких небольших установках.

Абсорбционно-десорбционные технологии включают три основных технологических блока: первый блок — это узел так называемого конечного охлаждения, назначение которого охладить газ до температуры 20...30 °С, рекомендуемой для абсорбции бензольных углеводородов из газа. Газ из отделения конечного охлаждения поступает во второй блок — отделение абсорбции, где используют систему многоступенчатых противоточных масляных абсорберов суммарной эффективностью 7...10 теоретических ступеней изменения концентрации. Масло, насыщенное бензольными углеводородами, направляется в третий блок — отделение десорбции, где и выделяется смесь бензольных углеводородов.

18.5.1. Конечное охлаждение газа

Газ, поступающий из сульфатного отделения, насыщен влагой. Большая часть тепла, поглощаемого при его охлаждении, — это тепло конденсации водяного пара. В газе содержатся пары и аэрозоли нафталина (1,0–3,0 г/м^2), а также цианистый водород и сероводород. Присутствие нафталина, образующего при промывке конденсатом и охлаждении газа взвеси и твердые отложения (после конечного охлаждения в газе остается 0,4...0,6 г нафталина на 1 м^3), привело к использованию технологических схем, включающих холодильники непосредственного действия полочного типа. В них газ охлаждают водой, находящейся в замкнутом цикле (вода цикла конечного холодильника), причем температура коксового газа после конечных газовых холодильников должна быть в летний период не выше 30 °С, а зимой — при работе абсорберов на каменноугольном поглотителе — не ниже 20 °С.

Типовая схема конечного охлаждения с закрытым циклом, на которую по экологическим требованиям переходят большинство коксохимических заводов, приведена на рис. 18.12.

Охлажденный и очищенный от нафталина до концентрации его не более 1г/м^3 из верхней части конечного газового холодильника (КГХ) коксовый газ передается в узел абсорбции бензольных углеводородов.

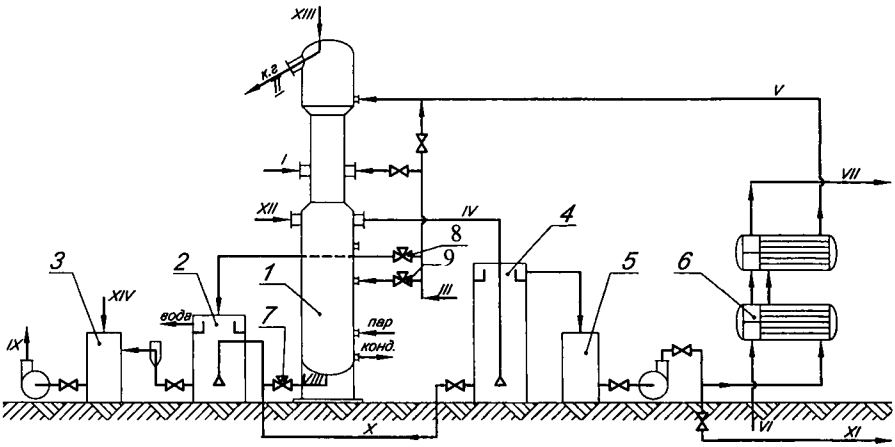


Рисунок 18.12 — Современная типовая схема установки конечного охлаждения коксового газа с закрытым циклом охлаждающей воды:
1 — конечный газовый холодильник (КГХ); 2 — отстойник смолы от воды; 3 — промсборник смолы; 4 — отстойник воды; 5 — промсборник воды; 6 — ТО для циркулирующей воды; 7 — отсечной клапан регулятора уровня смолы; 8, 9 — форсункии; I — коксовый газ из сульфатного отделения; II — коксовый газ в бензольные абсорберы; III — смола из хранилища склада смолы; IV — циркулирующая вода из КГХ; V — циркулирующая вода в КГХ; VI — техническая вода в ТО; VII — техническая вода на градирню; VIII — смола из КГХ; IX — смола на склад; X — смола из отстойника воды; XI — продувочная вода; XII — сепараторная вода отделения дистилляции; XIII — поглотительное масло; XIV — нафталиновая фракция из нафталиновой колонны

Для очистки охлаждающей воды от нафталина используется горячее каменноугольное масло «дебензине», подавамое в экстракционную часть КГХ из ТО «масло — масло», через отсечной клапан регулятора уровня смолы *7*.

При необходимости масло подается в форсунки *8* и *9* и в трубопровод подачи циркулирующей воды в холодильник для отмывки аппарата от отложений.

Вода из охлаждающей части КГХ по центральной трубе перетекает в низ экстракционной части. За счет меньшей удельной плотности вода поднимается вверх и проходит через слой масла, которое экстрагирует нафталин из воды.

В нижней части холодильника смонтирован паровой подогреватель типа «труба в трубе» с поверхностью теплообмена до 30 м^3 для поддержания температуры масла в пределах 70...80 °С.

Очищенная от нафталина в экстракционной части КГХ вода отстаивается в двух последовательно установленных отстойниках *2* объемом 500 м^3 каждый (при проектировании один отстойник устанавливается рядом с конечными холодильниками, другой на территории ТО закрытого цикла), насосом прокачивается через кожухотрубчатые ТО *6*, охлаждается оборотной технической водой и вновь подается в конечный газовый холодильник.

Вода оборотного цикла после ТО *6*, охлаждается на градирне технической воды и насосом возвращается в водооборотный цикл КГХ. Оборотная техни-

ческая вода движется по трубному пространству противотоком к охлаждаемой циркулирующей воде.

Циркулирующая вода охлаждается в межтрубном пространстве блоков, состоящих из двух кожухотрубчатых ТО каждый, установленных последовательно.

18.5.2. Отделение абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа

Технологическая схема улавливания бензольных углеводородов («сырого бензола») представлена на рис. 18.13.

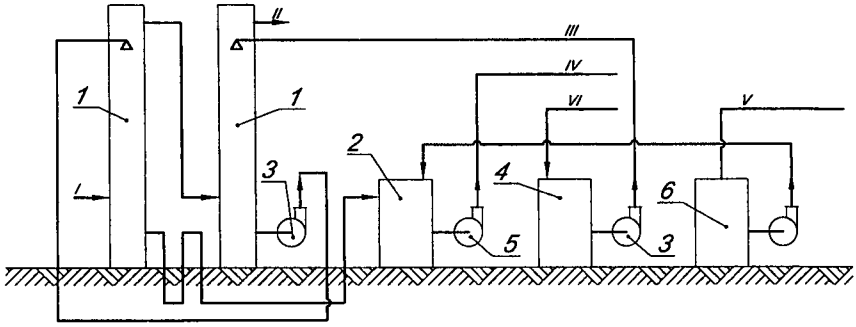


Рисунок 18.13 — Технологическая схема улавливания бензольных углеводородов из коксового газа: 1 — бензольные абсорберы; 2 — сборник масла «бензине»; 3 — насос для подачи масла на абсорбцию; 4 — сборник масла «дебензине»; 5 — насос подачи масла на дистилляцию; 6 — сборник свежего масла; I — коксовый газ в бензольные абсорберы; II — очищеный коксовый газ; III — масло «дебензине»; IV — масло «бензине» на дистилляцию; V — свежее поглотительное масло; VI — масло «дебензине» из отделения дистилляции

В качестве абсорбентов при улавливании бензольных углеводородов при давлении, близком к атмосферному, применяют чаще всего каменноугольное поглотительное масло, в редких случаях нефтяного происхождения. И в том, и в другом случае это чисто физическая абсорбция, не связанная с дополнительным химическим взаимодействием. Процесс описывается обычным уравнением абсорбционного процесса

$$G = K_{об} \cdot F \cdot \Delta P_{ср},$$

где G — количество абсорбированного вещества, кг/ч; $K_{об}$ — общий коэффициент скорости абсорбции, кг/м^2·ч·Па; F — поверхность контакта фаз, м^2; $\Delta P_{ср}$ — среднелогарифмическая движущая сила абсорбции, Па.

Малые парциальные давления бензольных углеводородов в газе (при общем содержании бензольных углеводородов в газе 30...33 г/м^3 и содержании собст-

венно бензола 24 г/м³ парциальное давление последнего в газе, поступающем на очистку, 0,69 кПа, а в выходящем 0,02 кПа) определяет то, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в газовой фазе. Движущая сила процесса с достаточной точностью может быть определена по уравнению

$$\Delta P = P_{об} \cdot Y - H \cdot X = P_{об} \cdot Y - \gamma P_o \cdot X$$

где $P_{об}$ — общее давление абсорбции; Y и X — моль-долевые концентрации поглощаемого вещества в газовой и жидкой фазах соответственно; H — константа Генри; P_o — упругость паров над чистым поглощаемым веществом при температуре абсорбции; γ — коэффициент активности, характеризующий неаддитивность упругости паров над поглотителем.

Для нефтяного масла γ =1,06...1,09; для каменноугольного поглотительного — 1,14...1,18. Низкие парциальные давления бензольных углеводородов в газе объясняют невысокое содержание бензольных углеводородов в насыщенном поглотительном масле (не более 2...3 % мас.). Это приводит к расходованию на орошение абсорберов больших объемов абсорбентов и к значительным расходам энергии на обогрев масла при десорбции бензольных углеводородов из абсорбента. Характеристика каменноугольного поглотительного масла представлена ниже:

Плотность, кг/м³	1040...1070
Молекулярная масса, г	170...180
Вязкость, η не более	2,25
Отгон до 230 °С, не более, %	2,0
Начало кипения, °С	Не нормируется
Выкипает в интервале 230...300 °С, %, не менее	95
Отгон до 350 °С	Не нормируется
Содержание воды, %, не более	0,5
Температура застывания,°С	Не дает осадка при охлаждении до 0 °С

Кроме того, в каменноугольном поглотительном масле нормируется содержание нафталина и фенолов, которые не должны превышать соответственно 10 и 0,5 % мас.

Из-за меньшей ММ каменноугольное масло обладает лучшей поглотительной способностью, чем нефтяное. Поэтому большим оказывается содержание бензольных углеводородов в насыщенном абсорбенте, % мас. (2,0...2,5 в каменноугольном и 1,5...2,0 в нефтяном) и расход подаваемого на орошение абсорберов масла составляет соответственно в расчете на 1 т коксуемой шихты — 0,5 и 0,65 м³. Таким образом, при использовании каменноугольного масла в принци-

пе могут быть сокращены энергозатраты на перекачивание и нагревание масла и капитальные затраты на теплообменную аппаратуру.

При использовании более легкокипящего каменноугольного масла возрастают потери его с десорбируемыми бензольными углеводородами, а также приходится в большом количестве выводить из цикла накапливаемые ароматические высококипящие углеводороды с высокими температурами застывания. Расход на восполнение потерь каменноугольного и нефтяного масел составляет соответственно 100...140 и 50...100 кг/т бензольных углеводородов.

Для нормальной работы установок необходимо, чтобы физико-химические свойства абсорбентов (ММ, вязкость, плотность) оставались во время работы стабильными. Увеличение вязкости и плотности в процессе эксплуатации уменьшает поглотительную способность масел, увеличивает расход энергии на перекачивание и нагревание; уменьшаются также коэффициенты абсорбции при поглощении и коэффициенты теплопередачи в системе теплообмена.

К недостаткам каменноугольного поглотительного масла относятся следующие его особенности. Из-за больших потерь низкокипящих компонентов при десорбции бензольных углеводородов из каменноугольного масла в нем быстрее накапливаются высококипящие вещества, увеличивающие вязкость и температуру застывания масла. Кроме того, многократное нагревание и охлаждение масла при десорбции из него бензольных углеводородов способствуют полимеризации непредельных соединений, как входящих в состав масла, так и сорбированных из газа. Изменение свойств по этой причине также более характерно для каменноугольного масла, содержащего значительное количество непредельных углеводородов (гомологи индена и кумарона). К тому же каменноугольное масло растворяет неорганические вещества, в частности тиоцианаты, цианиды, хлориды, за счет образования в результате донорно-акцепторного взаимодействия ароматических углеводородов каменноугольного масла.

Нефтяное масло химически более стабильно, но по мере работы в нем накапливается мелкодисперсный шлам, состоящий из неорганических веществ (тиоцианат аммония, комплексы бензольных углеводородов с неорганическими веществами). В каменноугольном масле такой шлам растворим, а при работе на нефтяном масле приходится организовывать системы отстоя шлама, так как последний способен стабилизировать эмульсии масла и воды.

Путем специальной обработки — отделения продуктов уплотнения — «регенерации» масел, свойства обоих масел могут быть восстановлены и стабилизированы.

Следует отметить, что наилучшие результаты по улавливанию сырого бензола получались в случае, если применялось «соляровое масло». Но в настоящее время нефтяной промышленностью выпускается не соляровое масло, а дизельное топливо, более широкая фракция, специфические особенности которой затрудняют ее применение для улавливания сырого бензола.

Технологический процесс абсорбции бензольных углеводородов нарушается при неполной сорбции аммиака из газа, поэтому категорически запрещается улавливать бензольные углеводороды, если не работает или неудовлетворительно работает система улавливания аммиака.

Абсорбция бензольных углеводородов (табл. 18.6) проводится в насадочных абсорберах, главным образом, из-за их относительно невысокого сопротивления (желательно, чтобы сопротивление одного аппарата было не более 1 кПа). Важным условием является правильный выбор типа насадки.

Таблица 18.6 — **Характеристика процесса абсорбции бензольных углеводородов в скрубберах с различными типами насадки**

Тип насадки	Скорость газа, м/с	Коэффициент абсорбции, $Па \cdot 10^{-2}$	Потери напора, кПа/м
Деревянная плоскопараллельная «хордовая»	2,7	5,74	2,60
Плоско-параллельная металлическая	4	11,63	1,40
Волнистая	3,6	12,38	1,90
Просечная	3,6	11,63	2,20
Ячеистая	3,0	10,88	1,10

Наиболее распространены на старых заводах деревянные «хордовые» насадки; на новых заводах используют алюминиевые плоско-параллельную и z-образную насадки. Имеются отдельные аппараты со спиральной насадкой.

Остаточное содержание бензольных углеводородов в коксовом газе не должно превышать 3 г/м^3. Эта норма иногда оспаривается, так как увеличение полноты улавливания связано с дополнительными затратами и в то же время при увеличении полноты улавливания из газа поглощаются преимущественно низкокипящие компоненты (ненасыщенные углеводороды C_5, сероуглерод), особой ценности не представляющие.

При работе поглотительное масло поглощает определенные количества солей, цианистого водорода, аммиака и солей аммония. Их количество становится особо заметным при работе с закрытым циклом конечного охлаждения (аммиака и солей аммония — в 2 раза, сероводорода — в 1,5 раза, тиоцианатов и цианидов — в 4 раза). Особенно значительным оказывается поглощение этих веществ, если в масле имеются небольшие примеси эмульгированной воды (до нескольких сот и даже тысяч миллиграммов на дм^3). Для уменьшения содержания солей производится промывка масла конденсатом пара, выделение из него шламов и эмульсий в деэмульгаторах Особенно большое внимание удалению шламов и эмульсий уделяется при использовании солярового масла.

18.5.3. Десорбция бензольных углеводородов из поглотительного масла

Технологическая схема показана на рис. 18.14.

В отделении десорбции перерабатывается масло, содержащее не более 2,0...3,0 % об. бензольных углеводородов. Для того чтобы добиться необходимой степени извлечения бензольных углеводородов из газа, в освобожденном от бензольных углеводородов масле их должно оставаться не более 0,2 % об. в случае использования нефтяного масла и не более 0,3 % об. при использовании каменноугольного. Для достижения столь высокой степени десорбции необходимо, чтобы температура в нижней части десорбера была равна температуре кипения абсорбента. Однако нагревать масло до его температуры кипения (250...300 °С) нецелесообразно, так как при этом ускоряется изменение физико-химических свойств масла и увеличивается его расход.

Наиболее распространенное решение — уменьшение температуры отгонки бензольных углеводородов путем подачи в десорбер острого пара. При этом насыщенное поглотительное масло предварительно подогревается либо глухим паром наиболее доступных параметров (0,5...0,6 МПа) до 135...140 °С — «паровой способ», либо в трубчатой печи (до 180 °С) — «огневой способ». Применение нагрева в трубчатой печи позволяет уменьшить расход острого пара (с 2...3 до 0,8...1,0 т на 1 т бензольных углеводородов). В настоящее время это наиболее распространенная схема, «паровой способ» рассматривается как резервный.

То обстоятельство, что количество масла в 40...50 раз превышает количество содержащихся в нем бензольных углеводородов, делает крайне необходимой организацию эффективного теплообмена между горячими и холодными потоками масла. В новых проектах преимущественно применяют технологические схемы с нагревом поглотительного масла перед бензольной колонной в трубчатой печи. Подобная технологическая схема и представлена на рис. 18.14. Как и в других схемах десорбции бензольных углеводородов, здесь насыщенное масло подогревается в трубчатке дефлегматора, в ТО «масло — масло», в трубчатой печи и направляется в верхнюю часть бензольной колонны. Бензольная колонна представляет собой исчерпывающую часть фракционной колонны, и поэтому состав паровой фазы на шлеме колонны приближается к равновесному для данных условий и данной системы. В этих парах соотношение бензольных углеводородов и низкокипящих фракций масла равно 1/1...1/2.

Дефлегматор выполняет функции укрепляющей секции колонны. Здесь происходит конденсация большей части масла (отношение бензол / масла в парах на выходе из дефлегматора составляет 9/1). Конденсат, который на предприятиях называют жаргонным термином «флегма», возвращается в бензольную колонну. Обычно на стадии отгонки бензола из масла или переработки флегмы из абсорбента может быть выделен накапливающийся в масле нафталин.

Часть флегмы или масло с верхних тарелок дистилляционной колонны в этом случае поступает в нафталиновую колонну, где острым паром отгоняется в легкокипящие погоны, а остаток, нафталиновая фракция, подается в сборник смолы.

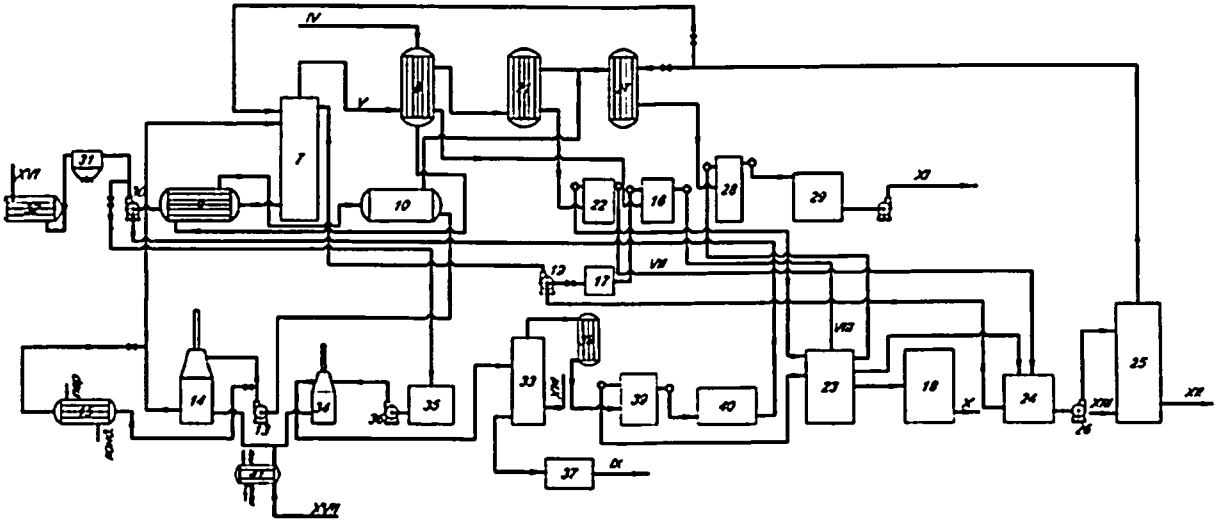


Рисунок 18.14 — Технологическая схема дистилляции бензольных углеводородов из поглотительного масла:
1 — бензольные абсорберы; 2 — сборник масла «бензине»; 3 — насос для подачи масла на адсорбцию; 4 — сборник масла «дебензине»; 5 — насос подачи масла на дистилляцию; 6 — сборник свежего масла; 7 — дистилляционная колонна; 8 — масляный дистиллятор; 9 — ТО «масло — масло»; 10 — испаритель легких погонов; 13 — насос для подачи масла в трубчатую печь; 14 — трубчатая печь; 15 — решофер; 16 — сепаратор тяжелой флегмы; 17 — сборник тяжелой флегмы; 18 — сборник сепараторной воды; 19 — насос подачи флегмы в дистилляционную колонну; 21 — водяной дефлегматор; 22 — сепаратор легкой флегмы; 23 — отстойник сепараторной воды; 24 — сборник легкой флегмы; 25 — нафталиновая колонна; 26 — насос для подачи флегмы на нафталиновую колонну; 27 — конденсатор-холодильник сырого бензола; 28 — сепаратор сырого бензола; 29 — сборник сырого бензола; 30 — насос для подачи масла на АВО; 31 — аппараты воздушного охлаждения масла; 32 — холодильники масла; 33 — регенерационная колонна; 34 — трубчатая печь узла регенерации масла; 35 — промсборник масла; 36 — насос для подачи масла на регенерацию; 37 — сборник полимеров; 38 — конденсатор паров регенерированного масла; 39 — сепаратор регенерированного масла; 40 — сборник масла; 41 — подогреватель коксового газа; IV — масло «бензине» на дистилляцию; V — сырой бензол; VI — тяжелая флегма; VII — легкая флегма; VIII — сепараторная вода; IX — полимеры на установку утилизации химотходов; X — сепараторная вода в цикл КГХ; XI — сырой бензол на склад; XII — нафталиновая фракция в цикл КГХ; XIII — острый пар; XIV — масло «дебензине» в отделение улавливания сырого бензола; XV — коксовый газ через подогреватель в трубчатые печи

Около 1 % мас. масла, поступающего на бензольную колонну, отводится на регенерацию. Пары из дефлегматора направляют на разделительную колонну, где при фракционной конденсации получают так называемый «тяжелый бензол» с выходом 6...9 % мас. от общей массы бензольных углеводородов, выкипающий в диапазоне 150...200 °С, а в паровой фазе вместе с водяным паром отводится «легкий бензол», который конденсируется и отделяется от загрязненной сточной воды в сепараторе. Масло, освобожденное от бензольных углеводородов, направляется в воздушные холодильники (после охлаждения в ТО). На некоторых предприятиях, использующих нефтяное масло, оно далее направляется в отстойники, где промывается технической водой, отстаивается от шлама, воды и эмульсии. Последнюю вместе со шламом направляют в деэмульгатор, где при нагревании глухим паром она разрушается и разделяется на масло, воду и шлам. Затем масло вновь направляется в отделение абсорбции.

Поглотительное масло регенерируется в двух вариантах: либо при отгонке низкокипящих компонентов с водяным паром, либо при дистилляции масла в трубчатой печи (табл. 18.7).

Таблица 18.7 — **Состав поглотительного масла, отводимого из цикла, % мас.**

Бензол и его гомологи	0,3...1,2	Дифенил	4,5...8,0
Инден и индан	0,3...0,8	Аценафтен	15,0...21,0
Нафталин	8,2...10,3	Дифениленоксид	15,5...21,2
2-метилнафталин	6,2...9,5	Флуорен	9,9...10,3
1-метилнафталин	3,3...4,7	Антрацен	3,5...4,7
Диметилнафталин	6,6...10,3	Смолистые вещества и неидентифицированные соединения	Остальное

Таким образом, в каменноугольном масле накапливаются значительные количества высококипящих компонентов, повышающих температуру застывания и вязкость масла, и их необходимо выводить из цикла.

Паровая регенерация просто вписывается в технологическую схему. При этом масло отводится в емкость, обогреваемую глухим паром до 170...180 °С, в эту же емкость — РГР — поступает большая часть острого пара, направляемого затем в колонну. С этим паром перегоняются компоненты масла, а в РГР накапливаются высококипящие продукты, которые условно называют «полимерами». Они переваливаются в емкость для полимеров, а оттуда направляются на переработку.

В случае регенерации масла в трубчатой печи используется специальная установка, включающая трубчатую печь или секцию трубчатой печи, испаритель для отделения смолистых, высококипящих остатков однократного испарения, конденсатор и сепаратор для отделения регенерированного масла от содержащего соли водного конденсата. При этом в цикл добавляется освобожденное

от воды и смолистых веществ масло. Регенерация в трубчатой печи проходит сложнее паровой регенерации. Серьезное отличие ее от последней в том, что при такой регенерации масло освобождено от солей. При паровой регенерации с парами в нижнюю часть бензольной колонны поступают образовавшиеся при разрушении солей хлористый водород и сероводород, что вызывает коррозию низа колонны.

В будущем, когда запасы природного газа станут снижаться, возможны альтернативные направления использования коксового газа, в частности, улавливание из него химических продуктов под давлением.

Для металлургической промышленности могут представить интерес различные варианты изготовления восстановительных газов как для бескоксового приготовления металлов в восстановительной атмосфере, так и для сокращения расхода кокса в доменном производстве. Введение в восстановительную зону доменной печи смесей оксида углерода и водорода или чистого водорода позволяет уменьшать расход кокса на величину, в 5...6 раз превышающую израсходованную массу восстановительного газа. Последний может быть получен либо при паровой или парокислородной конверсии коксового газа, либо при термическом разложении углеводородных компонентов коксового газа. Украинским углехимическим институтом (УХИН) в свое время было предложено совместить их термическое разложение с сухим тушением кокса из-за эндотермического характера распада метана $CH_4 = C + 2H_2 - Q$. В этом случае камера сухого тушения кокса разделяется на несколько зон. В первой из них при подаче небольшого количества воздуха частично сгорает вещество кокса, а основная масса кокса нагревается до 1200 °С и более. Затем при взаимодействии с веществом кокса происходит термическое разложение метана и образование газа, насыщенного водородом. Кокс окончательно охлаждается инертным газом.

Предлагаемый вариант потребует, естественно, переоборудования установок сухого тушения, связан с некоторым сокращением выхода кокса (из-за частичного его сгорания в камере прокалки), но открывает путь к очень значительному сокращению расхода кокса (на 100...150 кг/т чугуна) и уменьшению его активности. Утилизация этилена наилучшим образом осуществляется при разделении газа и приготовлении водорода. Повышение концентрации этилена в этиленовой фракции не является обязательным, так как алк. бензола возможно и при использовании низкоконцентрированного сырья. Современная технология фракционирования газов позволяет получать этилен любой необходимой концентрации при небольших затратах. В этом случае, в принципе, его можно использовать для получения самых разнообразных химикатов

В ВУХИН разработана комбинированная технология коксового производства «Комбитек», где предусматривается подача «прямого» коксового газа в камеру сухого тушения кокса для его пиролиза с последующим использованием в котельной установке. Продукты пиролиза коксового газа упрочняют кокс и частично восстанавливают руднотопливные материалы, находящиеся в камере тушения совместно с охлаждаемым коксом.

Если отделение обработки коксового газа обязательно должно быть на каждом коксохимическом заводе, то переработка химических продуктов коксования может быть сконцентрирована на отдельных крупных установках, куда могут доставляться с различных предприятий бензольные углеводороды, каменноугольная смола, фенолы, основания. Выбор степени централизации определяется размещением предприятий, местоположением потребителей, размерами площадки предприятия, сложившимися традициями, экономикой. Централизация переработки значительно повышает производительность и сокращает себестоимость продукции, позволяет расширить ассортимент и улучшить качество продукции.

Жидкие продукты коксования являются уникальными по ХС сырья, отличаются наибольшей концентрацией ароматических соединений, в особенности полициклических ароматических углеводородов и гетероароматических соединений. И если бензольные углеводороды («сырой бензол») представлены в основном собственно бензолом, так как ресурсы толуола, сероуглерода, ксилолов, индена и кумарона в них невелики, то каменноугольная смола содержит значительное количество веществ, которые из другого сырья пока что (кроме нафталина) не производятся: метилнафталины, аценафтен, флуорен, дифениленоксид, антрацен, фенантрен, карбазол, флуорантен, пирен, хризен, хинолин, изохинолин, хинальдин и многие другие.

Каменноугольная смола покрывает до 63% потребности России в нафталине. Перечисленные выше вещества представляют интерес как сырье для ряда уникальных красителей и физиологически активных веществ, ядохимикатов, специальных видов полимерных материалов, термостойких пластиков. Без них невозможно развитие ряда отраслей новой техники. В настоящее время сохраняется потребность в технических продуктах, получаемых из смолы, являющихся важнейшим сырьем для крупномасштабных продуктов. Это, в первую очередь, каменноугольный пек, используемый в качестве связующего для подавляющего большинства углеграфитовых материалов; пековый кокс, широко используемый для изготовления анодных масс и электроугольных изделий; масла — сырье для технического углерода (сажи) и материалы для пропитки древесины. Высокая степень ароматичности делает названные продукты уникальным материалом.

Как бензольные углеводороды, так и каменноугольная смола представляют собой сложные смеси веществ, различающихся температурами кипения, образую-

щих как подчиняющиеся закону Рауля, так и неидеальные системы. Первичной стадией их переработки всегда является ректификация, а полученные фракции подвергаются дальнейшей переработке. Различия в их переработке определяются тем, что бензольные углеводороды — это смеси углеводородов, выкипающие в сравнительно узком температурном диапазоне (60...160 °С), причем в смеси преобладают низкокипящие компоненты (до 75% мас. — собственно бензола, имеющего температуру кипения 80 °С). Поэтому в этом случае целесообразно использовать фракционное испарение, а выбор греющих агентов не представляет сложности из-за низкой температуры выкипающих компонентов.

Каменноугольная смола гораздо более сложная смесь веществ, выкипающих в диапазоне температур от 140 до 600 °С и выше. Поэтому при переработке смолы единственным рациональным решением оказывается однократное испарение при нагреве в трубчатой печи, позволяющее в начальной части удалить ее наиболее высококипящие и наиболее многотоннажные компоненты, а последующее разделение полученных паров проводить методом фракционной конденсации.

19.1. Переработка бензольных углеводородов («сырого бензола»)

19.1.1. Состав смесей бензольных углеводородов

Табл. 19.1 дает представление о составе смесей бензольных углеводородов («сырых бензолов») отечественных коксохимических заводов. Кроме перечисленных веществ, в сыром бензоле могут присутствовать вещества, кипящие выше 180 °С, представляющие собой нафталин, легкие погоны поглотительного масла.

Наибольшее значение из продуктов переработки бензольных углеводородов имеет коксохимический бензол, на долю которого приходилось в 80-е гг. XX в. в разных странах до четверти общего его производства. В настоящее время производство коксохимического бензола составляет 4...12% мас. Производство и значение коксохимических толуола и ксилолов незначительно. На их долю в России приходилось менее 3% мас. общего производства толуола и менее 1% мас. общего производства ксилолов. К тому же и ресурсов нефтяного сырья для их производства в несколько раз больше. Поэтому важно полнее извлекать коксохимический бензол.

Использовали также низкокипящие фракции сырого бензола для выделения сероуглерода и циклопентадиена, а также «тяжелый сырой бензол» — для производства инден-кумароновых смол. В настоящее время эти фракции отправляют на сжигание. Производится только очень небольшое количество инден-кумароновых смол.

Таблица 19.1 — **Состав «сырых бензолов»**

Компоненты	Содержание компонентов, % мас. в расчете на отгон до 180 °С	
	из углей Донбасса	из углей Кузбасса
Ароматические (бензольные) углеводороды		
Бензол	65,25...70,7	74,9
Толуол	12,8...15,00	12,0
Ксилолы	4,0...4,5	13,8
в том числе:		
о-ксилол	0,9	0,42
м-ксилол	2,6	2,2
п-ксилол	1,0	0,44
этилбензол	0,2...0,25	0,36
Сольвенты (полиметилбензолы)	1,5...2,0	1,4
в том числе:		
мезитилен	0,2...0,3	0,4
псевдокумол	0,3...0,4	0,55
гемимеллитол	0,1...0,2	0,2
Всего бензольных углеводородов	87,1...89,3	92,1
Непредельные соединения		
Циклопентадиен	0,8...1,0	1,5
Амилены и другие легкокипящие углеводороды	0,7...0,8	1,2
Стирол	0,4...0,8	0,3
Инден и кумарон с гомологами	2,4...3,5	2,4
Прочие непредельные соединения	1,8...2,3	2,0
Всего непредельных соединений	6,1...8,4	6,2
Серосодержащие соединения		
Сероуглерод	1,4...1,7	0,3
«Сероуглеродная сера»	1,17...1,43	0,25
Сероводород	0,2...0,2	0,1
Тиофен с гомологами	1,3...1,7	0,3
«Тиофеновая сера»	0,50...0,65	0,11
Всего сернистых соединений	2,9...3,6	0,7
Всего «общей» серы	1,85...2,26	0,45

При ректификации бензол и толуол получают весьма высокой степени чистоты. Основным критерием очистки оказываются показатели, характеризующие содержание непредельных соединений (окраска при действии серной кислоты — в градусах образцовой шкалы), для низших сортов — бромное число, а также показатели, дающие представление о содержании тиофена и сероуглерода. Для толуола последний параметр не нормируется (см. табл. 19.1).

Непредельные соединения при хранении в результате полимеризации или окисления образуют окрашенные вещества, а также смолистые продукты, отлагающиеся в емкостях и аппаратуре и тем самым вызывающие необходимость частой очистки оборудования. При хлорировании или газофазном окислении в системе подготовки сырья и контактных аппаратах могут образовываться пирофорные и взрывоопасные соединения. При жидкофазном окислении непредельные соединения могут обрывать реакционные цепи или образовывать неактивные комплексы с катализаторами, поэтому в химическом сырье практически должны отсутствовать непредельные соединения. Так, при содержании в бензоле 0,0002 % мас. тиофена скорость гидрирования снижается на 50 % абс., а при содержании сернистых соединений 0,0005...0,003 % мас. катализатор полностью дезактивируется. Очень чувствительны к сернистым соединениям и другие катализаторы: никелевые, а также платиновые, поэтому содержание серы в бензоле для гидрирования не должно превышать 0,0001 % мас. В то же время сернистые соединения не снижают скорости гидрирования в присутствии сульфидных катализаторов.

Примеси тиофена и нитротиофенов при каталитическом гидрировании нитробензола в анилин отравляют медный катализатор гидрирования.

Таблица 19.2 — **Основные требования к качеству каменноугольного бензола**

Показатели	Марки бензола *		
	высшей очистки	для синтеза	для нитрации
ФС, 95 % мас. отгоняется в пределах, не более	0,5/0,6	0,6/0,6	0,7/0,8
Окраска серной кислоты в номерах образцовой шкалы, не более	0,1/0,1	0,1/0,1	0,1/0,2
Бромное число Br_2/100 мл, г, не более	–	–	0,06/0,10
Температура кристаллизации, °С, не менее	5,4/5,4	5,3/5,3	5,2/5,2
Содержание, не более, % мас.:			
тиофена	5...8	2...4	0,004...0,006
сероуглерода	5...7	0,7...1	0,005...0,01

* В числителе — высший сорт, в знаменателе — первый сорт.

Нежелательно присутствие сернистых соединений и при алк. ароматических углеводородов — уменьшается выход продуктов, усложняется последующая переработка продуктов алк. Все это заставляет ограничить содержание тиофена в бензоле для алк. на уровне 0,002% мас., содержание же сероуглерода должно быть не более 0,015% мас.

Насыщенные углеводороды могут быть опасны в некоторых процессах. Особенно нежелательны они при использовании бензола для производства капролактама и адипиновой кислоты через промежуточное получение циклогексана и циклогексанона. На стадии окисления циклогексана насыщенные примеси окисляются, образуя кислородсодержащие соединения, вызывающие пожелтение капролактама и ухудшение качества получаемых синтетических волокон. Насыщенные углеводороды не влияют на алк., но могут образовать побочные продукты уже на стадии переработки. Содержание примесей насыщенных углеводородов ограничено только для бензола высшей степени очистки (% мас.: *н*-гептан — не более 0,01 для продукта высшего и 0,02 для 1-го сорта, а метилциклогексан и толуол — в сумме, соответственно, не более 0,05 и 0,08). Косвенным показателем является и температура кристаллизации бензола.

Таким образом, необходима очистка бензола от сернистых и непредельных соединений, а в ряде случаев и от насыщенных углеводородов. Сернистые и непредельные соединения трудно отделить от соответствующих ароматических углеводородов бензольного ряда путем ректификации (температуры кипения, °С: бензол — 80,1; тиофен — 84,1; циклогексен — 83,0). Удалить их можно только химическим путем. Из довольно многочисленных вариантов очистки, которые были в разное время испытаны, в настоящее время применяют два вида: гидрогенизационная каталитическая очистка или обработка серной кислотой.

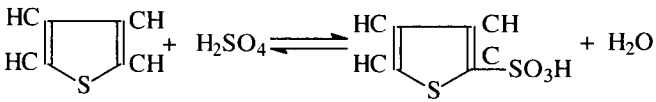
19.1.2. Химическая очистка сырого бензола от серосодержащих и непредельных соединений

Химической очистке подвергают либо весь «сырой бензол», либо его отдельные фракции. В большинстве случаев химическими методами удаляют только те сернистые или непредельные соединения, которые невозможно отделить путем ректификации. В различных фракциях «сырого бензола» эти вредные примеси распределены неравномерно. Высоким содержанием непредельных и серосодержащих соединений (главным образом, сероуглерода) отличается фракция, выкипающая при температурах ниже температуры кипения бензола (жаргонный заводской термин — «головочная фракция»). Значительное содержание непредельных соединений в ксилольной фракции (стирол) и фракциях, кипящих выше температуры кипения ксилолов (инден, кумарон и их гомологи). Поэтому предварительно эти фракции отделяют от основной массы «сырого бензола», чтобы уменьшить расходы на химическую очистку, и затем снова возвращают в коксовый газ.

Сернокислотная очистка. Наибольшее распространение сернокислотной очистки в коксохимической промышленности объясняется традициями, а также разбросанностью коксохимических предприятий, что затрудняло создание централизованных установок и облегчало организацию очистки на небольших сернокислотных очистных установках. Кроме того, отработанную серную кислоту можно было использовать для производства сульфата аммония.

Основные реакции при взаимодействии бензольных углеводородов и примесей с 90...95%-й серной кислотой:

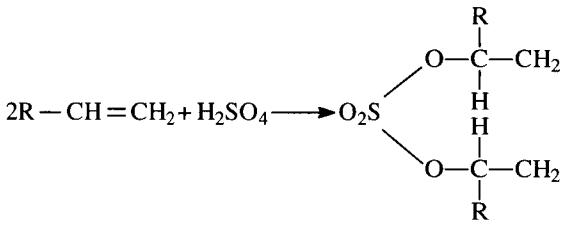
1. Полимеризация непредельных соединений идет по карбоний-ионному механизму. При этом сначала образуются димеры, затем тримеры, тетрамеры и т. д. Получение продуктов высокой степени полимеризации нежелательно, так как, во-первых, они плохо растворимы в бензольных углеводородах, выпадают из раствора и загрязняют аппаратуру, кроме того, димеры и тримеры выкипают при температурах на 60...80 °С выше, чем соответствующие бензольные углеводороды, и поэтому легко отделяются от них при ректификации.
2. Тиофен может быть выделен из бензола путем селективного сульфирования



Образующаяся тиофенсульфокислота растворима в воде и серной кислоте и выводится из бензола при обработке кислотой и последующей промывке. Одновременно сульфируются бензол и его гомологи. Однако скорость сульфирования бензола в 800...1000 раз меньше, чем тиофена. Поэтому происходит селективное удаление тиофена.

В настоящее время на большинстве заводов в БТК добавляют дополнительно непредельные соединения («присадку») для алк. тиофена, используя для этой цели дешевый и доступный побочный продукт производства мономеров для синтетического каучука — пипериленовую фракцию. Промывка с дробным добавлением «присадки» позволяет получать бензол высшей степени очистки.

При сернокислотной очистке протекают нежелательные побочные процессы: сульфирование и алк. бензола и в особенности его гомологов, что приводит к потерям соответствующих бензольных углеводородов. Часть непредельных соединений, реагируя с серной кислотой, образует так называемые «средние эфиры»:



Эти вещества растворяются в бензольных углеводородах, но при нагревании до 100...150 °С на стадии окончательной ректификации разрушаются, образуя коксообразный углеродистый осадок и диоксид серы. Это создает опасность коррозии конденсационной аппаратуры и образования отложений в подогревателях колонн. Отмечается особая склонность к образованию нестабильных сложных эфиров у непредельных соединений «головочной» фракции. Это является еще одним основанием для тщательного отделения названной фракции на стадии предварительной ректификации, которая осуществляется еще в отделении улавливания. Для химической очистки используют, как правило, серную кислоту концентрации 93...94% мас. Дальнейшее увеличение концентрации нерационально из-за усиления образования «средних эфиров», увеличения глубины полимеризации непредельных соединений и развития реакции сульфирования, в том числе и с образованием сульфонов. Температура очистки не должна превышать 40...45 °С, так как при высоких температурах развиваются те же неблагоприятные процессы и увеличиваются потери бензола в результате испарения.

Процессы взаимодействия компонентов «сырого бензола» с серной кислотой, кроме сульфирования, необратимы. Поэтому обработку фракции БТК серной кислотой осуществляют в прямоточных схемах как в аппаратах идеального смешения, так и (чаще) идеального вытеснения, обеспечивая интенсивное перемешивание, необходимое из-за значительной разности плотностей между кислотой и бензольными углеводородами (соответственно 1800 и 880 кг/м^3). Для этой цели применяют аппараты с интенсивным перемешиванием — гидравлические смесители, в которых перемешивание идет в вихрях, образующихся при резком сужении или расширении потока или при резком изменении его направления.

Типовая установка сернокислотной очистки включает последовательно смешение сырья с серной кислотой, добавление в смесь присадки, добавление воды, чтобы разбавить кислоту и прекратить реакцию, отстой и отделение регенерированной серной кислоты, а также кислой смолки от очищенного продукта, нейтрализацию очищенной фракции раствором щелочи, отстаивание щелочного раствора. Унесенные механически в кислую смолку и регенерированную серную кислоту бензольные углеводороды принято извлекать отпаркой острым паром.

В процессе химической очистки серной кислотой расходуется 4...7% мас. этого реагента в расчете на очищаемое сырье; расход «присадки» около 0,4...0,7% мас. Выход очищенных бензольных углеводородов составляет в среднем 91...93% мас. от исходного продукта (отгон до 180 °С). Регенерированную кислоту получают при добавлении в реакционную массу воды в количестве 1,8...2,0% об. на объем серной кислоты. Получают 40...50%-ю (по массе) серную регенерированную кислоту с выходом 70...80% мас. от ресурсов. Кислота содержит мелкодисперсную кислую смолку. Количество отстаивающейся кислой смолки — от 0,4 до 2,0% мас. Кислая смолка представляет собой вязкую массу, состав которой колеблется в значительных пределах:

Плотность, кг/м^3	1080...1200
Содержание кислоты, % мас.	10...30
Содержание бензольных углеводородов, % мас.	25...45
Содержание полимеров, % мас.	40...60

Каталитическая гидроочистка. Серьезные недостатки сернокислотного метода очистки сырого бензола: значительный расход серной кислоты, жесткие требования к предварительной ректификации, образование отработанной серной кислоты и кислой смолки, большие потери бензольных углеводородов — заставили искать более прогрессивные и малоотходные методы. Первые промышленные установки ГО были пущены в ФРГ в начале 50-х гг. XX в. В настоящее время это основной способ очистки сырого бензола в мире.

Каталитическая обработка бензольных углеводородов водородом при повышенных давлениях и температурах приводит к гидрированию олефинов и диолефинов и гидрогенолизу сернистых соединений:

$$C_6H_5 — CH = CH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5;$$

$$CS_2 + 4H_2 \longrightarrow 2H_2S + CH_4;$$

$$C_4H_4S + 2H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S.$$

В незначительной степени протекают реакции гидрирования ароматических углеводородов и их уплотнения, а также полимеризации непредельных соединений, приводящие к отложению кокса на катализаторе.

Для проведения этого процесса чаще всего используют алюмокобальтмолибденовый катализатор. Гидрирование тиофена и непредельных соединений протекает на различных активных центрах этого катализатора, то есть достаточно глубокую очистку сырья можно проводить и в случае присутствия обоих этих веществ. Однако скорость процессов различна. Так, полное гидрирование непредельных соединений достигается при объемной скорости 1,5 ч$^{-1}$ и температурах ниже 360 °С (давление 4 МПа), тогда как относительно полное разрушение тиофена достигается лишь при 360...380 °С и сравнительно низких объемных скоростях (0,5...0,7 ч$^{-1}$). Однако при таком понижении объемной скорости начинается гидрирование бензола и толуола и накопление в продуктах гидрирования циклогексана и метилциклогексана, в случае приготовления бензола высшей степени очистки количество названных насыщенных углеводородов увеличивается в 6...8 раз. Это приводит к осложнениям при выделении чистого бензола во время ректификации.

Водород расходуется также на гидрогенолиз содержащихся в сырье небольших количеств азот- и кислородсодержащих соединений. Таким образом, ГО при 360...380 °С и 4...6 МПа позволяет избавиться от сернистых и непредельных соединений, но приводит к получению бензола со значительным содержанием

насыщенных углеводородов, что требует либо резкого усложнения ректификации, либо специальной дополнительной очистки бензола. Это определенный недостаток так называемой среднетемпературной ГО. Поэтому возник интерес к гидрогенизационным процессам, сочетающим гидрогенолиз сернистых и ГК насыщенных соединений. Эти процессы отличаются значительно более высокими температурами (до 550 и даже до 580...620 °С), невысокими объемными нагрузками катализатора (0,5 $ч^{-1}$) и глубоким расщеплением насыщенных углеводородов (остаточное содержание не более 0,05...0,1 % мас.). Однако повышение температуры (отсюда термин — высокотемпературная ГО) вызывает образование кокса на катализаторе, а при высоких температурах (более 600 °С) образование некоторых количеств вторичных непредельных соединений, которые приходится удалять методами адсорбции из очищенного продукта. При этом получают бензол с температурой кристаллизации 5,46...5,5 °С и чистотой до 99,97 % мас.

Принципиальная технологическая схема среднетемпературной ГО представлена на рис. 19.1. В качестве гидрирующего агента используются либо чистый водород, либо коксовый газ, содержание водорода в котором составляет 57...60 % об.

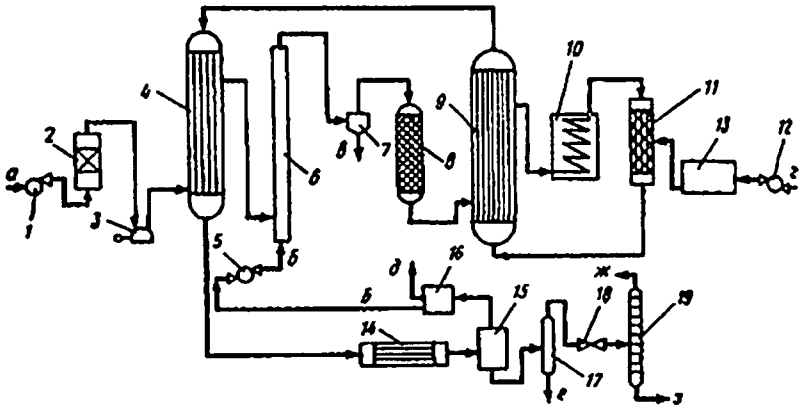


Рисунок 19.1 — Принципиальная схема установки гидрогенизационной очистки «сырого бензола»: 1 — насос; 2 — фильтр; 3 — насос высокого давления; 4, 9 — ТО; 5 — циркуляционный компрессор; 6 — термический полимеризатор; 7 — сепаратор; 8 — форконтактный РР; 10 — трубчатая печь; 11 — контактный аппарат, 12 — компрессор; 13 — блок очистки гидрирующего агента; 14 — холодильник; 15 — газовый сепаратор; 16 — блок очистки циркуляционного газа; 17 — отстойник; 18 — дроссель; 19 — СК; а — сырой бензол или фракция ВТК; б — циркуляционный газ; в — смолистые вещества (пек); г — свежий водород или коксовый газ; д — избыточный газ на сжигание; е — вода; ж — газы стабилизации на сжигание; з — очищенные бензольные углеводороды на окончательную ректификацию

Сущность технологической схемы в следующем.

Сырой бензол или фракция БТК насосом *1* прокачивается через фильтр *2*, а затем насосом высокого давления *3* через ТО *4* при 200 °С — в шестиступенчатый полимеризатор-испаритель *6*, сюда же подается циркуляционный газ.

В токе этого газа испаряется основная масса сырья, в сепараторе *7* от нее отделяется небольшое количество смолистых веществ. Поскольку термополимеризация не гарантирует освобождения сырья от вызывающих закоксовывание катализатора непредельных соединений, производится предварительная каталитическая гидростабилизация сырья — «форгидрирование». Эта стадия реализуется в форконтактном аппарате *8* на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в сравнительно мягких условиях (объемная скорость подачи сырья 1,25...1,75 $ч^{-1}$ и температура 230...250 °С).

Парогазовая смесь после этого аппарата проходит ТО *9*, трубчатую печь *10*, нагревается до 350 °С и поступает в контактный аппарат *11*, куда подают также компрессором *12* свежий водород или коксовый газ, которые предварительно очищаются в блоке очистки *13*. Выходящая из контактного аппарата парогазовая смесь проходит ТО *9* и *4*, холодильник *14* и газовый сепаратор *15*. Газы из сепаратора очищаются от сероводорода в блоке аппаратов *16* и частично возвращаются в цикл с помощью компрессора *5*, а частично — после очистки — выводятся из системы и направляются на сжигание.

Из сепаратора высокого давления жидкий продукт поступает в сепаратор-отстойник *17*, где освобождается от воды, затем в аппарате *18* снимается избыточное давление, в СК *19* выделяются растворенные газы и сероводород. Стабилизированный продукт направляется на окончательную ректификацию.

За рубежом ранее наибольшее распространение получил высокотемпературный процесс ГО «Литол», разработанный фирмой «Гудри» (США), предполагающий применение алюмохромовых катализаторов, работу под давлением 6,4 МПа и при температуре 580...640 °С. Этот экологически чистый процесс позволяет с выходом 98% мас. от потенциальных ресурсов получать высококачественный бензол. Отличительной особенностью его является увеличение выхода бензола в результате каталитического дегидроалкилирования гомологов бензола по реакции:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 => C_6H_6 + CH_4.$$

В свое время был создан отечественный процесс высокотемпературной ГО, в котором используются так называемые «сверхвысококремнеземные» цеолиты, а процесс проводится в сравнительно мягких условиях (380...460 °С и 3,5...4,5 МПа). В оптимальных условиях неароматические углеводороды полностью превращаются в легкие углеводороды C_1–C_4. Одновременно обеспечивается глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений и частичное (около 30%) гидродеалкилирование гомологов бензола. Катализатор стабилен в работе и пробег между регенерациями составляет 11 мес. против 6...9 мес. у катализатора процесса «Литол». Отечественный процесс отличается и более высокой производительностью катализатора (1,5 $ч^{-1}$ против 0,5 $ч^{-1}$ у катализатора процесса «Литол»). В качестве сырья для ГО преимущественно используют фракцию 70...150 °С, хотя, в принципе, можно было бы очищать и непосредст-

венно «сырой бензол». ГО экономически выгодна лишь при крупномасштабном производстве (не менее 100 тыс. т/год), поэтому переход к применению ГО требует в масштабах коксохимической промышленности эксплуатации не более 3–4 центральных установок. Только в этом случае в полной мере могут быть реализованы преимущества названного процесса. Следует отметить, что начиная с 1990-х гг. XX в. благодаря использованию высокоэффективных катализаторов и экстрактивной ректификации применяется среднетемпературная ГО.

Перспективно комбинирование переработки коксохимических бензольных углеводородов с получением ароматических углеводородов в нефтеперерабатывающей промышленности. Высокий уровень развития гидрогенизационных процессов в указанной отрасли и очень крупные единичные мощности соответствующих установок создают потенциальные возможности переработки «сырого бензола» непосредственно на нефтеперерабатывающих предприятиях.

19.1.3. Окончательная ректификация бензольных углеводородов

Окончательная ректификация очищенных бензольных углеводородов осуществляется по-разному, в зависимости от принятого способа очистки.

Окончательная ректификация продуктов сернокислотной очистки. Особенности переработки очищенной фракции БТК определяются в этом случае ее составом, % мас.: 74...76 — бензол; 2,0...2,5 — триметилбензолы (сольвенты); 11...13 — толуол; 3...4 — низкокипящие «полимеры»; 2,0...2,5 — ксилолы; 4...6 — высококипящие «полимеры».

Таким образом, на долю бензола и толуола приходится 86...89% мас. продукта, поэтому в системе аппаратов непрерывного действия целесообразно отбирать чистые бензол и толуол. Остальные продукты, ресурсы которых невелики (ксилолы и сольвенты), могут выделяться и по периодической схеме.

К низкокипящим «полимерам» относятся, в основном, продукты алк. тиофена и гомологов бензола, а также димеры и тримеры, полученные при полимеризации непредельных соединений. Высококипящие «полимеры» — продукты более глубокой полимеризации. В состав очищенного продукта входят также и сложные эфиры. Все эти высококипящие продукты увеличивают температуру кипения в нижней части РК, вязкость донных продуктов и заметно уменьшают коэффициент теплоотдачи подогревателей и, следовательно, приводят к увеличению температуры стенки подогревателей. Из-за термической неустойчивости они способны образовывать смолистые вещества, отлагающиеся на тарелках колонн и в подогревателях и приводящие к необходимости часто очищать эти аппараты.

По мере последовательного отбора низкокипящих компонентов значительно увеличивается содержание высококипящих полимеров в донных продуктах РК. Так, содержание высококипящих «полимеров» в донных продуктах различных колонн составляет, % мас.: бензольная — 20; толуольная — 40; ксилольная —

46. Чтобы избежать упомянутых трудностей, продукты сернокислотной очистки предварительно направляют в отпарную колонну.

При этом бензольные углеводороды освобождаются от высококипящих продуктов в голове процесса. Последующая ректификация углеводородов, перегнанных с водяным паром, не представляет проблем, так как фракционируется система, подчиняющаяся закону Рауля, глубина разделения которой зависит только от условий ректификации.

Окончательная ректификация продуктов, полученных при гидроочистке. Главной трудностью ректификации этих продуктов оказывается отделение бензола от ценных углеводородов. Практически невозможно отделение его от циклогексана ректификацией (температура кипения 81,0 °С). Трудно также отделить бензол от метилциклогексана и *н*-гептана. Эти соединения не образуют с бензолом азеотропных смесей, но системы «бензол — метилциклогексан» и «бензол — *н*-гептан» не подчиняются закону Рауля, и коэффициент относительной летучести бензола уменьшается по мере увеличения содержания последнего в смеси. Для разделения названных продуктов ректификацией требуются колонны эффективностью 50...70 практических тарелок против 30...40 при обычной ректификации. Применение ГО снимает все проблемы, связанные с трудностями получения высокочистого бензола.

В связи с тем что для большинства процессов органического синтеза требуется бензол с температурой кристаллизации не менее 5,4 °С, то есть содержащий не менее 99,8% мас. основного вещества и, соответственно, не более 0,05 и 0,01% мас. метилциклогексана и *н*-гептана, были разработаны специальные приемы очистки бензола от насыщенных углеводородов.

В отечественной коксохимической промышленности эти процессы, доведенные до стадии промышленного проектирования, пока не реализованы.

Переработка легкой («бензоголовочной») фракции бензольных углеводородов не производится, поскольку вся фракция отдувается в коксовый газ.

Переработка тяжелого бензола и получение инден-кумароновых смол. Ресурсы тяжелого бензола составляют около 4% мас. в расчете на сырой бензол, выкипающий до 180 °С. Состав его по данным УХИН следующий, % мас.: бензол — 2,6; кумарон — 16,5; толуол — 3,3; инден — 31,2; ксилолы — 11,2; высококипящие — 3,6; триметилбензолы — 27,6; нафталин — 0,5; стирол — 3,5.

Инден, кумарон и стирол при полимеризации образуют олигомеры, называемые инден-кумароновыми смолами (8...12 фрагментов в молекуле).

В России имеется несколько централизованных установок по переработке «тяжелого бензола», на которых получали эти смолы.

Интерес к ним определяется их невысокой стоимостью, а также комплексом свойств, связанных с наличием в молекулах мономеров ароматических колец. По сравнению с полимерами, приготовленными из непредельных соединений алифатического ряда, это придает инден-кумароновым смолам большую теплостойкость и механическую прочность. Такие материалы обладают также лучшей адгезионной способностью по отношению к металлам и неорганическим

материалам неметаллического характера. Эти смолы применяют в качестве связующих для производства облицовочных плиток, линолеума, изоляционных материалов, для изготовления различных лаков.

В зависимости от качества сырья и условий полимеризации получают смолы различных марок — от светло-желтых, почти бесцветных и до черных. Температура размягчения, по маркам, повышается от 60 до 140 °С. Наибольшую ценность представляют светлые смолы с высокой температурой плавления. Инден-кумароновые смолы получают преимущественно путем каталитической полимеризации. Катализаторами полимеризации могут быть как протонные кислоты, так и (чаще) кислоты Льюиса (хлорид алюминия, иногда трехфтористый бор). Хлорид алюминия преимущественно используют в виде π-комплекса с ксилолами или сольвентами. Жидкий π-комплекс легко смешивается с углеводородным сырьем, что облегчает управление процессом.

Первый этап приготовления инден-кумароновых смол — стадия подготовки сырья, заключается в ректификации «тяжелого бензола». При этом, в зависимости от предполагаемого качества смолы и используемого катализатора, могут быть отобраны либо узкая инден-кумароновая фракция (170...195 °С), содержащая не менее 75% мас. непредельных соединений, либо фракция 140...195 °С, содержащая 60...75% мас. непредельных соединений, в том числе 30...40% мас. индена и кумарона и 10...15% мас. стирола и его гомологов.

Каталитическую полимеризацию в присутствии серной кислоты можно вести только для сырья, свободного от примесей стирола, так как в противном случае будут получены темные смолы с низкой температурой размягчения. Светлые смолы с высокой температурой размягчения получают только при использовании в качестве катализатора хлорида алюминия и, предпочтительно, при использовании узкой фракции.

По традиционной технологии сырье растворяют в ксилоле или сольвенте, причем содержание мономеров в полученном растворе не должно превышать 30% мас. Это позволяет более гибко управлять качеством смолы: чем однороднее по ММ молекулы олигомера, тем выше качество смолы. Разбавление снижает вязкость среды и облегчает диффузию молекул мономера к растущим молекулам полимера. Это облегчает также отвод тепла, сокращает выделение тепла в единице объема. В результате уменьшается опасность местных перегревов, приводящих к частичной термической деполимеризации продукта и получению темной смолы с низкой температурой плавления (размягчения).

Во время полимеризации раствор обычно циркулирует через холодильник, чтобы температура реакционной среды не превышала 50...60 °С. После завершения полимеризации от раствора отстаивают катализаторный комплекс (количество катализатора 0,6...1,0% мас.), раствор полимера промывают и нейтрализуют. Затем на РК отгоняют растворитель, непрореагировавшее сырье, под вакуумом «жидкие полимеры» — димеры и тримеры. Жидкую смолу гранулируют (получение чешуированного продукта на поверхности охлаждающего барабана, распыление в грануляторе кипящего слоя и т. п.) и отправляют потребителю.

19.2. Переработка каменноугольной смолы

19.2.1. Общая характеристика каменноугольных смол

Каменноугольная смола — сложная смесь нескольких тысяч компонентов, в которой идентифицировано более 500 различных веществ, как нейтральных полициклических ароматических углеводородов, так и гетероароматических соединений, фенолов, оснований. Мировое производство каменноугольной смолы, при производстве 350 млн т кокса, могло бы составлять до 14 млн т, однако не вся эта смола доступна переработке, так как в некоторых странах (США, Китай, Индия и др.) строятся и работают коксовые печи без улавливания химических продуктов коксования, поэтому по примерным оценкам переработке подвергается около 7 млн т смолы. При этом получаются основные продукты: каменноугольный пек, масла для пропитки древесины, нафталин, и др.

Полициклические ароматические углеводороды и гетероароматические соединения, составляющие каменноугольную смолу, являются подходящим сырьем для производства технического углерода («сажи») и разнообразных углеграфитовых материалов. Эти полициклические структуры являются своеобразными «заготовками» для углеграфитовых структур, в которые эти системы легко переходят при последующей термической переработке. Около четверти из 12 млн т потребляемого в мире сырья для производства сажи поставляют установки по перегонке каменноугольной смолы.

Важными особенностями полициклических соединений оказываются их термическая устойчивость и стабильность к окислению, а также токсичность по отношению к микроорганизмам. Это позволяет использовать технические смеси на основе продуктов переработки каменноугольной смолы для изготовления различных защитных покрытий, а также антисептических масел, защищающих древесину.

Значительную ценность представляют индивидуальные фенолы и их смеси, а также продукты переработки оснований. В перспективе предполагается значительно расширить ассортимент индивидуальных веществ, получаемых из каменноугольной смолы.

В настоящее время значительно повышена чистота выделенных из смолы изохинолина, хинальдина и индена. Их используют для приготовления продуктов, применяемых в сельском хозяйстве, и синтеза медицинских препаратов, в частности средств борьбы со СПИДом.

В основе переработки смолы лежит ее однократное испарение с последующей фракционной конденсацией получаемых паров. Фракции смолы и остаток однократного испарения (каменноугольный пек) подвергаются специальной переработке с целью приготовления товарных продуктов — индивидуальных веществ или технических смесей.

Большинство компонентов смолы (более 50 % мас.) кипит при температурах, превышающих 400 °С, и лишь 20 % мас. выкипает до 260 °С.

В табл. 19.3 дается представление об основных технических характеристиках каменноугольных смол и содержании в них различных компонентов или групп компонентов.

Таблица 19.3 — **Техническая характеристика каменноугольных смол, полученных при коксовании углей различных бассейнов и содержание в них основных компонентов или групп компонентов**

Наименование	Кузнецкий	Донецкий	Германский (Рур)
Выход смолы, % мас. от шихты	2,8...3,5	3,3...3,5	3,3...3,8
Плотность, кг/м^3	1180...1210	1170...1200	1160...1180
Содержание нерастворимых веществ в толуоле, % мас.	5,0...10,0	4,0...8,0	4,0...9,0
Выход фракции, выкипающей до 170 °С, % мас.	0,2...0,5	0,5...0,1	1,0...2,5
Содержание компонентов, % мас.:			
нафталин	10,0...12,0	8,0...11,0	10,0
1-метилнафталин	1,4	1,2	1,5
диметилнафталины	1,2...2,0	1,5...2,5	2,0
аценафтен	1,2...1,4	1,4...1,8	2,0
флуорен	1,2...1,4	1,0...1,2	2,0
дифенилинооксид	0,5...0,7	0,6...0,8	1,0
антрацен	1,0...1,2	1,0...1,4	1,8
фенантрен	4,0...5,0	4,0...5,0	5,0
карбазол	2,2...2,6	1,2...1,5	1,5
флуорантен	2,0	2,3	3,3
пирен	0,8	1,8	2,1
хризен	0,9	0,4	2,0
фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы)	0,6...2,0	1,2...2,4	2,5...3,5
пиридин и его гомологи	0,15...0,2	0,1..0,15	1,5...2,0
хинолин, изохинолин и его гомологи	2,0...3,0	1,0...1,5	1,5...2,0
Выход пека с температурой размягчения 60...70 °С, % мас.	55...65	50...60	50...60

19.2.2. Подготовка каменноугольной смолы к фракционированию

Каждый смолоперерабатывающий цех имеет склад смолы, рассчитанный на 5–6-суточную бесперебойную работу, а также емкости для усреднения собственной и привозной смолы. В хранилищах поддерживается температура 70...80 °С. Из них в специальные емкости отводится отстоявшаяся сверху вода, предусматривается также периодический отвод фусов, которые могут отстаиваться в хранилищах.

Критерием постоянства степени усреднения смолы избирают содержание нафталина, которое в нескольких пробах смолы не должно отличаться более чем на 1 % мас. Это обстоятельство требует принимать специальные меры, если в смолу добавляются нафталинсодержащие масла («сольвент-нафта» из цеха переработки бензольных углеводородов, оттеки от прессования нафталина). Нафталинсодержащие масла должны приниматься в отдельное хранилище, из которого их дозируют в хранилища смолы.

Поступающая на переработку смола содержит эмульгированную воду, в которой содержатся различные соли, в том числе аммонийные, например хлорид и тиоцианат аммония, а также комплексы компонентов смолы с солями и кислотами Льюиса, твердые частицы. Последние условно разделяют на грубо- и тонкодисперсную часть. К первой относят частицы размером более 100 мкм, являющиеся основными носителями зольности в смоле. Эта часть примесей отделяется от смолы в отделении улавливания. Тонкодисперсные примеси содержат, кроме наиболее тонкодисперсных твердых частиц, также вещества высокой степени конденсации, образовавшиеся при термическом разложении летучих продуктов, нерастворимые в толуоле (α-фракция). Их разделяют на нерастворимые в хинолине (α_1-фракция) и растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле (α_2-фракция).

Дисперсные частицы способствуют стабилизации эмульсий воды в смоле, поэтому наиболее устойчивые дисперсные системы образуются в высокопиролизованных смолах. Эти смолы образуются при плохой организации обогрева коксовых печей, недостаточной загрузке камер коксования и отличаются повышенной плотностью (1210...1240 кг/м^3), высоким выходом пека, низким содержанием фенолов и большим количеством α-фракции (до 5...10 % мас.)

При подготовке смолы к дистилляции стремятся возможно более тщательно отстаивать воду. Для нормальной работы нужно, чтобы смола после подготовки содержала не более 4 % мас. воды и до 0,1 % мас. минеральных составляющих. Отстаивание воды позволяет уменьшить количество солей в смоле и тем самым уменьшает опасность коррозии. На ряде заводов смолу даже специально промывают конденсатом, чтобы уменьшить содержание солей и разрушить эмульсии. Кроме того, наличие значительных количеств воды нарушает процессы, происходящие при первичной конденсации в эвапораторе. Для улучшения отстаивания воды возможно применение специальных методов — центрифугирования, отстаивания под давлением, которые позволяют отделить значительную часть

оставшихся фусов и (отстаивание под давлением) уменьшить содержание воды до 0,8...1,0% мас. (лабораторные и полупромышленные опыты).

Окончательное обезвоживание осуществляют методом нагрева на первой ступени трубчатой печи. Температура после первой ступени поддерживается в пределах 115...140 °С, в зависимости от содержания воды в смоле, при этом в обезвоженной смоле остается не более 0,2...0,5% мас. воды.

Как правило, для уменьшения коррозии оборудования смолоперерабатывающих цехов на стадии подготовки смолы применяют так называемую «содовую защиту». Смысл ее заключается в следующем. Содержащийся в воде и, следовательно, после обезвоживания перегонкой воды переходящий в смолу хлорид аммония при дистилляции смолы, когда температура превышает 270 °С, улетучивается, частично разлагаясь на NH_3 и HCl. Названные компоненты вызывают интенсивную коррозию оборудования — РК. При введении в смолу перед обезвоживанием раствора карбоната натрия (обычно в виде 5...10% мас. раствора) создаются условия для прохождения при обезвоживании процесса

$$Na_2CO_3 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons 2NH_3 + 2NaCl + CO_2 + H_2O,$$

равновесие которого при нагревании благодаря улетучиванию аммиака, диоксида углерода и водяного пара сдвигается вправо. Таким образом, в смоле остается нелетучий хлорид натрия, который не может вызвать усиленной коррозии оборудования. Происходит также перевод роданидов и цианидов в более устойчивые к нагреванию, а значит, и менее летучие натровые соли. Расход раствора соды определяется необходимостью поддерживать pH водной вытяжки из смолы 7,5...8,0. В нормальных условиях расход сухого карбоната натрия составляет 0,05...0,06% мас. от массы смолы. Увеличение расхода соли нежелательно, так как это увеличивает количество ионов Na^+ в смоле и продуктах ее дальнейшей переработки, включая пек, пековый кокс, различные виды углеграфитовых материалов. При использовании угольных электродов в электрометаллургии примеси ионов Na^+ усиливают поверхностное окисление электродов, их поверхностное разрушение, что значительно увеличивает расход электродов.

На стадии подготовки смолы используют различные процессы, позволяющие управлять превращением ее высококипящих компонентов и улучшать качество получаемого в результате каменноугольного пека. Так, лабораторные опыты показали, что введение в смолу добавок ингибиторов радикальных реакций, например анилина, позволяет уменьшить степень конденсации α_2-составляющих смолы на стадии нагревания смолы при дистилляции и получить более пластичный пек, дающий упорядоченные структуры при его коксовании или использовании в качестве связующего. Этот прием особенно важен в случае переработки высокопиролизованных смол, отличающихся повышенным содержанием нерастворимых в толуоле и хинолине.

Приготовление высококачественного электродного пека из низкопиролизованных смол становится возможным при предварительной термической обра-

ботке смолы под давлением по технологии, разработанной УХИН. Смола перед фракционированием выдерживается около часа под давлением 2...4 МПа и при температуре 420...430 °С. Во время такой выдержки происходит термическая конденсация α_2- и β- составляющих пека, что увеличивает содержание α_1-фракции и тем самым улучшает спекающие и коксообразующие свойства пека.

19.2.3. Фракционирование каменноугольной смолы

Относительно невысокое содержание большинства компонентов и присутствие веществ, различающихся по температурам кипения, делают смолу своеобразной «непрерывно кипящей» системой. Кроме того, возможны разнообразные взаимодействия между ароматическими углеводородами, основаниями и фенолами, между различными типами ароматических углеводородов, между ароматическими углеводородами и непредельными соединениями, типа индена и его гомологов. Поэтому в системах, составляющих смолу, возможны существенные отклонения от закона Рауля, включая образование азеотропных смесей.

Все это усложняет четкое разделение смолы путем фракционирования, а также получение индивидуальных веществ непосредственно при ректификации смолы. Значительные трудности ректификации смолы связаны с высокими температурами кипения главных ее компонентов, и в особенности высококипящего остатка — каменноугольного пека. Поэтому основным решением при переработке смолы оказались однократное испарение ее в трубчатой печи, отделение смеси паров фракций в испарителе (эвапораторе) и фракционная конденсация полученных паров на многоступенчатой РК. Типовая схема этого процесса представлена на рис. 19.2.

Паровая и жидкая фазы после змеевика трубчатой печи разделяются в испарителе (эвапораторе), где происходит дополнительное испарение жидкой фазы за счет снятия тепла перегрева. Оптимальная температура в испарителе 370...390 °С, что соответствует 395...405 °С на выходе из змеевика.

Эта схема отличается от обычных схем ректификации подачей питания (смеси паров) в паровой фазе на одну из нижних тарелок РК, отсутствием подвода дополнительного тепла к нижней части колонны, боковым отбором большинства фракций с различных тарелок колонны. Это ухудшает условия разделения компонентов смолы.

Во-первых, для испарения орошения, подаваемого на колонну, используются только тепло перегрева паров фракций и теплота конденсации высококипящих фракций. Таким образом, возможности повышения эффективности ректификации жестко ограничены условиями теплового баланса установки, и увеличение количества орошения сверх уровня, определяемого этим балансом, невозможно.

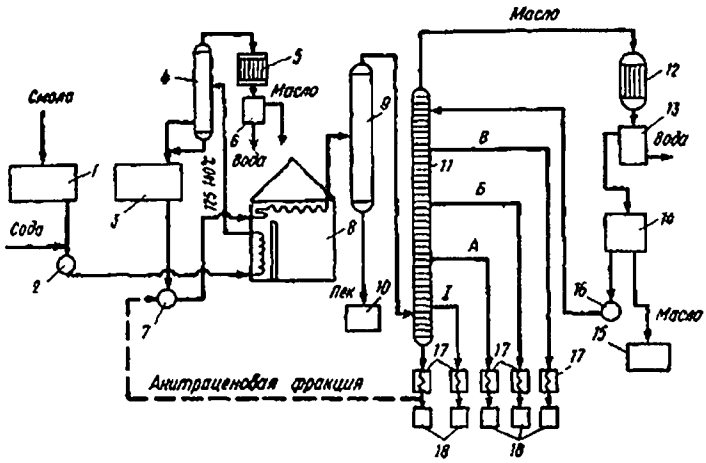


Рисунок 19.2 — Технологическая схема фракционирования каменноугольной смолы в одноколонном агрегате:
1 — хранилище смолы; 2, 7, 16 — насосы; 3 — хранилище обезвоженной смолы; 4 — испаритель первой ступени; 5, 12 — конденсаторы; 6, 13 — сепараторы; 8 — трубчатая печь; 9 — испаритель второй ступени; 10 — емкость пека; 11 — фракционная колонна; 14 — промежуточный сборник; 15, 18 — сборники; 17 — холодильники; I, II — антраценовая фракция; А — поглотительная фракция; Б — нафталиновая фракция; В — фенольная фракция

Во-вторых, при отборе основных фракций боковым отбором в данной схеме исключено использование исчерпывающих секций. Поэтому в отводимых фракциях будут содержаться низкокипящие компоненты в количествах, приблизительно определяемых условиями равновесия на тарелках, с которых производится отбор.

В-третьих, в представленной схеме средства управления качеством фракций, отведенных боковым отбором, сводятся только к изменению номера тарелки, с которой осуществляется боковой отбор.

Все это, с учетом сложности и неидеальности той системы, которую представляет собой смола, уменьшает четкость разделения и приводит к значительному «размазыванию» компонентов по фракциям смолы.

В типовой колонне 63 тарелки (номера считаются снизу вверх). С низа колонны, так называемой «лоханки» (пустота объемом ≈ 2 м^3), стекает вторая антраценовая фракция. С 8–12 тарелок отбирается первая антраценовая фракция, с 16–18 тарелок — поглотительная, с 34–40 — нафталиновая, с 44–48 — фенольная и с верхней — легкая. Рефлюкс подается под верхнюю тарелку.

В табл. 19.4 приведены сведения о характеристиках фракций, получаемых на типовых установках, перерабатывающих смолу из углей Кузбасса. Вторая антраценовая фракция — продукт очень нестабильного состава и свойств. Зачастую в ней содержится значительное количество вынесенных из испарителя брызг пека, поэтому на ряде предприятий ее не используют в качестве самостоятельного продукта, а возвращают в каменноугольную смолу (см. рис. 19.2).

Таблица 19.4 — **Характеристики фракций, получаемых при фракционировании смол, полученных из углей Кузбасса**

Наименование	Пределы выкипания, °С	Выход, % мас.	Содержание фракции, % мас.		Степень извлечения, %	
			Нафталин	Фенолы	Нафталин	Фенолы
Легкая	До 170	0,6	2,0	0,5	0,12	0,17
Фенольная	170...210	2,5	18,0	38,0	4,5	52,3
Нафталиновая	210...230	10,0	82,0	6,0	82,2	33,0
Поглотительная	230...300	9,5	8,0	1,5	7,6	73
Антраценовая:						
I	280...370	17,0	2,5	0,7	4,4	6,7
II	310...440	8,0	1,5	–	1,2	–

Многие недостатки одноколонного агрегата фракционирования смолы могут быть уменьшены, если по образцу нефтеперерабатывающих установок основную колонну оснастить приколонками, выполняющими функции отпарных колонн — исчерпывающих секций для каждого бокового отбора. Исчерпывание низкокипящих продуктов здесь может быть осуществлено либо при подаче «острого» пара, либо путем циркуляции нижнего продукта каждой отпарной колонны через трубчатый подогреватель.

Возможна циркуляция второй антраценовой фракции через трубчатую печь с целью подвода дополнительного тепла к фракционной колонне. Все это увеличивает количество тепла, которое может быть использовано для испарения орошения, и позволяет управлять разделением компонентов в широких пределах.

Для уменьшения реакций уплотнения компонентов смолы при высокотемпературном нагревании смолы используют на отдельных заводах двухступенчатые атмосферно-вакуумные схемы фракционирования. При этом на первой стадии выделяют фракции, выкипающие при температурах до 270...300 °С, при поддержании давления, близкого к атмосферному, а на второй ступени проводят однократное испарение с последующим фракционированием при пониженном давлении, добиваясь достаточно глубокого отбора высококипящих фракций в мягких условиях.

На крупных централизованных предприятиях стремятся получить большое число узких фракций, в которых концентрируются различные компоненты — не только нафталин, но и метилнафталины, аценафтен, флуорен, антрацен, карбазол. В этом случае используют многоколонные ректификационные агрегаты, включающие до 5...6 самостоятельных РК (Германия), каждая из которых снабжена подогревателем, обеспечивающим подвод тепла нужных параметров к нижней части колонны, а также системой автоматического управления работой

аппаратов. На одном из германских предприятий используется технологическая схема, включающая две ступени испарения, АК и ВК, оснащенные отпарными колоннами и подводом дополнительного тепла, а также отбор восьми фракций: легкой, фенольной, нафталиновой, метил- и диметилнафталиновой, аценафтеновой, тяжелой, антраценфенантреновой, карбазольной и метилантраценовой.

Трудности разделения смолы не могут быть ликвидированы только увеличением количества колонн и отбираемых фракций. Очень важно упростить состав смолы, исключив вредное влияние образования многочисленных азеотропных смесей, так как последние делают разделение смолы затруднительным.

Присутствие фенолов приводит к образованию положительных, то есть низкокипящих, азеотропных смесей с нафталином, причем содержание нафталина в последних существенно увеличивается при понижении суммарного давления компонентов этой системы. Фенолы образуют положительные азеотропные смеси с высококипящими непредельными соединениями и индолом, способствуя увеличению их концентрации в нафталиновой фракции. В то же время хинолин образует отрицательные азеотропные смеси с низкокипящими фенолами, что и объясняет присутствие последних в высококипящих фракциях. Разработаны технологические схемы, предполагающие проведение четкой ректификации сырья, предварительно освобожденного от фенолов, оснований и тяжелого остатка — пека. Каменноугольная смола первоначально при использовании однократного испарения и фракционирования разделяется на так называемый широкий дистиллят, выкипающий в пределах 170...360 °С или 170...300 °С и пек. В широком дистилляте концентрируются наиболее ценные продукты. Этот дистиллят освобождается от фенолов и оснований (требуется достаточно полное — до остаточной концентрации не более 0,3...0,5 % мас. — их извлечение), а затем проводится раздельная четкая ректификация нейтральной части, фенолов и оснований. При четкой ректификации нейтральной части удается сконцентрировать в узкие фракции гораздо больше целевых продуктов и приготовить более концентрированные узкие фракции (табл. 19.5); в таблице приведены результаты четкой ректификации широкого дистиллята и этого же продукта, освобожденного предварительно от фенолов и оснований, на РК эффективностью 25 теоретических тарелок при флегмовом числе 5. Во всех случаях расчеты приведены на фракции, освобожденные от фенолов и оснований (при фракционировании неочищенного широкого дистиллята).

На отечественных заводах эксплуатируются установки производительностью по перерабатываемой смоле 100 и 200 тыс. т/год, за рубежом имеются установки годовой мощности до 500 тыс. т.

Трубчатые печи применяются нескольких типов: печи с пламенными горелками и камерой сгорания, печи с беспламенными панельными горелками и вертикальная цилиндрическая печь с вертикально и симметрично расположенными по цилиндрической стенке корпуса трубами (используемая в нефтеперерабатывающей промышленности). Печи с панельными беспламенными горелками обладают следующими преимуществами перед печами пламенного типа: отпада-

ет необходимость в камере горения, занимающей более 70% об. обычной печи пламенного горения; имеет значительно большую по сравнению с объемным факелом пламени степень черноты керамики, что позволяет примерно в два раза увеличить теплонапряженность поверхности труб; печи с беспламенными горелками работают при меньшем коэффициенте избытка воздуха (1,02...1,05 против 1,05...1,20 у печей пламенного горения), что позволяет снизить потери тепла с уходящими дымовыми газами; уменьшен объем трубчатой печи и ее поверхности, часть стен занята горелками, и тепло, которое терялось бы, расходуется на подогрев газовоздушной смеси, что позволяет увеличить КПД этих печей до 78...83% против 65...75% для печей с горелками пламенного типа. Важно и то обстоятельство, что расположение панельных горелок рядами позволяет раздельно регулировать обогрев труб различных рядов и тем самым устанавливать в одной трубчатой печи несколько независимо регулируемых секций, обслуживающих различные аппараты.

Таблица 19.5 — **Влияние предварительного удаления фенолов и оснований на фракционирование широкого дистиллята каменноугольной смолы**

Пределы отбора, °С	Целевой продукт, % мас.	Широкий дистиллят, % мас.	Очищенный широкий дистиллят, % мас.
200...210	нафталин	58/4,1*	47,9/1,8
210...213	—»—	86,4/2,0	70,0/2,7
213...218	—»—	96,7/87,5	97,9/90,3
245...262	аценафтен	5,0/5,2	4,0/3,3
262...280	—»—	37,4/46,7	45,0/87,0
280...290	—»—	20,7/48	9,4/8,9
330...343	антрацен	12,8/43,2	15,4/84,5
343...350	фенантрен	63,0/52,5	72,2/83,0
	карбазол	32,0/64,0	48,0/64,0

* В числителе — содержание вещества, в знаменателе — степень извлечения.

Известной трудностью при эксплуатации печей с беспламенными горелками оказывается большое число горелок, что усложняет запуск печи.

19.2.4. Переработка фракций каменноугольной смолы. Извлечение фенолов и оснований

Фракции смолы перерабатывают для приготовления товарных продуктов, качество которых должно соответствовать требованиям определенных стан-

дартов. Легкая фракция обычно перерабатывается совместно с тяжелым бензолом, к которому она близка по составу. Фенольная фракция используется как источник сырья для получения фенолов и оснований, а также нафталина. Иногда может быть оправданным и отбор суммарной фенольно-нафталиновой фракции, в которой концентрируется до 85% мас. от ресурсов наиболее ценных низкокипящих фенолов. Содержится в такой фракции и значительное количество оснований.

Нафталиновая фракция — основное сырье для выделения нафталина. При этом из нафталиновой фракции необходимо извлечение фенолов, и она является также источником извлечения хинолиновых оснований.

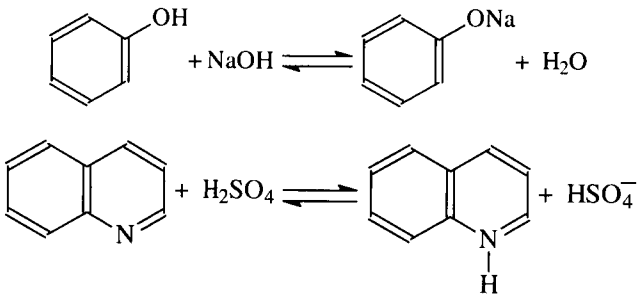
Поглотительная фракция преимущественно используется с целью приготовления поглотительного масла для улавливания бензольных углеводородов. Из этой фракции принято извлекать фенолы, так как предполагают, что они снижают стабильность поглотительного масла. Это положение не является бесспорным, так как входящие в состав поглотительной фракции высококипящие фенолы являются ингибиторами радикальных реакций. Поглотительная фракция содержит 4...5% мас. хинолиновых оснований и может явиться источником сырья для производства этих соединений.

Однако качество поглотительного масла не зависит от присутствия в нем оснований, основной недостаток поглотительного масла — это высокое содержание нафталина. Поэтому для того чтобы использовать поглотительную фракцию как поглотительное масло, в специальных установках (обычно кубы) уменьшают содержание нафталина отпаркой до содержания не более 8...16% мас. нафталина.

Первая антраценовая фракция является основным сырьем для приготовления масла для пропитки древесины, а также вместе с другими маслами — сырьем для производства технического углерода. Для этого используется непосредственно антраценовая фракция, выкипающая в количестве не более 20...25% мас. до 300 °С, причем отгон до 360 °С не нормируется. В этом продукте не нормируется и осадок при 70 °С, а массовая доля сырого антрацена (о нем речь пойдет ниже) не должна превышать 18...20% мас. По этим нормативам первая антраценовая фракция может без какой-либо дополнительной обработки направляться на предприятия по производству технического углерода. Требования к антраценовому маслу для производства технического углерода (сажи) и тем более к каменноугольному маслу для пропитки древесины значительно более жесткие. Антраценовое масло должно перегоняться в количестве не более 30% мас. до 300 °С, а каменноугольное масло — в количестве не менее чем 70% мас. до 360 °С. И если в первом осадка не должно быть при 70 °С, то в масле для пропитки древесины осадка не должно быть при 35 °С. Следовательно, в случае приготовления антраценового масла необходимо удаление кристаллической фазы, выделяющейся при охлаждении антраценовой фракции и называемой сырым антраценом. Выход сырого антрацена в зависимости от качества фракции и условий кристаллизации составляет 8...15% мас. В твердую фазу переходит

около 50% мас. содержащихся во фракции антрацена и карбазола, 20% мас. фенантрена и по 10% мас. дифениленоксида и дифениленсульфида. В составе «сырого антрацена» получаемого на предприятиях, перерабатывающих угли с различным содержанием азота, % мас.: антрацена — 16...25; фенантрена — 20...30; карбазола — 15...27.

Извлечение фенолов и оснований. Выделение этих двух групп веществ из фракций каменноугольной смолы основано на их кислотных и основных свойствах соответственно и способности образовывать с водными растворами щелочей и кислот растворы солей:



Фенолы — слабые кислоты (константа диссоциации — $10^{-10} \cdot 10^{-9}$); хинолин и изохинолин — слабые основания (константа диссоциации — 10^{-10}), поэтому степень их извлечения несколько уменьшается из-за частичного гидролиза солей. Последний может быть подавлен при использовании избытка реагентов, а его неблагоприятное действие в определенной мере снято в результате использования противотока масел и реагентов. По условиям равновесия принципиальных ограничений полноты извлечения фенолов и оснований из фракции нет. Она ограничивается условиями массообмена и лимитирует процесс диффузии извлекаемых веществ в масле. Перемешивание увеличивает скорость процесса, но не может беспредельно интенсифицировать процесс из-за легкой эмульгируемости масел, что связано с малым поверхностным натяжением на границе раздела фаз масло — щелочной раствор. На полноту извлечения фенолов влияет присутствие во фракциях оснований, образующих с фенолами в маслах относительно стабильные продукты взаимодействия (энергия взаимодействия 25...33 кДж/моль).

Одной из особенностей извлечения фенолов является переход в щелочной раствор нейтральных масел и оснований вследствие так называемого сопряженного растворения.

Нейтральные масла и основания практически нерастворимы в растворах щелочей, но заметно растворяются в растворах фенолятов. В свою очередь, содержащиеся в маслах фенолы способствуют растворению в маслах сульфата оснований. С увеличением температуры кипения фенолов заметно увеличивается растворимость масел в фенолятах. Эмульгирование нейтральных масел усили-

вается при увеличении вязкости масел, повышении концентрации щелочи, увеличении длительности хранения масел перед очисткой. Смолистые вещества, образующиеся при хранении масел, стабилизируют эмульсии.

Уменьшение уноса масел в растворы фенолятов и сульфатов оснований важно потому, что удаление масел, увлеченных в растворы, связано со значительными трудностями; примеси масел, оставшиеся в растворах, после разложения солей переходят в соответствующие фенолы или основания, загрязняя их. Поэтому предпочтительно извлекать фенолы и основания из свежеполученных фракций, использовать для извлечения фенолов растворы NaOH с концентрацией не выше 15...20% мас., а для извлечения оснований — растворы кислоты с концентрацией не более 20...30% мас. С целью уменьшения вязкости масел и предотвращения выпадения кристаллов температура промывки обычно не меньше 50 °С.

Чтобы уменьшить неблагоприятное влияние взаимодействий между фенолами и основаниями, зачастую используют трехступенчатую очистку масел по схеме щелочь — кислота — щелочь, если в сырье больше фенолов, и кислота — щелочь — кислота, если содержание оснований выше. Очистка фракций на большинстве заводов производится в сравнительно малоэффективных аппаратах непрерывного действия: шаровые смесители, вертикальные полые противоточные экстракторы, экстракционные колонны с ситчатыми тарелками. Их эффективность недостаточна либо из-за несоблюдения принципа противотока и многоступенчатости, что необходимо для обеспечения полноты извлечения и работы при малых избытках реактивов, либо из-за малой эффективности взаимодействия фаз. Поэтому работают при больших избытках щелочи (140...150% мас. от теоретически необходимого), а в маслах остается не менее 0,7...1,0% мас. фенолов.

В коксохимии освоили хорошо зарекомендовавшие себя в других отраслях химической промышленности эффективные многоступенчатые противоточные экстракторы (пульсационные, с наборами вибрирующих сит, ротационно-дисковые), отличающиеся высокой эффективностью перемешивания фаз в зоне массообмена и обеспечивающие очистку масел до остаточного содержания фенолов 0,1% мас. Наибольшие перспективы имеют центробежные экстракторы.

19.2.5. Производство нафталина

Нафталин — один из наиболее важных продуктов переработки каменноугольной смолы. До последнего времени около 70% нафталина использовалось в качестве сырья для производства фталевого ангидрида — сырья для производства пластификаторов, лаковых смол (алкидных смол) и связующих для стеклопластиков. В настоящее время главным потребителем нафталина становится производство суперпластификатора для бетона С-3. Последний представляет

собой раствор натриевой соли продукта конденсации 2-нафталинсульфокислоты с формальдегидом. Добавление его в цементный раствор позволяет уменьшить количество воды в цементном растворе, сократить расход цемента при одновременном значительном увеличении механической прочности изделий из бетона и железобетона. Кроме того, нафталин используется как сырье для изготовления 2-нафтола щелочным плавлением 2-нафталинсульфокислоты и 1-нафтола — гидрированием в тетралин путем окисления последнего в тетралол; при каталитическом дегидрировании которого получают чистый 1-нафтол; 2-нафтол применяют в производстве красителей, 1-нафтол — в производстве селективных ядохимикатов. Кроме того, и тетралин, и тетралол представляют самостоятельную ценность, как растворители. Большие и постоянно увеличивающиеся объемы потребности в суперпластификаторах привели к необходимости возможно более полного извлечения нафталина. Основным источником нафталина является нафталиновая фракция, получаемая при фракционировании каменноугольной смолы. Основными, кроме нафталина, компонентами этой фракции являются метилнафталины, фенолы, основания, непредельные соединения (гомологи кумарона и индена), индол и тионафтен.

В нафталиновой фракции, полученной из смолы заводов России, содержатся, % мас.: нафталин — 80...85; метилнафталин — 1,2; 2-метилнафталин — 3,87; дифенил — 0,3; инден — 0,6; тионафтен — 1,4; а также индол (до 0,6) и некоторые другие вещества — бензонитрил (в расчете на продукт без фенолов и оснований). К качеству нафталина предъявляются жесткие требования, если он используется для приготовления тетралина или декалина гидрированием на никелесодержащих катализаторах или для приготовления чистой 2-нафталинсульфокислоты (для 2-нафтола) или 1-нитронафталина. В этом случае используют нафталин так называемых «очищенных» сортов. Нафталин очищенный высшего сорта (ОА) имеет температуру кристаллизации не ниже 80,0 °С, что отвечает содержанию нафталина не менее 99,6 % мас. Для сравнения: нафталин очищенный III сорта (ОВ) имеет температуру кристаллизации не ниже 79,0 °С и содержит не менее 97,95 % мас. нафталина.

Для производства фталевого ангидрида и суперпластификатора можно использовать технический нафталин с температурой кристаллизации 79 °С (ТА) и ниже — до 76 °С (содержание нафталина — 92,35 % мас.) — нафталин технический марки В (ТВ).

Методы выделения нафталина. Использование эффективных РК усложнило кристаллизацию нафталиновой фракции. При содержании во фракции 80...90 % мас. нафталина кристаллизация приводит к образованию твердого агломерата, причем масло либо полностью сорбируется на поверхности кристаллов, либо размещается в межкристаллическом пространстве. Выделение его из этого агломерата на центрифугах невозможно, поэтому на большинстве предприятий отделение масла из кристаллов осуществляют на гидравлических прессах по технологии, основы которой были созданы еще в начале XX в.

Технологическая схема такой установки представлена на рис. 19.3.

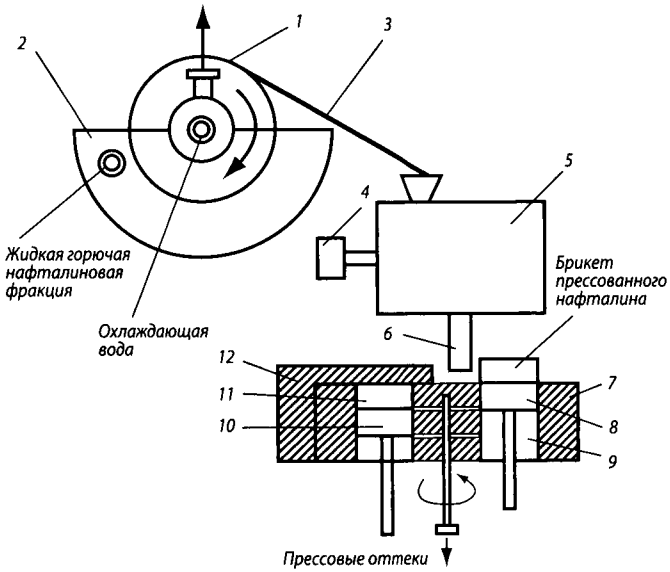


Рисунок 19.3 — Технологическая схема получения технического (прессованного) нафталина по схеме «барабанный кристаллизатор — пресс»:
1 — барабанный кристаллизатор; 2 — поддон; 3 — нож для снятия нафталиновой корки; 4 — привод мешалки; 5 — мешалка; 6 — клапан; 7 — вращающаяся станина; 8 — поршень низкого давления; 9 — гильза пресса; 10 — поршень высокого давления; 11 — прессуемая пульпа; 12 — траверса

Первой стадией процесса оказывается кристаллизация фракции либо на поверхности охлаждаемого изнутри барабанного кристаллизатора, либо в охлаждаемом извне кожухотрубном аппарате с целью приготовления кристаллического агломерата. Затем кристаллическая масса подогревается в специальной мешалке до температуры 55...60 °С, чтобы уменьшить вязкость масла и довести необходимое давление прессования до 35...45 МПа. Масса передается в гильзу пресса, обогреваемую извне. При прессовании она вытесняется через сетки, размещенные на стенках гильзы. Гидравлический пресс работает по циклическому графику с автоматизированным или полуавтоматизированным управлением.

После окончания прессования гильза устанавливается над поршнем низкого давления, после чего выдается готовый брикет прессованного нафталина и производится очистка гильзы. Повышение температуры прессования уменьшает давление, но одновременно увеличивает потери нафталина с маслами. Растворимость нафталина в маслах численно равна температуре масла. Поэтому, например, на некоторых заводах в отделенных при прессовании маслах (их называют прессовыми оттёками) содержится, % мас.: 60 нафталина и около 6 тионафтена. Их возвращают в смолу или перерабатывают методом кристаллизации или ректификации с получением либо кристаллического продукта, либо концентрированной нафталиновой фракции. Возможности возврата оттеков в смолу

ограничены из-за накопления примесей и снижения степени извлечения нафталина. Состав нафталина различных заводов, % мас.: нафталина — 97,5...98,1; тионафтена — 0,54...1,6; индола — 0,02...0,59; метилнафталинов — 0,27...0,51; непредельных соединений — 0,2...0,52.

В прессованном нафталине остается 29...37% мас. тионафтена от его ресурсов в исходном сырье. Для освобождения прессованного нафталина от части непредельных соединений и индола его расплавляют и выдерживают при повышенной температуре с последующим отстаиванием от смолистых продуктов сополимеризации индола и непредельных соединений или дистилляцией прессованного нафталина. И хотя содержание нафталина при этом увеличивается незначительно, но выход нелетучего остатка уменьшается в 5...7 раз. Именно этот показатель характеризует наличие в сырье веществ, способных к осмолению при получении фталевого ангидрида.

При прессовании в оттеки переходит до 30...45% мас. от ресурсов нафталина в исходной нафталиновой фракции. Возвращение оттеков в смолу или переработка их на специальной установке позволяют довести полноту извлечения нафталина до 70...80% мас. от ресурсов его во фракции, но ценой дополнительных энергетических затрат.

Принципиальным недостатком схем «кристаллизации — прессования» является применение дорогих и сложных гидравлических прессов, а также серьезная загазованность помещений, в которых осуществляются все основные операции.

Сложность и несовершенство кристаллизационных схем привели к появлению ряда технологических схем, основанных на применении ректификации нафталиновой фракции. При ректификации могут быть полностью отделены метилнафталины. Для отделения непредельных соединений и индола возможно применение различных технологических схем. Первая из них предполагает, как и в других вариантах, предварительное отделение фенолов и оснований, а затем химическую обработку, имеющую целью осмоление, полимеризацию непредельных соединений и индола. При последующей ректификации химически обработанной нафталиновой фракции могут быть получены либо достаточно чистый продукт, содержащий только нафталин и тионафтен, либо смесь метилнафталинов и нафталина (с примесью тионафтена) — дистиллированный нафталин. Такой продукт является отличным сырьем для производства фталевого ангидрида. Состав дистиллированного нафталина, % мас.: нафталин — 93; метилнафталины — 5; тионафтен — 1,1; непредельные соединения — 0,3; индол отсутствует.

Предварительная химическая обработка производится серной кислотой с полимеризацией непредельных соединений и индола. Разработаны методы окислительной очистки нафталина от непредельных соединений озоном или растворенными озонидами.

Другим способом получения ректифицированного нафталина оказывается четкая ректификация широкого дистиллата смолы (фракция 180...300 °С) с по-

лучением нафталина. При этом нафталин должен быть тщательно отделен от метилнафталинов, а широкий дистиллят очищен от фенолов и оснований (до остаточного содержания последних не более 0,1...0,2% мас.). Извлечение фенолов и оснований позволяет избавиться от образования положительных азеотропов названных веществ с высококипящими непредельными соединениями. Важно и то обстоятельство, что индол не образует азеотропных соединений с нафталином, но имеет отрицательные азеотропы с метилнафталинами, поэтому ректификационное отделение нафталина от метилнафталинов позволяет получить чистый продукт (кроме примесей тионафтена), а индол и непредельные соединения остаются в высококипящем остатке. При этом имеет значение и способность непредельных соединений в отсутствие фенолов и оснований образовывать азеотропные соединения (отрицательные азеотропы) с компонентами поглотительной фракции, кипящими выше 235 °С.

При фракционировании малосернистых смол получают продукт, содержащий 98,0...98,5% мас. нафталина и до 1,5% мас. тионафтена. Принципиальная технологическая схема получения ректифицированного нафталина приведена на рис. 19.4.

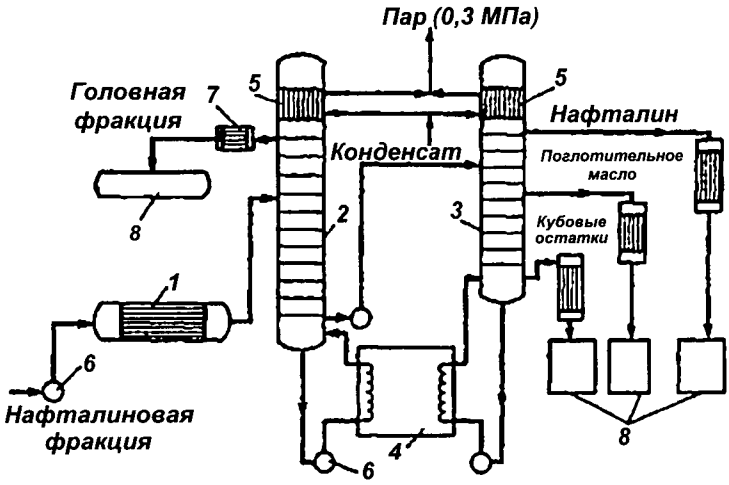


Рисунок 19.4 — Принципиальная схема производства нафталина ректификацией:
1 — ТО; 2, 3 — РК; 4 — трубчатая печь; 5 — дефлегматоры полной конденсации; 6 — насосы; 7 — холодильник; 8 — сборники продуктов

При получении ректифицированного и дистиллированного нафталина значительно увеличивается полнота извлечения этого продукта (до 90...95% мас. от ресурсов в перерабатываемой фракции). Одновременно значительно (на 25...30%) снижается его себестоимость и почти в три раза повышается производительность труда.

При фракционировании смолы, полученной из сернистых углей, содержание тионафтена в ректифицированном нафталине составляет 3,5...4,0% мас. Соответственно уменьшается содержание нафталина. Прессованный нафталин, как и дистиллированный, успешно используется для производства фталевого ангидрида и суперпластификаторов.

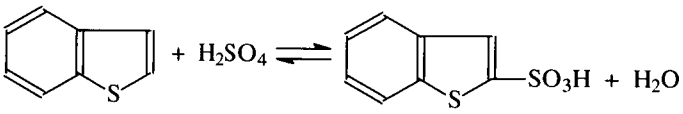
Производство очищенного нафталина. В отличие от прессованного, ректифицированного или дистиллированного нафталина очищенный нафталин должен быть свободен от большей части тионафтена, являющегося спутником нафталина. Принципиально можно разделить эти продукты путем ректификации, получив чистый нафталин (99,8...99,9% мас.) и концентрат тионафтена. Однако, при разности температур кипения 4,2 °С этот результат удается получить при использовании РК эффективностью 55 теоретических тарелок при флегмовых числах 18...30. Большая сложность и энергоемкость такой технологии ограничивают ее применение. Реально из многочисленных процессов очистки используют либо гидрогенизационную очистку, либо различные варианты сернокислотной очистки.

Гидрогенизационные схемы отличаются от аналогичных схем ГО бензола тем, что нафталин сравнительно легко гидрируется до тетралина и поэтому приходится принимать меры для предотвращения побочного образования продуктов гидрогенизации нафталина. Обычно ГО проводят при давлении 2 МПа на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 530 °С. Сырьем может служить как узкая, так и обычная 81...85% мас. нафталиновая фракция. При этом с выходом до 92% мас. получают нафталин с температурой кристаллизации 80,3 °С, содержащий 0,0005% мас. тионафтена.

Хотя преимущества гидрогенизационной очистки бесспорны (использование любого сырья, включая нафталиновые фракции, отсутствие отходов и высокое качество продукции), однако большие капитальные затраты и значительная энергоемкость делают рациональным применение этой технологии только на крупных централизованных установках.

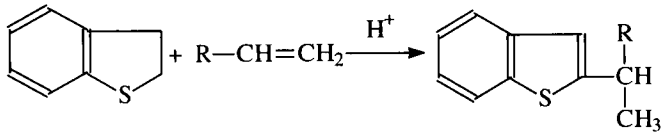
В настоящее время на отечественных коксохимических заводах применяют очистку расплавленного прессованного нафталина с помощью серной кислоты и некоторых других реагентов. Процессы очистки предполагают:

1. Очистку от тионафтена путем его селективного сульфирования:



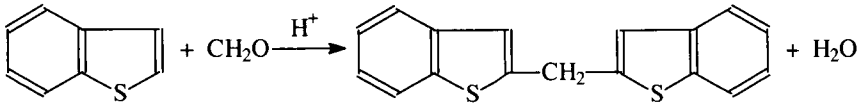
Селективность процесса сравнительно невелика, поэтому в продуктах остается до 0,2...0,3% мас. тионафтена. Теряется до 8...12% мас. нафталина от содержания его в исходном сырье. Образуется значительное количество отходов (отработанная серная кислота, смолистые продукты, сточные воды, содержащие сульфокислоты нафталина).

2. Селективная очистка при алк. тионафтена непредельными соединениями:



Селективность этого метода несколько выше, но потери нафталина тоже велики.

3. Каталитическая конденсация тионафтена с альдегидами (преимущественно с формальдегидом)



Этот метод отличается наибольшей селективностью и обеспечивает достаточно полное удаление тионафтена.

Технологический процесс состоит из следующих стадий: обезвоживание и очистка от легко полимеризующихся непредельных соединений при добавлении 82...95 % мас. серной кислоты в количестве 4...5 % мас. от сырья; отстаивание кислоты; добавление формальдегида или пароформа (твердого олигомера формальдегида) в количестве до 2 % мас. (катализаторами конденсации служат растворенные в нафталине сульфокислоты нафталина и тионафтена, образовавшиеся на стадии предварительной осушки и полимеризации); нейтрализация раствором щелочи после предварительной промывки водой; ректификация под вакуумом нейтрализованного продукта с отбором чистого нафталина.

Применение фракционирования под вакуумом связано с тем, что продукты конденсации с формальдегидом термически сравнительно нестабильны и при температурах выше 30 °С могут разлагаться, выделяя тионафтен и непредельные соединения.

Применение этого метода позволяет приготовить практически бессернистый нафталин даже из высокосернистого сырья.

19.6. Кристаллизация антраценовой фракции и приготовление масел

Приготовление антраценового масла для пропитки древесины, а также антраценового масла для технического углерода требует выделения сырого антрацена из антраценовой фракции. Поэтому на ряде предприятий имеются специальные отделения для кристаллизации антраценовой фракции. Сравнительно невысокое содержание кристаллического продукта в антраценовой фракции (не более 20 % мас.) позволяет осуществлять кристаллизацию этой фракции

в аппаратах с мешалками. Обычно используют кристаллизаторы периодического действия, представляющие собой горизонтальные емкости, снабженные мешалкой с лопастями и охлаждаемые стекающей по внешней поверхности водой. Антраценовая фракция при 70...80 °С подается в емкости — зачастую в смеси с поглотительным маслом — и охлаждается до выпадения кристаллов. Затем пульпа передается в обогреваемую мешалку, а оттуда на центрифугу. Высокая вязкость масла приводит к образованию мелких кристаллов (наибольший размер — 30...50 мкм). Поэтому применяют центрифуги автоматические циклического действия серии АГ с регенерацией сетки промывкой нагретым до 90 °С поглотительным маслом. На отдельных заводах используют шнековые кристаллизаторы непрерывного действия.

Сырой антрацен кроме антрацена, фенантрена и карбазола содержит значительные количества масел, сорбированных на поверхности кристаллов (от 4 до 25% мас.). Сырой антрацен представляет собой маслянистый осадок со слабовыраженным кристаллическим строением. В соответствии с ГОСТ высший сорт характеризуется содержанием антрацена не менее 30% мас., азота в перерасчете на карбазол — не более 28% мас., содержанием масел, не превышающим 6% мас., зольность — не более 0,1% мас. Он имеет температуру вспышки не ниже 150 °С. Сырой антрацен используется для производства термоизоляционных плит, изготовления дымокуров, а также чистого антрацена.

В последние десятилетия в связи с тем, что для производства сажи используют и неоткристаллизованную антраценовую фракцию, на некоторых предприятиях отделения кристаллизации антраценовой фракции ликвидированы и производство сырого антрацена значительно сократилось.

Высококипящие масла, получаемые преимущественно из антраценовых фракций, являются одним из наиболее дефицитных продуктов каменноугольной смолы. Кроме производства технического углерода значительные количества антраценового масла используются в качестве шпалопропиточного масла и отопительного масла. Последнее направление использования каменноугольных масел и даже непосредственно каменноугольной смолы имеет определенное значение. Дело в том, что при сжигании высокоароматизированных КТ образуется некоторое количество мелкодисперсного графита, который значительно увеличивает светимость факела пламени и следовательно, коэффициент теплоотдачи от газа излучением. В результате удается заметно уменьшить расход топлива в мартеновских и других металлургических печах.

Общее производство тяжелых масел составляет порядка 25% мас. от количества перерабатываемой смолы. В их число входят пековые дистилляты, получаемые при переработке каменноугольного пека и близкие по составу к высококипящим частям антраценовой фракции. Обычно технические масла представляют собой смеси различных продуктов. Так, шпалопропиточное масло готовят смешивая и совместно кристаллизуя первую антраценовую и поглотительную фракции в соотношении 1 : 3; масло для подсвечивания пламени готовят смешением непосредственно в железнодорожной цистерне антраценового

масла (фракции), каменноугольной смолы и сольвент-нафты (20 : 1 : 4). Масла для производства технического углерода часто представляют собой смесь неотфильтрованной первой антраценовой и второй антраценовой фракции.

Сырой антрацен и высококипящие антраценовые масла могут использоваться для производства суперпластификаторов по технологии, аналогичной получению суперпластификатора С-3. Определенное преимущество — возможность проведения сульфирования при невысоких температурах и очень высокое качество получаемого суперпластификатора.

Работа с сырым антраценом и антраценовыми маслами требует специальных мер предосторожности, связанных с очень сильным раздражением кожи под действием этих веществ, особенно в сочетании с солнечным облучением — фотодерматозы. Поэтому аппаратура должна быть герметичной, а перед ремонтами тщательно очищаться от следов масел.

19.3. Технология переработки каменноугольного пека

Факторы, определяющие качество пека и его применение. Каменноугольный пек составляет 57...60% мас. от общего количества перерабатываемой каменноугольной смолы. Он является наряду с нефтяным пеком основным связующим для всех видов углеграфитовых материалов, электродной продукции, электродных и анодных масс, конструкционных углеграфитовых материалов, электроугольных изделий. Он также широко используется в производстве пекового кокса, дорожных дегтей, лаков, препарированных смол, пропиточных материалов для металлургической промышленности и производства строительных и других материалов.

Каменноугольный пек является сложной смесью полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических полициклических соединений (их доля в пеке — 25...30% мас.). Среднее число колец в молекулах пека превышает 3 (4, 5 и более). Пек представляет собой сложную полидисперсную систему, включающую переохлажденные истинные и коллоидные растворы. Этим объясняется отсутствие у пека четко выраженной температуры перехода в твердое состояние, а также очень резкое изменение вязкости пека при колебаниях температуры.

Важнейшей характеристикой каменноугольного пека является его температура размягчения, определяемая в специальном приборе по ГОСТ. Этот показатель является основным для отнесения пека к тому или иному виду или марке. Так, например, электродный пек, применяемый для изготовления различных электроугольных изделий, должен иметь температуру размягчения 65...70 °С; пек, используемый в алюминиевой промышленности для производства анодов, — 72...76 °С; так называемый среднетемпературный пек имеет температуру размягчения 65...72°С, а высокотемпературный пек, который подвергается коксованию для получения пекового кокса, — 135...150 °С.

Пек — анизотропная жидкость, обладающая определенной внутренней структурой. Отличаясь высокой реакционной способностью, компоненты пека при нагревании способны к реакциям поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. Групповой состав пеков определяется по количеству веществ, не растворимых в тех или иных растворителях, взятых в значительном избытке. Компоненты α_1 и α_2-фракцй находятся в смоле и пеке в виде коллоидных частиц, α_1-составляющую в последнее время подразделяют на две или даже три составных части: α_1^1-составляющая представляет собой взвешенные частицы и продукты конденсации, принесенные со смолой, α_1^2-составляющая образуется при перегонке смолы и образовании каменноугольного пека в результате процессов термической конденсации. В свою очередь, α_1^1-составляющая может быть разделена на вещества, вынесенные из коксовой печи (пыль, твердые частицы) и на высокомолекулярные соединения, образовавшиеся при конденсации в газовой фазе. Их соотношение определяют косвенными способами.

Фактически **потребность в пеке** практически неограниченная, что определяется дефицитом связующих для дорожного строительства, а также появлением ряда новых потребителей. Так, внедрение в коксохимической промышленности технологии коксования частично брикетированных шихт определило потребность в мягком пеке для брикетирования (пек с температурой размягчения 40 °С).

Но наиболее важным потребителем пека является производство углеграфитовых материалов. Электродный пек, используемый в качестве связующего, должен характеризоваться достаточно высоким коксовым числом и спекаемостью, чтобы образующийся при обжиге заготовок кокс связывал изделие в единый монолит. В то же время пек должен быть достаточно подвижным, чтобы подвергаемая формованию масса обладала необходимой пластичностью. Для изготовления ряда изделий после их обжига требуется последующая пропитка специальным пропиточным пеком, который должен обладать высокой текучестью. Благодаря этому он проникает в поры изделия и после окончательного обжига и графитации дает изделия высокой α-плотности и необходимых механических и электротехнических характеристик.

Спекаемость и коксуемость определяются, в основном, α_2-фракцией, а также α_1^2-фракцией; подвижность и вяжущие свойства — γ и β-фракциями, α_1^1-фракция неблагоприятно влияет на качество электродного пека. При высоком ее содержании углеграфитовые изделия получаются непрочные, с высоким электрическим сопротивлением.

Для **приготовления** высококачественного электродного пека используют каменноугольные смолы, отвечающие требованиям ТУ с выходом веществ, нерастворимых в хинолине, соответственно не более 3 и 4 % мас. Если перерабатывается смола с повышенным содержанием α_1-фракции, применяют специальные приемы, включая возвращение в смолу второй антраценовой фракции, что уменьшает содержание соответствующей фракции в пеке до допустимых норм. В то же время на ряде коксовых батарей с печами объемом 41,6 м^3 получают низкопиролизованные смолы, переработка которых не обеспечивает приготовление

электродного пека с необходимым содержанием α_2-составляющей. В этом случае, напротив, приходится дозировать нужное количество высокопиролизованных смол, получаемых с других предприятий, или, что предпочтительнее, направлять на однократное испарение смолу, предварительно подвергшуюся термической обработке под давлением. При этом в смоле образуется дополнительное количество α-фракции, что и позволяет получить кондиционный электродный пек.

Низкопиролизованные смолы могут использоваться и для изготовления пропиточных пеков, в которых содержание α_1-фракции не должно превышать 3 % мас. Для выделения из сырья соединений, входящих в состав α_2-фракции, была использована технология, разработанная в УХИНЕ. Суть технологии — обработка смеси смолы и антраценовой фракции в центробежном поле при повышенных температурах (содержание антраценовой фракции 20...25 % мас). При последующем однократном испарении такой смолы получают высококачественный пропиточный пек. Удаление из смолы при обработке ее растворителями (антраценовым маслом, толуолом) и последующем фуговании части α_1-составляющих очень важно и позволяет получать специальный игольчатый кокс, пригодный для производства наиболее высококачественных электродов и других ответственных углеграфитовых изделий.

Для получения электродного кокса, как и пека, требуется тщательно удалять из смолы соли, образующие с компонентами пека термически устойчивые комплексные соединения. Желательно избежать применения содовой защиты, чтобы уменьшить содержание в пеке и электродном коксе ионов Na^+, являющихся причиной повышенного расхода электродов в электропечах.

Самые последние, новейшие исследования в области переработки каменноугольной смолы и пека касаются производства из пека порошкообразного полукокса. Этот специфический материал может служить основой для производства полупроводников и многочисленных видов мелкозернистого графита. Одной из наиболее привлекательных технологий является производство графитовых поршней для автомобильных двигателей, что позволит снизить расход топлива и масла и уменьшить количество загрязняющих выбросов до 30 %.

19.4. Производство пекового кокса

Производство пекового кокса осуществляется в специальных пекококсовых цехах или отделениях и включает следующие операции:

- подготовку исходного среднетемпературного пека к коксованию обычно путем термоокислительной его обработки совместно с пековой смолой и тяжелыми пековыми дистиллятами;
- коксование полученного высокотемпературного пека;
- конденсацию и охлаждение парогазовых продуктов термоокислительной обработки и коксования пека;

— прокалку пекового кокса (в цехах с установками сухого тушения пекового кокса).

В качестве сырья для пекового кокса используют высокотемпературный пек с температурой размягчения не менее 145 °С и выходом летучих веществ не более 51 % мас., получаемый путем термоокислительной обработки среднетемпературного пека, получаемого обычным фракционированием смолы и имеющим температуру размягчения 65...75 °С и выход летучих веществ не более 63 % мас., в смеси с тяжелыми пековыми дистиллятами и пековой смолой, образующейся при коксовании пека. При этом протекает окислительная поликонденсация компонентов пека, в ходе которой γ-фракция переходит в β-фракцию, а β-фракция — в α-фракцию. Часть низкокипящих компонентов пека перегоняется в токе отработанного воздуха. При охлаждении последнего они конденсируются, образуя пековые дистилляты.

Соотношение компонентов в смеси, направляемой на окисление, на большинстве предприятий следующее, % мас.: пек : пековая смола : тяжелые пековые дистилляты — 70...75 : 20...25 : 5...10. Смесь нагревают в трубчатой печи до конечной температуры 330...370 °С. На некоторых предприятиях такой подогрев осуществляют в две ступени. После нагревания на первой ступени до 140...170°С в специальном испарителе смесь освобождают от паров воды и легких фракций.

После трубчатой печи сырье поступает в батарею последовательно размещенных кубов-реакторов. Последние представляют собой пустотелые вертикальные аппараты, в нижнюю часть которых через распределитель подается воздух или на некоторых заводах воздух, обогащенный кислородом. Пек из нижней части РР за счет избыточного давления в аппарате по переточным трубам передавливается в последующие кубы-реакторы или в приемную пековую емкость. Парогазовая смесь из кубов-реакторов проходит отбойные колонны, охлаждается в конденсаторах до 80...90 °С, очищается в абсорбере и на ряде заводов окончательно очищается от паров полициклических ароматических углеводородов на установке каталитического дожигания.

Температура жидкого пека в кубах-реакторах должна быть не ниже соответственно в первом 320 °С и последнем 360 °С. Удельный расход воздуха — около 160 м^3/т смеси и корректируется с учетом того, что в отработанном воздухе должно быть не более 3 % об. кислорода. Избыточное давление в кубах-реакторах не превышает 10 кПа.

При коксовании пека образуется, % мас.: 64...67 пекового кокса, 23...28 смолы и 7...8 газа. Большой выход летучих продуктов и низкая газопроницаемость пека вызывают его интенсивное вспучивание. Кладка пекококсовых печей работает в очень жестких условиях: жидкий пек проникает в неплотности кладки и быстро науглероживает огнеупоры. При загрузке за счет интенсивного снятия тепла резко снижается температура стенок камеры коксования. Интенсивная поликонденсация составляющих пековую смолу полициклических ароматических углеводородов в подсводовом пространстве и у стенок приводит к отложению на стенках

и своде больших количеств графита. Этот процесс усиливается из-за большой усадки кокса и соответствующего увеличения объема подсводового пространства.

Пекококсовые печи подобны обычным коксовым печам, но обладают рядом специфичных конструктивных особенностей и норм эксплуатации. В отечественной практике размеры камеры коксования: длина 13,12 м, высота 3 м, ширина 0,45 м при полном объеме 17 м^3 и полезном объеме 12 м^3. В камеру, с учетом догрузок, загружают 17...19 т пека; уровень обогрева составляет 0,6...0,8 м; стены камеры имеют толщину 170...200 мм и выполнены с дополнительной перевязкой швов; кладка выполнена с учетом более значительного увеличения ее объема в период эксплуатации; в перекрытии камеры имеются отверстия для загрузки жидкого пека, подачи пара и газа на обезграфичивание. Газосборник расположен по центру батареи, стояки, естественно, по центру печной камеры. Двери печей дополнительно уплотняются огнеупорной глиной, смешанной с угольной шихтой (уплотняющая масса). Печи системы — с групповым обогревом. Они группируются в блоки по 5...7 камер. Обычно печи компонуются по четыре блока, причем если три работают, то один находится в резерве или на имеющейся плите ведется перекладка печей. Дымовая труба, борова и газосборник общие для всех блоков. Отопительный газ — коксовый, технология обогрева, контроль температур и гидравлики такие же, как и на обычных коксовых печах. Температура пекового кокса в конце периода коксования за 20 мин до выдачи из печей составляет 950...1050 °С по оси коксового пирога. Оборот печей в среднем 20...22 ч. Серийность выдачи печей обычно 5–2.

Пек загружают в печи непрерывно в течение 5...7 ч. В первый час загружают 5 т пека с последующим сокращением его подачи. Это расширяет по времени период выделения летучих продуктов, снижая тем самым вспучивание и уменьшая нагрузку на кладку. Подача пека по центру камеры обеспечивает более равномерный прогрев коксового пирога по длине печи.

Эксплуатация пекококсовых печей предполагает выполнение ряда операций, связанных с интенсивным образованием графита. Так, с начала загрузки и в течение всего периода коксования в камеры коксования подают сухой пар, опуская паровые сопла в двух точках у дверей камеры. В конце коксования очищают от отложений стояк, колена, люк и лючки. После выдачи кокса проводится осмотр каждой камеры. Слой графита не должен превышать 100 мм на своде и 20 мм на стенах камеры. После выдачи кокса и установки дверей графит в камере прожигают потоком воздуха через воздушные люки и стояки. Продолжительность такой вентиляции камер не должна превышать 1,5 ч.

Заметные разрушения кладки отмечают уже после 6...8 месяцев эксплуатации, а максимальный срок службы печей — 12 лет.

На большинстве заводов используют мокрое тушение кокса. Только на Череповецком металлургическом комбинате (ОАО «Северсталь») имеется установка сухого тушения пекового кокса, оснащенная камерой прокаливания, в которой кокс дополнительно нагревается до 1250...1300 °С за счет сгорания специально подаваемого коксового газа и выделяющихся при прокаливании горючих газов.

Производят пековый кокс трех марок, различающихся по зольности (от 0,25 до 0,5 % мас.) и сернистости (от 0,3 до 0,7 % мас.).

Кокс пековый со знаком качества КПЗ-1 ЗК содержит не более, % мас.: 0,25 золы, 0,25 общей влаги; имеет выход летучих не более 0,8 и удельное электросопротивление не более 550 мкОм · м.

Парогазовая смесь, образующаяся при коксовании пека, охлаждается водой в клапанных коробках и газосборнике. После отделения от смолы газ охлаждается в холодильниках непосредственного действия, орошаемых водой, и во втором холодильнике поглотительным маслом. Затем газ передается нагнетателем в газопровод коксового газа. Ниже приведены характеристики пековой смолы и пекококсового газа.

Пековая смола:	
плотность, кг/м^3	1190...1220
отгон до 360°С, % мас.	4...6
не растворимых в толуоле, % мас.	6...8
Выход пекококсового газа, м^3/т пека	280
плотность, кг/м^3	0,3
низшая теплота сгорания, МДж/м^3	12,9
Состав пекококсового газа, % об.:	
H_2	78,2
CH_4	10,7
N_2	4,9
CO	30,0
CO_2	1,7
O_2	1,0
C_nH_m	0,4

В конце 80-х гг. XX в. японской фирмой «Ниппон стил кемикал» на основе каменноугольного пека осуществляется производство более качественного пекового электродного кокса процессом замедленного коксования.

Каменноугольную смолу подвергают неглубокому фракционированию, образующуюся тяжелую фракцию — «сырой пек» — подогревают в трубчатой печи до 400...500 °С и подают в емкость для коксования, где в результате реакций поликонденсации пек превращается в кокс, с выделением побочных жидких и газообразных продуктов, которые возвращаются в колонну разделения. Затруднения, вызываемые закоксовыванием пека в трубах при нагревании, были преодолены путем подачи перегретого пара высокого давления в питающий трубопровод.

Следует иметь в виду, что в пеке имеются значительные количества канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, способных при

длительном воздействии вызывать злокачественные новообразования. Только 3,4-бензпирена в пеке до 3...4% мас. Поэтому при работе с пеком особое внимание уделяется герметизации оборудования, полной механизации всех операций, включая очистку емкостей от пека, пековой смолы и пековых дистиллятов, применению защитной одежды и защитных «смазок» для кожи.

19.5. Переработка легких пиридиновых и хинолиновых оснований

Ресурсы пиридиновых оснований в коксовом газе составляют около 100...150 т на 1 млн т коксуемого угля. В цехе улавливания возможно производство (в расчете на 100%-е пиридиновые основания) 80...120 т на 1 млн т коксуемого угля. В настоящее время коксохимическая промышленность является единственным изготовителем пиридина и его метилпроизводных. Состав легких пиридиновых оснований и пути их использования представлены в табл. 19.6.

Таблица 19.6 — **Состав и пути использования легких пиридиновых оснований**

Компонент	Содержание, % мас. в пересчете на сумму 100%-х чистых пиридиновых оснований	Применение
Пиридин	50...70	Растворитель, сырье для производства ядохимикатов, поверхностно-активных веществ, физиологически-активных соединений, красителей
2-Пиколин	3...12	Сырье для производства 2-винилпиридина, специальных каучуков и полимеров, ядохимикатов для сельского хозяйства
3-Пиридин	2...10	Сырье для приготовления витаминов, никотиновой кислоты, синтетических факторов роста растений
4-Пиколин	1...4	Сырье для производства изоникотиновой кислоты и разнообразных антитуберкулезных препаратов на ее основе, производство ядохимикатов для сельского хозяйства

Перспективные потребности в пиридине и метилпиридинах (пиколинах) существенно превышают ресурсы их в коксовом газе, поэтому в будущем необходимо создание предприятий по синтетическому приготовлению этих продуктов. В настоящее время ресурсы пиридиновых оснований используются неполностью и значительная часть их экспортируется.

Ресурсы хинолиновых оснований составляют около 1,2% мас. смолы. Среди них, % мас.: 30...35 собственно хинолина, 6...9 изохинолина, 5...7 хинальдина

(2-метилхинолина) и 40...45 тяжелых хинолиновых оснований, включая 4-метилхинолин (лепидин).

Хинолин используется для производства различных ядохимикатов и физиологически активных веществ, аналитических реагентов, в частности, 8-оксихинолина. В перспективе значительно увеличится потребность в хинолине, хинальдине и изохинолине, а также в 8-оксихинолине для ряда отраслей промышленности и сельского хозяйства, которая может быть обеспечена коксохимической промышленностью.

Тяжелые основания используются в качестве флотореагентов при обогащении руд цветных металлов. Хинолин представляет интерес и как сырье для изготовления никотиновой кислоты, потребности сельского хозяйства и пищевой промышленности в которой очень значительны.

Переработку легких пиридиновых и хинолиновых оснований также целесообразно осуществлять на центральных установках, где основания разделяют преимущественно ректификацией.

Сырые легкие пиридиновые основания, поступающие на переработку, содержат до 15% мас. воды, около 70% мас. 100%-х оснований (в расчете на безводную массу), 10...12% мас. фенолов и до 20% мас. нейтральных углеводородов. Одной из трудностей при переработке оснований оказывается способность пиридина и его гомологов образовывать азеотропные соединения с водой, что, учитывая хорошую взаимную растворимость пиридина и воды, делает эти так называемые гидраты, содержащие 40% мас. пиридина и 60% мас. воды, неразделимыми при отстаивании. Для обезвоживания гидратов используют либо высаливание оснований концентрированными растворами NaOH, либо азеотропную отгонку воды с бензолом или толуолом. При этом азеотроп вода — бензол или вода — толуол перегоняется при меньших температурах, чем гидраты, что позволяет удалить воду оснований, а бензол или толуол после конденсации азеотропа отстаивают от воды и возвращают в цикл.

При последующей ректификации по периодической схеме или в системе колонн непрерывного действия отбирают чистый пиридин, пиридин-растворитель, представляющий собой смесь пиридина и 2-метилпиридина и так называемую β-пиколиновую фракцию — смесь 2- и 4-метилпиридинов с 2,6-лутидином (2,6-диметилпиридином). Возможна организация приготовления чистого 2-метилпиридина.

Хинолиновые основания разделяют при ректификации под вакуумом с получением с полным использованием ресурсов антрацена во фракции.

Производство чистого антрацена. Из всех полициклических ароматических соединений в крупном промышленном масштабе изготовляется только антрацен (потребность — несколько тысяч тонн в год). В промышленности используют процесс обогащения антрацена экстракцией ацетоном. Для выделения используют сырой антрацен, содержащий не менее 26% мас. чистого антрацена. Выход чистого антрацена в расчете на массу исходного сырого антрацена составляет 12,5...16,0% мас. Недостатком является то, что велики объемы исполь-

зуемых аппаратов и одновременно находящегося в системе растворителя (время выдержки суспензии в кристаллизаторах 18...20 ч).

Разработан и проверен на опытных установках ряд более совершенных технологических процессов приготовления антрацена. Их отличительные особенности: получение антрацена, исходя из антраценовой фракции, а не из сырого антрацена; отделение основных количеств других веществ при ректификации; использование экстракции только для выделения антрацена из простых смесей (два-три компонента) с высоким содержанием антрацена; резкое уменьшение количества растворителя в системе и сведение к минимуму потерь растворителя.

Препарированная смола и компаундированные продукты. В промышленности широко применяются приготовленные из фракций и масел каменноугольной смолы и пека различные смеси, так называемые компаундированные продукты

Обработанная различными способами, смешанная с пеком и каким-либо количеством каменноугольных масел смола называется препарированной. Уже упоминалась технология, разработанная в УХИНЕ, для получения пропиточного пека.

Препарированная каменноугольная смола применяется при производстве безобжиговых огнеупоров, антикоррозионных эмалей, водорастворимых каменноугольных связующих.

Так, в ВУХИНЕ разработаны рецептуры и технология приготовления водорастворимых углеродсодержащих связующих «Вокс» и «Воксан», используемых в огнеупорной промышленности вместо пека. Эти связующие получают термической обработкой в серной кислоте высококипящих фракций каменноугольной смолы, они не являются канцерогенными, нерастворимы в большинстве органических растворителей.

На основе препарированной каменноугольной смолы производят также антикоррозионные эмали, которые получают путем диспергирования каменноугольного пека в антраценовой фракции, поглотительном или легкосреднем маслах при температуре 300...350 °С с добавлением наполнителей (до 15...25% мас.), в качестве которых используют угольный порошок, тальк, асбестовую и резиновую крошку и др.

Для приготовления препарированиых смол используется в основном среднетемпературный пек с температурой размягчения 60...70 °С.

Препарированные каменноугольные смолы (добавки пека в каменноугольные масла) используют также для приготовления дегтей, лаков и др. продуктов, используемых, в основном, в качестве различных покрытий. Существует значительная потенциальная потребность в пеке для изготовления каменноугольных мастик типа «Катизол» для защиты от коррозии трубопроводов подземного заложения. Срок защиты трубопроводов при использовании мастик, получаемых при смешении пека со смолой и антраценовым маслом, в 8 раз больше, чем при использовании мастик, приготовленных на основании нефтяных битумов.

20.1. Полукоксование и энерготехнологическая переработка бурых и каменных углей

В отличие от высокотемпературного коксования, главной целью при осуществлении низкотемпературных процессов термической переработки углей является приготовление облагороженного реакционноспособного твердого остатка при высокой степени использования химического потенциала угля.

Возможны различные варианты реализации этого процесса. Так, целевыми продуктами могут быть кусковый полукокс, используемый в качестве облагороженного бездымного топлива для котельных установок и бытовых печей, активного углеродистого восстановителя для химической и металлургической промышленности, сырья для производства адсорбентов, а также смола — сырье для производства различных химических продуктов.

Энерготехнологические процессы переработки твердых топлив предусматривают комбинирование полукоксования с энергетическими агрегатами. Получаемый при этом, как правило, мелкозернистый или пылевидный полукокс используется в качестве топлива для парогенератора. Полукоксовый газ и смола являются дополнительными продуктами электростанции, реализация которых позволяет снизить затраты на производство электроэнергии. Пылевидный и мелкозернистый полукокс может эффективно применяться в металлургии при получении различных сортов кокса, агломерата, чугуна.

Способы подвода тепла к подвергающемуся термическому разложению топливу может быть самыми разными. Возможны варианты печей с внешним (через стенку) и внутренним обогревом. В последнем случае может использоваться как газовый (продукты горения), так и твердый или жидкий (расплавленный металл или соли) теплоноситель.

Нагревательные печи являются основным аппаратом в схеме полукоксового производства. Они должны обеспечивать достаточную эффективность процесса полукоксования, удобство и надежность в эксплуатации. К числу наиболее важных требований, предъявляемых к печам, относятся равномерность обогрева

всей массы перерабатываемого топлива, возможность управления процессом полукоксования, применение в качестве сырья разнообразных твердых горючих ископаемых в широком диапазоне их свойств (в том числе крупности кусков), обеспечение эвакуации летучих продуктов с их минимальным вторичным пиролизом и др.

При внешнем обогреве тепло к загрузке топлива подводится от стен печи, которые снаружи обогреваются продуктами горения отопительного газа. Принципиальная схема с таким устройством показана на рис. 20.1.

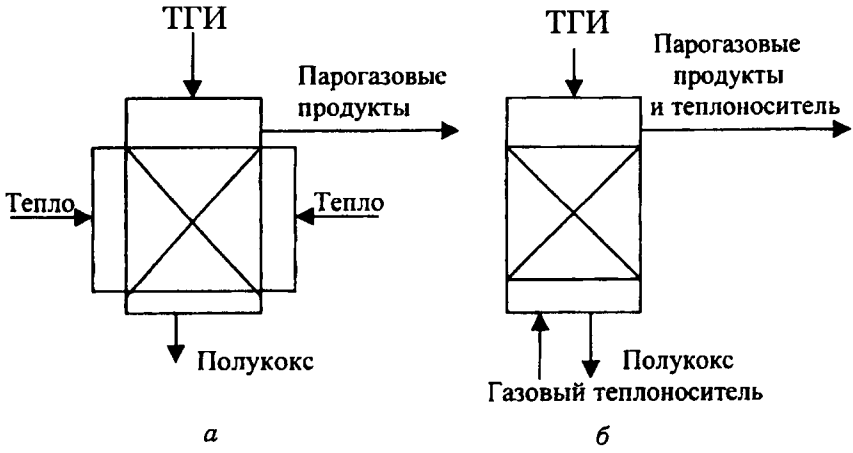


Рисунок 20.1 — Подвод тепла к перерабатываемой массе угля в печах с внешним (а) и внутренним обогревом (б)

В этом случае перерабатываемое топливо загружается в камеры или реторты.

Обычно горение отопительного газа осуществляется в обогревательных простенках — пространстве между стенами соседних камер (реторт), куда подают необходимые количества газа и воздуха. Таким образом, продукты горения газа в простенке обогревают одновременно две стены, по одной у каждой из соседних камер. При таком способе обогрева печь состоит, как правило, из нескольких камер, расположенных рядом, с общим для каждой из двух камер обогревательным простенком.

Большим достоинством печей с внешним обогревом является то обстоятельство, что продукты горения отопительного газа и продукты полукоксования не смешиваются, т. е. не происходит разбавления паров смол и газов, поступающих на последующую переработку. Наиболее же существенный недостаток заключается в том, что вследствие низкой теплопроводности топлива вся загрузка нагревается неравномерно. Слои топлива, расположенные вблизи стен, имеют значительно большую температуру, чем остальные части загрузки. Неравномер-

ность температурного поля приводит к неравномерности качества получаемого полукокса. Кроме того, наличие зон с более высокой температурой обусловливает протекание в них вторичного пиролиза летучих продуктов и уменьшение выхода смол. Чтобы исключить эти недостатки, необходимо перемешивание загрузки, уменьшение толщины слоя перерабатываемого топлива и снижение скорости нагрева. Два последних условия приводят к снижению производительности печей.

При внутреннем подводе тепла теплоноситель (как правило, газовый) подается непосредственно в камеру полукоксования. Нагретый теплоноситель проходит сквозь загрузку и, контактируя с кусками топлива, передает ему тепло.

В настоящее время для **процессов полукоксования** наибольшее распространение получили печи с внутренним обогревом. Другие способы подвода тепла и конструкции печей нашли ограниченное применение в промышленности.

Технология полукоксования с внутренним обогревом имеет ряд преимуществ по сравнению со способом полукоксования с внешним обогревом. К ним относятся:

1. Более эффективная теплопередача от нагретого теплоносителя (обычно газообразного) к нагреваемому топливу вследствие непосредственного контакта между ними. Расход тепла на осуществление процесса значительно снижается.
2. Более равномерный прогрев всей массы загрузки на каждой стадии полукоксования, практически исключение местного перегрева отдельных кусков топлива.
3. Быстрое удаление парогазовых продуктов термической деструкции топлива и уменьшение эффекта их вторичного пиролиза, который происходит при миграции летучих веществ через перегретые слои топлива в печах с внешним обогревом. В результате при одинаковой скорости нагревания выход смол при полукоксовании в печах с внутренним обогревом обычно больше. Напротив, вторичный пиролиз летучих веществ в печах с внешним обогревом приводит к повышению содержания в смоле легких бензиновых фракций.
4. Упрощение конструкции печи вследствие отсутствия обогревательных простенков или каналов и устройств для регулирования и обеспечения равномерного распределения температуры нагревания стен печи и создания теплового потока к загрузке топлива.

К главным недостаткам печей с внутренним обогревом относятся:

1. Необходимость использования кускового (желательно сортированного) или брикетированного топлива, которое является более дорогим и дефицитным, чем исходный рядовой или мелкий уголь. Получение кусков размером 20...80 мм, пригодных для полукоксования в таких печах, требует специального дробления и сортировки добываемого рядового топлива. При этом выход материала заданного класса крупности сравнительно невелик, и стоимость его существенно выше стоимости рядового топлива. Ограничение по

размеру куска обусловлено необходимостью обеспечить достаточную газопроницаемость столба нагреваемого топлива от верха к низу вертикальной печи, равномерное распределение и подачу достаточного количества газового теплоносителя.

2. Разбавление парогазовых продуктов, образующихся при термической деструкции топлива, газом-теплоносителем, что приводит к увеличению объема парогазовых продуктов, направляемых на охлаждение и соответственно объема необходимой для этого аппаратуры.

Для полукоксования в печах с внутренним обогревом непригодны угли с высокой и средней спекаемостью.

Независимо от способа обогрева, печи могут быть периодическими (когда перерабатываемые ТГИ периодически помещают в печь и выгружают из нее полукокс после достижения заданной температуры) и непрерывного действия (когда подачу топлива в печь и выгрузку полукокса производят непрерывно).

В зависимости от направления движения топлива при загрузке, полукоксовании и выгрузке различают вертикальные печи, в которых топливо загружается сверху, нагревается (как правило, двигаясь сверху вниз через камеру полукоксования) и выгружается внизу камеры; горизонтальные, в которых выгрузка продукта происходит в горизонтальном направлении; наклонные и др. (вращающиеся, барабанные, тоннельные и т. д.).

Разработка конструкций аппаратов для полукоксования началась в 30-е гг. XIX в., продолжалась до середины 40-х гг. XX в., затем на 15–20 лет практически приостановилась и вновь на новом уровне идет уже в течение последних десятилетий.

Примером вертикальных неподвижных печей непрерывного действия с внешним обогревом являются ретортные печи для переработки сланцев (см. § 20.2).

Примером печей с внешним обогревом, относительно совершенных, с точки зрения организации процесса полукоксования каменных и бурых углей, являются вертикальные вращающиеся печи Борзиг-Гейссена.

Такая конструкция позволяет осуществить нагревание топлива в относительно тонком слое (30...50 мм). Это увеличивает равномерность температурного поля по сечению загрузки, что очень важно для печей с внешним обогревом, где температура вблизи греющей стены в течение большей части периода полукоксования значительно выше, чем в центре загрузки.

В печи Борзиг-Гейссена перерабатывают топливо в виде кусков размером не более 15 мм. Слой топлива нагревается с двух сторон, в ходе полукоксования происходит перемешивание частиц, что улучшает равномерность и увеличивает скорость прогрева.

Устройство печи показано на рис. 20.2.

Топливо загружается из бункера *1* в кольцевое пространство между двумя металлическими цилиндрами: наружным неподвижным *2* и внутренним вращающимся *3*. Скорость вращения внутреннего цилиндра составляет 2...3 об/мин.

К внутренней поверхности неподвижного цилиндра прикреплены направляющие полки *4*, расположенные под углом 45°. Между ними и поверхностью внутреннего цилиндра остается зазор в 50 мм. Перерабатываемое топливо перемещается сверху вниз в пространстве между вращающимся цилиндром и полками наружного цилиндра. Вращение внутреннего цилиндра и наличие полок способствует перемешиванию топлива и его равномерному нагреву.

Во внутреннем цилиндре происходит сжигание отопительного газа, дымовые газы проходят по этому цилиндру параллельно перемещению топлива и далее через обводную трубу *6* поступают в кольцевое пространство между наружным цилиндром и кожухом печи *5*, нагревая топливо со стороны неподвижного цилиндра.

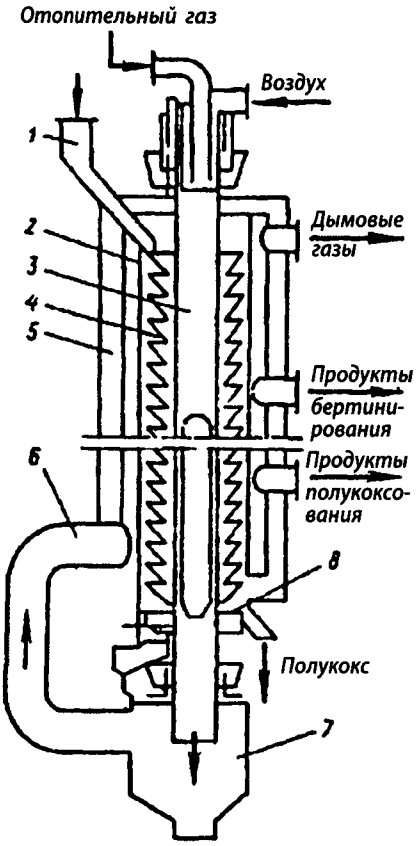


Рисунок 20.2 — Вертикальные вращающиеся печи Борзиг-Гейссена:
1 — загрузочный бункер; 2 — неподвижный цилиндр; 3 — внутренний вращающийся цилиндр; 4 — направляющие полки; 5 — кожух с изоляцией; 6 — обводная труба; 7 — обеспыливающая камера; 8 — циклон

Продолжительность пребывания частиц топлива в печи от 2...3 до 12...15 мин. в зависимости от размера (мелкие частицы проходят у стен печи сверху вниз быстрее крупных). Для разгрузки полукокса в нижней части вращающегося цилиндра прикреплена тарелка. Полукокс, поступающий на нее, сталкивается ножами. Парогазовые продукты, образующиеся при полукоксовании топлива, выходят из кольцевого пространства между внутренним цилиндром и направляющими полками в виде двух потоков. Из верхней части этого пространства, отделенной от нижней, отводятся (обычно в атмосферу) продукты бертинирования, выделяющие до 250 °С (пары воды, CO_2 и др.).

Парогазовые продукты более высокотемпературной стадии полукоксования отводятся из нижней части кольцевого пространства в систему охлаждения, конденсации и улавливания. Благодаря отводу большей части паров воды из верхней части печи, количество подсмольной воды при охлаждении и конденсации потока парогазовых продуктов полукоксования существенно (на ⅓ и более) ниже, чем при совместном охлаждении всех продуктов. Это соответственно уменьшает объем аппаратуры и упрощает технологическую схему процесса. Быстрое удаление парогазовых продуктов из нагреваемого тонкого слоя топлива снижает эффект их пиролиза, поэтому выход смол близок к выходу, получаемому при полукоксовании в лабораторной алюминиевой реторте.

Имеет значение и тот факт, что скорость нагревания топлива в печах Борзиг-Гейссена выше, чем в других печах для полукоксования, и составляет до 15 °С/мин. Ниже приведены показатели качества смолы, образующейся в этих печах при полукоксовании бурых углей:

Таблица 20.1 — Смола — продукт полукоксования бурых углей

Температура начала кипения, °С	80
Теплота сгорания, кДж/кг	38 766
Содержание, %	
твердого асфальта	14,2
кислых масел	16,2
Выход фракций, % от смолы	
до 180 °С	3,0
180...320 °С	44,0
выше 320 °С	51,2
Потери	0,7
Содержание твердого асфальта во фракции, кипящей выше 320 °С, %	26,8
Температура размягчения (по методу кольца и шара), °С	87,6

Печь Борзиг-Гейссена позволяет перерабатывать 30...40 т/сут. бурого угля с влажностью до 20 % и получать кроме смолы и газового бензина высокоре-

акционноспособный полукокс. Относительно малый размер его частиц делает возможным применение такого полукокса в качестве добавки к шихте для коксования, для получения бытового топлива путем окускования различными методами (брикетирование, гранулирование и др.).

На отдельных предприятиях в настоящее время используют вращающиеся печи с внешним обогревом, удобные в эксплуатации, позволяющие перерабатывать ТГИ широкого гранулометрического состава.

Примером полукоксовых печей такого типа может быть печь KSG (рис. 20.3). Она состоит из двух барабанов (один в другом), установленных с наклоном в 60° в сторону выдачи полукокса. Барабаны скреплены между собой, наружный установлен на опорных роликах. Длина барабана 20 м, диаметр внутреннего — 1,7 м, наружного — 3,0 м, частота вращения — 0,7 об/мин.

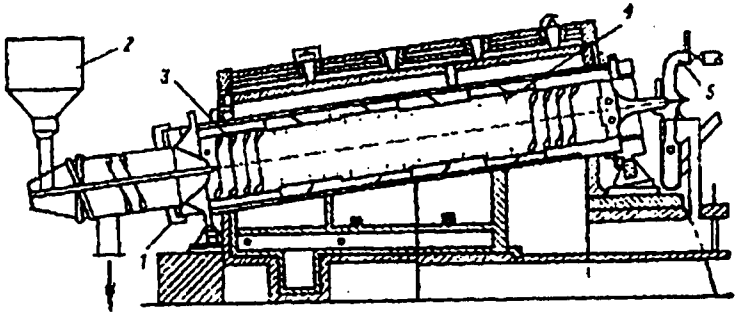


Рисунок 20.3 — Схема вращающихся печей с внешним обогревом KSG:
1 — опорные ролики; 2 — загрузочная воронка; 3 — шнек; 4 — цепные скребки; 5 — патрубок для вывода из печи парогазовых продуктов

Перерабатываемое топливо поступает во внутренний барабан через загрузочную воронку *2*. В этом барабане установлен неподвижный шнек *3*. При вращении барабана топливо перемещается вверх, в это время происходит его подсушка и нагрев до 300 °С. Затем оно переходит в пространство между внутренним и внешним барабанами и движется вниз, нагреваясь до температуры 600 °С. Обогрев осуществляют дымовыми газами, поступающими через специальные дымоходы. В барабан подают также перегретый водяной пар, который является теплоносителем и, кроме того, способствует выделению летучих веществ.

Из печей с внутренним обогревом наиболее эффективной является трехзонная печь с переточными рукавами, разработанная фирмой Лурги и многократно реконструированная Гипрогаезтоппромом (рис. 20.4).

Такие печи достаточно широко применялись в промышленности России, Германии, Польши. В составе завода полукоксования Ангарской нефтехимической компании (г. Ангарск Иркутской области) имеются 32 печи Лурги, производительность каждой из которых 200...300 т угля в сутки (в настоящее время печи остановлены).

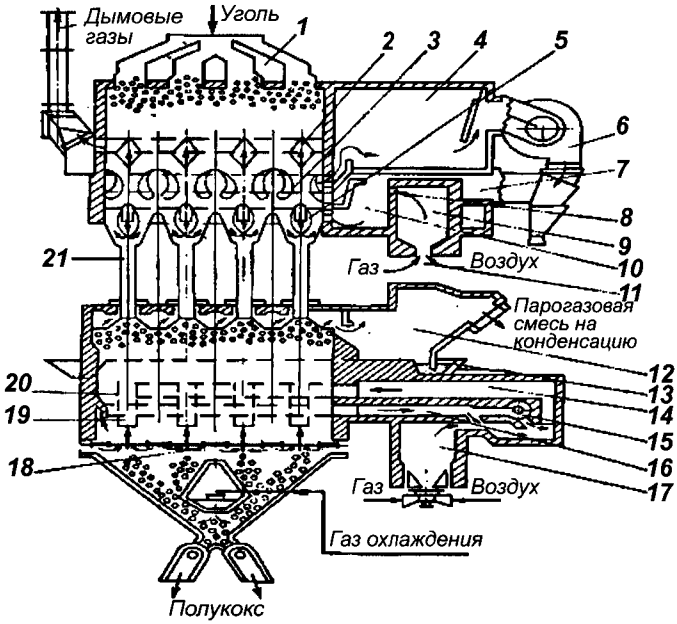


Рисунок 20.4 — Трехзонная печь Лурги для полукоксования:
1 — распределительное устройство; 2 — короба для отвода отработанного теплоносителя и паров воды из камеры сушки; 3 — короба для отсоса циркулирующего теплоносителя; 4 — отстойная камера циркулирующего теплоносителя; 5 — короба для подачи теплоносителя; 6 — вентилятор-дымосос для отсоса циркулирующего газа; 7 — смесительная камера; 8 — окно топки камеры сушки; 9 — топка; 10 — смесительная камера; 11 — горелка; 12 — газосборный канал; 13 — гидрозатвор; 14 — камера смешения зоны полукоксования; 15 — инжектор; 16 — сборный канал газа охлаждения; 17 — топка камеры полукоксования; 18 — устройство для разгрузки полукокса; 19 — колосники для отвода газа охлаждения; 20 — колосники для подачи теплоносителя в зону полукоксования; 21 — переточные рукава, соединяющие камеры печи

Печь состоит из двух шахт, между которыми находятся две газовые топки: верхняя — для зоны сушки, нижняя — для зоны полукоксования. Каждая шахта состоит из двух камер, соединенных между собой переточными рукавами *21*. По высоте столба кускового материала топлива, перемещающегося сверху вниз по шахте печи, различают три зоны: сушки, полукоксования и охлаждения полукокса. В зоне сушки имеются три ряда коробов *2*, *3* и *5* (по четыре в каждом ряду) для равномерного распределения дымовых газов и газа-рециркулята по сечению печи. В результате сечение шахты удается сильно увеличить, что обеспечивает рост ее производительности по сравнению с печами других конструкций. Перерабатываемое топливо загружают через распределительное устройство.

Сушка топлива производится смесью дымовых газов, образующихся при сжигании «обратного» (очищенного полукоксового) газа в горелке *11* и топке *9*,

и газа-рециркулята, который поступает из среднего ряда колосников зоны сушки. Дымовые газы при температуре 1500 °С смешиваются в смесительной камере *10* с таким количеством газа-рециркулята, поступающего с температурой 120...150 °С, чтобы температура смеси достигала 300...350 °С. Такая смесь газов поступает через нижний ряд колосниковых коробов *5*, расположенных в шахматном порядке, в слой топлива, находящийся в зоне сушки. Топливо высушивается и нагревается до 150...200 °С. На пути до второго ряда колосников газы охлаждаются до 120..130 °С. Часть их (и продуктов сушки) проходит через отстойную камеру *4* для удаления пыли и дымососом направляется в смесительную камеру *7* (газ-рециркулят). Оставшаяся часть газов проходит через слои топлива, расположенные выше, насыщается парами воды, выделяющимися в результате сушки топлива, и при температуре 80 °С отводится через дымовую трубу в атмосферу.

После сушки и предварительного нагревания топливо по переточным рукавам *21* поступает в зону полукоксования. Переточные рукава предотвращают смешение продуктов полукоксования и дымовых газов сушки. Давление 50...100 Па в зоне полукоксования достаточно для предотвращения подсоса в нее газов из зоны сушки. При таком гидравлическом режиме переточные рукава заполнены полукоксовым газом, что контролируется горением «свечей», установленных на рукавах.

Нагревание топлива в зоне полукоксования осуществляется смесью дымовых газов, образующихся при горении в горелке и топке *17*, «обратного» газа и охлаждающего газа, который при температуре 350...400 °С поступает из зоны охлаждения полукокса. Температуру газа-теплоносителя можно изменять в достаточно широких пределах — от 550...600 °С при обычном полукоксовании до 800...1000 °С при среднетемпературном.

Газ-теплоноситель поступает в зону полукоксования через четыре распределительных канала. Толщина слоя топлива между каналами в середине равна 900 мм, по краям — 450 мм, что обеспечивает равномерное распределение теплоносителя по сечению шахты. Газ-теплоноситель вместе с парогазовыми продуктами полукоксования поднимается вверх через слой топлива, собирается над ним и при температуре до 300 °С выводится в общий сборный горизонтальный канал, расположенный между шахтами печи. В газосборный канал выносится большое количество пыли, поэтому его следует периодически очищать. Из сборного канала парогазовые продукты отводятся в отделение охлаждения и конденсации.

Полукокс в нижней части камеры — зоне охлаждения — охлаждается до 150...200 °С «обратным газом», поступающим при температуре 25...30 °С. Из камеры полукоксования полукокс передается в бункер охлаждения с помощью разгрузочного устройства, представляющего собой системы толкателей и полок, прикрепленных к раме из металлических пластинок, расположенных между колосниками. Полукокс поступает на толкатели и полки, с помощью толкателей направляется в промежутки между полками и ссыпается в бункер. Выгрузка полукокса из бункера охлаждения осуществляется через герметизирующий затвор.

В зависимости от влажности топлива, необходимой скорости его нагревания и других факторов производительность печи изменяется в пределах 200...300 т угля в сутки.

Материальный баланс процесса полукоксования в печах Лурги приведен ниже, %: полукокс — 65,16; смола — 10,08; газ — 6,15; гигроскопическая влага — 9,9; пирогенетическая влага — 6,19; потери — 1,9.

На другом российском заводе полукоксования, расположенном в г. Ленинске-Кузнецком Кемеровской области, также используют печи с внутренним обогревом производительностью 50...65 т угля в сутки. Эта конструкция, разработанная для котельных фирмой «Пинч» в 30-х гг. прошлого века, отличается от печей Лурги, в основном, меньшей производительностью и возможностью ведения процесса лишь при более низких температурах (550...650 °С). Оба завода перерабатывают каменные угли марки Д крупностью 20(12)...80 мм.

На Ленинск-Кузнецком заводе полукоксования качество исходных кузнецких углей характеризуется следующими данными: зольность 6...7 %; выход летучих веществ 42...44 %; содержание серы 0,25...0,35 %.

Получаемый полукокс имеет повышенную влажность и выход остаточных летучих веществ, в которых отмечено содержание смолистых соединений. Это связано с относительно низкой конечной температурой процесса и конструктивным несовершенством технологии охлаждения полукокса.

Сравнительные характеристики полукокса обоих российских заводов приведены в табл. 20.2.

Таблица 20.2 — **Показатели качества угля и полукокса, получаемого на Ангарском и Ленинск-Кузнецком заводах полукоксования**

Показатель	Уголь марки Д Кузнецкого бассейна	Уголь марки Д Иркутского бассейна	Полукокс Ангарского завода	Полукокс Ленинск-Кузнецкого завода
Технический анализ, %:				
влажность	10...15	10...12	11...13	16...18
зольность	6...7	16...17	22...24	10...14
выход летучих веществ	42...44	42...44	4...6	8...12
Структурная прочность, %	–	–	79...80	61...63
Пористость, %	–	–	50...52	38...40
Реакционная способность по CO_2, мл/г·с	–	–	7...8	8...9
Удельное электросопротивление класса 3...6 мм под нагрузкой 19,6 кПа, Ом·м	–	–	0,6...0,7	0,8...0,9

Как видно из этих данных, низкотемпературный полукокс Ленинск-Кузнецкого завода менее прочный и пористый, но обладает большими реакционной способностью и электросопротивлением.

Установка для высокоскоростного пиролиза бурого угля была построена на заводе «Сибэлектросталь» в 1966 г. в связи с потребностью в дешевом углеродистом материале-восстановителе, который необходим для ряда процессов металлургического производства. По технологическому заданию, выполненному ЭНИН, проект установки разработал Гипромез (г. Москва).

Материальный баланс высокоростного пиролиза бурого угля на установке завода «Сибэлектросталь»

Статья баланса	%
Приход	
Уголь	100,0
Расход	
Полукокс сухой	33,0
Газ и смола	17,0
Пирогенетическая вода	6,0
Газ бертинирования	4,6
Сжигание полукокса в циклонной топке	3,8
Унос сухой пыли из сушильно-размольного контура	2,1
Унос в циклонную топку	2,2
Влага угля из сушильно-размольного контура	29,6
Унос полукокса из контура охлаждения	1,7
Итого	100,0

Технологическая схема приведена на рис. 20.5.

Для пиролиза использовался уголь Ирша-Бородинского разреза, который подвергался двухступенчатому предварительному дроблению в дискозубой и валковой дробилках до крупности 50 мм.

Дробленый уголь с влажностью 29...33 % в количестве 6 т/ч, пройдя магнитный сепаратор, поступает из промежуточного бункера сырого угля через ленточный автоматический дозатор *2* типа ЛДА-12 и шнековый затвор *3* с запирающей пробкой в тангенциальную шахтную мельницу *4*. Отсюда, подсушиваясь и нагреваясь до 110...160 °С, размолотый уголь транспортируется газом-теплоносителем в циклон *5*, где отделяется от газовой фазы и через турникетный затвор поступает в контур бертинирования, состоящий из реторты нагрева *10* и циклона горячей пыли *11*.

Часть отработанного газа из контура сушки подается мельничным вентилятором *6* на рециркуляцию для снижения температуры дымовых газов, поступающих из циклонной топки *9* в шахтную мельницу. Другая часть газа подается в контур охлаждения полукокса, а избыток сбрасывается в атмосферу через мокрую пылеочистку. Горячая угольная пыль из контура бертинирования и твердый теплоноситель из циклона *12* поступают в камеру термического разложения че-

рез встроенный полочный смеситель. Между теплоносителем и углем происходит интенсивный теплообмен с выделением парогазовой смеси. Парогазовая смесь поступает в циклон *14*, где она отделяется от полукоксовой пыли. Крупная пыль возвращается через турникетный затвор в камеру термического разложения, а тонкая совместно с газами из циклона *9*, пройдя циклон *15*, сжигается в циклонной топке *9*. Часть полукокса из камеры термического разложения переводится турникетным затвором в технологическую топку *16*. Сюда же подается дутье от воздуходувки *17* в количестве, достаточном для сжигания примерно 3 % полукокса, за счет чего смесь полукокса и газа нагревается до 800 °С.

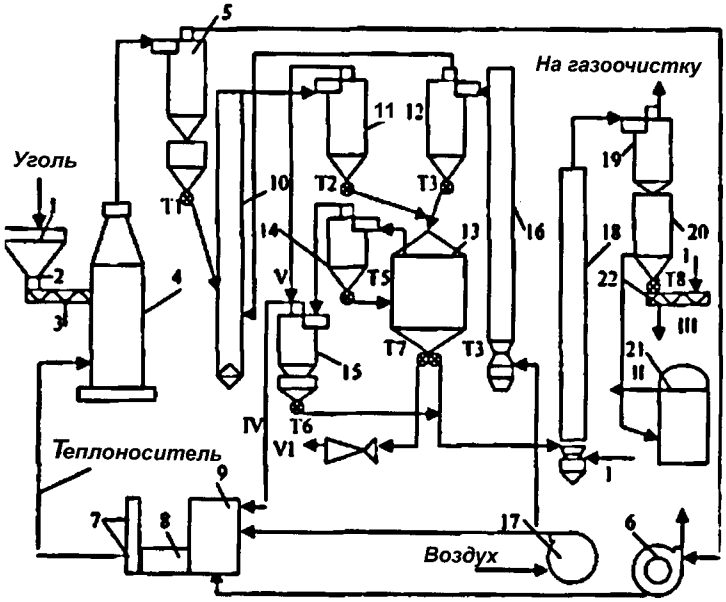


Рисунок 20.5 — Технологическая схема опытно-промышленной установки завода «Сибэлектросталь» для высокоскоростного пиролиза бурого угля:
Т1–Т8 — питатели-затворы турникетного типа; I — вода; II — сухой БПК; III — увлажненный БПК; IV — газ полукоксования; V — газ бертинирования; VI — горячий БПК (остальные обозначения — в тексте)

Другая часть полукокса из камеры термического разложения либо выдается пневмотранспортом через эжектирующее устройство потребителю, либо в реторту охлаждения для снижения температуры до 150...180 °С за счет подачи холодного отработанного сушильного агента из контура сушки и воды через форсунку тонкого распыления.

Отделение полукокса от газовой фазы происходит в циклоне *19*, установленном на бункере *20*. Дым сбрасывается в атмосферу через мокрую пылеочистку. Полукокс из бункера *20* может быть отдан потребителю пневмокамерным на-

сосом *21* или автотранспортом после увлажнения в двухвальном смесителе *22* водой с добавкой ПАВ.

Парогазовые продукты после предварительной очистки в трех ступенях циклонов *5*, *6* направляют на охлаждение и конденсацию. Вначале конденсируют «тяжелую» смолу, затем в электрофильтрах улавливают «среднюю» смолу и фенольную воду. «Тяжелую» и «среднюю» смолу используют для осмоления полукокса или в качестве топлива.

Легкие фракции смолы конденсируют на следующей ступени охлаждения парогазовых продуктов до 30 °С. Эта смола является ценным химическим сырьем.

В состав ЭТХ-175 также предполагается включить установку для брикетирования осмоленного полукокса с последующим термоокислением брикетов дымовыми газами, содержащими 10 % кислорода, при температуре 200 °С. При этом может быть получено брикетированное бездымное высококалорийное топливо для коммунально-бытовых нужд. Предполагается также организовать на основе полукокса производство активированного угля. Отходами производства ЭТХ-175 являются нетоксичные дымовые газы с температурой 110...125 °С и фенольная вода в количестве 7,5 т/ч, сжигаемая в топке котла ТЭЦ.

Метод термической переработки углей в кипящем слое (ТККУ — термоконтактное коксование углей) разработан ЭНИН совместно с ВУХИН. Термическая деструкция топлива протекает в кипящем слое твердого теплоносителя. Схема отделения термической деструкции приведена на рис. 20.6.

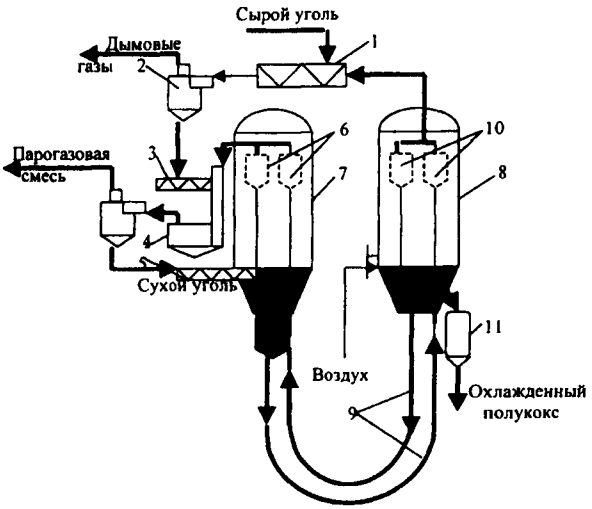


Рисунок 20.6 — Технологическая схема термоконтактной переработки углей в кипящем слое (ТККУ):
1, 3, 5 — шнеки; 2 — циклон сухого угля; 4 — теплообменник-адсорбер; 6 — циклоны РР;
7 — РР; 8 — коксонагреватель; 9 — коксопроводы; 10 — циклоны коксонагревателя;
11 — охладитель полукокса

Сырой уголь шнеком *1* подается в тракт сушки, где подсушивается дымовыми газами, выходящими из коксонагревателя *8*. Подсушенный уголь отделяется от дымовых газов в циклоне *2* и подается шнеком *3* в теплообменник-адсорбер *4*, в котором происходит его смешение с парогазовой смесью, поступающей из циклонов РР *6*. Частицы угля адсорбируют тяжелую часть смолы и далее с помощью шнека *5* направляются в РР *7*. В РР уголь смешивается с горячим коксом, который поступает из коксонагревателя *8* по коксопроводу *9*. Уголь нагревается до заданной температуры с образованием полукокса и парогазовых продуктов.

Циркуляция полукокса между РР *7* и коксонагревателем *8* осуществляется самотеком в псевдоожиженном состоянии за счет разности гидростатического давления в подающих и отводящих коксопроводах *9*. Разность поддерживается за счет продува полукокса газами в подающем трубопроводе. Избыточный полукокс, перешедший в коксонагреватель, накапливается там и выводится через охладитель *11*.

Парогазовая смесь из РР *7* после отделения пыли в циклонах *6* проходит через теплообменник-адсорбер *4*, где утилизируется часть ее тепла и сорбируются высококипящие компоненты смолы, и направляется для окончательной очистки от пыли, охлаждения, конденсации и улавливания смол.

Твердый теплоноситель нагревается в коксонагревателе *8* за счет тепла части полукокса, сжигаемого в кипящем слое. С этой целью через решетку в кипящий слой подается воздух. Образующиеся дымовые газы очищаются от пыли в циклонах *10* и поступают в тракт сушки. Температура в РР поддерживается равной 540 °С, в коксонагревателе — 680 °С.

Возможно осуществление высокотемпературного варианта, при котором температура в РР составляет 750...830 °С, в коксонагревателе — 850...950 °С. В этом случае в качестве твердого остатка получают мелкодисперсный кокс и парогазовые продукты с большим содержанием бензольных и нафталиновых углеводородов.

Эта технология была отработана в длительных испытаниях на пилотной установке (ТЭЦ им. В. В. Куйбышева, г. Екатеринбург) производительностью 4 т угля в час.

На ее основе ЭНИН и ВУХИН создали и отработали в опытно-промышленном масштабе процесс получения зернистых и порошкообразных сорбентов из бурых и каменных углей (рис. 20.7). Технологическая схема установки, наряду с вышеописанной цепью аппаратов ТККУ, включает блоки активации полукокса и классификации сорбента. Возможно осуществление варианта с одновременной карбонизацией и активацией угля за счет нагрева его в РР потоком дымовых газов с контролируемым и регулируемым содержанием кислорода и водяного пара при определенной температуре и времени обработки.

Зольность сорбента зависит от зольности исходного угля и составляет 12...20 %. Поверхность мезопор, обусловливающая основные сорбционные свойства, составляет 100...1000 м^2/г.



Рисунок 20.7 — Блок-схема получения сорбента

В генеральную схему технического перевооружения Кемеровского коксохимического завода (ККХЗ) включено сооружение установки по получению на основе этой технологии сорбента экологического назначения производительностью до 75 тыс. т в год. На рис. 20.8 приведена схема реакторного блока с узлом охлаждения сорбента.

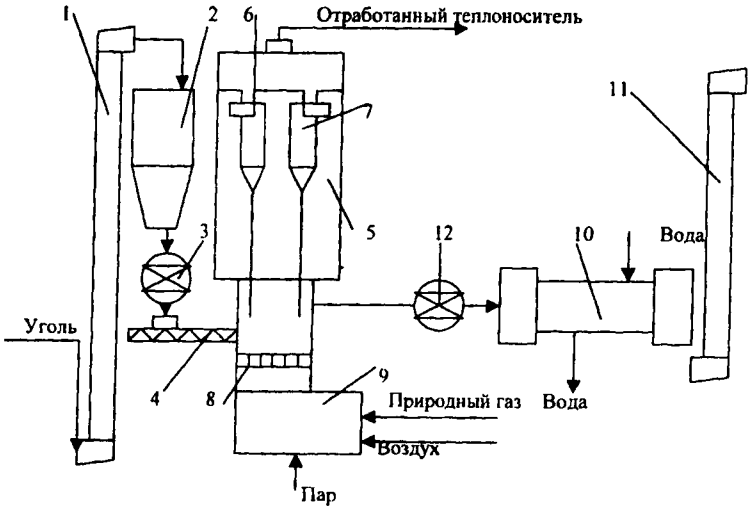


Рисунок 20.8 — Схема реакторного блока с узлом охлаждения сорбента:
1, 11 — элеватор; 2 — расходный бункер; 3 — секторный питатель; 4 — шнековый забрасыватель;
5 — РР с кипящим слоем; 6, 7 — очистные циклоны; 8 — газораспределительная решетка;
9 — муфель; 10 — барабанный охладитель; 12 — затвор

В США, Канаде и других развитых странах разрабатывается высокопроизводительный процесс полукоксования (коксования) на подвижной колосниковой решетке. На разработанных опытно-промышленных и промышленных установках осуществляется получение полукокса и кокса из неспекающихся углей с применением углеродистых восстановителей для производства желтого фосфора, ферросплавов, карбида кальция, выплавки цветных металлов.

Пиролиз угля на колосниковой решетке (рис. 20.9) осуществляется в окислительном режиме за счет сгорания над слоем топлива выделяющихся летучих веществ. В связи с этим процесс получил название «автотермический» или «аутогенный»

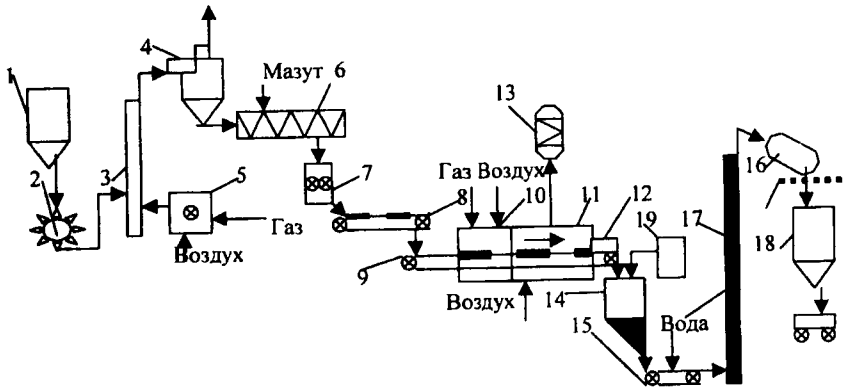


Рисунок 20.9 — Схема производства кокса (полукокса) на колосниковой решетке:
1 — угольный бункер; 2 — дробилка; 3 — труба-сушилка; 4 — циклон; 5 — топка; 6 — смеситель; 7 — пресс; 8 — конвейер; 9 — колосниковая решетка; 10 — зона воспламенения; 11 — зона основного газовыделения; 12 — зона конечного газовыделения; 13 — паровой котел; 14 — бункер горячего кокса; 15 — рампа; 16 — барабан для стабилизации кокса; 17 — элеватор; 18 — бункер товарного кокса; 19 — устройство для тушения кокса инертным газом

В России разработка аналогичной технологии для кусковых и гранулированных углей выполнялась Московским химико-технологическим университетом и в последнее время — ВУХИН. Каталитическая модификация процесса для мелкозернистых углей предложна Институтом химии и химической технологии СО РАН.

Следует отметить, что в России нет ни одной промышленной энерготехнологической установки на ТЭЦ.

20.2. Полукоксование горючих сланцев

20.2.1. Общая характеристика сланцев

Сланец — горная порода с ориентированным расположением слагающих минералов, тонкослоистой текстурой и хорошо выраженной сланцеватостью (способностью раскалываться на тонкие пластинки). Горючий сланец отличает-

ся значительным содержанием горючей нефтеподобной субстанции до 60...70 %, выделяющей при нагревании без доступа воздуха до 10 % смолы. Первоначально использовался как низкокалорийное топливо. Повышенная влажность и зольность. Теплота сгорания в пределах 4,9...9 МДж/кг. Органическая часть сланцев называется керогеном. Есть предположение, что органическая часть горючих сланцев образовалась на основе залежей морских существ — трилобитов, обитавших в теплых морях более 500 млн лет тому назад.

На территории бывшего СССР располагалось более 100 месторождений горючих сланцев. Основные (наиболее изученные) находятся на территории Эстонии (сланец кукерсит), Ленинградской (гдовский) и Куйбышевской (кашпирский) областей.

Основные показатели качества сланцев этих месторождений приведены ниже.

Показатели,%	Кукерсит	Гдовский	Кашпирский
Влажность	8...12	8...11,5	20
Зольность	65...70	70...73	71
Общая сера	1,5	1,5	5
Лабораторный выход смолы	19...22	17...19	до 13
Теплота сгорания, мДж/кг (ккал/кг)	1,3...1,5 (3100...3600)	1,1...1,3 (2700...3100)	1,05 (2500)

Главным образом добывались и перерабатывались горючие сланцы Прибалтийских месторождений.

До повсеместного распространения использования природного газа в качестве энергоносителя на горючих сланцах работали крупные электростанции в Эстонии и Ленинградской области. Основные центры добычи (шахты, открытые разработки) и переработки сланцев это гг. Кохтла-Ярве и Кывиили в Эстонии и г. Сланцы в Ленинградской области. Эти предприятия выпускали также широкий ассортимент химической продукции — фенолы, смолу для пропитки древесины (замерзает только при –25 °С), смоляной кокс сернистостью менее 0,5 % и др.

Сланцы, как и всякое ископаемое топливо, можно обогащать в воде. В зависимости от характера месторождения характер распределения влаги в куске сланца меняется. В основном влага находится внутри куска, поэтому при обогащении влажность сланцев увеличивается незначительно — на 2...3 %. Прибалтийские сланцы характерны тем, что концентрат для использования в качестве топлива с зольностью до 20 % можно производить только из очень тонкоизмельченного сырья.

Горючие сланцы характеризуются низким содержанием серы — 2,6 % в керогене, который на 80 % переходит в смолу при термической переработке.

20.2.2. Особенности термического разложения сланцев

При нагреве кусков сланца с изменением внешнего вида (потемнение окраски) уже при 200 °С появляется запах. При температуре 270...290 °С начинается выделение пирогенетической влаги.

При дальнейшем нагревании до 325...350 °С начинает выделяться смола, а при температурах 350...380 °С часть сланца, остававшаяся твердой, переходит в полужидкое состояние, это явление называется битуминизацией. На процесс битуминизации значительное влияние оказывает крупность кусков сланца. Крупные куски с поверхности покрываются пленкой образовавшегося битума толщиной в несколько миллиметров, которая продвигается к центру куска в зависимости от скорости нагрева. То есть крупный кусок состоит из трех зон: твердого остатка закоксовавшегося битума, размягчившегося слоя битума и не начавшего размягчаться первичного материала. Целиком битуминизироваться может только сланец крупностью менее 10...15 мм.

Это обстоятельство доставляет много хлопот технологам, так как куски сланца начинают прилипать друг к другу и стенкам нагревательных агрегатов. Это происходит из-за того, что при данных температурах образуется основная масса смолы, но тепла для ее испарения не хватает.

Основная мера борьбы с битуминизацией — увеличение скорости нагрева. Сланец нельзя долго держать при температурах выше 300...400 °С. Быстрое повышение температуры позволяет смоле быстро испаряться — смола уходит из сферы реакции в виде паров, не давая кускам сланца превратиться в вязкую массу. Это обстоятельство имеет огромное значение при любой термической переработке сланцев, и его непременно следует учитывать.

При повышении температуры до 400 °С образуется еще некоторое количество смолы, но при повышении ее до 450 °С выделение смолы практически прекращается; сланец превращается в полукокс, при нагреве которого до 550 °С выделяется еще небольшое количество газа. Практической ценности как топливо получаемый при нагреве до 800 °С кокс не представляет и используется как сырье для производстве цемента. Выход продуктов полукоксования на сухой сланец составляет (%): полукокс — 73,8; смола — 21,4; газ — 3,2; пирогенетическая влага — 1,6.

Для полукоксования сланцев обычно применяли вертикальные ретортные печи.

Собственно печь, в которой находятся реторты для полукоксования и топки, представляет собой камеру из шамотного и красного кирпича (рис. 20.10).

Реторты изготовляют из пяти чугунных звеньев овальной формы, соединенных между собой. Верхняя часть реторты сужена (сечение 600×250 мм) по сравнению с нижней (сечение 600×400 мм) и имеет загрузочную воронку *1* с крышкой и гидрозатвором. В верхней части реторты топливо сушится, в средней и нижней протекают термическая деструкция, образование полукокса и летучих продуктов. Полукокс выгружается внизу печи с помощью специального

разгрузочного устройства, состоящего из чугунных звездочек, укрепленных на валу, которые при повороте вала захватывают кусковой полукокс и перемещают его в промежуточную емкость с секторным затвором. Концы затвора опущены в воду. Для охлаждения полукокса и более полного удаления паров смолы в нижнюю часть реторты по двум вертикальным трубам с отверстиями вводят водяной пар (около 100 кг/т сланца). При повороте сектора порция полукокса из промежуточной емкости высыпается в вагонетку или другое транспортирующее средство.

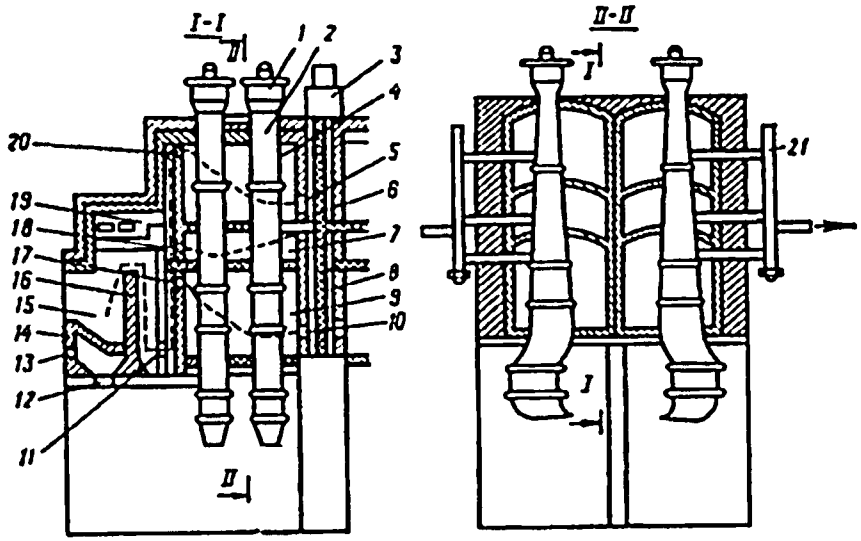


Рисунок 20.10 — Вертикальные неподвижные печи непрерывного действия для переработки сланцев: 1 — загрузочная воронка; 2 — реторта; 3 — дымовая труба; 4 — третья камера обогрева; 5, 6, 10, 11, 17, 18, 20 — окна для прохода дымовых газов в отопительные камеры; 7 — вторая камера обогрева; 8 — вертикальный дымоход; 9 — первая камера обогрева; 12 — зольная воронка; 13 — окно для подачи воздуха в топку; 14 — колосники; 15 — сланцевая топка; 16 — перевальная стенка; 19 — газовая топка; 21 — патрубки для отвода парогазовых продуктов полукоксования

Для отвода парогазовых продуктов имеются три патрубка *21*, расположенных на разной высоте реторты. Через верхний патрубок отводят парогазовую смесь с температурой 150...180 °С, через средний — с температурой 450...510 °С и через нижний — 500...540 °С.

Обогрев реторт осуществляется дымовыми газами, которые образуются при сжигании сланца и полукоксового газа в двух топках печи (по одной сланцевой и газовой топке на обогрев одного блока из четырех реторт). Для сжигания сланца применяют колосниковые топки. Воздух для горения сланца подают под колосники. Дымовые газы (температура 1100 °С) через окно *17* поступают в нижнюю

камеру обогрева печи *9*, где отдают часть тепла ретортам для полукоксования. Затем через окно *10* дымовые газы направляются в вертикальный дымоход *8* и из него через окно *6* — в среднюю обогревательную камеру *7* и обогревают среднюю часть реторты. Из средней камеры частично охлажденные газы через окно *18* поступают в крайний дымоход, где смешиваются с дымовыми газами из газовой топки *19*. Смесь (температура до 850 °С) через окно *20* поступает в камеру *4*, где нагревает верхнюю часть реторты — зону сушки топлива. В зоне сушки расходуется около 45 % всего количества тепла, поэтому эту часть реторты обогревают дымовыми газами с высокой температурой, не опасаясь перегрева реторты.

Выход полукоксовой смолы при переработке в этих печах кашпирского сланца составляет 7,2 % от сухой массы сланца, т. е. около 70 % от выхода в лабораторной алюминиевой реторте Фишера (ГОСТ 3168–66). Состав полукоксового газа (% об.): CO_2 — 20,4; H_2S — 23,9; CO — 4,1; C_mH_n — 5,4; C_nH_{2n+2} — 20,1; H_2 — 21,8; N_2 — 4,3.

Для полукоксования сланцев применяют также туннельные печи (рис. 20.11).

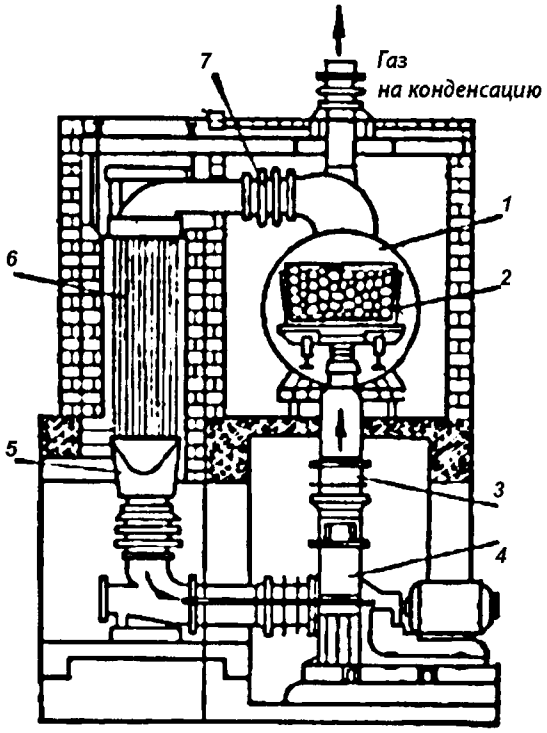


Рисунок 20.11 — Туннельная печь для полукоксования (поперечный разрез):
1— туннель; 2 — вагонетка; 3 — патрубок от вентилятора; 4 — циркуляционный вентилятор;
5 — устройство для подвода дымовых газов; 6 — калорифер; 7 — патрубок от калорифера

Они представляют собой туннель *1*, внутри которого перемещаются специальные вагонетки *2* с перерабатываемым сланцем.

Туннель шлюзами разделен на три камеры соответственно зонам процесса полукоксования: сушке, полукоксованию, охлаждению. Одновременно в туннеле помещается 21 вагонетка (общая длина печи 67 м). Вагонетки перемещаются с помощью толкачей с гидравлическим приводом. Каждая вагонетка имеет двойное дно: внутреннее — решетчатое, наружное — глухое с вваренным в центре штуцером. Перемещение вагонеток происходит через каждые 7...9 мин таким образом, что при их остановке штуцер совпадает с соответствующим патрубком трубопровода газа-теплоносителя *3*, расположенного в нижней части туннеля. Газ-теплоноситель поступает через штуцер в вагонетку, проходит через слой сланца в ней (высотой около 750 мм) и вентилятором *4* отсасывается вместе с летучими продуктами из камеры. Теплоноситель нагревается в калориферах *6* дымовыми газами *5*. Калориферы размещены в обогревательном канале из огнеупорного кирпича параллельно технологическому туннелю.

В качестве теплоносителя в камере сушки используют смесь водяных паров, выделившихся при сушке с дымовыми газами.

Теплоносителем в камере полукоксования являются парогазовые продукты полукоксования, которые отсасываются из камеры, нагреваются в калорифере и вновь поступают в эту камеру. В процессе многократной циркуляции (кратность циркуляции до 12) происходит пиролиз паров смолы с увеличением выхода газа и более легкой смолы обычно плотностью 0,95 г/см^3. Избыток циркулирующих парогазовых продуктов отводится в отделение охлаждения и конденсации.

Полукокс частично охлаждается водяным паром в шлюзе между камерами полукоксования и охлаждения и в последней секции окончательно тушится водой.

За счет многократной циркуляции газа-теплоносителя в слое перерабатываемого сланца обеспечивается высокая равномерность температур, что способствует увеличению выхода смолы, а также повышению теплотехнического КПД печи. В составе летучих веществ возрастает содержание низкокипящих бензиновых фракций, не происходит спекания топлива. Эти факторы являются достоинством туннельных печей. К недостаткам относятся сложность, громоздкость и трудность в эксплуатации. Период полукоксования сланца составляет 2...2,5 ч, производительность — до 300 т/сут.

Энерготехнологическая схема комплексного использования горючих сланцев, разработанная ЭНИН, предусматривает и термическую переработку сланцев в агрегате УТТ (установка с твердым теплоносителем). Товарными продуктами являются малосернистые масла и высококалорийный полукоксовый газ, на основе которых можно сооружать современные энергоблоки большой мощности.

На сланцехимическом комбинате «Кивиыли» (Эстония) в течение ряда лет успешно работала опытно-промышленная установка УТТ-500, производитель-

ностью 500 т сланца в сутки. На основе ее опыта построена и пущена в промышленную эксплуатацию установка УТТ-3000 производительностью ~1 млн т сланца в год. Термическую деструкцию сланца в этом процессе проводят во вращающемся РР барабанного типа.

В РФ для полукоксования кускового горючего сланца разработан и успешно эксплуатируется процесс «Кивитер».

Полукоксование также проводят в вертикальных ретортах непрерывного действия газогенератора, в котором, наряду с полукоксованием, осуществляется процесс газификации. Схема основного аппарата для полукоксования (газогенератора) представлена на рис. 20.12.

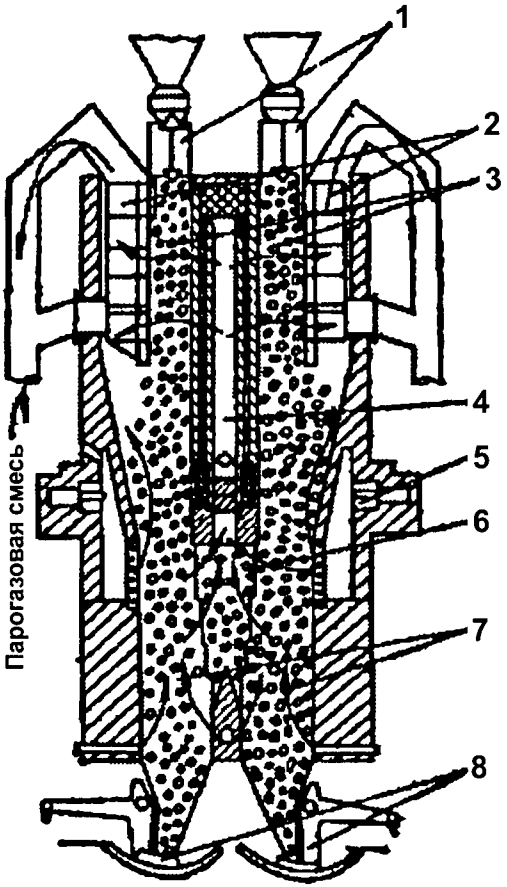


Рисунок 20.12 — Аппарат для полукоксования в процессе «Кивитер»:
1 — узел загрузки; 2 — холодные камеры; 3 — камеры полукоксования; 4 — камера для приготовления теплоносителя; 5 — боковое топочное устройство; 6 — камера газификации; 7 — камера теплообмена; 8 — разгрузочное устройство

Сырье через загрузочное устройство *1* поступает в вертикальные камеры *3*, где нагревается газом-теплоносителем. Теплоноситель получают сжиганием газа в топочных устройствах *5*. Смешение газов теплоносителя и подачу его в реторты для полукоксования осуществляют с помощью камеры подготовки теплоносителя *4*. Газовый теплоноситель поступает в реторты несколькими потоками в направлении, поперечном движению перерабатываемого топлива. Парогазовые продукты отводятся через специальные камеры. Твердый остаток полукоксования охлаждается генераторным газом.

Производительность аппарата — 1 тыс. т сланца в сутки. Основными продуктами являются сланцевая смола и низкокалорийный газ, используемый в качестве энергетического топлива.

Парогазовые продукты полукоксования отводятся в системы охлаждения и конденсации, которые несколько различаются в зависимости от состава и свойств парогазовой смеси.

Обычно парогазовые продукты с помощью газодувок транспортируют через холодильники, где в одну или несколько ступеней охлаждают до 30 °С.

При этом конденсируется основное количество паров смолы и воды. Оставшаяся смола в виде тумана отделяется от газов в электрофильтрах. В скрубберах различной конструкции (как правило, с насадкой) из газа улавливают поглотительным маслом легкие углеводороды — «газовый бензин», выход которого составляет примерно 1 % от перерабатываемого топлива. Очищенный «обратный» газ поступает потребителям. В зависимости от состава и свойств парогазовых продуктов используют различные устройства для их очистки от пыли, для отстоя смолы от воды и т. д. В состав завода полукоксования могут входить цеха по переработке газового бензина, а также полукокса. В печах такого типа на сланцеперерабатывающем комбинате «Сланцы» (Ленинградская область) были успешно проведены испытания по полукоксованию кузнецких каменных углей марки Д.

20.3. Перспективы низкотемпературной химико-технологической переработки твердого топлива

В настоящее время описанные выше методы и конструктивное оформление процессов низкотемпературной переработки твердого топлива, как-то полукоксование и энерготехнологическая переработка, остаются не востребованными промышленностью.

Главной причиной является экономическая нерентабельность разрабатываемых процессов.

Так, например, сланцеперерабатывающий комбинат в г. Сланцы прекратил переработку сланцев и выпускает прокаленный нефтекокс и каменноугольный низкопрочный кокс из неспекающихся и слабоспекающихся углей. Остановле-

ны печи полукоксования на Ангарском нефтехимическом комбинате. Работает единственный в России завод полукоксования в г. Ленинск-Кузнецкий.

Энерготехнологические установки, разработанные ЭНИН, не вышли за рамки полупромышленных и в промышленных масштабах не работают.

Имеются сведения, что в Казахстане, на борту Шубаркульского угольного разреза, строится промышленная установка для коксования угля на колосниковой решетке. Китайские специалисты предпринимают попытки организации производства полукокса из углей Монголии.

В перспективе в ближайшие 30–40 лет, пока основным наиболее выгодным энергоносителем будет оставаться природный газ, не следует ожидать каких-нибудь серьезных прорывов в направлении совершенствования уже разработанных и применявшихся в промышленных масштабах методов полукоксования и энерготехнологии.

Коксохимическая промышленность, как и черная металлургия в целом, в экологическом отношении одна из наиболее сложных отраслей, что обусловлено историей этих производств, принципиальные технологические решения которых были разработаны в период, когда вопросы охраны природы не принимались во внимание, а также спецификой производства и масштабами отрасли. Превращение коксохимической промышленности в малоотходное производство и резкое улучшение экологической обстановки в коксохимии — решающее условие ее существования.

21.1. Коксохимия и окружающая среда

Коксохимическая промышленность СНГ в период 2002–2003 гг. потребляла более 100 млн т, а России — до 50 млн т угля в год. Его добыча и транспортирование к коксохимическим предприятиям связаны с нанесением значительного ущерба состоянию окружающей среды.

Стадия обогащения углей ранее реализовалась непосредственно на коксохимическом предприятии. При обогащении образуется 35...40 % мас. угля твердых отходов. Создание углеобогатительных фабрик и их эксплуатация связаны с большим потреблением материальных и энергетических ресурсов, отчуждением значительных территорий под обогатительные фабрики, склады, хвостохранилища и отстойные пруды. На обогащение и последующую обработку углей расходуют большие объемы воздуха и воды. В стоках углеобогатительных фабрик содержится много выщелоченных из угля солей, органические примеси (масла, флотореагенты), а также угольный шлам. На стадии рассева, сушки, хранения углей образуется много пыли.

Поэтому в настоящее время на коксохимических заводах России техническая политика заключается в закрытии обогатительных фабрик и направлена на получение для производства обогащенных углей от угольной промышленности.

Транспорт угля, особенно на большие расстояния (доставка угля на Урал и в центр России из Кузбасса), связан со значительными затратами. Кроме того,

1,5...3,0 % мас. перевозимого угля выдувается из полувагонов и остается в зоне железнодорожного полотна.

Во всех цехах коксохимического производства выделяются токсичные вещества. В табл. 21.1 приведен перечень некоторых из них с указанием предельно допустимых концентраций (ПДК) в воздухе. Все эти вещества оказывают значительное неблагоприятное действие на здоровье людей, нанося серьезный ущерб крови, органам дыхания, нервной системе и печени, генетическому аппарату. Особенно опасны 3,4-бензпирен и некоторые другие полициклические ароматические углеводороды (канцерогены), способные вызывать развитие злокачественных новообразований. В реальных условиях действие токсичных веществ может взаимно усиливаться (эффект суммации). Так, фенолы не являются канцерогенами, но в их присутствии канцерогенные полициклические ароматические углеводороды лучше проникают в организм и удерживаются в нем.

Таблица 21.1 — **Предельно допустимые концентрации наиболее токсичных выделений при коксовании угля**

Наименование	В воздухе, мг/м^3			
	$ПДК_{р.з}$	$ПДК_{с.с}$	$ПДК_{ОБУВ}$	$ПДК_{м.р}$*
Аммиак	20,0	0,04	–	0,2
Сероводород	10,0	0,005	–	0,03
Монооксид углерода	20,0	3,0	–	5,0
Цианистый водород	0,3	0,01	–	–
Бензол	15,0	0,1	–	0,3
Толуол	150,0			0,6
Фенол	0,3	0,003		0,01
Нафталин	20,0			0,003
Фенантрен	0,8	–	0,01	–
3,4-бензпирен	0,00015	10^{-9}		–
Пиридин	5,0			0,08
Пыль угольная, коксовая**	10,0	0,15	–	0,5
Сажа	4,0	0,05	–	0,15
Сероуглерод	10,0	0,005	–	0,03

* Р. З. — рабочая зона; С. С. — среднесуточная; М. Р. — максимально разовая; ОБУВ — общий безопасный уровень воздействия. ** Интерпретируется по параметрам взвешенных веществ.

На основании этих ПДК рассчитываются приземные концентрации при рассеивании выбросов, а также нормативы требований по охране труда и технике безопасности.

Новые технические решения эффективны только в том случае, если на предприятии высоки культура ведения технологического процесса и технологическая дисциплина, если персонал хорошо понимает суть решений, ответственно выполняет их и, таким образом обеспечивая эти нормативы, уменьшает воздействие на окружающую среду.

21.2. Очистка вредных выбросов в атмосферу

21.2.1. Классификация источников выбросов

Выбросы в атмосферу от разных источников подразделяются на организованные и неорганизованные. Выделяются также метеозависимые, то есть зависимые от метеорологических условий, в особенности от ветра (например, открытый угольный склад, градирня), и метеонезависимые, например аспирационные, выбросы.

Организованными называют выбросы, отводимые от места их образования системой газопроводов, что позволяет измерить параметры этих выбросов и использовать для очистки специальные установки. Неорганизованными являются выбросы, параметры которых точно измерить невозможно, например выбросы, образующиеся в результате негерметичности технологического оборудования, газоотводящих устройств, открытых источников типа шламовых отстойников и др.

К организованным можно отнести две группы выбросов: организованные технологические (ОТ), имеющие высокие концентрации вредных веществ и, как правило, небольшие объемы, и организованные вентиляционные (ОВ), очень значительные по объему, но с малой концентрацией вредных веществ.

21.2.2. Выбросы углекоксового блока

В углеподготовительном цехе имеются как метеозависимые, так и метеонезависимые выбросы. Это угольная пыль, которая уносится во время приема (вагоноопрокидыватель), складирования, усреднения, хранения углей и подъема их со склада — в особенности на открытых складах.

Типичными видами организованных выбросов являются аспирационные выбросы узлов и отделений подготовки углей, а также гаража размораживания. Последние имеют сезонный характер.

Для уменьшения и подавления выбросов углеподготовительного цеха укрывают («окожушивают») все уязвимые места, где возможно пыление, организуя

при этом локальные отсосы, переходят к использованию закрытых складов и запрещают работу на открытом складе при сильном ветре. Все вентиляционные выбросы воздуха оснащают системами циклонов или фильтров.

Следует отметить, что при влажности углей 10 % мас. и более работы на открытых угольных складах можно продолжать и при ветре, а также выключать аспирационные системы.

В коксовых цехах основными источниками газовых выбросов являются: трубы коксовых батарей; технологические операции при подготовке и загрузке угольной шихты в камеры коксования; операции по выдаче и послепечной обработке кокса (охлаждение-тушение, сортировка, погрузка в вагоны).

Наиболее опасными источниками образования устойчивых взвесей твердых частиц в воздухе — аэрозолей — при работе коксового блока, на который приходится около 70 % всех газовых выбросов коксохимического производства, являются операции на следующих технологических стадиях: термическая подготовка углей, которая в России не осуществляется (до 34 кг/т кокса); выгрузка кокса (1 кг/т); загрузка печей (0,5 кг/т кокса); мокрое тушение кокса (1,6 кг/т); унос через люки и двери — источник 3,4-бензпирена (до 3 г/т кокса).

При термической подготовке углей (в некоторых схемах) в виде организованного выброса удаляется примерно треть нагретого теплоносителя, содержащего оксиды углерода, азота и серы, а также аэрозоль мелких классов угля и небольшое количество продуктов термического разложения угольной пыли, накапливающихся в цикле теплоносителя.

Выбросы из труб коксовых батарей зависят, в основном, от состояния кладки коксовых печей, то есть от количества попадающих в отопительную систему через неплотности и трещины продуктов разложения угля.

У новой коксовой батареи сроком службы до пяти лет кладка камер коксования заграфичена и прососы парогазовых продуктов в отопительную систему не превышают 2,5 % об. от выделившегося при коксовании газа. При старении коксовой батареи (образование трещин, прогары), а также при нарушении правил эксплуатации значительное количество парогазовых продуктов попадает в отопительную систему и сгорает неполно, образуя CO и сажу (до 170 мг/м^3 дымовых газов). Черный шлейф из труб коксовых батарей — индикатор состояния кладки и уровня эксплуатации коксовой батареи. Ниже сопоставляются результаты расчетов выбросов коксовых батарей с камерами 41,6 м^3 и 21,6 м^3 в кг/т кокса:

Камеры, полезный объем, м^3	41,6	21,3
Компоненты:		
монооксид углерода	0,15	86,0
диоксид серы	0,3	0,4
оксиды азота	8,25	11,40

Значительные выбросы вредных веществ в атмосферу происходят при операции загрузки шихты в камеру коксования, выдаче и охлаждении кокса, плохом

состоянии оборудования герметизации. Очень серьезной причиной выбросов оказываются нарушения правил технической эксплуатации (ПТЭ).

При загрузке шихты влажностью 7...10 % мас. применение паровой или гидроинжекции газов загрузки в газосборники и соблюдение ПТЭ на 90...95 % гарантирует отсутствие сколько-нибудь заметных выбросов. Гарантия достигается при чистоте газоотводящей арматуры, давлении пара в паровой линии инжекции не менее 0,7...1,0 МПа и соблюдении оптимального порядка выпуска шихты из бункеров загрузочного вагона. Полная бездымность достигается, если в зоне среднего люка в подсводовом пространстве будет разрежение не менее 50 Па (но не более 100 Па). Также важна точная посадка телескопов углезагрузочного вагона на отверстия загрузочных люков.

При загрузке термоподготовленной шихты из-за большого уноса мелких классов сухого угля нельзя применять инжекцию газов загрузки. Поэтому для загрузки нагретого угля применяют трубопроводную или конвейерную загрузку или очищают газы загрузки на специальной установке, размещенной на загрузочном вагоне или специальной тележке. При загрузке трамбованной, в том числе трамбованной термоподготовленной угольной шихтой, выделяющиеся газы отсасываются через специальный зонт, работающий на машинной стороне коксовой батареи.

Одним из методов уменьшения пылегазовых выбросов в атмосферу является передача газов загрузки в соседнюю камеру с помощью специального устройства.

Некоторое количество пыли и аэрозолей уносится при планировании шихты, особенно в момент полного извлечения планира из печи. Планирный выгреб обычно не превышает 40...50 кг, но при уменьшении влажности шихты или увеличении степени измельчения он увеличивается, и одновременно, в особенности при ветреной погоде, увеличивается пылеунос.

Выдача кокса сопровождается залповыми выбросами пыли (2,5...5,7 г/м^3), оксидов углерода, серы и азота, аммиака, нафталина, бензола, цианистого водорода (в пределах 1...100 мг/м^3). Залповый выброс наблюдается в течение 30...50 с. Основной источник вредных веществ — участки недогретого кокса. При выгрузке такого кокса пылеунос увеличивается с 0,34 до 1,1 кг/т кокса.

Ряд специальных приемов используется для улавливания выбросов при выдаче кокса. Это подвижные вытяжные колпаки, соединенные со стационарными газоходами и газоочистными установками; подвижные вытяжные колпаки, соединенные с подвижными газоочистными устройствами; кожух, стационарно укрепленный на всей коксовой стороне, перекрывающий пространство, внутри которого движутся двересъемная машина и коксоприемный вагон.

Беспылевая выдача кокса системы Гипрококса была сконструирована, например, по принципу: вытяжной зонт на двересъемной машине — коллекторный трубопровод — стационарная очистная установка, оборудованная в первой ступени циклонами, а во второй — трубами Вентури с мокрой очисткой.

Эта система имела значительные недостатки, которые пытались решить с помощью увеличения количества отсасываемого воздуха из вытяжного зонта

(более 300 000 м³/ч). В то же время осуществленная на одном из заводов России локализация выброса при выдаче кокса и орошение его в верхней части вытяжного зонта водой, уменьшение зазора между зонтом и коксоприемным вагоном позволила снизить количество отсасываемых из защитного зонта газов до 40 000 м³/ч, а в отдельных случаях использовать естественную тягу.

В зарубежной практике для пылеочистки широко используют рукавные фильтры. Фильтр регенерируется импульсной воздушной продувкой. Количество улавливаемой пыли составляет 2 кг/т кокса при объеме отсасываемого воздуха 170 тыс. м³/ч.

При мокром тушении кокса выбросы в атмосферу зависят от крупности кокса, его прочности и качества воды, подаваемой на тушение. Вода на тушение может подаваться только после прохождения через установку биохимической очистки сточных вод. При мокром тушении выделяется около 500 кг пара на 1 т кокса, а общий объем загрязненных газов составляет более 1000 м³/т кокса.

Примерно 90 % частиц размером менее 10 мкм удаляется из потока пара форсуночными скрубберами при тонком распылении чистой воды. Чтобы уменьшить выбросы на территории коксохимического предприятия, на новых установках мокрого тушения высоту тушильной башни увеличивают до 30 и даже до 42 м. На 50 % мас. уменьшается выброс капель в атмосферу при импульсной подаче воды на кокс.

Значительное снижение выбросов при мокром тушении достигается применением подачи охлаждающей воды непосредственно в нижнюю зону тушильного вагона. При мокром тушении до 10 % мас. выброса происходит при выдерживании кокса на рампе.

При сухом тушении кокса основной источник выбросов — загрузка выданного из печи кокса в УСТК, горячие и холодные сбросовые свечи камер тушения, вентиляционная система разгрузки кокса, вода системы промывки вентиляционных газов. В выбросах содержатся CO, CO_2, $(NO)_x$, SO_2, аммиак, фенолы, пыль (количество последней — 7,5...12 кг/т потушенного кокса).

Сокращение выбросов при сухом тушении кокса имеет большое значение. Тщательной организации местных отсосов требуют многие узлы УСТК: загрузки в тушильную камеру и извлечения кокса из камеры, сортировки кокса сухого тушения, где пыли выделяется в 3...10 раз больше, чем при сортировке кокса мокрого тушения. Очистка от пыли в этом случае усложняется из-за ее плохой смачиваемости, что и делает целесообразным применение рукавных фильтров.

Количество CO в циркуляционном газе УСТК регулируется дожиганием газов в котлах-утилизаторах или подачей избыточной части циркулята в отопительный коксовый газ.

Выделение газа в результате плохой работы герметизирующей арматуры — второй по значимости источник выбросов (двери, загрузочные и планирные люки, крышки стояков, а также неплотности кладки верха и фасадных стенок).

Выделение газа из неплотностей дверей, планирных лючков, крышек стояков и загрузочных люков происходит только в результате плохой очистки их от

отложений после выдачи кокса, плохой работы прижимных устройств, изношенности уплотняющих поверхностей.

Новая дверь устанавливается с проверкой величины зазора между поверхностью рамы и дверью (ножом двери) не более чем под щуп 0,1 мм. При зазоре не более 0,2 мм смолистыми отложениями из парогазовых продуктов они полностью герметизируются. В случае плохой очистки двери зазор может достигать 5 мм.

Герметизацию дверей и планирных лючков обеспечивают хорошей очисткой и нормальной работой прижимных устройств. На некоторых японских предприятиях над дверями коксовых камер устанавливают специальные вытяжные колпаки с отсосом воздуха до 500 м³/мин.

Применяют различные системы улучшенного уплотнения дверей коксовых камер, в особенности для дверей коксовых печей с высотой камеры более 4 м. Уплотнение достигается за счет прижимания плоской мембраны с гибким диапазоном уплотнения (до 10 мм), что компенсирует прогиб двери (смена мембраны — раз в 1,5 года). Используют уплотнение дверей с помощью прокладки асбестового шнура по периметру уплотняющего ножа. Недостатком этого способа оказывается большой расход асбеста и в результате — повышенные расходы на эксплуатацию дверей.

Но даже при отсутствии видимого выброса (утечки парогазовых продуктов через неплотности арматуры герметизации) научно-исследовательским институтом ВУХИН зафиксирован и учитывается в расчетах так называемый «невидимый выброс», который представляет собой неокрашенные выделения, в особенности в последней трети периода коксования.

Ниже представлены результаты непосредственного определения количества выбросов, г/т кокса из дверей машинной стороны печей с полезным объемом камеры 41,6 м³ со сроком службы 2 года и печей системы ПК-2К со сроком службы 20 лет (объемом 21,6 м³):

Объем камеры, м³	41,6	21,6
Компоненты:		
оксид углерода	48,5	65,0
диоксид серы	56	175
цианистый водород	0,95	2,7
нафталин	3,3	10,1
аммиак	8,5	27

В то же время принимаются меры к уменьшению относительных периметров дверей и люков на 1 т производимого кокса. В мировой практике это привело к увеличению объема коксовой камеры с 19...21 до 90 м³, а в Германии разрабатывают коксовые реакторы емкостью до 150...200 м³.

Из новых технологических процессов производства кокса экологически наиболее целесообразны непрерывные схемы производства (получение формованного кокса, коксование в кольцевых печах и другие), так как при этом сводится

к минимуму число зон загрузки и выгрузки, существует возможность любой необходимой аспирации этих узлов.

21.2.3. Выбросы химических цехов

В химических цехах источниками организованных газовых выбросов оказываются многочисленные воздушники, а также вентиляционные системы. Неорганизованные газовые выбросы возникают из-за недостаточной герметизации, протечки через сальники арматуры и насосов, разливы (испарение). Кроме того, значительные выбросы возникают при сушке сульфата аммония и окислительной переработке каменноугольного пека.

Очень крупным источником выбросов, по сути дела, неорганизованного метеозависимого характера оказываются градирни конечного охлаждения при открытом цикле. Следует отметить, что любые градирни являются метеозависимыми источниками выбросов в атмосферу.

Как и в коксовом цехе, количество выбросов находится в прямой зависимости от культуры эксплуатации и правильного выбора технических решений. Так, закрытие цикла конечного охлаждения прекращает выбросы больших количеств бензольных углеводородов, цианистого водорода, аммиака, сероводорода, нафталина.

Любые хранилища углеводородов на коксохимпроизводстве снабжены устройствами для сообщения с атмосферой — «воздушниками». Они выполняют две задачи: компенсируют влияние изменения температуры и давления, а также максимально высоко над уровнем земли отводят возможный «выхлоп». Наблюдается так называемое «большое дыхание» воздушников, когда емкость заполняется продуктом, и «малое дыхание», когда емкость заполнена, но происходит небольшое выделение органических продуктов в атмосферу.

В выбросах из воздушников технологического оборудования, хранилищ сырого бензола и продуктов его переработки теряется до 2 % от ресурсов бензольных углеводородов. На некоторых предприятиях применяются одно- и двухступенчатые схемы охлаждения отводимой паровоздушной смеси с конденсацией бензольных углеводородов и последующей абсорбцией оставшихся захоложенными ксилолов или сольвентов.

Применение системы коллекторного сбора выхлопов из воздушек хранилищ, которая начала внедряться на передовых предприятиях, делает возможным возвращение их в газопроводы обратного коксового газа, очистку на специальных установках или сжигание коллекторного выброса. Это же можно сделать и по отношению к выхлопным газам аспирационных систем.

Дожигание выхлопных газов ряда предприятий и установок, в особенности содержащих полициклические ароматические углеводороды, целесообразно осуществлять на катализаторах, например на оксидах ванадия и меди, нанесен-

ных на оксид алюминия. Температура каталитического процесса — 400...500 °С против 900°С и более в случае термического сжигания, объемная нагрузка катализатора — 10...25 тыс. $ч^{-1}$, полнота очистки — 97...100 %.

В РР дожигания с кипящим слоем катализатора, даже при невысоком содержании кислорода (около 4 % мас.) в исходной смеси, окисляются все органические соединения, включая и смолу, адсорбированную на поверхности частиц пыли.

Значительным источником выбросов является сушка сульфата аммония. Она сопровождается уносом значительных количеств пыли. Для очистки выбросов применяется мокрая или сухая, в основном, циклонная очистка.

Выбросы смолоперерабатывающих цехов в настоящее время, в основном, зависят от метода производства нафталина, но удовлетворительного решения технологии сокращения выбросов нет.

Твердыми отходами химических цехов являются фусы отделения конденсации и кислые смолки отделений улавливания аммиака и цехов ректификации сырого бензола. Основной метод ликвидации твердых отходов на коксохимических производствах — это производство из них эмульсии на утилизационных установках и подачи ее в угольную шихту.

Количественный анализ выбросов коксохимического производства, проведенный институтом ВУХИН, показал, что до 90 % мас. выбросов составляют выбросы углекоксового (включая пекококсовый) блока. В результате проведенных природоохранных мероприятий выбросы в атмосферу только на одном КХП уменьшились с 5401 до 166,2 г/т кокса.

21.3. Очистка сточных вод

Источниками сточных вод являются: влага исходного угля; вода, образующаяся при термическом разложении органической массы угля; конденсат пара, образующийся при пропарке оборудования и нагревании его «острым» паром, а также вода, поступающая в технологический цикл при промывках оборудования (см. табл. 21.2).

В основных технологических циклах процесса коксования в соответствии с материальным балансом переработки топлива неизбежна избыточная вода. Общее количество избыточной воды значительно превышает теоретически вероятный ее избыток. Так, балансовое количество избыточной воды не должно превышать 0,08...0,10 $м^3/т$ влажной шихты, тогда как на большинстве предприятий количество стоков составляет 0,40...0,45 $м^3/т$ сухой шихты, и даже выше. Большое количество воды поступает в систему из-за несовершенства используемых технических решений.

Кроме того, в системе оборотного водоснабжения циркулирует 27...37 $м^3$ условно чистой воды в расчете на 1 т кокса. Главной задачей для любого пред-

приятия является безусловное разделение циклов загрязненных и условно чистых вод, так как даже при их частичном смешении объемы стоков, нуждающихся в очистке, резко увеличиваются, а условия работы циклов оборотного водоснабжения значительно ухудшаются из-за увеличения скорости коррозии под действием компонентов сточных вод — особенно хлоридов и тиоцианатов.

Традиционно наибольшее внимание уделяется фенолам, содержащимся в сточных водах, которые зачастую называют «фенольными водами». Это объясняется наибольшей токсичностью фенолов среди других компонентов стоков, а также их способностью образовывать при хлорировании воды хлорфенолы, обладающие повышенной токсичностью и резким неприятным запахом даже при ничтожных концентрациях в воде. Кроме фенолов в сточных водах оказывается значительное количество солей аммония, включая и трудно гидролизующиеся тиоцианат, хлорид и сульфат аммония. В сточных водах имеется значительное количество нейтральных масел, пиридиновых оснований и смолистых веществ, некоторое количество бензола в виде растворенного в воде продукта, а также эмульсии.

Надсмольная вода отделений обработки коксового газа направляется на обесфеноливание после аммиачных колонн, на которых десорбируется большая часть «летучего аммиака», то есть связанного в легко гидролизующиеся карбонат и бикарбонат, сульфид и гидросульфид, цианид аммония. При этом из воды десорбируется большая часть пиридиновых оснований и до 30 % содержащихся в ней фенолов. В табл. 21.3 приводятся сведения о содержании основных загрязняющих компонентов в сточных водах коксохимического производства.

Кроме указанных в таблице веществ, сточные воды коксохимического производства содержат до 150...500 мг/дм^3 смол и масел. Эмульсии каменноугольных масел из-за ароматической природы компонентов масел более устойчивы, чем эмульсии нефтепродуктов. Большая устойчивость их связана со значительно меньшим поверхностным натяжением на поверхности раздела фаз «вода — масло». Это уменьшает размеры капелек и значительно усложняет отстаивание.

Фенолы сточных вод представлены, в основном, одноатомными фенолами: 60...65 % мас. фенола, 30...35 % мас. крезолов и около 5 % мас. ксиленолов. В фенолах воды цикла газосборника содержится 0,2...0,3 % мас. двухатомных фенолов (главным образом, резорцина).

Все сточные воды, таким образом, отличаются очень высоким содержанием токсичных веществ и нуждаются в очистке. Любые процессы очистки могут включать удаление аммиака, извлечение фенолов и доочистку сточных вод, чаще биологическим методом, хотя разработаны и применяются другие способы очистки.

Даже биологическая очистка не гарантирует удаление примесей до уровня, позволяющего сбрасывать стоки в водоемы. Поэтому воду после биологической очистки либо направляют на общегородские очистные сооружения, где уничтожают остатки токсичных веществ, либо перерабатывают внутри предприятия (мокрое тушение кокса или пополнение оборотных циклов).

Таблица 21.2 — **Источники сточных вод коксохимического производства, м³/т кокса**

Надсмольная вода после аммиачной колонны	0,280
Вода из цикла конечного охлаждения	0,050
Сепараторная вода отделения улавливания бензольных углеводородов	0,076
Сепараторные воды смолоперерабатывающего цеха	0,090
Периодические стоки	0,042
Ливневые стоки	0,046
Итого загрязненных стоков	0,584

Таблица 21.3 — **Состав сточных вод различных цехов коксохимического производства**

Компоненты	Источники сточных вод						ПДК для водоемов, мг/дм³
	Аммиачная колонна	Цикл конечного охлаждения	Сепаратор бензольного отделения	Цех ректификации	Разгонка смолы	Общий сток фенольных вод	
Фенолы, г/дм³	0,3...1,3	0,1...2,0	0,2...0,4	0,2...0,3	2...5	0,2...0,4	0,001
Аммиак, г/дм³:							
летучий	0,05...0,2	0,01...0,1	0,03...0,05	0,05...0,1	0,5	0,3	0,1
связанный	0,1...0,5	0,1...0,2	0,1...0,2	0,02	0,2	0,6	0,1
Сероводород, г/дм³	0,02...0,05	0,1	0,1	0,01	0,05	0,05	1
Тиоцианат-ион, г/дм³	0,4...0,6	0,1...0,2	0,1	Нет	0,05	0,2...0,4	1500
Цианид-ион	0,005...0,02	0,1	0,15	Следы	0,03	0,02...0,04	0,2
ВПК, O_2, мг/дм³	1,6	2,0...3,0	2,8	1,0	2,5...0,7	1,0...3,0	Не более 0,002...0,006

Последнее направление предпочтительно, так как общегородские очистные сооружения оказываются в очень опасном положении при залповых выбросах стоков, что в аварийных ситуациях не может быть полностью исключено. Кроме того, на ряд компонентов сточных вод отсутствуют нормативы ПДК, что исключает их сброс на внешние очистные сооружения.

Отдельно от жидких стоков перерабатываются избыточные растворы сероочистных установок, содержащие тиоцианат и тиосульфат натрия, и некоторые другие вещества в очень высоких концентрациях. Они не должны смешиваться с фенольными водами и перерабатываются самостоятельно и независимо.

21.3.1. Очистка сточных вод от фенолов

Обычно перед обесфеноливанием сточные воды очищаются от аммиака. Аммиак удаляют на установке переработки надсмольных вод, описанной в гл. 18. Полнота десорбции аммиака определяется только эффективностью используемой аммиачной колонны и режимом ее эксплуатации. Извлечение фенолов с целью утилизации экономично при содержании их в сточных водах свыше 1 г/дм^3. При меньших концентрациях фенолов их реализация не покрывает расходы на извлечение и экономически целесообразно уничтожать их на стадии доочистки.

Для извлечения фенолов в коксохимической промышленности преимущественно применяют пароциркуляционный или, как его иногда называют, эвапорационный метод, пригодный именно для извлечения фенолов с низкими температурами кипения (фенол и креозолы). Экстракционное обесфеноливание в отечественной химии практически не применяется. За рубежом имеется ряд установок экстракционного обесфеноливания и на коксохимических предприятиях, хотя, в основном, оно применяется при очистке сточных вод низкотемпературных процессов пиролиза твердых горючих ископаемых, так как является единственно возможным для извлечения из сточных вод двухатомных фенолов.

Технологическая схема пароциркуляционного обесфеноливания представлена на рис. 21.1. Основным аппаратом в этой схеме является двухсекционный скруббер, секции которого разделены по жидкой фазе. Надсмольная вода поступает на верхнюю секцию аппарата, где при 100...103 °С фенолы из воды десорбируются в поток водяного пара. Последний после выхода из верхней секции вентилятором подается в нижнюю секцию, где из него раствором фенолятов натрия извлекают фенолы.

Очищенный пар возвращается в верхнюю секцию аппарата. Для поддержания заданной рабочей температуры и компенсации тепловых потерь через стенки аппарата в нижнюю часть его с помощью паровых змеевиков или кипятильника подводится тепло.

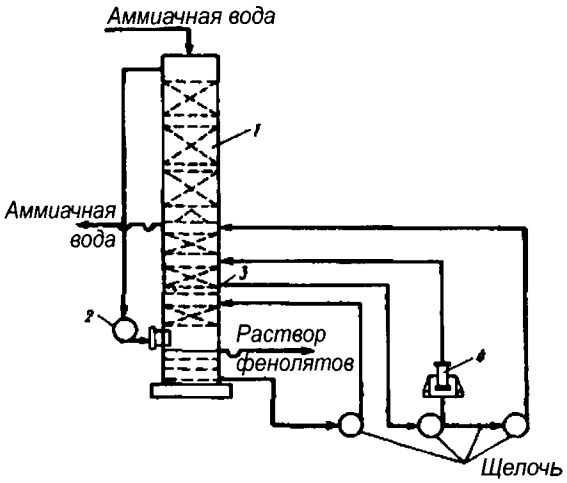


Рисунок 21.1 — Установка пароциркуляционного обесфеноливания сточных вод:
1 — верхняя секция скруббера; 2 — вентилятор; 3 — нижняя секция скруббера; 4 — подогреватель

При 102 °С коэффициент распределения фенолов между жидкой и паровой фазами

$$K = C_п/C_ж = 2,$$

где $C_п$ и $C_ж$ — концентрации фенолов в паровой (в расчете на конденсат пара) и жидкой фазах, % мас.

Минимальный расход сухого пара при очистке воды, содержащей до 2,0 г/дм^3 фенолов, составляет в этих условиях 1400 м^3/м^3 воды. Фактический расход пара поддерживается в пределах 1500...2200 м^3/м^3 воды. Таким образом, в аппарате, производительностью по сточной воде 30...40 м^3 воды в час, циркулирует 60...80 тыс. м^3 пара в час. Поэтому диаметр скруббера составляет 4,5...5,5 м, а мощность привода вентилятора превышает 100 кВт. Степень обесфеноливания воды 70...96 % мас. и определяется полнотой обесфеноливания пара в нижней секции.

Натриевые соли фенолов подвергаются в условиях работы скруббера заметному гидролизу. Для улучшения обесфеноливания пара в нижней секции скруббера необходим противоток, кроме того, в верхней части аппарата следует поддерживать значительный избыток щелочи. В то же время при использовании насадочной нижней секции обесфеноливающего скруббера выполнение этих условий оказывается невозможным из-за несоответствия количества щелочи, которую по условиям материального баланса следует подавать на орошение, и условий эффективной работы насадочного абсорбера. Аппараты такого типа хорошо работают при плотности орошения не менее 1,2 м^3/м^2 сечения аппарата в 1 ч. Легко подсчитать, что выполнение этого требования возможно только при

подаче орошения в количестве, в десятки раз превышающем необходимое по условиям равновесия. Чтобы выйти из этой ситуации, на большинстве предприятий создают несколько контуров циркуляции фенолятов в нижней части аппарата (с нарастанием избытка свободной щелочи по высоте). Свежую щелочь на верхний ярус насадки подают периодически (через 15 мин по 30...60 с). В этих условиях содержание фенолов в воде уменьшается до 0,25...0,30 г/дм^3, то есть полнота очистки около 70...80 % мас.

Для улучшения очистки от фенолов применяют аппараты с тарелками в нижней секции. Колпачковые и клапанные тарелки гарантируют достаточно стабильную работу даже при незначительных плотностях орошения. В этом случае обеспечиваются полный противоток и непрерывная подача щелочи на орошение. В результате полнота обесфеноливания составляет 95...96 % мас. и остаточное содержание фенолов в воде 0,05...0,7 г/дм^3.

На работу обесфеноливающего скруббера влияет полнота десорбции в аммиачной колонне аммиака и, следовательно, диоксида углерода и сероводорода. Содержание аммиака (летучего) в поступающей на обесфеноливающий скруббер воде не должно превышать 0,1 г/дм^3. Пароциркуляционная установка проста в эксплуатации, а вода, очищаемая в ней, не соприкасается с посторонними реагентами. При производительности по воде 30...40 м^3/ч установка расходует 0,9 кг щелочи на 1 кг извлеченных фенолов и в расчете на 1 м^3 воды — 15...20 кг пара и 3,5...4,0 кВт · ч электроэнергии. Экстракционное обесфеноливание предполагает обработку предварительно очищенной от масел и смолистых веществ сточной воды селективным растворителем с последующей регенерацией растворителя и выделением из него фенолов. Регенерированный растворитель вновь возвращается на экстракцию. Регенерацию осуществляют либо при отгонке растворителя от фенолов (или фенолов от растворителя), что возможно при значительных различиях в температурах кипения и высокой концентрации фенолов в экстракте, либо путем экстракции фенолов из растворителя щелочью с приготовлением растворов фенолятов.

Требования к селективному растворителю: он должен быть дешевым и доступным, практически не растворимым в воде, не разлагающимся при действии воды или растворенных в ней веществ, стабильным, относительно мало летучим, обладать высоким коэффициентом распределения. Важная особенность экстракции — относительная стабильность коэффициентов распределения, которые в соответствии с уравнением Шилова имеют вид:

$$K_{распр} = (C_Р/C_В)^n,$$

где $C_Р$ и $C_В$ — равновесные концентрации фенола в растворителе и в воде, соответственно, n — показатель степени.

Чем больше $K_{распр}$, тем меньший объем растворителя необходим в цикле, тем большей будет концентрация фенолов в экстракте и тем меньшими будут затраты на регенерацию растворителя и выделение фенолов.

Коэффициенты распределения для различных фенолов различаются. Они, как правило, значительно выше у плохо растворимых в воде гомологов фенола. В качестве растворителя применяют бензол, бутилацетат, высшие спирты и др.

Экстракция — физический процесс, поэтому высокая степень извлечения фенолов и необходимое насыщение фенолами экстракта достигаются только при использовании многоступенчатых (5...7 теоретических ступеней) противоточных аппаратов или установок. Экстрагенты подают в избытке, на 30...40 % больше необходимого по условиям равновесия.

Для экстракции используют аппараты разных типов, включая насадочные колонны и колонны с перфорированными тарелками, ротационно-дисковые экстракторы, пульсационные экстракторы и аппараты с наборами вибрирующих сит. Общим недостатком всех этих конструкций оказывается сравнительно небольшая скорость встречных потоков, а также трудность повышения интенсивности массообмена. Дело в том, что хотя применение перемешивания или пульсации и развивает контакт между фазами, но при этом рост интенсивности массообмена ограничивается трудностью разделения образующихся при этом тонкодисперсных эмульсий «вода — растворитель». Упомянутое противоречие разрешается при использовании центробежных экстракторов, в которых фактор разделения в 50...500 раз превышает напряженность поля земного тяготения. Очень важным преимуществом центробежных противоточных экстракторов непрерывного действия оказывается и их компактность (единовременно находящееся в цикле количество растворителя в 40...60 раз меньше, чем при использовании колонных экстракторов).

Использование центробежных экстракторов требует тщательной очистки от взвешенных частиц и смолы перед экстракцией, высокой культуры монтажа и эксплуатации, но отмеченные выше преимущества названных аппаратов объясняют достаточно широкое применение их в зарубежной коксохимической промышленности.

При экстракционном обесфеноливании фенолы извлекаются из воды на 96...99 % до остаточного содержания 0,005...0,02 г/дм^3. В сырых фенолах находится небольшое количество примеси растворителя (0,1...0,3 % об.), а расходные показатели на 1 м^3 сточной воды составляют 0,12...0,25 кг растворителя, 0,3...0,4 МДж пара и 10...20 МДж электроэнергии.

21.3.2. Биохимическая очистка сточных вод

Наиболее простой и рациональный способ уничтожения остатков фенолов в сточных водах — их окисление с образованием CO_2 и H_2O. Применяют различные методы окисления. На установках небольшой мощности оправдано использование озона и некоторых других окисляющих агентов (пероксид во-

дорода). Однако эти методы связаны с очень большими энергозатратами и не гарантируют полного окисления фенолов.

При очень больших объемах перерабатываемых сточных вод предпочтительным методом глубокой очистки стоков является аэробная биохимическая очистка, гарантирующая удаление основной массы фенолов, тиоцианатов и цианидов.

Биохимическое окисление — широко применяемый на практике метод очистки производственных сточных вод. Главным действующим началом при биохимической очистке являются микроорганизмы, использующие в качестве питательных веществ и источников энергии растворенные органические и неорганические соединения. Из них микроорганизмы берут все необходимое для размножения, увеличивая при этом активную биомассу.

Загрязняющие сточную воду вещества при их аэробной биохимической очистке окисляются активным илом, представляющим собой биоценоз, обильно заселенный микроорганизмами. Активный ил разрушает органические и неорганические соединения в специальных сооружениях — аэротенках — в условиях аэрации воздухом сточной воды и ила, находящегося благодаря аэрации во взвешенном состоянии. В процессе очистки микроорганизмы активного ила, контактируя с органическими и неорганическими веществами сточных вод, разрушают их при помощи различных ферментов.

Для создания протоплазмы клетке микроорганизмов нужны биогенные элементы: углерод, азот, кислород, водород, фосфор, калий, железо, магний и различные микроэлементы. Многие из этих элементов бактериальная клетка может почерпнуть из загрязнений сточных вод коксохимического производства. Недостающие элементы, чаще всего фосфор и реже калий, приходится добавлять в очищаемую сточную воду в виде ортофосфорной кислоты и соли (марганцевокислый калий).

Для нормального процесса синтеза клеточного вещества, следовательно, и для эффективного процесса очистки сточной воды в среде должна быть достаточная концентрация всех основных биогенных элементов, которая для сточных вод коксохимического производства определяется соотношением

$$БПК_{полн} : N : P = 100 : 5 : 1,$$

где $БПК_{полн}$ — полная биологическая потребность в кислороде, O_2, мг /л; N — концентрация азота, мг/л; P — концентрация фосфора, мг/л.

Способ биохимической очистки обычно применяется для очистки промышленных сточных вод после обработки их физико-химическими методами, при помощи которых из вод удаляются не поддающиеся биологическому разрушению токсичные вещества, и снижается концентрация загрязнений. Возможность биохимической очистки сточных вод определяется соотношением $БПК_{полн}$ к ХПК (химическая потребность в кислороде), которое должно быть меньше 0,4.

К числу преимуществ метода биохимической очистки относится способность разрушать различные классы органических соединений, однако ряд орга-

нических соединений не подвергаются биохимическому окислению. Отдельные органические соединения распадаются, но продукты распада не окисляются до углекислого газа и воды. Эти продукты распада могут быть иногда даже более токсичны, чем исходные вещества. Иногда биохимическое окисление невозможно из-за высокой концентрации загрязнений в сточной воде, оказывающих токсичное влияние на микроорганизмы.

Биохимический распад того или иного вещества зависит от ряда химических и физических факторов, как, например, наличия функциональных групп в молекуле, величины молекулы и ее структуры, растворимости вещества, образования промежуточных продуктов и их взаимодействия и других. Образование промежуточных продуктов обуславливается также биологическими факторами — сложностью обменных процессов в клетках микроорганизмов, вариабельностью штаммов бактерий, влиянием среды и длительностью адаптации микроорганизмов.

Большая или меньшая трудность биологического окисления зависит от строения органических соединений.

Экспериментально доказано, что бензол в незначительной степени окисляется микроорганизмами, производные его с короткой боковой цепью, например толуол, разлагаются несколько легче.

Двухатомные фенолы успешно окисляются адаптированным комплексом бактерий, причем пирокатехин вдвое быстрее, чем резорцин. Наиболее трудно окисляется гидрохинон. При окислении многоатомных фенолов образуются окрашенные хиноидные соединения.

Возможность биохимического окисления фенола известна уже давно. Для очистки от фенола сточных вод коксохимического производства с 1952 г. используется бактериальный комплекс фенолразрушающих микроорганизмов, выделенных из почвы коксохимического завода Киевским институтом общей и коммунальной гигиены. Применив этот комплекс для обогащения активного ила, нарастающего при очистке фенольной сточной воды в аэротенках, Киевский институт общей и коммунальной гигиены и Гипрококс назвали метод очистки «микробным». Это условное название употребляется и до настоящего времени, хотя по существу это биохимическая очистка активным илом, обогащенным фенол- и роданидразрушающими микроорганизмами.

Работами многих исследователей установлена последовательность разрушения фенола микроорганизмами и выделены образующиеся при этом промежуточные продукты. Биохимическое окисление фенола идет стадийно через пирокатехин, цис-цис-муконовую кислоту, лактон, β-кетоадипиновую кислоту, янтарную кислоту, уксусную кислоту. Конечными продуктами биохимического окисления фенола являются CO_2 и H_2O.

В сточных водах коксохимического производства содержатся роданиды. Биохимическое окисление последних роданидразрушающими микроорганизмами идет с образованием ионов аммония и сульфата.

Эффективность биохимической очистки зависит от ряда факторов, основными из которых являются температура, реакция среды (pH), кислородный режим,

наличие биогенных элементов и токсичных веществ, уровень питания микроорганизмов.

Оптимальная температура, при которой хорошо развиваются фенол- и роданидразрушающие микроорганизмы — 30...35 °С. Активная жизнедеятельность данных микроорганизмов сохраняется при 20...40 °С. Если температурный режим не соответствует оптимальному, то рост культуры, а также скорость обменных процессов в клетке заметно ниже расчетных значений. Наиболее неблагоприятное влияние на развитие культуры оказывает резкое изменение температуры. При аэробной очистке отрицательное влияние повышенной температуры усугубляется уменьшением растворимости кислорода.

Концентрация водородных ионов (pH) существенно влияет на развитие микроорганизмов. Фенол- и роданидразрушающие микроорганизмы лучше всего развиваются в среде с pH 6,5...8,0. Отклонение pH за пределы 6...9 влечет за собой уменьшение скорости окисления вследствие замедления обменных процессов в клетке, нарушения проницаемости ее цитоплазматической мембраны и прочее, что приводит к ухудшению биохимической очистки. При pH ниже 5 и выше 10 микроорганизмы погибают.

Если значения температуры и pH выходят за пределы оптимальных и особенно допустимых величин, необходимо корректировать эти параметры в сточных водах, поступающих на биохимическую очистку.

В фенольных сточных водах коксохимического производства содержится значительное количество аммиака и солей аммония. Около 50 мг/л аммонийного азота потребляется в процессе жизнедеятельности фенол- и роданидразрушающих бактерий. Однако в процессе биологического окисления роданидов и других азотсодержащих загрязнений образуется дополнительное количество аммонийного азота. По существующим нормам приема сточных вод в городскую канализацию для доочистки на городских очистных сооружениях концентрация аммонийного азота в биохимически очищенных фенольных водах находится на 2 и более порядков выше допустимой. В связи с этим в мировой практике, а также в России в настоящее время внедряются процессы биологической дезазотизации сточных вод.

Полная биологическая дезазотизация сточных вод включает две стадии: нитрификацию — окисление аммонийного азота растворенным кислородом воздуха нитрифицирующими бактериями до нитритов и /или нитратов и денитрификацию — восстановление нитритов и нитратов денитрифицирующими бактериями при сопряженном окислении органического вещества в бескислородной среде. Процесс нитрификации протекает с образованием кислот азотистой (нитрит-ион) и /или азотной, которые необходимо нейтрализовывать для нормального протекания процесса. При денитрификации происходит образование гидроксильного иона, что компенсирует часть щелочности, затраченной на нитрификацию. Поэтому для уменьшения расхода щелочного реагента необходимо организовывать процесс дезазотизации таким образом, чтобы максимально использовать щелочность, образующуюся при денитрификации.

Классический способ дезазотизации — это обеспечение поочередного пребывания сточных вод в кислородной и бескислородной зонах путем многократной рециркуляции. Для упрощения и повышения эффективности этой технологии в ВУХИН (Т. М. Сабирова) разработана однофазовая биотехнология очистки сточных вод от фенолов, роданидов, аммонийного азота и его окисленных форм, исключающая необходимость создания анаэробных зон денитрификации. Сущность однофазовой биотехнологии — это параллельное протекание процессов нитрификации и денитрификации за счет поддержания в системе очистки граничных для этих процессов условий по растворенному кислороду. Эти условия обеспечиваются путем подачи в систему лимитируемого процессом нитрификации количества сжатого воздуха.

Как было показано на практике, однофазовая биотехнология хорошо зарекомендовала себя не только для очистки сточных вод коксохимического производства, но и для очистки сточных вод химического предприятия, причем с использованием как аэротенков-вытеснителей, так и аэротенков-смесителей. В аэробных биологических системах подача воздуха (а также чистого кислорода или воздуха, обогащенного кислородом) должна обеспечивать постоянное наличие в воде растворенного кислорода не ниже 2 мг/л. Система аэрации обеспечивает также перемешивание воды и постоянное поддержание ила во взвешенном состоянии.

На практике для оценки очистных сооружений коксохимических предприятий используют, в основном, величину суточной нагрузки по отдельным загрязнениям и по ХПК (химическая потребность в кислороде) на 1 $м^3$ аэротенка, которую принято называть окислительной мощностью сооружения. Обычно эту величину выражают в килограммах кислорода на 1 $м^3$ аэротенка в сутки (кг/$м^3$ O_2 в сутки).

Токсичным действием при биохимическом окислении могут обладать как органические, так и неорганические соединения, а также металлы.

В результате токсичного действия веществ задерживается рост и развитие микроорганизмов или они погибают. В сточных водах коксохимического предприятия содержится большое количество веществ, которые тормозят развитие микроорганизмов, а некоторые могут привести к их гибели.

Отрицательное воздействие на процесс биохимической очистки сточных вод оказывает повышенная минерализация стока. Верхним пределом минерализации производственных сточных вод, поступающих в аэротенки, считается содержание солей в количестве 10 г/л. Резкие колебания в степени минерализации неблагоприятно отражаются на качестве очищенного стока. Осмотический шок, вызываемый минеральными солями, приводит к выделению органического вещества из клеток ила, что ведет к нарушению окислительных процессов. Низкие гидравлические нагрузки и высокие концентрации активного ила делают менее заметным влияние повышенных концентраций солей на эффективность работы аэротенков.

Самыми важными факторами формирования биоценоза илов биохимических установок являются состав очищаемых сточных вод и величина нагрузки на ил.

Действие других факторов — температуры, перемешивания, концентрации растворенного кислорода — практически не изменяет качественный состав илов, но влияет на количественное соотношение различных групп микроорганизмов.

Основными факторами, влияющими на продолжительность процесса биохимической очистки, являются концентрация поступающих загрязнений, необходимая степень очистки, химическая природа загрязнения и концентрация активного ила.

Для проектирования биохимических установок коксохимических предприятий обычно принимается следующий состав сточных вод, поступающих в аэротенки, мг/л: фенолы — 400, роданиды — 400, цианиды — 20, общие масла — 35, аммиак летучий — до 250, аммиак общий — 500, ХПК — 3000. Состав очищенной воды по основным загрязнениям при проектировании современных биохимических установок, мг/л: фенолы — 0,5...2; роданиды — 1...3; цианиды — до 1, общие масла — 5...10; аммонийный азот — 10...30; ХПК — 200...500.

Общая загрязненность сточных вод до и после очистки достаточно полно характеризуется аналитически определяемой величиной ХПК. Для биохимического окисления веществ обобщающим показателем обычно является величина БПК, которая определяется экспериментально при биохимическом окислении веществ в течение 5 сут. — БПК5, 20 сут. — БПК20 или $БПК_{полн}$. В фенольных стоках коксохимического производства большая часть загрязнений биохимически трудно окисляется, поэтому для этих вод более показательна величина ХПК отдельных веществ (мг O_2 на мг вещества), а также соотношение БПК и ХПК — чем оно ниже, тем легче происходит биохимическое окисление вещества.

Оптимальная доза активного ила рекомендуется 3 г/л (при 2-часовом времени отстаивания очищенной воды во вторичном отстойнике).

Повышая дозу активного ила в аэротенках, следует иметь в виду, что при высокой концентрации биомассы (на практике можно поддерживать 5...6 г/л) не сохраняется прямая пропорция между концентрацией ила и скоростью окисления загрязнений.

Сточные воды различных предприятий могут сильно различаться по содержанию отдельных загрязнений, следовательно, необходимо экспериментально определять оптимальную концентрацию активного ила для каждой биохимической установки.

При двухступенчатой очистке сточных вод на первой ступени (обесфеноливании) активный ил (точнее, биомасса) обычно мелкодисперсный, плохо отстаивающийся, поэтому для поддержания необходимой концентрации биомассы в аэротенке в них осуществляется возврат очищенной воды (до 50 % и более) из сборника обесфеноленных вод.

На второй ступени очистки (обезроданидовании) образуются хорошо оседающие хлопья активного ила (за счет обогащения биомассы простейшими микроорганизмами, которые являются индикатором достаточно глубокой очистки). Возврат сгущенного активного ила из вторичных отстойников технически должен быть организован таким образом, чтобы не разрушать хлопья активного ила (поэтому

предпочтительно возврат производить с помощью эрлифтного, а не центробежного насоса). Целесообразно перед подачей возврата ила в аэротенк направлять его через специальную емкость с аэрацией сжатым воздухом (регенератор ила).

Повышение концентрации активной биомассы в аэротенках можно осуществлять переоборудованием их в биотенки, то есть заполнением части объема аэротенка неподвижно закрепленным пористым материалом (на котором нарастает и закрепляется биопленка), либо использованием плавающего в объеме аэротенка твердого сорбента (биосорбционная очистка).

Резкие колебания концентрации поступающих со сточной водой загрязнений приводят к нарушению биохимической очистки, для компенсации этих колебаний биохимические установки оборудуются усреднителями. Стабилизировать, а также повысить глубину очистки сточных вод позволяет переоборудование усреднителей в предаэротенки: в усреднители подается очищенная сточная вода с активным илом в количестве 10...20 % об. от поступающей фенольной воды и несколько увеличивается количество подаваемого для перемешивания воды в усреднителе сжатого воздуха — до 30 $м^3/м^3$ поступающей сточной воды. Происходящее в предаэротенке небольшое разбавление исходной воды очищенной водой также благоприятно влияет на дальнейшую биохимическую очистку. Опыт эксплуатации показал, что в предаэротенке окисляется 25...30 % мас. поступающих фенолов, существенно уменьшается отрицательное влияние залповых сбросов на жизнедеятельность активного ила в аэротенках.

Эффективность биохимической очистки во многом определяется конструкцией аэрационных систем. На отечественных биохимических установках испытаны различные аэрационные системы: пневматическая, пневмомеханическая, механическая. Выбор аэрационной системы должен основываться на сравнении их эффективности, производительности по кислороду, степени использования кислорода воздуха, а также на оценке эксплуатационных достоинств и недостатков. Кроме того, для обеспечения достаточно полной биохимической очистки аэрационная система должна обеспечивать также хорошее перемешивание сравнительно большого количества активного ила, а при значительном объеме аэрационных сооружений — не вызывать переохлаждения сточной воды (это особенно значимо при окислении роданидов).

Пневматическая аэрация через перфорированные металлические или пластмассовые трубы (среднепузырчатая система аэрации) дает очень низкий коэффициент использования кислорода воздуха — около 2 % об.; кроме того, поддержание активного ила во взвешенном состоянии недостаточно удовлетворительное.

Современные биохимические установки на коксохимических заводах довольно мощные сооружения. С учетом климатических условий, эксплуатационных затрат на обслуживание и ремонт, возможностей управления процессом биохимической очистки наиболее целесообразно сооружать центральную воздуходувную станцию, а в качестве аэрационной системы использовать эрлифтные аэраторы. На большинстве действующих биохимических установок наиболее

распространена в настоящее время эрлифтная система аэрации с коэффициентом использования кислорода 12 % мас. Практический опыт работы показал, что высота аэратора должна быть на 0,17...0,3 м ниже уровня воды в аэротенке, чтобы предотвратить образование волны.

При эксплуатации аэротенков в них наблюдается образование большого количества пены. Причиной образования устойчивых пен является присутствие в сточных водах поверхностно-активных веществ и стабилизаторов пены: тонкодисперсных порошков кокса; пека; жидких полимеров; компонентов каменноугольной смолы, входящих в нерастворимые в толуоле вещества. Стабилизатором пены является также мелкодисперсный активный ил. По мере укрупнения активного ила его стабилизирующее воздействие на пену снижается. Гидравлический способ гашения пены малоэффективен для аэротенков с большой поверхностью, так как трудно обеспечить распределение воды равномерно по всей поверхности, к тому же большое количество воды, подаваемой для гашения пены, нарушает нормальный процесс очистки. Наиболее эффективно использовать аэротенки с перекрытием и подсводовым пространством высотой до 2 м: при этом пена разрушается поступающей сточной водой и очищенной водой, возвращаемой из вторичного отстойника. Практика показала, что высота слоя пены не превышает 1,5...2 м. Наличие перекрытия аэротенка позволяет осуществить организованный выброс отработанного воздуха и реализовать мероприятия по очистке его от вредных выбросов в атмосферу.

Инженерное оформление схемы биохимической очистки принципиально изменилось за два последних десятилетия: подача воды в аэротенки производится насосами, а не самотеком, это облегчает регулировку гидравлических нагрузок, контроль расходов, позволяет в процессе эксплуатации изменять направление потоков с наименьшими затратами; появились и хорошо зарекомендовали себя металлические аэротенки в наземном исполнении (это, в частности, исключает загрязнение окружающей территории за счет неплотностей сооружений, характерных при сооружении аэротенков из сборного железобетона).

При проектировании биохимических установок приняты следующие основные расчетные зависимости (их необходимо также использовать в процессе эксплуатации при анализе работы установки). Объем аэротенков 1-й и 2-й ступеней (V) определяется на основе окислительной мощности по фенолам и роданидам, соответственно

$$V = \frac{L(C_1 - C_2)\cdot 24}{OM \cdot 1000} \text{ м}^3,$$

где L — количество сточной воды, м^3/ч; C_1 и C_2 — концентрации окисляемого вещества соответственно до и после очистки, мг/л; OM — окислительная мощность аэротенка (в кг окисляемого вещества на 1 м^3 аэротенка в сутки).

Окислительная мощность зависит от исходной концентрации вещества, состава сточных вод, эффективности аэрации и других факторов; определяется

экспериментально. Для сточных фенольных вод коксохимических предприятий окислительная мощность по фенолам находится в пределах 0,6...1,2; для роданидов 0,3...0,4 (то есть в 2...3 раза ниже, чем для фенолов).

Расход воздуха в аэротенке ($Q_в$) рассчитывается по формуле:

$$Q_в = \frac{L(ХПК_1 - ХПК_2)\cdot 100 K_1}{0,21\cdot 1,429\cdot 1000\Psi} \text{ м}^3/\text{ч},$$

где L — количество сточной воды, м³/ч; $ХПК_1$ и $ХПК_2$ — окисляемость сточной воды соответственно до и после очистки, мг O_2/л воды; K_1 — коэффициент запаса (обычно принимают 1,2...1,25); 0,21 — объемная доля кислорода в воздухе; 1,429 — плотность кислорода при нормальных условиях, кг/м³; Ψ — коэффициент использования кислорода воздуха для данной системы аэрации, % об.

Общие требования к качеству сточных вод, поступающих на биохимическую установку:

1. Обеспечение концентраций не выше предельно допустимых для ряда веществ, которые отрицательно влияют на биохимическое окисление (вплоть до его прекращения), в том числе определяющих pH сточной воды (табл. 20.4).
2. Обеспечение оптимального температурного режима процесса (табл. 21.4).
3. Отсутствие залповых сбросов вредных для нормального биохимического процесса веществ.
4. Равномерность поступления сточных вод на биохимическую установку и их состава по основным компонентам, которые биохимически окисляются.

Опыт эксплуатации действующих биохимических установок показывает, что нарушение этих условий, даже при наличии достаточного объема аэрационных сооружений, приводит к резкому ухудшению качества биохимической очистки и даже аварийному расстройству работы биохимической установки, что особенно опасно для тех предприятий, сточные воды которых передаются для доочистки на городские очистные сооружения.

На отечественных коксохимических предприятиях для очистки сточных вод применяются биохимические установки, имеющие в своем составе отделения предварительной (механической) очистки и биохимической очистки. Отделение предварительной очистки предназначено для извлечения из сточных вод смол и масел отстаиванием и флотацией.

В настоящее время только на отдельных биохимических установках, когда не требуется очистка сточных вод от роданидов, биохимическая очистка осуществляется в одну ступень, но чаще в две ступени: на первой — очистка от фенолов и частично цианидов, на второй — от роданидов и цианидов.

Принципиальная технологическая схема современной биохимической установки для очистки сточных вод коксохимического производства приведена на рис. 21.2.

Таблица 21.4 — **Требования к качеству сточных вод, поступающих на биохимическую установку**

Показатели	Механическая очистка	Биохимическая очистка
Температура, °С, не более	50	35,0
pH, не более	9	8,5
pH, не менее	7	7,0
ХПК, мг O_2/л	3000,0	2000,0
Содержание веществ, в мг/л, не более:		
общих масел	500	35,0
цианидов	100	9,0
аммиака летучего	не регламентируется	250,0
аммиака общего	то же	2000,0
фенолов летучих	—"—	400,0
роданидов	—"—	600,0
пиридиновых оснований	—"—	200,0
нафталина	—"—	10,0
гидрохинона	—"—	15,0
бензола	11	10,0
толуола	то же	7,0
хлорбензола	—"—	10,0
сульфидов	—"—	20,0
мышьяка	—"—	0,2
меди	—"—	0,5
никеля	—"—	1,0
свинца	—"—	1,0
хрома	—"—	2,7
цинка	—"—	11,0

Примечания:

1. При больших концентрациях предусматривается резерв в объемах аэротенков и расхода воздуха. Содержание фенолов летучих перед аэротенками второй ступени должно быть не более 5 мг/л.

2. В тех случаях, когда сточные воды содержат несколько видов токсичных веществ, расчет сооружений биохимической очистки ведется по наиболее сильнодействующему из них, при этом допустимая концентрация остальных уменьшается примерно на 50 % от приведенной в таблице, а при наличии в сточных водах солей тяжелых металлов — на 70 %.

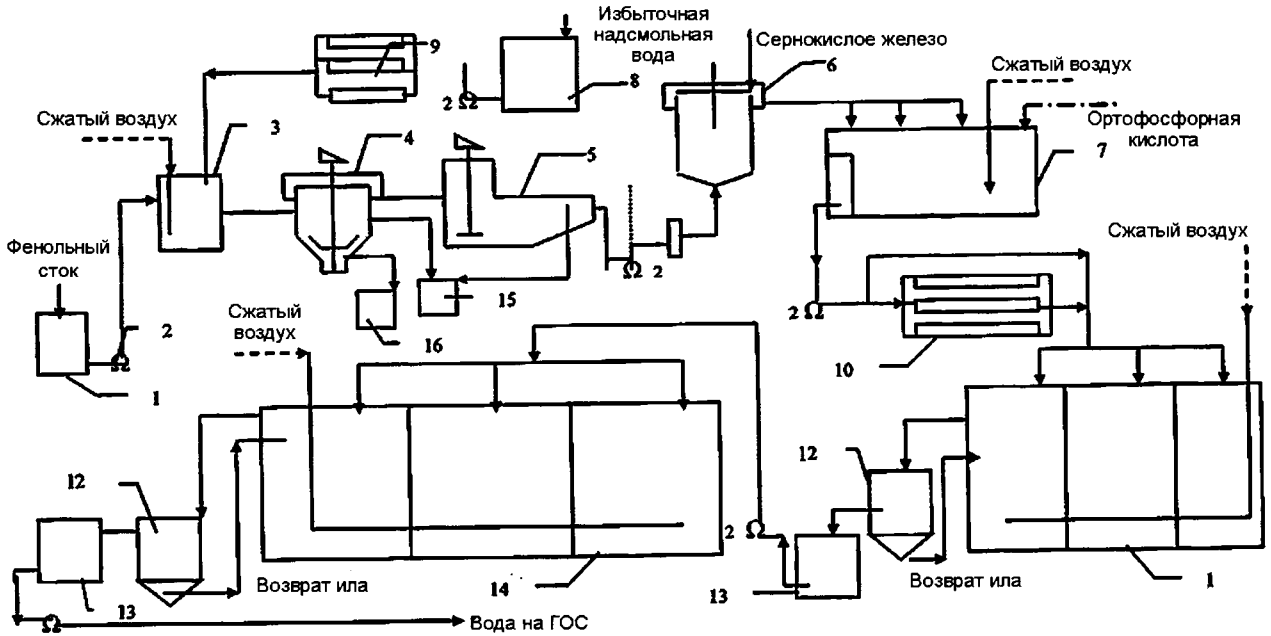


Рисунок 21.2 — Технологическая схема типовой биохимической установки:
1 — приемник фенольных сточных вод; 2 — насос; 3 — преаэратор; 4 — первичный отстойник; 5 — импеллерный флотационный маслоотделитель; 6 — напорный флотатор; 7 — усреднитель-предаэротенк; 8 — сборник избыточной надсмольной воды; 9 — холодильник типа «труба в трубе»; 10 — кожухотрубчатый ТО; 11 — аэротенки первой ступени; 12 — вторичный отстойник; 13 — сборник очищенной воды; 14 — аэротенки второй ступени; 15 — сборник смол; 16 — сборник масел

Сточная вода фенольной канализации поступает в приемник *1*, откуда насосом *2* подается в преаэратор *3*, где ее аэрируют воздухом. Из преаэратора сточная вода поступает в первичные отстойники *4* для очистки от смол. В первичных отстойниках также удаляется часть легких масел, всплывающих на поверхность.

Из первичных отстойников сточная вода подается для окончательного обезмасливания на двухступенчатую реагентную флотацию. На ряде установок первая ступень — флотационный маслоотделитель безнапорного типа (импеллерный) *5*, вторая ступень — напорный флотатор *6*. На вновь строящихся установках обе ступени обезмасливания — напорные флотаторы. В качестве реагента в настоящее время используют сернокислое закисное железо. Обычно в технологической схеме предусмотрена возможность подачи реагента также перед первичными отстойниками. Для интенсификации процесса обезмасливания рекомендуется к очищаемой воде добавлять очищенную воду с илом в количестве примерно 5 % об. от расхода воды. Очищенные от смол и масел сточные воды поступают в усреднитель-предаэротенк *7*.

Внедрение на действующих биохимических установках рекомендаций ВУХИН по переоборудованию усреднителей в предаэротенки, то есть использование их для усреднения и предварительной биохимической очистки сточных вод от фенолов, позволило повысить глубину очистки сточных вод, а в отдельных случаях осуществлять очистку от роданидов в аэротенках первой ступени.

Избыточная надсмольная вода поступает в сборник *8*, затем подается насосом в холодильники типа «труба в трубе» (или кожухотрубчатые холодильники) *9* и после охлаждения до 40 °С (в летнее время) — в преаэратор *3*. Имеется опыт снижения температуры надсмольной воды в аппаратах воздушного охлаждения. В случае хорошей очистки от смолистых веществ избыточной надсмольной воды в аммиачно-обесфеноливающем отделении цеха улавливания она после охлаждения может подаваться непосредственно в усреднитель-предаэротенк *7*.

Усредненная и предварительно биохимически обработанная в усреднителе сточная вода насосом подается в аэротенки первой ступени очистки *11*. Для поддержания оптимальной для биохимического окисления фенолов и роданидов температуры 30...35 °С сточная вода перед поступлением в аэротенки первой ступени при необходимости охлаждается или подогревается в кожухотрубчатом ТО *10*. Прошедшая очистку в аэротенках первой ступени сточная вода поступает в отстойник *12*, который может быть встроенным в аэротенки, и затем в аэротенк второй ступени *13*. Из отстойника *12* осуществляется возврат активного ила с очищенной водой в количестве 50 % об. от очищаемой на установке сточной воды в усреднители-предаэротенки (10...20 % об.) и в аэротенки первой ступени (30...40 % об.).

Сточная вода после очистки в аэротенках второй ступени поступает во вторичные отстойники, откуда осветленная вода переливается в сборник *15*, а отстоявшийся активный ил с очищенной водой в количестве до 50 % насосом возвращается в аэротенки второй ступени. Периодически избыточный активный ил

передается на уничтожение в специальной установке термообезвреживания или с очищенной сточной водой на тушение кокса. Очищенная сточная вода направляется на тушение кокса либо на городские очистные сооружения для доочистки с хозяйственно-бытовыми водами.

Сжатый воздух, используемый для аэрации сточной воды в аэротенках первой и второй ступеней очистки и в усреднителях-предаэротенках, подается от воздуходувок.

Подача биогенной добавки — раствора ортофосфорной кислоты — производится в усреднитель-предаэротенк.

В составе биохимической установки имеются также насосные для перекачки сточной воды, резервные (регулирующие) емкости, емкости для хранения, приготовления и дозирования ортофосфорной кислоты и сернокислого железа, установка для термического обезвреживания избыточного активного ила. При пуске биохимической очистки, а также на случай отравления активного ила в аэротенках на установке имеются емкости для разведения фенол- и роданразрушающих микроорганизмов (питомники).

Очистка сточной воды при двухступенчатых схемах проходит до остаточного содержания, мг/л: фенолов — 0,5...2; роданидов — до 3 и цианидов — до 5. Установки биохимической очистки — громоздкие сооружения, строительство которых связано с большими капитальными затратами. В то же время эксплуатационные расходы невелики, обслуживание установок несложно и они обеспечивают необходимую степень очистки сточных вод коксохимического производства.

22.1. Газификация твердых топлив

Газификацией называют высокотемпературный некаталитический процесс взаимодействия органической массы твердых или жидких горючих ископаемых с окислителями с получением горючих газов (CO, H_2, CH_4). В качестве окислителей — газифицирующих агентов — используют кислород, воздух, водяной пар, диоксид углерода и их смеси.

Состав генераторного газа и, следовательно, целевое назначение процессов газификации определяется видом применяемого дутья (т. е. составом газифицирующего агента). По виду дутья различают:

- процессы паровоздушной (или парокислородовоздушной) газификации, в которых получают азотсодержащий генераторный газ, применяемый как энергетическое топливо или технологический газ для синтеза аммиака (после конверсии оксида углерода и очистки от CO_2);
- процессы парокислородной газификации, в которых получают смесь оксида углерода и водорода с небольшим количеством метана, используемые как химическое сырье в производстве метанола, синтетических жидких топлив, спиртов и т. п., или только ВСГ после полной конверсии оксида углерода и очистки от CO_2, применяемых в гидрогенизационных процессах переработки нефтяного сырья и углей

Впервые промышленная реализация газификации твердых топлив была осуществлена в 1835 г. в Великобритании с целью получения вначале так называемого «светильного газа», затем энергетического топлива для тепловых и электростанций, а также технологических газов для производства водорода, аммиака, метанола, альдегидов и спиртов посредством оксосинтеза и синтеза жидких углеводородов по Фишеру и Тропшу. К середине XX в. газогенераторный процесс получил широкое развитие в большинстве промышленно развитых стран мира.

Промышленное производство синтетических жидких топлив было освоено в 30-х гг. в Германии, которая обладала значительными запасами дешевых бу-

рых углей. В 1943–1944 гг. работало 14 промышленных установок, на которых осуществлялась каталитическая гидрогенизация ТГИ под давлением Суммарная производительность этих установок достигала 4 млн т/г. Кроме того, работали установки по производству углеводородов из CO и H_2, получаемых при газификации угля, суммарной производительностью около 600 тыс. т/год.

В послевоенный период (1946–1952 гг.) установки по производству жидких и газообразных топлив из ТГИ были построены в ряде стран мира. Например, в бывшем СССР в 50-е гг. работало свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов. Эти станции вырабатывали ежегодно 35 млрд $м^3$ энергетических и технологических газов. В последующие годы «нефтяного бума» в мире производство продуктов газификации ТГИ из-за утраты конкурентоспособности повсеместно (за исключением ЮАР) было прекращено. Однако в последние годы в связи с сокращением ресурсов нефтяного и газового сырья синтетические топлива вновь начинают рассматриваться как одна из существенных составляющих топливно-энергетического баланса.

При взаимодействии углерода топлива с газифицирующими агентами (O_2, H_2O, CO_2) при высокой температуре протекают следующие гетерофазные реакции:

1. $C + O_2 = CO_2 + 394{,}4$ МДж/кмоль углерода;

2. $2C + O_2 = 2CO + 218{,}8$ МДж/кмоль углерода;

3. $C + H_2O = CO + H_2 - 132{,}6$ МДж/кмоль углерода;

4. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 89{,}5$ МДж/кмоль углерода;

5. $C + CO_2 = 2CO - 175{,}8$ МДж/кмоль углерода;

6. $C + 2H_2 = CH_4 + 87{,}4$ МДж/кмоль углерода;

7. $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 42{,}4$ МДж/кмоль.

Сочетание всех этих реакций и определяет состав образующегося генераторного газа. Газифицирующий агент — кислород — подается в процессе в количестве, достаточном для поддержания требуемой температуры газификации (1300...1600 °С при жидком золоудалении и 900...1000 °С при твердом (сухом) золоудалении). Высокий выход целевых компонентов генераторного газа (CO и H_2) обеспечивается главным образом за счет реакций (3, 4, 5, 7) с участием преимущественно водяного пара. Термодинамический анализ показывает, что равновесие всех реакций, протекающих с участием кислорода, практически полностью смещено вправо. Следовательно, в равновесной газовой смеси не может

быть свободного кислорода. Поскольку для равновесия эндотермических реакций благоприятна высокая температура, то с повышением температуры возрастает выход целевых компонентов в генераторном газе по реакциям (3, 4, 5). Роль реакций метанообразования в некаталитических процессах газификации очень мала. Что касается других реакций, то нетрудно убедиться, что они являются линейными комбинациями остальных. Так, реакция (4) является комбинацией (5) и (7), а реакция (2) представляет собой сумму реакций (1) и (5). Для расчета равновесного состава генераторного газа при заданном расходе кислорода достаточно составить и решить два уравнения равновесия реакций (3) и (5) и два уравнения материального баланса по водороду и кислороду. Расход кислорода на процесс рассчитывается из теплового баланса газогенератора.

За более чем вековую историю развития было разработано и внедрено множество вариантов промышленных процессов газификации твердых топлив (шахтная, так называемая слоевая, газификация, как газогенераторы Лурги, газификация в псевдоожиженном слое, например по методу Винклер, и др.).

Одним из наиболее эффективных современных способов газификации твердых топлив является **метод Копперса — Тотцека**, заключающийся в проведении процесса в потоке пылевидного топлива. Схема газогенератора этого типа приведена на рис. 22.1. Он представляет собой горизонтальную реакционную камеру, футерованную изнутри термостойким материалом, охлаждаемую снаружи водой с получением пара низкого давления. Форсунки («горелочные головки») для подачи исходных веществ размещены в расположенных друг против друга реакционных камерах. Пылевидный уголь (с размером частиц ~0,1 мм) потоком азота подается в расходные бункеры *1*, откуда шнеком направляется в форсунки *3*, захватывается потоком кислорода и водяного пара и распыляется в камеру *2*. Соотношение потоков: на 1 м^3 O_2 — до 0,5 кг пара. Зола отводится в жидком виде. Поэтому температура в камере *2* составляет 1500...1600 °С. В реакционной камере достигается высокая степень превращения органической части угля с образованием смеси газов CO_2, CO, H_2, H_2O и H_2S с составом, близким к равновесному. При охлаждении генераторного газа не выделяются органические вещества, поэтому упрощается очистка газа и воды. Зола в жидком виде выводится из нижней части реакционной камеры, охлаждается и удаляется в виде гранулированного шлака.

Газ охлаждается в котле-утилизаторе, при этом образуется пар давлением до 10 МПа. Газ далее охлаждается, промывается циркулирующей водой для удаления частиц пыли и направляется на следующие стадии очистки и переработки.

Развитием метода Копперса — Тотцека являются газогенераторы пылевидного угля по **методу Тексако**. Принципиальная его особенность заключается в проведении газификации под давлением. Измельченный уголь подают в реакционную камеру газогенератора не шнеком, а насосом высокого давления в виде водной суспензии (соотношение вода : уголь = 0,8 : 1,5). Газификация осуществляется подачей насосом жидкого кислорода. Температура в газогенераторе

1100...1500 °С поддерживается в зависимости от температуры плавления золы, которая выводится из системы в расплавленном состоянии. Зола охлаждается водяным паром, гранулируется и через шлюз выводится из системы.

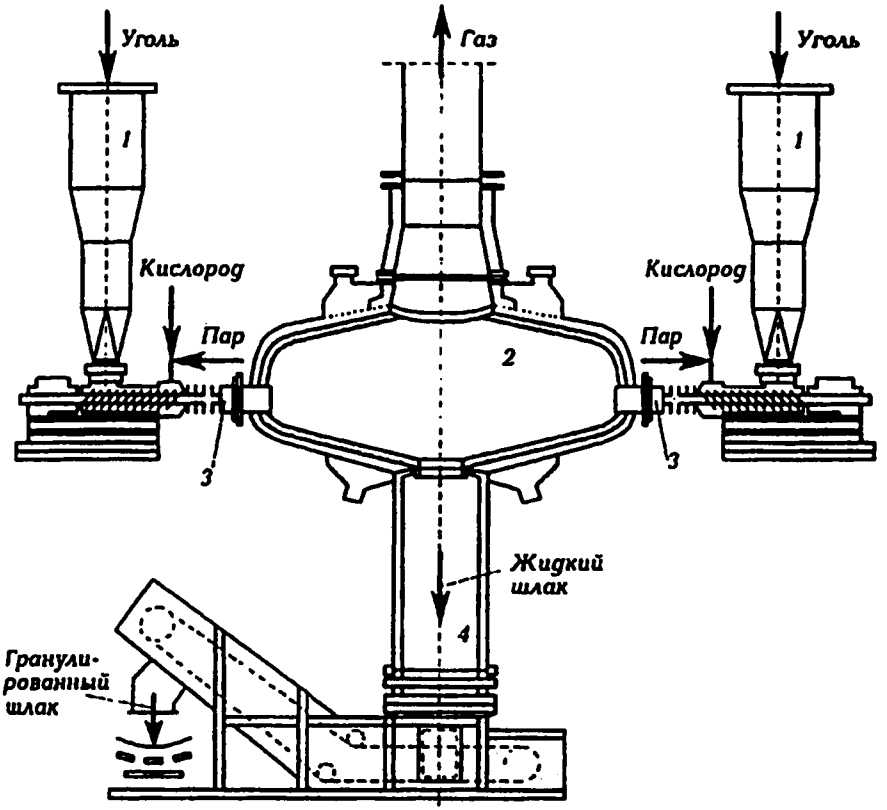


Рисунок 22.1 — Газогенератор для пылевидного угля системы Копперса — Тотцека:
1 — бункеры-дозаторы; 2 — камера газогенератора; 3 — форсунки; 4 — узел отвода жидкого шлака и его грануляции

Формально подача в газогенератор воды снижает тепловой КПД газогенератора. Однако благодаря этому способу отпадает необходимость применения водяного пара в процессе газификации, а пар из котла-утилизатора подается во внешнюю сеть. Для приготовления суспензии можно использовать загрязненные сточные воды, так как в газогенераторе любая органическая примесь превращается в CO и H_2. Поэтому этот процесс может использоваться и для ликвидации сточных вод и выбросов, а также для переработки различных жидких и твердых отходов.

22.2. Синтез углеводородов из CO и H_2 с получением синтетического моторного топлива

В 1923 г. Фишер и Тропш (Ф-Т) разработали способ получения смеси углеводородов на пропитанных щелочью стальных стружках из синтез-газа (CO + H_2), получаемого парокислородной газификацией ТГИ. В 1934 г. фирма «Рурхимия» построила первую промышленную установку на 1000 т/год углеводородов по синтезу Ф-Т.

В 1938–1945 гг. в Германии было построено 9 установок Ф-Т на основе синтез-газа из каменного угля и 2 установки на основе бурого угля. Затем до 1955 г. были построены аналогичные установки во Франции, Японии и Маньчжурии. В 1945–1962 гг. все эти установки из-за их неконкурентоспособности были демонтированы, но в 1956 г. в Сосолбурге (ЮАР) на базе углей, добываемых открытым способом, была введена в эксплуатацию установка «Сосол-1», затем в 1981 г. — «Сосол-2» и в 1984 г. — «Сосол-3» производительностью 2 млн т/год общей мощностью 5 млн т/год. Эти установки состоят из следующих блоков:

- разделение воды на кислород и водород;
- парокислородная газификация углей;
- очистка синтез-газа и синтез Ф-Т.

При синтезе Ф-Т протекают следующие реакции:

$$(2n + 1)H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O, (+165\ кДж/моль);$$

$$(2n)H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O, (\sim +165\ кДж/моль);$$

$$(2n)H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n - 1)H_2O.$$

Продуктами синтеза Ф-Т являются низкомолекулярные алканы и алкены (C_1–C_4), бензиновая фракция (40...180 °С), легкая дизельная фракция 180...230 °С и остаток выше 230 °С, направляемый на окисление с целью производства жирных кислот или для получения жидких и твердых парафинов.

Бензиновая и дизельная фракции синтеза Ф-Т, содержащие значительные количества олефиновых углеводородов, направляются на гидрооблагораживание (гидрокрекинг, гидроизомеризацию). Бензин преимущественно содержит *н*-алканы и имеет низкое октановое число, и поэтому после гидроочистки направляют на каталитический риформинг, а головная фракция — на изомеризацию. Дизельное топливо имеет высокое цетановое число (70), содержит аренов <0,1 %, серы <10 ppm. Оно полностью удовлетворяет современным экологическим требованиям.

Реакции синтеза Ф-Т чрезвычайно экзотермичны, протекают с уменьшением объема реакционной системы, следовательно, термодинамически для них более благоприятны низкие температуры и высокое давление.

В качестве эффективных катализаторов синтеза Ф-Т использовались металлы VIII группы — железо, кобальт, никель и рутений. Из них наибольшее применение получили железные катализаторы, промотированные солями щелочных металлов (например, K_2CO_3). Исходное сырье — синтез-газ — предварительно глубоко очищают от сернистых соединений, смолистых веществ и мехпримесей.

Совершенствование синтеза Ф-Т шло по пути создания высокопроизводительного реакторно-теплообменного оборудования и разработки процессов с одно-, двух- и трехступенчатыми реакционными системами, осуществляемых при различных давлениях. Использовались РР вначале пластинчатого типа (при атмосферном давлении), затем трубчатого типа повышенного давления со стационарным слоем катализатора с отводом тепла реакций кипящей воды.

Последнее достижение в совершенствовании технологии синтеза Ф-Т — создание фирмой «Келлот» процесса с кипящем слоем катализатора (точнее по лифт-реакторному типу). Схема установки «Сосол-3» (ЮАР) в потоке взвешенного порошкообразного катализатора приведена на рис. 22.2.

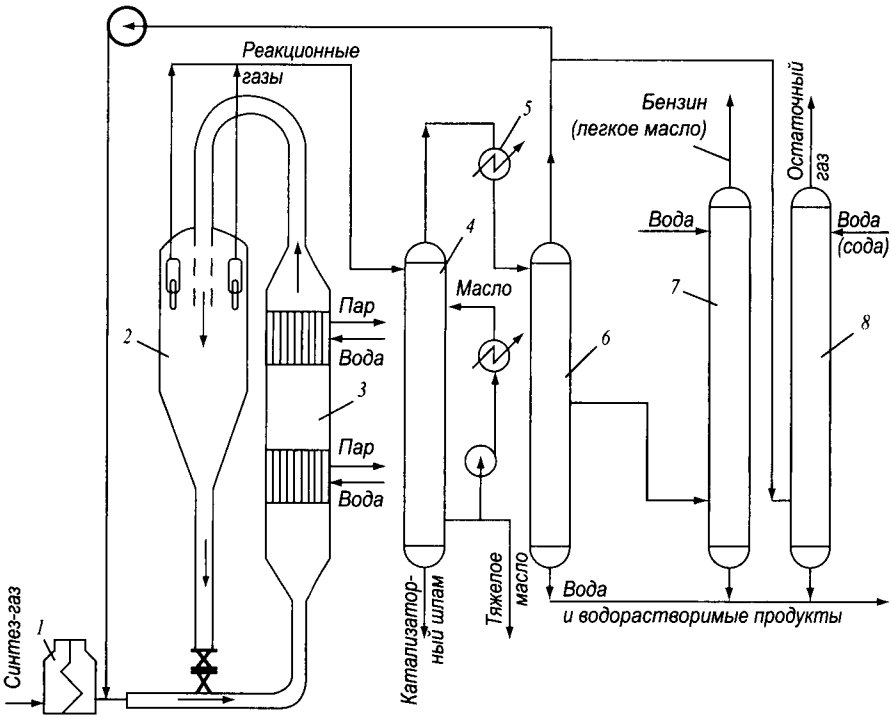


Рисунок 22.2 — Технологическая схема процесса Фишера — Тропша в потоке взвешенного порошкообразного катализатора:
1 — печь; 2 — сепаратор; 3 — лифт-реактор; 4 — колонна-сепаратор для промывки маслом; 5 — конденсатор; 6 — разделительная колонна; 7, 8 — промывные колонны

Синтез-газ компрессором подается через трубчатую печь *1* и с температурой 160 °С и давлением 2,2 МПа смешивается с катализатором из сепаратора *2*, имеющего температуру 350 °С, после чего поступает в вертикальный лифт-реактор *3* (снизу вверх). В лифт-реакторе вмонтированы два яруса водяных трубчатых холодильников. Из лифт-реактора смесь поступает в сепаратор, откуда снизу катализатор снова идет на смешение с синтез-газом, продукты реакции сверху — на блок-разделение. На блоке разделения в колоннах получают тяжелое масло (180 °С), легкое масло (бензин), остаточный газ и шлам.

Реактор имеет диаметр 2 м, высота его 30 м, циркуляция катализатора — 6000 т/ч. Количество исходного синтез-газа равно 90...100 тыс. м/ч, расход угля — 6 т/т синтетического МТ.

23.1. Области применения углеродных материалов

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях народного хозяйства благодаря сочетанию жаропрочности, механической прочности при высоких температурах, химической стойкости в агрессивных средах, фрикционным, антифрикционным, электрическим свойствам. Это единственные в природе вещества, способные увеличивать свою прочность с возрастанием температуры. Сочетание прочности стали с легкостью пластмасс, непревзойденная жаростойкость, биологическая совместимость с живой материей (искусственный клапан сердца, протезы суставов и костей) — все это позволяет создавать на основе углеродных материалов уникальные детали сложнейшей конфигурации, область применения которых простирается от медицины до космоса.

Классификация УГМ

— **Электродные изделия.** В эту группу входят собственно электроды круглого и квадратного сечения, аноды для электролиза расплавленных электролитов и водных растворов, блоки для кладки проводящих подов (поверхности, на которые помещаются термообрабатываемые изделия) и футеровки электрических печей и электролизных ванн.
— **Электроугольные изделия.** Щетки для скользящих контактов электрических машин, осветительные угли для дуговых ламп — прожекторов (киносъемочных, кинопроекционных), элементные угли, сварочные угли, детали для микрофонов.
— **Электродные массы.** Самоспекающиеся массы для печных электродов непрерывного действия, самоспекающиеся массы для анодов электролизных ванн с расплавленным электролитом, массы для набивки печных подов и монтажа футеровок из углеродистых блоков.
— **Огнеупорные изделия.** К ним относятся блоки для доменных печей (соприкасающиеся с расплавленным металлом), футеровочные блоки и плиты для печей, ковшей и т. д.
— **Химически стойкие изделия.** Теплообменная аппаратура различных конструкций из графитовых материалов; химически стойкие плитки и блоки для футеровки резервуаров, травильных ванн, башен и т. д.

— **Антифрикционные изделия.** Уплотнительные кольца для валов паровых турбин и поршней мельниц и компрессоров, вкладыши для подшипников, уплотнительные кольца для гребных валов речных и морских судов.
— **Композиционные материалы** на основе волоконных наполнителей — блоки и детали для атомной энергетики, ракетная техника, космонавтика, электроника, машиностроение, медицина.
— **Искусственные алмазы**. Режущий и буровой инструмент, электроника, накопители информации, полупроводники, оптика.
— **Углеродные волокна.** Жаростойкие волокна, спутники, летательные и глубоководные аппараты, медицинские протезы.
— **Сорбенты.** Очистка технических и пищевых продуктов, лекарств, крови от токсинов, извлечение радионуклидов, очистка сточных вод и газовых выбросов, противогазы.
— **Углеродные конструкционные материалы (УКМ)** отличаются от известных конструкционных материалов более высокой удельной прочностью и жесткостью. Однако полимерные матрицы обладают низкой термостойкостью, что ограничивает область применения УКМ.
— **Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ)**, содержащие углерод как в виде армирующего наполнителя, так и в виде матричного материала. В УУКМ высокая температуростойкость сочетается с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару. Эти материалы длительно работоспособны при температурах до 500 °С в окислительной среде и до 3000 °С в инертной среде и вакууме.
— **Сажи.** Ацетиленовые сажи применяются для электротехнической, кабельной, аккумуляторной и резиновой промышленности, так как они токопроводящие. Термические сажи, в том числе канальные, используются для изготовления лаков с высокой степенью черноты, печатных красок, копировальной бумаги, резиновых изделий. Печные сажи находят применение также в типографских красках, в электротехнической промышленности, для производства пластических масс с высокой прочностью цвета и так далее.

23.2. Сырье

Сырьем для производства УГМ служат как искусственные твердые углеродные наполнители: кокс (каменноугольный — пековый, нефтяной, сланцевый), технический углерод (сажа), так и природные: графит, антрацит. В качестве связующих материалов используются каменноугольный и нефтяной пеки, синтетические смолы. Твердые УГМ должны обладать высоким содержанием углерода, который создает в значительной степени углеродный скелет получаемых на их основе углеграфитовых материалов.

В качестве связующих в процессе формования и обжига применяются материалы, которые превращаются в прочный кокс, придавая изделиям необходимую прочность и однородность. Это одна из важнейших функций связующих материалов. Вторая заключается в том, что связующее, обволакивая частицы твердого наполнителя, пластифицирует формуемую массу, т.е. делает возможным ее прессование. Качественные характеристики изделий, а также эффективность производства во многом зависят от того, насколько правильно выбран вид связующего.

Наилучшими связующими материалами являются продукты, получаемые при коксовании угля в виде смолы и пека. Особо следует отметить применение искусственных смол в качестве связующих для некоторых видов изделий, главным образом электрощеток и химической аппаратуры.

23.2.1. Природные материалы

Природный графит. Кроме углерода графит содержит примеси минеральных веществ и влаги. Плотность графита 2,23...2,25 г/см^3. Плотность графитированных материалов может колебаться в пределах 1,6...2,25 г/см^3, их удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре меняется от 7 до 20 Ом · мм^2/м.

К важнейшим свойствам графита в технологии производства электродов и антифрикционных материалов относят жирность и пластичность. Жирность обратно пропорционально связана с коэффициентом трения. Чем крупнее кристаллиты и чем совершеннее они ориентированы в одной плоскости, тем меньше коэффициент трения. Пластичность графита обусловлена его способностью прилипать к твердым поверхностям.

Механическая прочность изделий из графита в значительной степени зависит от дисперсной структуры. Крупнокристаллические графиты очень мягки вследствие легкости расщепления по плоскостям спайки. Изделия из этих графитов имеют низкую механическую прочность и твердость.

Все графитовые материалы классифицируются по дисперсной структуре, поскольку она определяет промышленное применение графитов.

Графиты разделяются на две большие группы:

1) явнокристаллические;
2) скрытокристаллические.

Внутри каждой группы графитовые материалы разбиваются на отдельные виды в зависимости от взаимного расположения кристаллитов.

К явнокристаллическим относятся графиты, состоящие из кристаллитов со средней величиной больше 10^{-6} м, т.е. видимых невооруженным глазом и под микроскопом. Это чешуйчатые и плотнокристаллические натуральные графиты, а также доменный графит, который выкристаллизовывается из чугуна во время

его охлаждения. Скрытокристаллические графиты иногда называются аморфными. Они состоят из кристаллитов, имеющих величину от 10^{-6} до 10^{-8} м.

В промышленности натуральные графиты получают из природных руд. Руды явнокристаллических графитов обогащают флотацией. Они обогащаются сравнительно хорошо и дают концентраты с зольностью 5...10 % мас.

Главным показателем качества промышленных марок графита служат зольность и гранулометрический состав. Если речь идет о графитах различных месторождений, то между собой они различаются и по другим свойствам.

Натуральные графиты содержат примесь силикатов и кальцитов, не полностью удаленных при обогащении. Из силикатов наиболее постоянной примесью является слюда. Из примесей, вносимых при обогащении графитовых руд, следует упомянуть масло, металлическое и окисленное железо, попадающее в графит во время размола в мельницах. Эти примеси не оказывают заметного влияния на такие свойства графитовых материалов, как электропроводность и способность пластифицировать электродную массу, если их количество не превышает 10 % мас. Однако они могут оказать отрицательное воздействие при производстве антифрикционных изделий.

При получении электродов введение графита в электродную массу улучшает ее пластичность, обеспечивает получение более плотных изделий. Введение графита даже в количестве 4...6 % мас. увеличивает электропроводность, теплопроводность, термостойкость электродов.

В качестве огнеупорного материала графит применяется главным образом вследствие большой термической и химической стойкости и хорошей теплопроводности.

Нельзя не сказать несколько слов о расширенном графите, который в силу своих структурных особенностей способен прессоваться без связующего. Основой для его получения являются слоистые соединения графита, т. е. соединения внедрения. Возможность образования таких соединений обусловлена особой пространственной структурой кристаллитов графита. Наличие слоистой структуры дает возможность для проникновения различных реагентов между слоями плоских сеток.

К веществам, способным внедряться между слоями углеродных сеток, относятся почти все щелочные металлы, галогены, хлориды металлов, сильные кислоты, некоторые оксиды и сульфиды металлов. В соединениях внедрения плоскости углеродных атомов чередуются с плоскостями внедренного реагента. Различают пять стадий внедрения, причем номер стадии определяет число углеродных слоев, разделяющих слои реагента (рис. 23.1).

Внедрение реагента изменяет структуру графита, увеличиваются межплоскостные расстояния соседних слоев. В соединениях I стадии они могут достигать 80 нм. Степень расширения возрастает с увеличением размеров внедряемых частиц.

По способу образования слоистые соединения внедрения делятся на самопроизвольно образующиеся и электролитические соединения внедрения, образующиеся в присутствии окислительных или восстановительных агентов.



Рисунок 23.1 — Стадии внедрения атомов реагента:
сплошная линия — слой из углеродных атомов; штриховая — слой из атомов внедренного вещества

Из слоистого соединения при восстановлении или водной промывке реагент удаляется не полностью. При этом образуются остаточные соединения. Из остаточных соединений реагент не может быть удален ни простым промыванием, ни катодным восстановлением. Разрушение их требует энергичного нагрева. При термической обработке (800...1200 °С) остаточных соединений происходит деструкция материала, разрыв межплоскостных связей, постепенное удаление реагента.

Конечный продукт представляет собой порошок червеобразной формы с низкой насыпной плотностью до 3 кг/м^3 — терморасширенный графит (ТРГ). Образующиеся частицы способны к прессованию и прокату без связующего. При этом получают материалы с плотностью 800...2160 кг/м^3. Наиболее широко ТРГ используется в качестве тепловой изоляции и коррозионно-стойких уплотнений. Тепловая изоляция из ТРГ в виде фольги позволяет получить тепловые экраны вакуумных печей, которые обеспечивают высокое энергосбережение и экономию материалов за счет уменьшения габаритов печей. ТРГ может прессоваться совместно с металлическим упрочняющим каркасом, что позволяет получать прокладки и уплотнения, выдерживающие высокие давления газа. ТРГ в смеси с жаропрочной керамикой и связующим применяются для получения высокотемпературных уплотнений. Во всем мире производство ТРГ растет в связи с заменой им канцерогенных асбестовых уплотнений.

Кроме расширенного графита несомненный интерес представляет ультрадисперсный коллоидно-графитовый препарат (УКГП), который выпускается

в виде суспензии природного или искусственного графита или сажи с размером частичек 0,25...4 мкм. Получение УКГП производится по следующей схеме. Просев чешуйчатого природного графита, термическое рафинирование (очистка от примесей) при 2500 ± 50 °С, сушка в целях удаления влаги из графита, виброизмельчение, холодное и горячее окисление в смеси концентрированных серной и азотной кислот до образования межслоевых соединений с H_2SO_4, затем промывка осадка на фильтре и обезвоживание этиловым спиртом. Полученный осадок разбавляют этиловым спиртом или ацетоном. Основное применение коллоидно-графитовых препаратов (КГП) — смазка матриц для горячей штамповки, ковки, прессования выдавливанием, чугунных форм для изготовления стеклянной тары. По адгезии к металлической поверхности и способности к образованию зеркальной поверхности коллоидный графит превосходит все остальные смазочные материалы. КГП применяется в качестве электропроводных покрытий стеклянных электронно-лучевых трубок и магнитных лент для звукозаписи.

Антрацит. Антрацит является основным компонентом угольных электродов и разнообразных угольных блоков для кладки и футеровки печей. Антрацит применяется в электродном производстве после длительной термообработки при температуре 2500 °С в электрических печах в виде термоантрацита. Основные требования к качеству этого вида сырья — высокая электропроводность, механическая прочность, термическая стойкость, низкая зольность и сернистость. Некоторые сорта антрацитов используются в производстве искусственного графита. Зольность антрацитов составляет 4...6 % мас. В составе золы содержатся оксиды кремния, алюминия, железа и незначительное количество щелочных и щелочноземельных элементов. Они имеют высокую плотность (1,4...1,7 г/см^3), более прочны по сравнению с каменными углями. Содержание углерода в них достигает 92...97 % мас., выход летучих веществ 2...8 % мас. Антрациты разного происхождения значительно различаются по степени метаморфизма и по дисперсной структуре.

С этими параметрами связано их поведение при измельчении и нагревании. При измельчении разрушение происходит прежде всего на отдельные образования, затем — на слабые структурные элементы. Очевидно, что форма зерен должна зависеть от степени измельчения.

При нагревании антрациты склонны к растрескиванию, причем чем быстрее поднимается температура, тем резче проявляется растрескивание. При одной и той же скорости нагревания разрушение антрацита тем больше, чем меньше степень его метаморфизма. Кроме степени метаморфизма антрацита, на его термостойкость влияют структурные особенности. Макроскопически однородные антрациты литого строения с раковистым изломом оказываются термически нестойкими, антрациты же однородного сложения с крупнозернистым изломом отличаются более высокой термической стойкостью. Несмотря на внешнюю однородность, антрациты по своей структуре являются сложным конгломератом, так как зольные примеси распределены неравномерно. Большая часть их сосредоточена в тонких прослойках и отдельных включениях.

В производстве электродных и электроугольных изделий очень хорошо проявляют себя прочные донецкие антрациты.

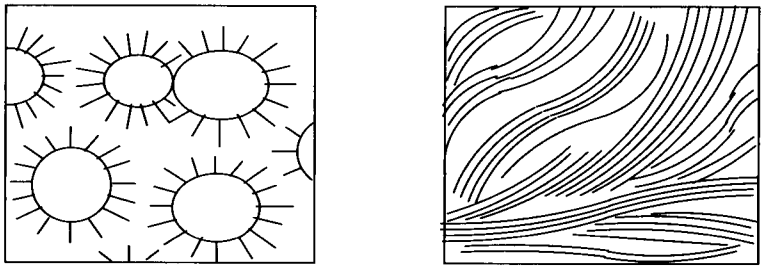
Для получения электродных изделий высокого качества необходимо, чтобы антрацит имел максимальное содержание углерода при минимальной зольности, содержанию серы и влаги.

23.2.2. Кокс как сырье для производства углеграфитовых материалов

Одним из важнейших видов сырья для электродного и электроугольного производства является **малозольный кокс**, зольность которого не превышает 0,5 % мас. В основном производят два вида малозольного кокса: нефтяной и пековый. Нефтяной кокс получают при коксовании различных нефтяных остатков, пековый — коксованием каменноугольного пека. Свойства нефтяного кокса зависят, в основном, от вида нефтяных остатков.

Нефтяной кокс разделяют на две большие группы: крекинговый и пиролизный. Крекинговый получают из остатков от переработки нефтепродуктов в крекинг-процессах, а пиролизный — из остатков процессов пиролиза.

По характеру пространственного расположения и упорядочения кристаллитов в объеме материала каркаса выделяют две структуры нефтяного кокса: волокнистую (струйчатую, игольчатую), изображенную на рис. 23.2*б* и сферолитовую (сфероидальную, точечную), представленную на рис. 23.2*а*.



а *б*

Рисунок 23.2 — Схематическое представление сферолитовой (а) и струйчатой (б) структур нефтяного кокса

У волокнистого кокса кристаллиты располагаются параллельными слоями.

Кокс сферолитовой структуры состоит из отдельных мелких частиц, кристаллиты которых не имеют определенной ориентации. Структура плотная, с однородными участками, небольшим числом округлых пор и «точечным» узором. Кокс такой структуры хуже графитируется, графит получается жестким в отличие от жирного, мягкого графита кокса волокнистой структуры, менее тепло- и электропроводным.

Нефтяной кокс имеет участки как волокнистой, так и сферолитовой структуры.

Игольчатый кокс по сравнению с коксом обычной волокнистой структуры имеет значительно более крупные волокна.

Регулируя соотношение кокса волокнистой и сферолитовой структуры, можно получить углеграфитовые материалы с различными физико-механическими свойствами.

Для получения кокса с волокнистой структурой используют сырье, содержащее парафиновые и высокомолекулярные ароматические углеводороды.

С 1980 г. структура кокса оценивается баллами в зависимости от дисперсности и ориентации структурных элементов. По этой классификации (табл. 23.1) все виды кокса разделены на 10 типов структур с соответствующим баллом. Метод балльной оценки заключается в сравнении исследуемого кокса, наблюдаемого в микроскоп, со структурой эталонных микрофотографий. В зарубежной практике применяется аналогичный метод оценки структуры кокса.

Таблица 23.1 — **Классификация структур нефтяных коксов**

Структура	Размер волокна, мкм	Балл
Изотропная (точечная), характеризуется однородной структурой	3	1
Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами	3...7	2
Мелковолокнистая	7...14	3
Средневолокнистая	14...35	4
Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов	37...70	5
Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	70...200	6
Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200...400	7
Среднеигольчатая, с большим размером волокон	400...600	8
Крупноигольчатая с шириной волокон 0,3 мкм	>600	9
Крупноигольчатая, с шириной волокон >0,3 мкм	>600	10

23.2.3. Связующие вещества

Как было сказано выше, одним из основных связующих веществ при производстве углеграфитовых материалов является **каменноугольный пек**. Основные свойства пека определяются характеристикой каменноугольной смолы

и условиями получения из нее пека. Для характеристики пека и решения технологических проблем производства углеграфитовых материалов предложен метод разделения пека на отдельные группы (фракции) веществ по их растворимости (табл. 23.2).

Таблица 23.2 — **Групповой состав пеков**

	Групповой состав			
	Мальтены, γ	**Асфальтены, β**	**Карбоиды**	
			α	
			α_1	**α_2**
ММ	200...400	500...800	До 2000	
Растворитель	Петролейный эфир (гептан)	Бензол, толуол	Нерастворима	Хинолин

Примечания:

1. γ-фракция — смесь соединений ароматического и гетероциклического ряда (N, O, S); при повышении температуры γ-фракция переходит в изотропную жидкость: она определяет пропиточные свойства пека, т. е. способность проникать в пористый наполнитель.
2. β-фракция определяет связующие свойства пека, т. е. способность пека, обволакивая твердый наполнитель, образовывать однородную массу.
3. α_2-фракция представляет собой набор высокомолекулярных соединений и определяет возможность образования мезофазы (жидкокристаллического состояния), она отвечает за графитирующие свойства пека.
4. α_1-фракция, нерастворимая в хинолине, обычно проявляет свойства, типичные для кристаллов графита.

Пеки делятся на группы в зависимости от температуры размягчения ($t_р$), °С: мягкие (МП) $t_р \leq 55$; среднетемпературные (СТП) $t_р = 60...90$; высокотемпературные (ВТП) $t_р > 90$.

Пеки с большей $t_р$ дают больший выход коксового остатка. Высокотемпературные пеки получают из среднетемпературных путем их окисления воздухом и отгонки наиболее легких компонентов. В результате этих процессов происходит сшивание молекул и увеличение их ММ.

Среднетемпературный пек дает лучше графитирующийся кокс, а высокотемпературный, давая больший выход кокса, значительно хуже графитируется.

В табл 23.3 приведен усредненный элементный состав среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков.

В процессе обжига «зеленых» углеграфитовых изделий каменноугольный и нефтяной пек подвергаются разложению и уплотнению, что приводит к образованию кокса и летучих продуктов разложения.

Нагревание пека до температур 390...425 °С приводит к тому, что в нем образуется новая фаза. Это так называемая мезофаза, обладающая свойствами жидких кристаллов.

Таблица 23.3 — **Элементный состав пеков**

Элемент	СТП				ВТП			
	пек	α	β	γ	пек	α	β	γ
C	92,0	92,0	92,0	91,0	92,0	92,0	91,5	91,8
H	4,6	4,0	4,7	5,2	4,3	4,0	4,4	4,8
S	1,4	1,6	1,6	1,3	1,3	1,7	1,6	1,2
N	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,6
O	1,2	1,5	0,9	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6

Мезофаза обладает свойствами жидкостей (большая текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии, слияние капель при соприкосновении) и свойствами кристаллических тел (упорядоченность молекул). С увеличением температуры и продолжительности термообработки в реакционной массе происходит увеличение доли мезофазы, частицы последней коалесцируют. В конечном итоге весь пековый материал, не содержащий свободного углерода, переходит в жидкокристаллическое состояние и летучие продукты. При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности термообработки происходят процессы вспучивания и затвердевания мезофазы. Таким образом, в период мезофазного превращения закладываются основные структурные особенности, определяющие свойства углеродных материалов.

Следует отметить, что определения только физических величин, характеризующих связующие вещества, как-то температура размягчения, вязкость и др., совершенно недостаточно. Известно, что два вида пека с одинаковыми температурами размягчения ведут себя в производстве углеграфитовых материалов различно.

При выборе и контроле связующего необходимо не только устанавливать физические показатели, но и выявлять соотношение основных групп компонентов как носителей спекающих и вяжущих свойств, влияющих на качественные характеристики изделий.

Особо следует отметить применение **искусственных смол** в качестве связующих для некоторых видов изделий (электрощеток, конструкционных материалов). Возможность их применения обусловлена тем, что, давая относительно высокий коксовый остаток, смолы не являются канцерогенными. В табл. 23.4 приведены основные характеристики некоторых полимерных смол.

Таблица 23.4 — **Характеристики полимерных смол**

Тип полимера	Коксовый остаток, % мас. при 800 °С	L_c, нм	d_{002}, нм
Фенолформальдегидные смолы	50...60	6,8...7,2	0,343
Полиимидные	60	7,5	0,344
Фурфурольные	63	7,5	0,344
Полибензол	73...75	4,0	0,345

Наибольшее распространение получили фенолформальдегидные смолы (ФФС) из-за их относительной дешевизны, значительной прочности по сравнению с другими смолами, а также способности обеспечивать высокую степень сшивки мономеров.

В зависимости от поведения при повышенных температурах, все синтетические полимеры можно разделить на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные при нагревании размягчаются и становятся вязкожидкими, а при охлаждении переходят в твердое состояние без изменения первоначальных свойств.

Термореактивные смолы на холоде или при нагревании превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые материалы.

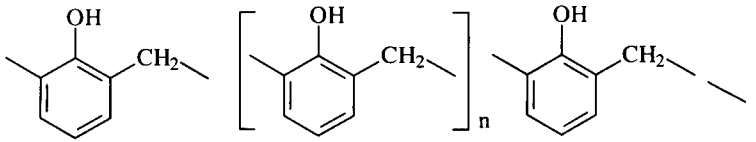
В настоящее время плавкие и растворимые смолы, неспособные переходить при нагревании в неплавкое и нерастворимое состояние, называют новолачными, а смолы, способные к такому переходу, — резольными.

Новолачные смолы превращаются в неплавкое и нерастворимое состояние с помощью отвердителя, например гексаметилентетрамина.

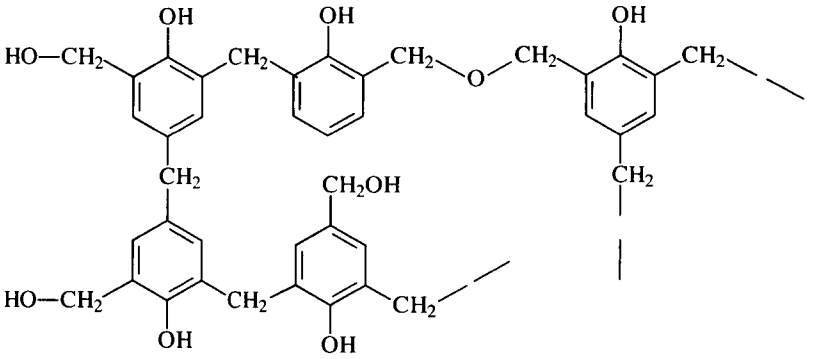
Специфика строения ФФС оказывает существенное влияние на характер, глубину и скорость их термоотверждения.

Макромолекулы новолачной (1) и резольной (2) смол можно представить в виде следующих структурных формул:

1)



2)



23.3. Производство электроподводящих, химически стойких, антифрикционных огнеупорных строительных устройств и деталей

Свойства углеграфитовых материалов будут зависеть от двух основных факторов: сырьевых материалов, используемых в производстве и технологии изготовления.

При этом на формирование свойств получаемых материалов оказывает влияние не только изменение температурно-временного режима или изменение характера среды (инертная, окислительная, восстановительная), но и изменение размеров частиц наполнителя (например, кокса) при изготовлении углеграфитовых изделий.

Анизотропия физических и механических свойств углеграфитовых материалов будет зависеть не только от анизотропии углеродистых веществ, из которых изготовляются изделия, но и от условий формирования этих изделий. Так во время прессования развивается предпочтительная ориентация частиц. При прессовании выдавливанием продолговатые и пластинчатые частицы располагаются наибольшими размерами параллельно направлению прессования. При прессовании в пресс-форму они располагаются перпендикулярно движению плунжера. Свойства материалов, получаемых выдавливанием, показывают большую анизотропию, чем прессованных в пресс-форму.

Различают физические, механические и химические свойства углеграфитовых и углеродных материалов.

К **физическим свойствам** относят, например, ***плотность***. Для искусственных и натуральных графитов она равна 2,23...2,25 г/см^3. Для материалов, прошедших обжиг (t = 1300 °С), плотность колеблется в пределах 1,90...2,10 г/см^3, сажа имеет плотность 1,8...1,9 г/см^3, антрацит — 1,84...1,95 г/см^3.

Пористость углеродных материалов определяет области их применения и колеблется в широких пределах — от 10 до 60 % в зависимости от технологии получения и используемых сырьевых материалов.

Наилучшей ***электропроводностью*** обладают материалы, прошедшие высокотемпературную обработку (t = 2700...3000 °С). Так, удельное электрическое сопротивление графитированных материалов на основе кокса при комнатной температуре колеблется в пределах 7...20 Ом · мм^2/м, а для неграфитированных 30...100 Ом · мм^2/м.

Теплопроводность. Графит — единственное неметаллическое вещество, теплопроводность которого больше, чем у многих металлов (например, свинца, железа). Теплопроводность углеграфитовых материалов колеблется в широких пределах. Для природного графита она составляет 125...200 Дж/(м · с · К), а для неграфитированных только около 1,25...2,5 Дж/(м · с · К).

К физическим свойствам относят также ***магнитную восприимчивость***, ***теплоемкость***, ***коэффициент линейного расширения***.

К основным **механическим свойствам** изучаемых материалов относят прежде всего ***прочность*** (σ). Пределы прочности ($Н \cdot см^2$) материала измеряются при разрыве, сжатии и изгибе. Так для графитовых изделий $\sigma = 2000...4000$ — при разрыве; $\sigma = 2400...3200$ — при сжатии; $\sigma = 750...3750$ — при изгибе.

Модуль упругости (E) — для графитов 4500...5500 $Н \cdot мм^2$, для углеродистых материалов — 3000...6000 $Н \cdot мм^2$.

Коэффициент трения. Графит обладает высокими самосмазывающими свойствами. Применение графита в качестве антифрикционного материала широко распространено.

Химические свойства определяются в первую очередь окислительной стойкостью по отношению к кислороду воздуха. Углеродные материалы начинают окисляться на воздухе при температуре около 350 °С, а графит — около 450 °С.

На рис. 23.3 представлена принципиальная схема производства углеграфитовых материалов.

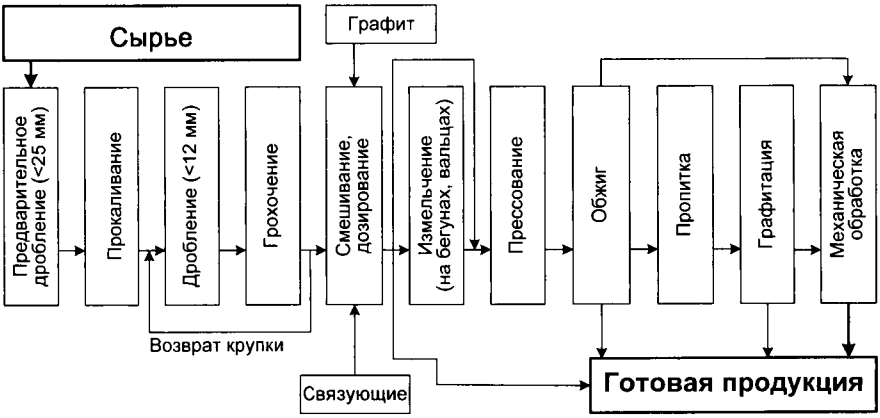


Рисунок 23.3 — Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов

На схеме не показаны стадии дополнительной пропитки (до двух-трех раз), возникающие в зависимости от назначения изделий; естественно, изделие подвергается повторному обжигу.

Основными операциями, определяющими процесс получения углеграфитовых материалов, являются прокаливание сырья, измельчение и смешивание со связующим, формование (прессование «зеленых» заготовок, обжиг и графитация. Остальные операции можно отнести к подготовительным, обеспечивающим главные стадии.

Прокаливанием называется термическая обработка углеродистых материалов без доступа воздуха при высокой температуре. Этой операции подвергаются все углеродные наполнители, за исключением графитов и сажи. Прока-

ливание — одно из основных и решающих звеньев производственного цикла в технологии углеграфитовых материалов, так как существенно влияет на формирование качественных показателей и эксплуатационных свойств готовой продукции. Основная цель прокаливания заключается в предварительной усадке углеродистых наполнителей. Это позволяет контролировать объемные изменения при последующей термической обработке «зеленых» заготовок и физические и механические свойства готовых изделий.

При прокалке углеродистых наполнителей одновременно с усадкой происходят различные физико-химические изменения: удаляется основная масса летучих, увеличивается кажущийся и истинный удельный вес, повышается электропроводность и механическая прочность (рис. 23.4). Соответственно меняется и усадка, нефтяного кокса достигая максимума к 600 °С. Абсолютная величина усадки неодинакова для различных углеродистых наполнителей и зависит от их природы, состава и микроструктуры. Наибольшее влияние оказывает выход летучих веществ. Их выделение для всех видов углеродистых наполнителей начинается при температуре 200...250 °С и непрерывно возрастает с повышением температуры прокаливания. Однако количество газов с повышением температуры нарастает неодинаково для всех углеродистых наполнителей. У антрацита, например, количество выделяющихся летучих нарастает более плавно, чем у нефтяного кокса. По мере подъема температуры продукты пиролиза в них становятся преобладающими, например, при 700...1000 °С содержание водорода в них достигает 80...90 % об., т. е. выделяющиеся летучие вещества почти полностью претерпевают пирогенетическое разложение до элементарного углерода и водорода. Образовавшийся углерод отлагается плотным слоем на поверхности и в порах прокаливаемого материала, повышая его механическую прочность. При дальнейшем нагревании наблюдается уже незначительное газовыделение. С переходом в область температур 1200...1400 °С газовыделение практически завершается. Только после окончания газовыделения завершается уплотнение углеродистого материала и происходит относительная стабилизация усадки. Это осуществляется при температуре прокаливания не ниже 1300 °С для кокса и 1400 °С для антрацитов. В процессе прокаливания завершается в основном образование плоских углеродных сеток. При стабилизации усадки уже практически не меняются химические свойства материалов. Прокаленные материалы могут выделять ничтожное количество летучих — обычно ниже 0,3 % мас.

Прокаливание углеродных наполнителей проводят в специальных печах, которые могут быть разделены на три основные группы: барабанные, ретортные и электрические.

Барабанные печи. На рис. 23.5 представлена схема барабанной вращающейся прокалочной печи.

Печь представляет собой наклонный цилиндрический барабан *6*, облицованный изнутри огнеупорным кирпичом. Барабан соединен с двумя неподвижными головками: холодной *8* (задней) и горячей *4* передней. Холодная го-

ловка *8* связана с боровом (устройство для отвода продуктов горения) и имеет охлаждаемый водой питатель, через который в барабан поступает углеродистый материал. В передней головке *4* размещаются горелки *3* для подачи топлива и имеется течка *2* и песочный затвор *1*, соединяющие верхний барабан *6* (печь) с нижним — холодильником *10*. Последний предназначен для охлаждения прокаленного материала и снаружи орошается водой. За счет наклона и вращения барабана прокаливаемый материал перемещается по длине печи и интенсивно перемешивается.

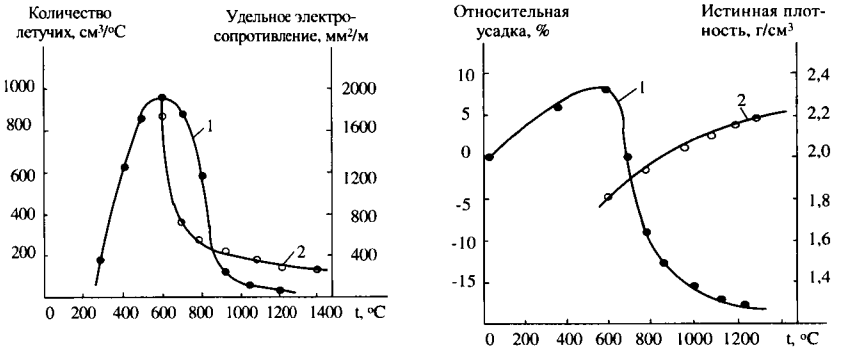


Рисунок 23.4 — Зависимость характеристик крекингового нефтяного кокса от температуры прокаливания:
а — выделение летучих (1), электрическое сопротивление (2); б — относительная усадка (1), истинная плотность (2)

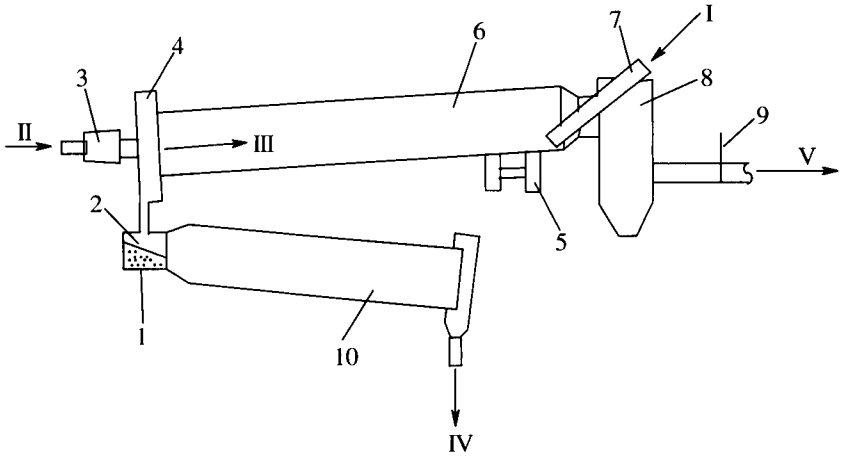


Рисунок 23.5 — Схема барабанной вращающейся прокалочной печи:
1 — песочный затвор, 2 — течка, 3 — горелка, 4 — горячая головка, 5 — привод печи, 6 — барабан печи, 7 — загрузочная течка, 8 — холодная головка, 9 — шибер, 10 — холодильник; I — обжигаемый материал, II — топливо, III — горячие газы, IV — продукты обжига, V — отходящие газы

Вращающиеся печи могут быть запроектированы на любую необходимую производительность; их диаметр достигает 4...6 м, длина — до 100 м.

По длине барабан можно условно разделить на три зоны. В первой происходит подсушка и подогрев материала, во второй — прокаливание. Это зона максимальных температур в печи до 1400 °С, ее длина определяется длиной факела горения и составляет 3...10 м. Максимальная длина факела бывает при прокаливании материалов с высоким выходом летучих веществ (нефтяные коксы). Третья зона — наиболее короткая (1,5...2 м) — это зона охлаждения. Она располагается около передней головки барабана. От размеров зон (особенно зоны прокаливания) зависит производительность печи и угар материала. С удлинением зоны прокаливания увеличивается продолжительность пребывания материала при высоких температурах. При большем удалении факела от передней головки возрастает сгорание (угар) прокаленного материала.

Температурный режим печи обеспечивается путем изменения подачи топлива и создания оптимального разрежения. Необходимым условием является герметичность печи. Только в этом случае можно четко регулировать количество подаваемого в печь воздуха.

При прокаливании в барабанных печах углеродистый материал измельчается: часть материала (10 % и более) теряется вследствие уноса мелких частиц с дымовыми газами и сгорания (угара).

Вращающиеся прокалочные печи отличаются высокой производительностью и надежностью в эксплуатации. Прокаленный в них материал обладает равномерными свойствами (меньше различается по выходу летучих веществ).

Ретортные печи относятся к типу шахтных печей непрерывного действия с передачей тепла через стенку. Используют печи, работающие по принципу прямотока и противотока. На рис. 23.6 представлена конструкция печи, работающей по принципу прямотока.

Основной элемент печи — вертикальная реторта *1* овального сечения, выложенная из шамотного кирпича. Реторты группируются по четыре в секции. Печи имеют от 2 до 5 секций. Реторта обогревается с двух сторон. В простенках расположены горизонтальные каналы. В верхнем канале сжигается отопительный газ *III*. Образовавшиеся дымовые газы *VI* по каналам движутся вниз, передавая тепло опускающемуся вниз прокаливаемому материалу *I*.

Каждая реторта имеет сверху загрузочное устройство, а в нижней части охлаждающее устройство *2*, заканчивающееся разгрузочным приспособлением. Охлаждающее устройство *2* снабжено водяной рубашкой.

Загрузочное и разгрузочное приспособления обеспечивают герметизацию реторты и охлаждающего устройства. Обогрев реторты возможен за счет сгорания не только отопительного газа *3*, но и летучих продуктов, выделяющихся при прокаливании. Для вывода летучих продуктов в верхней части реторт имеются специальные окна *6*, через которые летучие по соединительным каналам поступают к горелкам, расположенным в простенках. Воздух, подаваемый на горение, *IV* подогревается в керамических рекуператорах *3*.

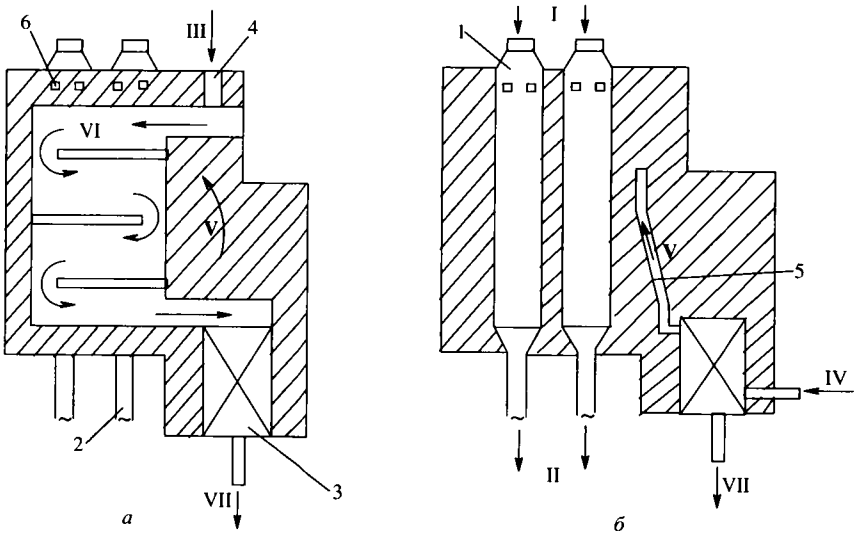


Рисунок 23.6 — Схема ретортной печи:
а — разрез по отопительному простенку; б — по ретортам; 1 — реторта, 2 — охлаждающее устройство, 3 — рекуператор, 4 — канал для топливного газа, 5 — канал для горячего воздуха, 6 — окна для летучих веществ; I — прокаливаемый материал, II — прокаленный материал, III — топливный газ, IV — холодный воздух, V — подогретый воздух, VI — горячие дымовые газы в простенке, VII — дымовые газы

При прокаливании нефтяного кокса (полукокса) лишь около 40 % общего количества тепла, поступающего в печь, образуется за счет сгорания отопительного газа. Продолжительность пребывания материала в реторте 24...32 ч. Максимальная температура нагрева материала 1150...1200 °С. За счет небольшого подсоса воздуха в реторту некоторое количество прокаливаемого материала (2...3 % мас.) сгорает.

Из-за плохой организации теплопередачи в прямоточной прокалочной печи ее КПД составляет около 40 %. Низка и производительность печи.

Электрические печи. В электрических печах можно обеспечить более высокую температуру прокаливания, чем в печах других типов, поэтому их применяют для прокалки антрацитов. Теплопередача осуществляется через загрузку, которая является электродом. Недостатками этих печей являются трудность управления процессом, неравномерное распределение температур по объему печи, повышенный расход электроэнергии. За счет возникновения местных электрических дуг происходит перегрев, часть материала может графитироваться.

Прежде чем приступить к обжигу, необходимо придать подготовленной массе определенную форму и размер, что достигается в результате ее прессования. При производстве углеграфитовых материалов используют два основных метода прессования — в пресс-форму и выдавливанием через мундштук. Наиболее

распространен второй метод. Кроме того, используют вибраторы (вибропрессование). Общим для всех методов прессования является то, что в определенных условиях под действием внешнего усилия материал подвергается пластической деформации, когда он течет подобно жидкости. Пластичность обусловлена внутренним трением связующего, его адгезионными свойствами, трением зерен углеродистого материала и т. д. Качество получаемых «формовок» зависит от количества связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава и формы зерен и других факторов, влияющих на процесс прессования.

Прессование в пресс-форму. Этот способ используется в основном при производстве конструкционных материалов, щеток для электрических машин и др., для которых необходимы высокая плотность, тонкая однородная структура. К недостаткам способа следует отнести неравномерное распределение давления в прессуемой массе за счет потерь давления на трение о стенки пресс-формы и между частицами самой массы. Значительная неравномерность уплотнения массы приводит к образованию трещин и получению бракованных изделий, особенно если это изделия сложной формы.

Холодному прессованию, т. е. прессованию при температуре 20...30 °С, подвергают пресс-порошки — массы, охлажденные после вальцевания, а часто и после обработки на бегунах. Материалы, получаемые способом холодного прессования, имеют высокую пористость — до 20 %. Поры в основном открытые, поэтому такие материалы обладают значительной газо- и водопроницаемостью. Горячее прессование имеет ограниченное распространение и используется тогда, когда форма и размеры формовок соответствуют форме и размерам товарной продукции (аноды для электролиза алюминия, блоки электролизеров и электропечей). Прессование осуществляется на гидравлических прессах под давлением 50...70 МПа с выдержкой при максимальном давлении в течение 30...60 с.

Прессование выдавливанием. Этот процесс прессования осуществляют в открытом с одной стороны цилиндре, заканчивающемся мундштуком, через который под давлением выдавливается прессуемая масса. Этим методом можно получать формовки диаметром от 1...2 до 1500 мм и более и любой длины. Последняя ограничивается лишь условиями проведения последующих операций (переделов): обжига и графитации. В отличие от прессования в пресс-форму давление прессования выдавливанием зависит от пластических свойств массы, содержания в ней связующего и его свойств. Чем больше связующего в массе и выше температура, тем ниже давление прессования. Однако высокое содержание связующего в спрессованных изделиях может привести к прикоксовыванию части засыпки во время обжига изделий. Гидравлические прошивные прессы для прессования выдавливанием по конструкции аналогичны прессам для прессования в пресс-форму. Основное отличие заключается в том, что вместо пресс-формы устанавливается контейнер с мундштуком. Схема гидравлического прошивного пресса представлена на рис. 23.7.

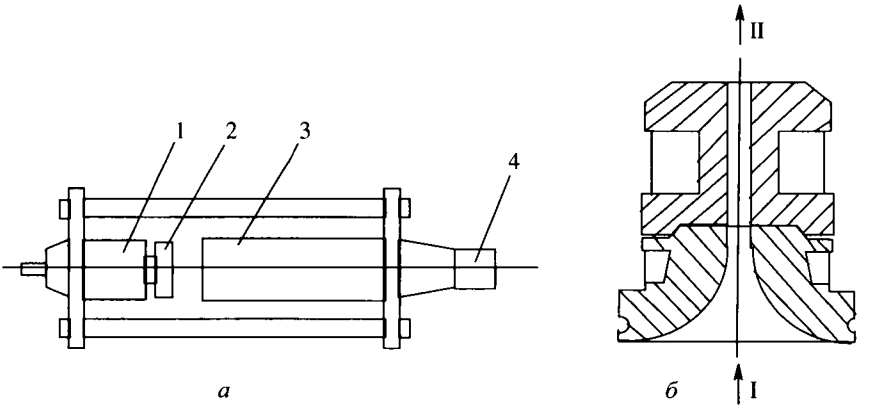


Рисунок 23.7 — Схема гидравлического прошивного пресса:
а — схема пресса, б — мундштук; 1, 3 — цилиндры, 2 — поршень, 4 — мундштук; I — прессуемая масса; II — готовое «зеленое» изделие

В двух стальных цилиндрах, расположенных по одной оси, движутся один или два поршня, работающих совместно. В цилиндр *1* под давлением поступает жидкость и заставляет передвигаться поршень *2* в сторону цилиндра *3* с мундштуком *4*. Масса выдавливается в контейнер через мундштук под давлением движущегося поршня.

Отпрессованные тем или иным способом изделия поступают на обжиг.

Обжиг — одна из важнейших технологических операций. Спрессованные изделия («зеленые» заготовки) представляют собой блок, состоящий из мелких частиц углеродистых наполнителей, сцементированных между собой связующим. Связующее прочно прилипает к твердым поверхностям углеродистых материалов, затем при обжиге затвердевает, превращаясь в кокс. Таким образом, создается единое углеродистое тело, обладающее определенными физическими, механическими, электрическими и другими свойствами. Свойства обожженных материалов (например, механические) находятся в прямой зависимости от количества образовавшегося из связующего при обжиге кокса. Длительность и условия проведения обжига должны обеспечивать максимальное образование кокса из связующего вещества.

Важнейшими составляющими режима обжига являются изменения температуры в разных частях печи, состав газовой среды и положение в ней «зеленых» заготовок. «Зеленые» заготовки при нагревании сильно размягчаются и легко деформируются под действием собственной нагрузки. Поэтому при загрузке электродов в обжиговую камеру их пересыпают измельченным углеродистым материалом, который называют засыпкой. Она предотвращает деформацию «зеленых» заготовок в процессе обжига, а также предохраняет их от окисления. В процессе обжига спрессованные заготовки постепенно нагревают до 800...1100 °С, а затем постепенно охлаждают.

При нагревании заготовок до 200...250 °С происходит размягчение пека, заготовки становятся непрочными. Увеличивается объем заготовок, причем уменьшения массы не происходит. При этих температурах пек в порах электрода перераспределяется, что вызывается капиллярными силами. Одновременно начинаются миграционные процессы связующего. При дальнейшем нагревании развитие миграционных процессов продолжается, а также начинается заметное выделение летучих веществ. Оно тесно связано с химическим разложением связующего, так как испаряются вещества, не только находившиеся ранее в электродной массе, но и вновь образующиеся в результате термического разложения. При этом почти 20 % от общего количества летучих выделяется при 300 °С.

Вследствие испарения летучих веществ уменьшается объем элементов структуры заготовки. Это приводит к их усадке, причем с уменьшением скорости нагревания выход летучих веществ уменьшается. При температуре около 400 °С прочность изделий еще очень низка, она начинает заметно возрастать при 600 °С, когда из пека удаляется основная масса летучих веществ. Одновременно резко возрастает электропроводность.

Выше 600 °С изменение свойств обжигаемой заготовки замедляется, происходит превращение полукокса в кокс. Внешняя и внутренняя усадка постепенно уменьшаются, а истинная плотность, пористость, а также прочность, твердость и электропроводность увеличиваются.

После окончания обжига изделия (например, электроды) охлаждают. При охлаждении наблюдаются следующие явления. После отключения камеры обжиговой печи, в которой находятся обожженные изделия, охлаждение электрода начинается с периферии. В начале процесса охлаждения во внутренних частях электрода еще сохраняется высокая температура, сопровождаемая усадкой, а во внешних частях электрода усадка уже прекратилась. Охлаждение внешних частей опережает охлаждение внутренних, усиливая внутреннее напряжение. Возникшие внутренние напряжения могут привести к образованию трещин и даже к разрушению электрода.

В камере печи обжига наряду с основными процессами коксования пека (связующего) протекают вторичные процессы — разложение углеводородных газов на раскаленных поверхностях обжигаемых заготовок. Эти газы выделяются из обжиговых изделий и заполняют весь свободный объем камеры. Углеводородные газы разлагаются с образованием пироуглерода, который в виде твердого слоя откладывается в порах и на поверхности обжигаемых заготовок. В результате выход кокса повышается, происходит блокирование пор и повышение прочности изделий.

На технологические условия проведения процесса обжига существенное влияние оказывает и конструкция печи. Для обжига крупных электродных изделий используются многокамерные обжиговые печи, а для мелких электродных материалов иногда используют туннельные печи, за рубежом применяются электрические обжиговые печи. В России в основном пользуются многокамерными сводовыми печами, конструкцию которых мы рассмотрим ниже. На рис. 23.8 представлена схема многокамерной обжиговой печи.

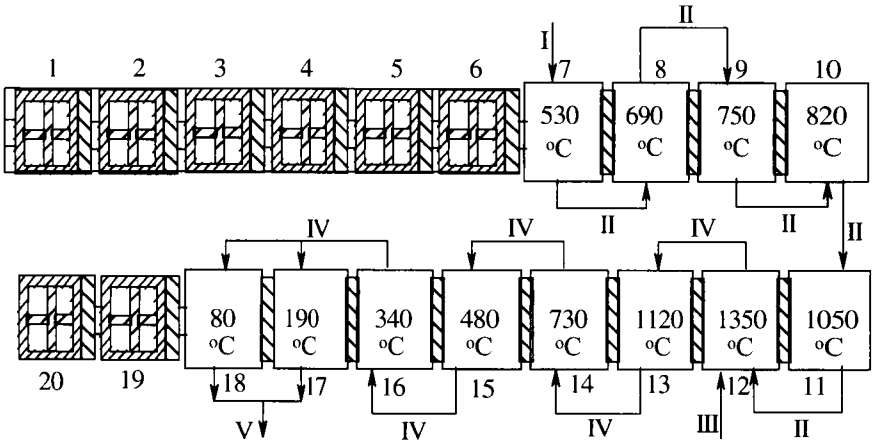


Рисунок 23.8 — Схема многокамерной обжиговой печи:
1–20 — камеры; I — холодный воздух; II — горячий воздух; III — топливный газ; IV — дымовые газы на обогрев заготовок; V — отходящие газы на сброс в дымовую трубу

На схеме видно, что печь состоит из большого числа отдельных камер, расположенных в непосредственной близости одна от другой и соединенных между собой каналами для последовательного перехода газов из одной камеры в другую.

Многокамерные печи строятся с числом камер 20–30; в зарубежной практике встречаются печи и с большим их числом. Все камеры расположены в два ряда. Печи работают на газообразном топливе, которое может подводиться к каждой камере по газопроводам, расположенным по обе стороны каждого ряда. При помощи разводящей арматуры газ может быть направлен в любую камеру. Вдоль печи по обеим внешним сторонам камер располагаются борова для вывода дымовых газов. Любая камера при помощи специальных устройств может присоединяться к борову. Боров, в свою очередь, соединен с дымовой трубой для выброса дымовых газов в атмосферу.

Многокамерная печь относится к печам непрерывного действия. Посмотрев на схему, можно убедиться, что каждая камера работает по периодическому циклу, но печь в целом работает непрерывно.

Чтобы представить работу многокамерной печи, воспользуемся схемой печи, изображенной на рис. 23.8. Представим себе, что в какой-то момент газообразное топливо подведено к камере *12*, где оно смешивается с воздухом. Происходит сжигание газа. Следовательно, в этой камере будет максимальная температура или, как говорят, камера находится «на огне». Дымовые газы не выбрасываются сразу в трубу, а предварительно проходят через ряд камер (камеры *13–18*) и, подогревая загруженные в них изделия, значительно охлаждаются. Дымовые газы проходят через такое число камер, которое обеспечивает

понижение их температуры до 180...200 °С. Дальнейшее снижение температуры дымовых газов нецелесообразно. Энтальпия их невелика, а лишние камеры вызовут осложнения по ведению режима обжига. Необходимый для сжигания газа воздух проходит предварительно через ряд камер (камеры *7–11*), в которых находятся уже обожженные, но еще не остывшие изделия, имеющие достаточно высокую температуру (до 1000 °С). Воздух, охлаждая изделия, сам нагревается и поступает в камеру обжига (камера *12*) при температуре 600...800 °С.

Из описанного видно, что камеры с *7* по *18* находятся в системе обжига и охлаждения, а остальные камеры, не находящиеся в этой системе, разгружаются, загружаются и ремонтируются.

После окончания обжига в камере *12* в нее прекращается подача газа, она перестает быть огневой. Питание газом переводится на камеру *13*, которая и становится огневой. В системе обжига также произойдут изменения. Камера *7* будет отключена, поскольку она достаточно охлаждена и поставлена под разгрузку, а камера *19*, только что загруженная, будет подключена на подогрев (в систему обжига). Вместе с этим отходящие дымовые газы будут попадать в боров, а затем и в дымовую трубу также из камеры *19*. Это достигается выполнением специальных систем отвода дымовых газов. Эти операции продолжаются непрерывно по замкнутому циклу.

Таким образом, в многокамерных печах используется тепло отходящих продуктов сжигания топлива и тепло остывающих изделий, поэтому многокамерные печи называют рекуперативными. Из описанного выше также видно, что изделия находятся все время в состоянии покоя, а передвигается по ходу обжига «огонь», поэтому эти печи называются еще печами с подвижной зоной огня.

В туннельных печах наблюдается обратная картина: изделия передвигаются, а зона огня неподвижна.

В многокамерных печах различаются три зоны — подогрева, обжига и охлаждения. В течение одного цикла, который длится четыре — шесть недель, каждая камера проходит последовательно стадию предварительного нагрева отходящими газами, затем стадию обжига и наконец медленного охлаждения воздухом, подаваемым для сжигания газа в огневую камеру.

Печь на всю высоту заглублена в грунт. Для удобства обслуживания печи оборудуются съемными сводами. Основным элементом закрытой обжиговой печи является камера. Между двумя соседними камерами расположен разделительный простенок, в котором имеются газовые, воздушные каналы, горелки и соединительные борова, обеспечивающие вывод дымовых газов в трубу. На рис. 23.9 представлен продольный разрез камеры обжиговой печи.

Камера *1* разделена на три или шесть муфелей (кассет) *10*, размеры которых определяются размерами обжигаемых изделий. Стенки муфелей выкладываются из фасонного шамотного кирпича с каналами *2* внутри, по которым движутся дымовые газы, нагревая стенку и загруженные изделия *5*, *6*. Стенки и подина *7* муфелей сооружаются на кирпичных столбиках *9*. Столбики расположены таким образом, что обеспечивают прочное основание для муфелей и создают условия

для свободного прохождения газов под подиной камеры. Съемный свод состоит из жесткого металлического каркаса, выложенного для уменьшения массы и тепловых потерь легковесным огнеупорным фасонным кирпичом.

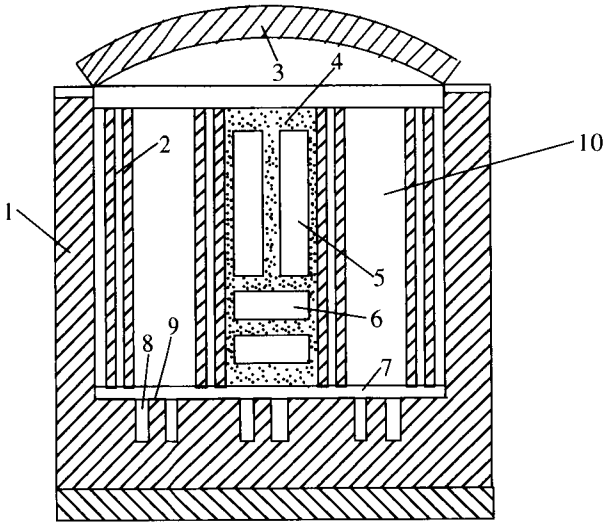


Рисунок 23.9 — Продольный разрез камеры обжиговой печи:
1 — камера; 2 — обогревательные каналы; 3 — съемный свод; 4 — засыпка; 5, 6 — заготовки для обжига; 7 — подина муфеля; 8 — подподовое пространство; 9 — столбики для подины; 10 — муфель

Отопительный газ поступает по газовым каналам в горелки, расположенные в разделительном простенке. Необходимый для горения воздух подается по воздушным каналам, которые также располагаются в простенке. Процесс сжигания газа происходит под сводом, а продукты сгорания распределяются по обогревательным каналам, где отдают тепло загружаемым изделиям, проходят под подом и по соединительным боровам поступают в трубу.

Перед загрузкой камеры на подину насыпают слой засыпки толщиной 50 мм, на нее помещают изделия. Промежутки между обжигаемыми заготовками заполняются засыпкой. Сверху также насыпают слой засыпки толщиной 200...300 мм, который для предупреждения горения покрывают тонким слоем песка.

После охлаждения изделий камеры разгружают. После снятия свода убирают верхний слой засыпки с помощью грейфера или пневматического устройства и затем извлекают изделия. Засыпку передают в отделение подготовки для повторного использования. Обожженные изделия очищают от приставшей засыпки и передают на склад.

Роль засыпки не ограничивается защитными функциями. Она оказывает большое влияние на состав и давление газовой атмосферы в печи. Выделяющиеся летучие вещества — продукты коксования пека — частично адсорбируются

засыпкой, а частично пиролизуются. Пиролитический углерод тонким слоем отлагается на поверхности зерен засыпки. Поэтому в зависимости от ее адсорбционных свойств может изменяться газовая атмосфера в печи, что, в свою очередь, влияет на свойства обжигаемых изделий. Наилучшим материалом для засыпки является крупнозернистый речной песок. Он обладает самой большой теплопроводностью из всех возможных к использованию материалов и наименьшей адсорбционной способностью, сравнительно дешев и не требует предварительной обработки. Но в чистом виде его применять нельзя, потому что он расплавляется и через неплотности в кладке печи вытекает в подподовое пространство. Чтобы избежать этого, к песку следует добавлять прокаленный антрацит соответствующего гранулометрического состава в соотношении по объему 1 : 1.

В России на электродных заводах довольно часто в качестве материала для засыпки используется металлургический кокс. Это наихудший вид засыпки, потому что он обладает очень низкой теплопроводностью, повышенной адсорбционной способностью, а также большой склонностью к спекаемости и прикоксовыванию к телу обжигаемого электрода.

Наиболее серьезный недостаток многокамерной сводовой печи — ограниченная возможность регулирования количества теплоносителя, вводимого в печь. Камеры, находящиеся вдали от огневой, недополучают тепла, что замедляет в них подъем температуры.

В туннельных печах обжигают мелкие углеграфитовые заготовки, в том числе щетки для электрических машин. За рубежом эти печи применяются и для обжига крупных заготовок. В туннельных печах заготовки находятся в тиглях, размещенных на вагонетках, которые, двигаясь по туннелю, последовательно проходят зоны подогрева, обжига и охлаждения (рис. 23.10).

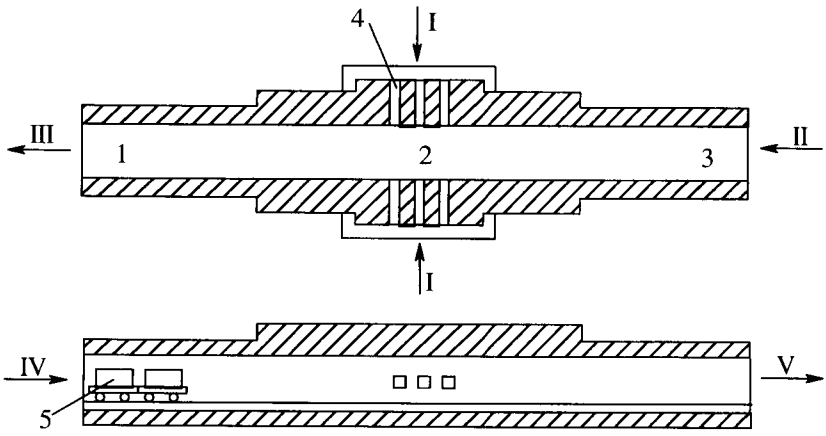


Рисунок 23.10 — Схема туннельной обжиговой печи:
1 — зона подогрева, 2 — зона обжига, 3 — зона охлаждения, 4 — горелки, 5 — вагонетки;
I — топливный газ, II — холодный воздух, III — дымовые газы, IV — «зеленые» заготовки,
V — обожженные заготовки

По сравнению с многокамерными, туннельные печи проще в эксплуатации, в них лучше условия труда, особенно при загрузке и разгрузке печи, так как эти участки размещаются в одном месте и легко могут быть механизированы.

Зона обжига *2* расположена примерно посередине туннеля; здесь же размещены горелки *4* для подачи отопительного газа. Вагонетки *5* с обжигаемыми заготовками движутся навстречу горячим газам и постепенно нагреваются. Пройдя зону обжига, вагонетки охлаждаются воздухом, который вводится с противоположной стороны туннеля. Холодный воздух нагревается и используется далее для горения отопительного газа.

Как и в многокамерных печах, при обжиге заготовок используют засыпку. В вагонетках заготовки находятся в тиглях — корытообразных емкостях, выложенных из шамотного кирпича. На дно тиглей укладывают слой засыпки и затем рядами заготовки, которые пересыпаются засыпкой. Сверху тигли прикрывают крышками. Можно использовать также кессоны, в которых заготовки засыпают слоем засыпки.

В туннельных печах (как и в многокамерных) существует значительный перепад температур (до 300 °С). К недостаткам туннельных печей следует отнести высокий расход огнеупоров, необходимость обслуживания подвижного состава, а также большой расход отопительного газа, который в расчете на 1 т продукции в 5...6 раз выше, чем в многокамерных печах.

Графитация — процесс высокотемпературной обработки углеродных изделий, в результате которой они приобретают свойства графита. После графитации электропроводность, теплостойкость и химическая стойкость изделий сильно возрастают, твердость уменьшается, изделие легко поддается механической обработке.

По современным представлениям для всех углеродистых веществ, за исключением графитов, характерно отсутствие трехмерной атомной упорядоченности. В основе структурного элемента угля, кокса или сажи лежит двухмерная плоскость или сетка из шестиугольников атомов углерода с прикрепленными к плоскостям боковыми цепями в виде функциональных групп, радикалов и т. д. Структурные агрегаты образуются из разных комбинаций этих сеток с цепями. Они могут укладываться в пакеты параллельными слоями, но беспорядочно ориентированными относительно нормали к их плоскости. Они могут складываться в кристаллиты параллельными слоями с упорядоченной ориентировкой слоев. Наряду с уложенными в пакеты атомными сетками имеется углерод, не ориентированный в сетки (аморфный). С точки зрения структурных преобразований углеродистого материала процесс графитации может быть представлен как переход от двухмерных к трехмерным кристаллическим образованиям углерода.

Углеродистые вещества различаются по размерам и степени упорядоченности углеродных сеток, по природе и составу аморфного углерода, а также по соотношению регулярной части и аморфного углерода. В связи с этим они обладают различной способностью к графитации.

К графитируемым углеродистым веществам относят нефтяной кокс, к неграфитируемым — технический углерод и коксовые остатки некоторых полимерных материалов. Последние состоят из малых по размерам графитоподобных слоев (до 10 нм), число их в блоках невелико. Нерегулярная часть (аморфная) составляет до 35 % мас. и жестко связывает мелкие блоки слоев, препятствуя их росту.

Неграфитируемые углеродистые материалы не текстурированы, и блоки графитоподобных слоев расположены в них хаотично. Для графитируемых веществ характерна большая упорядоченность. Число слоев в блоках, их размеры значительно больше, а взаимная ориентация блоков напоминает идеальную структуру графита.

В настоящее время считают, что в графитируемых углеродистых веществах протекает процесс гомогенной графитации. При этом различают три основных стадии формирования структур.

На первой стадии графитации — при температурах до 1700 °С — происходят деструкция нерегулярной периферийной части гексагональных решеток и их взаимное «сшивание», благодаря чему размеры решеток растут.

На второй стадии графитации (до 2200 °С), наряду с увеличением размеров решеток и повышением степени двухмерной упорядоченности, происходит повышение числа слоев в блоках. Удаляются атомы, находящиеся между слоями; образуются переходные формы углерода — турбостратные структуры. Атомы углерода в решетках таких структур не имеют идеального расположения и значительно смещены относительно плоскости решеток.

Третья стадия графитации протекает при дальнейшем повышении температуры. Здесь проходят процессы трехмерной кристаллизации, т. е. гексагональные решетки ориентируются относительно друг друга, а расстояние между ними уменьшается. При этом, вероятно, происходит движение отдельных слоев или целых групп слоев относительно друг друга.

Повышение температуры более 3000 °С приводит к сублимации углерода, т. е. переносу углерода через газовую фазу. Это так называемая гетерогенная графитация.

Пространственные затруднения в жестких неупорядоченных структурах неграфитируемых углеродистых веществ препятствуют протеканию графитации. Даже при нагревании до 3000 °С число слоев в блоках увеличивается незначительно, а ориентации слоев относительно друг друга почти не происходит. Для таких углеродистых веществ возможна лишь гетерогенная графитация за счет конденсации паров углерода на центрах кристаллизации. В этом случае наблюдается существование двух фаз: твердой и газовой.

На графитацию неблагоприятно влияют примеси кислорода и других элементов, образующих с углеродом прочные соединения.

На практике конечные результаты графитации оценивают по таким показателям, как удельное электрическое сопротивление, действительная плотность материала, коэффициент трения и другие. Более совершенная структура графитоподобных материалов получается при проведении графитации под давлением.

Получаемые таким методом искусственные графиты (так называемые «рекристаллизованные») по своим свойствам приближаются к монокристаллу графита. Кристаллиты таких материалов имеют размеры на порядок выше, чем графиты обычных промышленных марок, и содержат небольшое количество дефектов. Они обладают высокой плотностью, тепло- и электропроводностью, а также значительной анизотропией свойств. Предельная температура, при которой должен заканчиваться процесс графитации, колеблется в пределах 2300...3000 °С. Скорость нагревания ограничивается, с одной стороны, стремлением получить более плотные изделия, а с другой — не допускать образования трещин. Критический интервал температур, в котором протекают наиболее важные процессы, сопровождаемые усадкой, — 1300...2100 °С. В этом интервале температуру следует поднимать медленно. Основная причина образования трещин при графитации заключается в неравномерном нагревании изделия по длине и сечению.

Графитация проводится в электрических печах. Графитировочные печи относятся к группе электрических печей сопротивления, в которых теплообразующим элементом сопротивления служит материал, подвергающийся графитации. Графитировочные печи можно разделить на два типа:

- нормальные печи (печи Ачесона);
- печи с регулируемым сопротивлением, которые применяются для графитации мелких изделий и имеют меньшее распространение.

На рис. 23.11 изображена графитировочная печь (Ачесона).

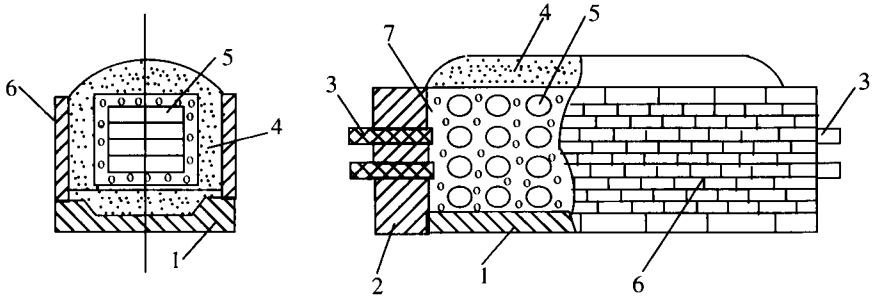


Рисунок 23.11 — Графитировочная печь:
1 — прямоугольное корыто, 2 — торцевая стенка, 3 — токоподводящие электроды, 4 — теплоизоляционная шихта, 5 — графитируемые изделия, 6 — боковые стенки, 7 — пересыпка

Печь состоит из прямоугольного корыта *1* и двух торцевых стенок *2*, выполненных из огнеупорного материала. Через стационарные торцевые стенки *2* проходят токоподводящие (угольные или графитированные) электроды *3*; к электродам от мощных источников подводится электрический ток, который может быть как переменным, так и постоянным. В корыте *1* из смеси углеродистых материалов и песка набивается подина, на которую укладывают графитируе-

мые изделия *5*. Шихту для подины приготавливают из смеси песка и коксовой мелочи, взятых в определенном соотношении. Шихту составляют по стехиометрической формуле

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

Боковые стенки печи могут быть стационарными или разборными. В последнем случае по окончании операции их разбирают, а затем собирают вновь. Пространство между загруженным керном (графитируемые изделия + пересыпка) и боковыми стенками заполняют теплоизоляционной шихтой. Слой ее насыпают и поверх керна. Теплоизоляционная шихта и пересыпка относятся к вспомогательным материалам. В качестве пересыпки применяют коксы, в основном металлургический. Для электрического режима печи очень важно, чтобы гранулометрический состав пересыпки был постоянным. В качестве теплоизоляционной шихты чаще всего применяют смесь коксовой мелочи и песка.

Размер печей различен и зависит прежде всего от размеров изделий, подвергающихся графитации, и мощности источников питания электрическим током (трансформаторов). Наиболее крупные печи для графитации электродов имеют длину 20 м. Ширина печи определяется длиной электродов, поскольку они укладываются перпендикулярно к оси печи.

Загрузка печи в значительной степени определяет процесс графитации материала. При загрузке необходимо получить керн с одинаковым сопротивлением по всему объему печи. Только в этом случае можно осуществить относительно равномерное нагревание изделий при графитации.

На подготовленную подину насыпают слой пересыпки и в середине печи перпендикулярно к ее оси укладывают графитируемые изделия. Первый ряд располагают на расстоянии 200...250 мм от конца токоподводящих электродов. Расстояние между каждым рядом уложенных изделий должно составлять не менее 20 % от диаметра или толщины изделий. Промежутки между рядами заполняют пересыпкой.

Допустимая плотность тока в токоподводящих электродах составляет 5...12 А/см^2. Так как сила тока, подводимого к печи, достигает десятков тысяч ампер, приходится устанавливать несколько параллельных токоподводящих электродов. Последние соединены с шиной электрической цепи с помощью водоохлаждаемых металлических контактов. Потери мощности в этом соединении велики и на некоторых установках достигают 12 %.

Печь Ачесона относится к печам периодического действия и имеет ряд недостатков. Из-за высоких температур усложнен контроль процесса графитации, что приводит к неполному использованию электрооборудования и главным образом к удлинению времени графитации и перерасходу электроэнергии. Кроме того, графитировочные печи имеют низкий КПД (23...28 %) и малую производительность из-за длительного процесса графитации. Это требует установки большого числа печей, следовательно, больших производственных площадей.

23.4. Синтетические алмазы

Плотность алмаза 3,513 г/см^3, микротвердость 100,6 ГПа, модуль упругости 825 ГПа, удельное электросопротивление 1012...1014 Ом·см. Кроме углерода в кристалле алмаза всегда присутствует некоторое количество примесей, составляющих не более десятых долей процента. Основные химические элементы-примеси в алмазе — N, O, H, Fe, Ti, Mn, Si, Al.

Как известно, основные факторы, способствующие образованию алмазов, — высокие давления и температура, которые имеют место в земных недрах на большой глубине.

Искусственные алмазы начали широко получать в целом ряде стран в середине 50-х гг. XX в. Внедрение синтетических алмазов избавило от необходимости дробить большую часть природных алмазов для изготовления порошков, паст и абразивного инструмента. В России выпускаются синтетические алмазы марок АСО, АСР, АСВ, АСК, АСС, САМ, АСБ и АСПК, а также микропорошки на основе синтетических алмазов АСМ и АСН размером 1...630 нм.

В настоящее время известны три метода синтеза алмазов:

- в области термодинамической стабильности алмаза воздействием на исходный углеродсодержащий материал высоким статическим давлением и температурой в течение времени, измеряемого по крайней мере несколькими секундами;
- в области термодинамической стабильности алмаза воздействием на исходный углеродсодержащий материал высоким динамическим давлением и температурой в течение времени, измеряемого микросекундами и долями микросекунд;
- в области термодинамической стабильности графита, осуществляемой при атмосферном и меньшем давлениях и высокой температуре эпитаксиальным наращиванием алмаза на затравках.

Основная масса синтетических алмазов производится во всем мире по первому методу, т. е. при высоких статических давлениях. Отрицательной чертой второго метода является кратковременность действия высоких давлений и температур, из-за чего зародившиеся кристаллы новой фазы лишены возможности длительного роста и образуют весьма мелкие частицы.

Третий метод получения алмазов требует очень точного соблюдения условий проведения процесса. В противном случае на поверхности затравочных кристаллов будет образовываться как алмаз, так и графит, а затем графит покроет всю поверхность, и рост алмазной фазы прекратится.

Рациональное сочетание трех условий, необходимых для синтеза алмазов (температуры, давления и наличия определенной среды) лежит в основе методов производства синтетических алмазов при высоких статических давлениях, используемых во многих странах мира.

Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых в области синтеза алмазов позволили предложить механизм превращения графита

в алмаз, который подробно описывается в различных литературных источниках и объясняется перестройкой связи электронной конфигурации sp^2 в sp^3.

Как уже было сказано выше, для синтеза алмазов используются углеродсодержащие материалы: стеклоуглерод, кокс, синтетические смолы и, конечно, графит. При синтезе алмазов исходное сырье обязательно проходит стадию графитации. Углеродсодержащее вещество до термообработки должно быть максимально однородным по ХС. Кроме того, распределение областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам должно быть достаточно узким.

На практике в технологии синтеза алмазов используются определенные марки графита МПГ-6, ГМ-ОЗОСЧ, МГ-ОСЧ и т.д. В этом случае образуются алмазы с высоким выходом и хорошего качества. Качество синтезированных алмазов определяется их размерами и твердостью.

Синтез алмазов проводится в специальных камерах, изготовленных из высокопрочных материалов. Такими материалами являются твердые сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта. Подъем температуры в подобных аппаратах осуществляется пропусканием электрического тока через нагревательное устройство.

Конструкции камер высокого давления, где создаются температуры от 727 °С до 2227 °С весьма различны. Среди множества аппаратов такого рода три вида наиболее распространенных конструкций: многопуансонный аппарат, аппарат типа «цилиндр — поршень» и аппарат типа «наковальня с лункой».

Рабочее вещество — это вещество, посредством которого передается давление во всех установках, где проводятся высокотемпературные исследования при высоких давлениях. Оно должно быть твердым телом с малой сжимаемостью и удовлетворять следующим условиям:

- иметь высокую температуру плавления и малую теплопроводность;
- не проводить электрический ток;
- быть химически инертным;
- быть достаточно пластичным, чтобы с его помощью можно было получать более или менее равномерное (квазигидростатическое) давление в определенном объеме.

Нагреватель (чаще всего графитовая трубка) заполняется реакционной шихтой и вкладывается в контейнер. При сближении пуансонов они сжимают контейнер. Часть рабочего вещества вытекает в зазоры между пуансонами, образуя уплотняющие прокладки. Электрический ток для создания нужной температуры подводится к нагревателю через пуансоны, соприкасающиеся с нагревательным устройством.

В настоящее время для изготовления контейнеров, работающих при высоких давлениях и температурах (10 ГПа и 2700 °С), применяют в основном четыре вещества: тальк или стеатит $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, пирофиллит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, литографский камень 95 % $CaCO_3$ + 5 % смеси SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и катлинит — красную кремнистую сцементированную глину, месторождения которой находятся в США. Они несколько различаются между собой по механическим свойствам и термоустойчивости.

Контейнеры могут изготовляться как из блоков соответствующих минералов, так и прессованием порошков из этих минералов с употреблением различных связок (жидкое стекло, бакелит и др.).

Значительное распространение получили аппараты типа «цилиндр — поршень», так называемые белт-аппараты (belt — пояс). Схема аппарата показана на рис. 23.12.

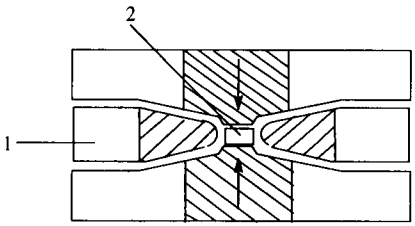


Рисунок 23.12 — Схема аппарата типа «белт»:
1 — пуансон, 2 — контейнер

Основными частями его являются два конических пуансона *1* из твердого сплава, на которые в несколько слоев надеты стальные бандажи. Их торцы входят в полый цилиндр из твердого сплава, также упрочненный набором бандажей. Внутрь цилиндра помещается цилиндрический контейнер из рабочего вещества *2*, в котором находится нагреватель с реакционной шихтой. Нагревателем является трубка из электропроводящего материала, ось нагревателя совпадает с осью контейнера.

Вся установка помещается в гидравлический пресс. При сдвигании пуансонов рабочее вещество пластически деформируется, часть его затекает в зазоры между цилиндром и пуансоном и надежно запирает камеру сжатия. Благодаря образующимся прокладкам из рабочего вещества пуансоны оказываются электрически изолированными от цилиндра.

Нагрев осуществляется пропусканием электрического тока через нагреватель, соприкасающийся с пуансонами, к которым подсоединяются электроконтакты от источника тока.

В установке типа «белт» возможно получать давления около 20 ГПа и температуры порядка 2700 °С и можно иметь большой реакционный объем. Однако детали данной конструкции весьма сложны в изготовлении, и эксплуатация ее требует высокой квалификации персонала. Поэтому в СССР была разработана более простая конструкция типа «наковальни с лункой», которая получила широкое распространение не только в лабораторных исследованиях, но и в промышленности.

На рис. 23.13 представлена схема описываемого аппарата в разрезе. Аппарат включает два одинаковых пуансона из твердого сплава *1*, каждый из которых в торце имеет центральное углубление (лунку) в виде сегмента сферы, окру-

женное поверхностью, обработанной на конус. По боковой поверхности каждый пуансон скреплен стальным кольцом *2*. Между торцевыми поверхностями пуансонов помещается контейнер *3*, выполненный из соответствующего рабочего вещества. Образец *4* собирается вместе с нагревательным элементом и вставляется в полость контейнера. Цифрой *5* обозначен зазор между обработанными на конус, периферическими участками поверхности пуансонов.

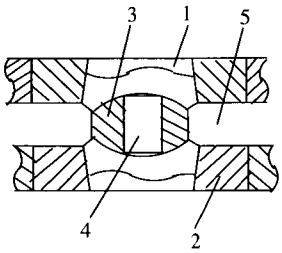


Рисунок 23.13 — Схема камеры высокого давления с поддерживающими кольцами (наковальня с лункой):
1 — пуансон, 2 — стальное кольцо, 3 — контейнер, 4 — образец, 5 — зазор

Высокие давление (до 7 ГПа) и температура (до 2200 °С) достигаются следующим образом. Образец (углеродсодержащий материал) *4* вместе с нагревательным элементом помещается в контейнер *3*, который собранным устанавливается в камеру высокого давления, образованную обращенными друг к другу торцами пуансонов *1*. Камера в сборе закладывается в гидравлический пресс. При сближении пуансонов периферическая часть контейнера *3* постепенно деформируется и заполняет зазор *5*. Пластическое течение материала контейнера *3* прекращается, когда при возрастании сжимающего усилия пресса достигается необходимая величина давления в камере. Электрическая мощность, необходимая для нагревания образца *4*, подается на нагреватель через пуансоны *1*, для чего один из пуансонов должен быть электрически изолирован от остальных частей аппаратуры.

В данном случае твердосплавная деталь имеет линзообразное углубление и называется «наковальней с лункой» (НЛ), а контейнер напоминает формой чечевицу. Для создания более высоких давлений камера типа НЛ была изменена. На конусной поверхности пуансона были сделаны кольцевые канавки в виде разрезанного по большому диаметру тора (рис. 23.14). Это не влияет на принцип действия камер, но значительно повышает стойкость твердосплавной детали к разрушению. В таких аппаратах можно достичь давлений в 13...14 ГПа. Конструкция получила наименование «наковальня с лункой и тороидом» (НЛТ), а контейнер для нее — «тороид».

На синтез алмазов в камерах высокого давления с твердой средой влияет возникновение градиентов температуры и давления в реакционной зоне, что усложняет технологию процесса. Истинная величина температуры может быть

определена непосредственно в камере синтеза термопарой. В диапазоне температур до 930 °С применяются платино-платинородиевая и для более высоких температур — вольфрамрениевая термопары.

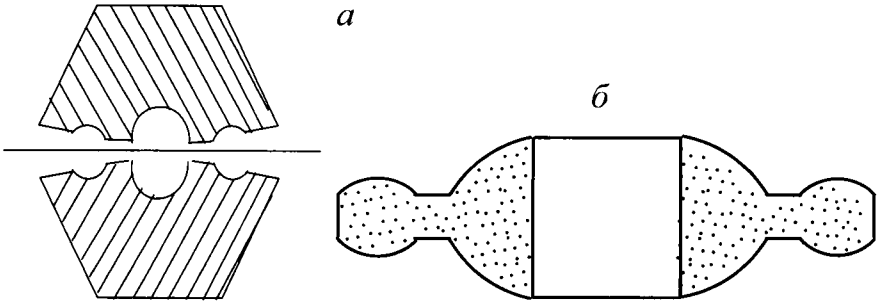


Рисунок 23.14 — Схема камеры высокого давления (а) и осевой разрез контейнера типа тороид (б)

Прямой синтез алмазов из углеродсодержащих веществ без добавки каких-либо способствующих образованию алмаза веществ (катализаторов, растворителей) протекает при очень высоких давлениях и температурах. При каталитическом синтезе удается снизить температуру и давление более чем в 2 раза (4,1...4,5 ГПа, 1150...1200 °С), поэтому каталитический синтез алмазов является основным. Катализаторами являются марганец, хром, тантал, а также сплавы, образованные этими элементами с металлами, которые каталитически неактивны для данного процесса. Кроме того, катализаторами синтеза алмазов являются сплавы переходных элементов Ti, Zr, Hf, V, W, Mo, Nb с металлами Cu, Ag, Au. Превращение графита в алмаз происходит при хорошем контакте между ним и жидким (расплавленным) металлом. Следует отметить, что в синтетических алмазах, получаемых с помощью катализаторов, всегда наблюдаются различные включения.

23.5. Пористые углеродные адсорбенты

Это углеродные материалы, обладающие высокой удельной адсорбционной способностью: прежде всего, активные угли, а также углеродные волокна, вспененные пеки и смолы, различные виды кокса.

В соответствии с основными областями применения углеродные адсорбенты можно разделить на следующие типы:

- адсорбенты для адсорбции паров и газов;
- адсорбенты для очистки жидких стоков;
- пористые углеродные материалы в качестве подложки для катализаторов.

В настоящее время активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Хотя графитовые кристаллиты состоят из плоскостей

протяженностью 2...3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена. Это означает, что в активных углях слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (рис. 23.15). Расстояние между слоями больше, чем у графита (0,335 нм), и составляет 0,344...0,365 нм. Высота пачки слоев равна 1...1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат 3...4 параллельных углеродных слоя.

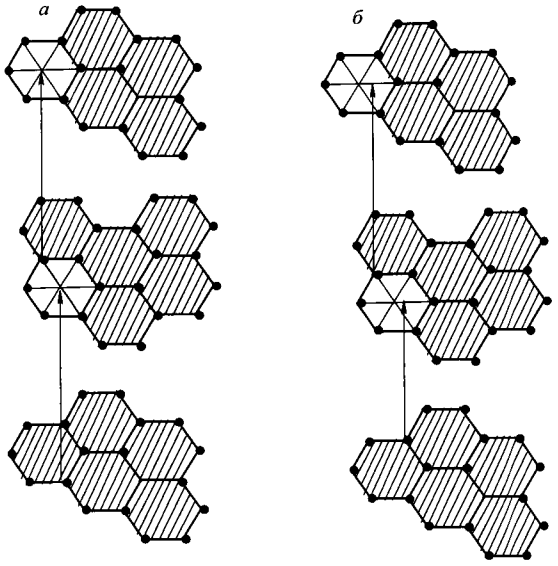


Рисунок 23.15 — Структура графитовых слоев:
а — упорядоченная структура в графите; б — неупорядоченная структура в микрокристаллическом углероде (активном угле)

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат по данным рентгеновского анализа от одной до двух третей аморфного углерода, наряду с этим присутствуют гетероатомы, в частности кислород.

Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную структуру активных углей. Между отдельными частицами появляются щели и трещины (поры) шириной порядка $10^{-10}...10^{-8}$ м. Эти промежуточные поры называют микропорами, а большие полости с диаметром до 10^{-6} м — макропорами. Между микро- и макропорами существуют мезопоры, являющиеся основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод сорбируемого вещества к «емкостям» — микропорам. Макропоры выполняют роль крупных транспортных артерий в зернах адсорбентов. Через эту систему пор осуществляется транспорт сорбируемых веществ к внутренней поверхности углеродсодержащего материала. Полости, не сообщающиеся с внешней поверхностью, — криптопоры с точки зрения адсорбционной практики не имеют никакого значения.

Адсорбенты специального назначения (например, для противогазов) должны обладать высокими прочностными свойствами, большой удельной поверхностью. Для их получения используют, например, скорлупу кокосового ореха, фруктовые косточки, асфальт, карбиды разного рода. Кроме того, важнейшим сырь-

ем, используемым для получения углеродных сорбентов, являются древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф. Ископаемые угли являются наиболее используемым и перспективным сырьем, их доля в производстве адсорбентов составляет более 60 %.

Основными предпосылками использования ископаемых углей в качестве сырья для получения активного угля является их недефицитность, широкий ассортимент исходных свойств, сравнительная дешевизна и простота их технологической переработки с образованием развитой пористой структуры. Для получения адсорбентов можно использовать угли — от бурых до антрацитов. В зависимости от свойств используемого сырья будет изменяться технология его переработки, а следовательно, качество и область применения получаемого активного угля.

С точки зрения технологии переработки в активный уголь, ископаемые угли можно условно разделить на две основные группы. В первую группу входят неспекающиеся и слабоспекающиеся угли, на основе которых получают дешевые порошкообразные адсорбенты. Использование этих углей для получения гранулированных адсорбентов требует применения связующих веществ. Вторую группу составляют спекающиеся угли, на основе которых получают, главным образом, гранулированные активные угли. В этом случае возникает возможность уменьшения расхода связующих веществ или полного их исключения.

До последнего времени спекающиеся угли сравнительно мало использовали в качестве сырья для получения адсорбентов из-за трудностей, связанных со спеканием частиц угля при термической переработке. В настоящее время разработаны способы, позволяющие получать из спекающихся углей гранулированные адсорбенты с высокой механической прочностью. Механическая прочность получаемых гранул целиком определяется пластическими свойствами угля. Последние зависят как от природы исходного угля — его состава, метаморфизма, окисленности и петрографического состава, так и от технологических факторов: скорости нагрева, степени измельчения угля, состава шихты. Используются угли начиная от газовых и кончая коксовыми.

Отечественной промышленностью выпускается ряд газовых (т. е. предназначенных для адсорбции газов и паров) активных углей. Это марки АГ-2, АР, СКТ, АРТ. Все они являются высококачественными гранулированными адсорбентами с высокой механической прочностью и развитым объемом микропор.

Вторая группа активных углей, выпускаемых промышленностью, предназначена для адсорбции из жидкой фазы. Эти угли используются для обесцвечивания растворов, очистки сахарорафинадных сиропов, очистки питьевой и сточных вод. Промышленностью для указанных целей выпускаются угли гранулированные (марки АГ-3, АГС-4, АГМ), дробленые (марки КАД-иодный, ДАУ, БАУ, ДАК) и порошкообразные (марки ОУ, КАД-молотый, УАФ). Эта группа углей помимо высокой удельной поверхности и механической прочности должна обладать определенным содержанием минеральных примесей. Угли ОУ и БАУ приготовляются на основе древесного угля, остальные — из каменных углей.

Третья, самая малочисленная группа углеродных адсорбентов — это активные угли — основа катализаторов и химических наполнителей, углеродные носители. Для этих целей используются активные угли, характеризующиеся повышенным содержанием в структуре макро- и мезопор. Промышленность выпускает марки активных углей этого типа: АР-Д, АГМ, АГ-2, АГ-3.

Активные угли получают из разнообразного углеродсодержащего сырья. Процесс его активирования заключается в том, что этот материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате чего в нем образуются многочисленные поры, щели, трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы — удельная поверхность. В технике используются химические и парогазовые способы активирования.

При химическом активировании используются главным образом некарбонизованные исходные материалы, к которым относятся торф и древесные опилки. Превращение такого сырья в активный уголь происходит под воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. В этом случае кислород и водород избирательно и полностью удаляются из углеродсодержащего материала, при этом происходят одновременно карбонизация и активация (обычно при температурах ниже 650 °С).

Древесина содержит, например, около 49 % кислорода и около 6 % водорода в пересчете на массу сухого обеззоленного продукта. Бурые угли содержат соответственно 25 и 5 % этих элементов. В качестве активирующих агентов в технике в основном используются фосфорная кислота, хлорид цинка и сульфид калия.

Активирование фосфорной кислотой можно осуществить следующим образом: тонкоизмельченное сырье смешивается с раствором фосфорной кислоты, смесь осушается и нагревается во вращающейся печи до 400...600 °С. Известны процессы, которые проводятся при более высокой температуре (до 1100 °С). При активировании хлоридом цинка 0,4...5 частей $ZnCl_2$ в виде концентрированного раствора смешивают с 1 частью сырья и смесь нагревают до 600...700 °С. Использование хлорида цинка для активирования в последние годы сократилось в связи с проблемой загрязнения окружающей среды. Схема процесса показана на рис. 23.16.

При получении древесных активированных углей для медицины используют сульфид калия и смеси гидроксида калия и серы. Активирование производится без доступа воздуха во вращающихся печах при 800...900 °С. Затем после обработки разбавленной соляной кислотой и отмывания от иона хлора уголь подвергается термической обработке при 500...600 °С с целью удаления серы, что увеличивает производственные затраты. С экологической точки зрения процесс химического активирования вреден для окружающей среды.

К преимуществам способа следует отнести сравнительно короткое время активирования исходных материалов, большой выход углеродного остатка, хорошие адсорбционные свойства активного угля.

Возможна комбинация химического активирования (например, фосфорной кислотой) и активирования паром и воздухом; хлоридом цинка и затем карбонатом калия и др.

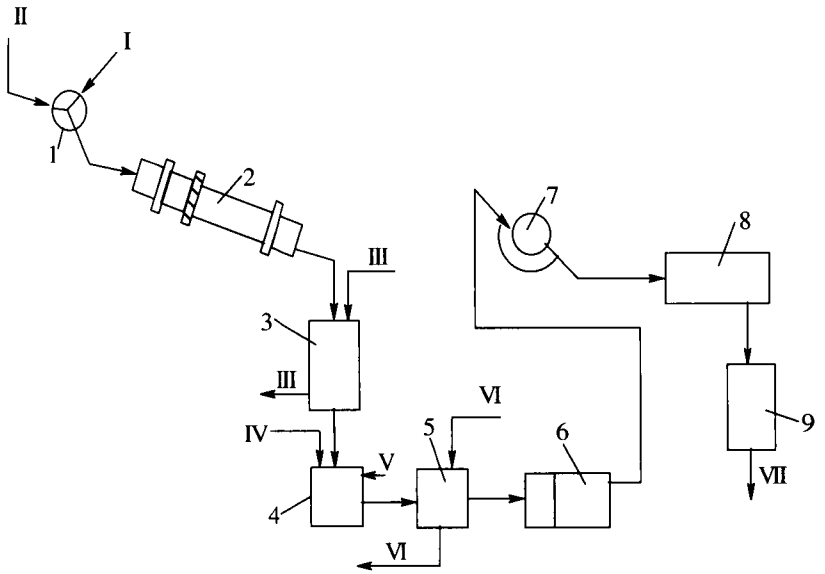


Рисунок 23.16 — Принципиальная схема химического активирования хлоридом цинка:
1 — пропиточный аппарат; 2 — трубчатая печь; 3 — аппарат для выщелачивания; 4 — экстрактор;
5 — отмывочный аппарат; 6 — мельница мокрого помола; 7 — центрифуга; 8 — сушилка;
9 — упаковочный автомат; I — опилки, II — $ZnCl_2$; III — раствор $ZnCl_2$; IV — раствор HCl; V — водяной пар; VI — промывная вода; VII — активированный уголь на склад

Обычно при химическом активировании получают мягкие и порошкообразные продукты. Смешивание, например, древесных опилок с сульфонатом лигнина и активирующим агентом и последующее формование позволяют получить прочный активный уголь. Химическое активирование углей во вращающейся печи при температуре ~500 °С в течение 3 ч с применением в качестве активирующих добавок фосфорной кислоты и хлорида цинка позволяет получить формованные продукты, не уступающие по прочности углям, активированным водяным паром.

В определенных случаях применения активных углей весьма нежелательна щелочность, вносимая каталитическими активирующими добавками или уже присутствующая в исходном материале. Ее можно устранить нейтрализацией, например, фосфорной кислотой. Кислотную обработку применяют при получении медицинских углей, в которых содержание золы должно быть минимальным. В таких случаях используют соляную или азотную кислоту. После кислотной обработки необходимо тщательное промывание водой.

Несомненные успехи в технологии химического активирования углей в настоящее время получили слабое отражение в литературе, так как технологии получения активных углей составляют секреты фирм.

При обработке углеродсодержащих веществ окисляющими газами часть углерода выгорает и удаляется с летучими компонентами. Внутренняя поверх-

ность увеличивается. В качестве окисляющих агентов используются преимущественно водяной пар, диоксид углерода и кислород или воздух. При использовании кислорода требуется соблюдать осторожность, поскольку он реагирует с углеродом в 100 раз быстрее диоксида углерода, что приводит к обгару частиц угля. При использовании водяного пара для обеспечения высокой скорости реакции необходима температура около 800 °С, а при использовании диоксида углерода 900 °С.

Комбинируя активирование водяным паром и кислородом, можно получить активные угли с высокой удельной поверхностью. Примером такого процесса является кратковременная обработка угля водяным паром в присутствии щелочи при 800 °С и последующее активирование воздухом при 500...600 °С.

Активирование углеродсодержащих веществ окисляющими газами производится с достаточной скоростью только при температурах 600...1000 °С. РР, используемые в технике для газового активирования, должны обеспечивать следующие условия:

- нагревание реакционного материала до высокой температуры;
- хороший контакт между углеродсодержащим веществом и активирующими газами;
- легкость подвода тепла, необходимого для реакции;
- высокий термический КПД.

Эти требования обеспечиваются применением разнообразных конструкций реакторов: вращающихся, шахтных, многополочных, с кипящим и движущимся слоями.

На рис. 23.17 представлена схема вращающейся печи с внутренним обогревом.

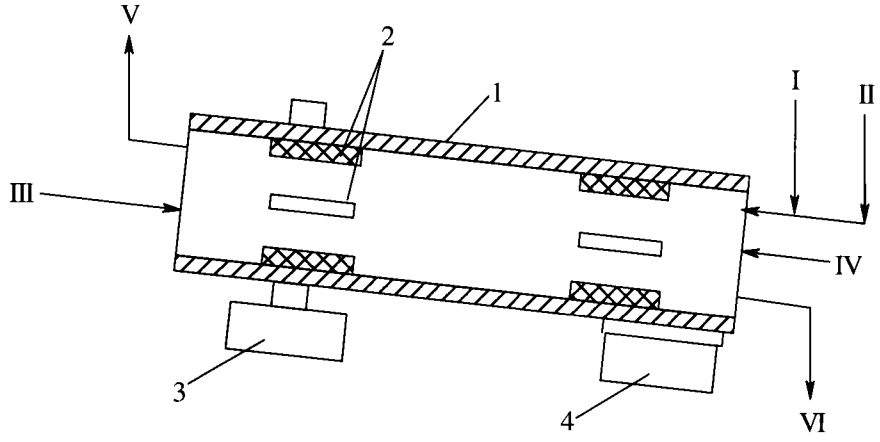


Рисунок 23.17 — Схема вращающейся печи:
1 — корпус печи; 2 — перемешивающие лопатки; 3 — привод; 4 — опора; I — топливный газ; II — воздух; III — углеродсодержащее сырье; IV — водяной пар; V — парогазовая смесь на утилизацию; VI — активный уголь

Вращающиеся печи можно использовать для активирования тонкодисперсных и зерненых или формованных продуктов. Внутренняя поверхность печи выложена огнеупорным кирпичом. Вращающиеся печи с внутренним обогревом снабжены горелками, питаемыми жидким топливом или газом. Контакт между углеродсодержащим материалом и активирующими газами можно улучшить с помощью перемешивающих устройств. Активируемый материал и газы можно подавать в одном направлении или в противотоке. Кроме этого, различают две конструкции: печи с внутренним и внешним обогревом. Для улучшения теплообмена по длине печи расположены отверстия для подвода воздуха или горелки для внешнего обогрева. Насадки для ввода пара, осуществляемого в основном в верхнем конце печи, могут быть подвижными. Это обеспечивает подачу водяного пара к поверхности активируемого материала под различными углами и получение углей с различными размерами пор.

На рис. 23.18 показана схема шахтной печи, используемой в основном для активирования кускового угля, который затем перерабатывается в зернистый или порошкообразный.

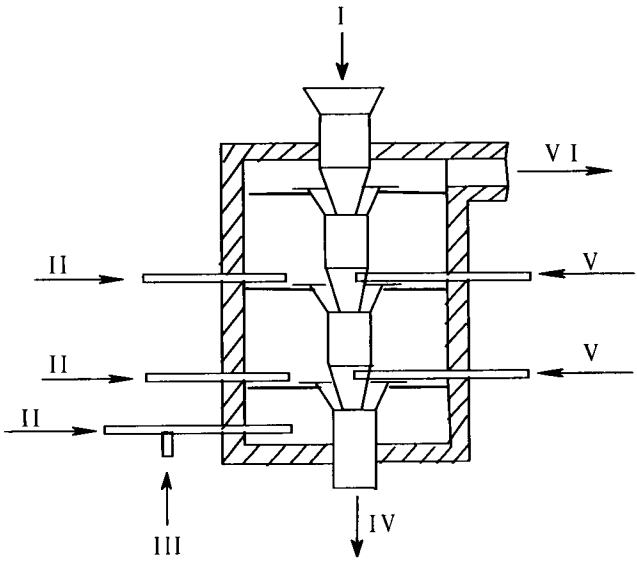


Рисунок 23.18 — Схема шахтной печи:
I — сырье; II — воздух; III — топливный газ; IV — активированный уголь; V — водяной пар; VI — парогазовая смесь

Шахтные печи состоят в основном из камер, расположенных вертикально одна над другой. Сверху загружается активируемый материал, реакционные газы подаются по каналам, огневой канал (в котором осуществляется сгорание топлива) располагается внизу. Вывод продуктов горения находится в верхней части печи.

23.6. Углеродные волокна

Особенно широкое применение получили углеродные волокна в качестве наполнителя в технологии композиционных материалов, имеющих весьма широкий диапазон использования — от космических спутников, ракет, корпусов глубоководных аппаратов, деталей самолетов, автомобилей, лопаток газовых турбин, винтов вертолетов до высококачественных скрипок, спортивного инвентаря и протезов. В последние годы разрабатывается технология получения углеродных волокон (УВ) с развитой системой микропор и специфической сорбционной активностью. Такие волокна могут быть использованы в качестве фильтров, работающих при небольшом гидравлическом сопротивлении. Заслуживает внимания использование углеродных тканей в качестве подложек для катализаторов.

Углеродные волокна занимают первое место по масштабам производства среди жаростойких волокон. По механическим показателям, и особенно по их удельным значениям (отношение прочности и модуля Юнга к плотности) УВ превосходят все жаростойкие волокна.

УВ впервые были получены Эдисоном еще в 1882 г. Они длительное время применялись в электрических лампах накаливания, но с появлением вольфрамовых нитей потеряли значение в этой области. Интерес к ним, появившийся в 60-е гг., обусловлен тем, что в отличие от стеклянных (а также органических) волокон они обладают весьма высоким модулем упругости, специфическими тепло- и электрофизическими свойствами. Уже сейчас по своей удельной прочности углеродные волокна в качестве армирующих материалов успешно конкурируют с другими типами волокон.

Углеродные материалы, применяемые в качестве армирующих наполнителей в производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), изготовляются в виде нитей, жгутов, тканей, лент, трикотажа, войлока. Выбор зависит от назначения, способа переработки, конструктивных особенностей изделий и условий их эксплуатации.

Благодаря высокой удельной прочности углеродные волокнистые наполнители (УВН) занимают среди жаростойких волокон особое место. В зависимости от температуры термической обработки (ТТО) и содержания углерода УВН подразделяются на частично карбонизованные (ТТО менее 900 °С, содержание углерода 85...90 % мас.), карбонизованные (ТТО 900...1500 °С, содержание углерода 85...90 % мас.) и графитированные (ТТО 1500...3000 °С, содержание углерода более 99 % мас.). Термин «графитированные» волокна условен, так как УВН состоят из неграфитирующегося углерода.

Из огромного числа органических соединений лишь немногие могут служить исходным сырьем для производства углеродных волокнистых материалов. Все виды сырья, применяемого для этого, можно подразделить на две группы. К первой группе относятся химические и природные волокна, ко второй — некоторые полимеры, смеси органических соединений, богатые углеродом (каменноугольные смолы, нефтяные пеки), а также лигнин и др. Вещества, отнесенные

ко второй группе, независимо от их химической природы, вначале превращаются в волокна, а затем перерабатываются в волокнистые углеродные материалы. Исходные вещества должны быть высокомолекулярными соединениями или, по крайней мере, иметь достаточно большую ММ, что необходимо для их переработки в волокна. Низкомолекулярные соединения непригодны для этих целей, так как получить из них волокна и, соответственно, углерод в виде волокна не представляется возможным.

Волокна, предназначенные для переработки в углеродные материалы, должны не плавиться в процессе карбонизации и давать высокий выход коксового остатка (углеродного волокна УВ). УВ изготовляются в основном из полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, вискозных гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ), нефтяных и каменноугольных пеков. ПАН-волокно служит для получения высокомодульных и высокопрочных УВ. Одним из преимуществ ПАН-волокна является большой выход углеродного остатка (примерно 40 %) от массы полимера (из ГЦВ — немногим более 20 %). Благодаря особенностям строения исходного полимера высокопрочные УВН удается получить сравнительно простым способом.

Процесс получения УВН на основе ПАН состоит из 3 стадий: окисления, карбонизации и графитации. Предварительное окисление облегчает последующее дегидрирование ПАН-волокна. Особенно важно, что на этой стадии возникают предструктуры, обеспечивающие образование нужной структуры и ценных механических свойств углеродного волокна.

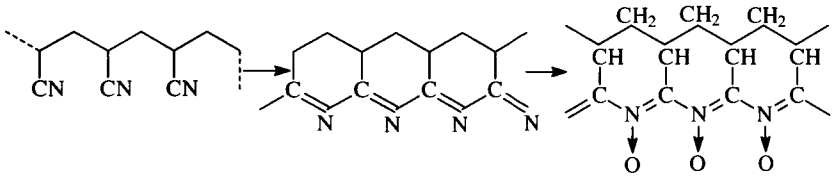
К основным параметрам окисления ПАН-волокна относятся температура и продолжительность процесса, степень вытягивания.

В качестве окислителей опробованы: воздух; воздух, содержащий озон; технический кислород; оксиды азота. Практическое применение чаще всего находит воздух.

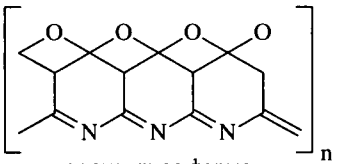
Приводимые в литературе разнообразные температурные режимы окисления можно условно подразделить на 3 группы: мягкие — до 200 °С, средние — 200...250 °С и жесткие — 250...325 °С. С понижением температуры продолжительность окисления возрастает.

Окисление сопровождается экзотермическим эффектом, вызывающим локальный перегрев и обрыв элементарных волокон. Для устранения этого недостатка рекомендуется несколько вариантов двухстадийного окисления волокна. Окисление ПАН-волокна является наиболее продолжительной стадией в технологическом цикле получения углеродного графитированного волокна. Изыскиваются способы интенсификации окисления волокна в присутствии различных катализаторов.

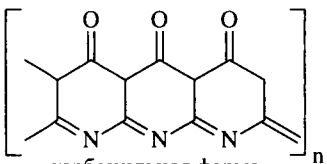
В процессе окисления происходит циклизация ПАН. Окраска ПАН постепенно меняется, приобретая желтый, красноватый, коричневый и наконец сине-черный цвет. По мнению некоторых авторов, при термической обработке ПАН-волокна в присутствии кислорода на первой стадии происходит внутримолекулярная циклизация с образованием нафтиридиновых циклов, которые поглощают кислород и частично превращаются в оксидную форму



Предполагают, что структуру окисленного ПАН-волокна можно представить в следующем виде:



эпоксидная форма



карбонильная форма

Можно сказать, что кислород ускоряет процесс циклизации и химически взаимодействует с полимером с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

В процессе окисления происходит изменение физико-химических свойств ПАН-волокна. Происходит усадка волокна по длине на 13...20 %, диаметр его уменьшается на 45 %, возрастает прочность, увеличивается гигроскопичность.

Переработка углеродных волокон в текстильные материалы на обычном оборудовании связана с преодолением ряда трудностей. В связи с этим предлагается предварительно окислять ПАН-волокно под натяжением. Этот прием позволяет получать углеродные материалы с высокими механическими свойствами: высокопрочные, высокомодульные. Так, в условиях свободной усадки при окислении карбонизированное волокно имеет прочность 700 Н/мм^2, а графитированное — 560...700 Н/мм^2. В результате вытягивания прочность карбонизованного и графитированного волокна увеличивается вдвое — до 1400 Н/мм^2.

Термоокислительная деструкция в какой-то мере нарушает ориентацию волокна, а вытягивание способствует сохранению его ориентации. В процессе окисления протекают по крайней мере 2 группы реакций: внутримолекулярная циклизация и образование межмолекулярных связей. Сшивка, безусловно, затрудняет вытягивание волокна. Однако при варьировании температуры и продолжительности окисления можно найти оптимальные условия вытягивания. Вытягивание на стадии окисления приводит к значительному увеличению прочности и модуля Юнга УВ.

Характерная особенность ПАН-волокна как исходного сырья, применяемого для получения углеродных волокон, состоит в том, что предварительно зациклизованные макромолекулы, являющиеся предматериалом, расположены параллельно друг другу и оси волокна. Вытягивание при окислении и образование межмолекулярных связей способствуют сохранению ориентации макромолекул. Благодаря этому в дальнейшем облегчается образование организованной формы

углерода и упрощается технологический процесс получения углеродного, особенно высокопрочного, волокна. В этом заключается существенное преимущество ПАН-волокна перед гидратцеллюлозным.

В процессе карбонизации ПАН-волокна происходят такие химические превращения и структурные изменения полимера, конечным результатом которых является образование турбостратной структуры углерода. Карбонизация ПАН-волокна проводится при различных температурах: от 700...800 °С и до 1000...1500 °С. В процессе карбонизации содержание углерода повышается до 90...95 % и выделяются газообразные и смолообразные продукты. К основным газообразным продуктам деструкции относятся: HCN, NH_3, H_2O и, видимо, акрилонитрил. Бурное выделение NH_3 происходит в пределах 500...850 °С, достигая максимального значения при 700 °С, для HCN характерны два максимума выделения: при температуре 450 °С и 850 °С. Относительно много CO_2 образуется в интервале температур 250...450 °С. Максимальное количество H_2 образуется при 500 °С как для окисленных, так и для неокисленных волокон. Из неокисленных волокон H_2 выделяется больше. CO выделяется только из окисленных волокон, причем больше всего при 500 °С. Максимальное выделение N_2 отмечается при температуре 700...900 °С. H_2O и CO_2 выделяются только из окисленных волокон, максимум выделения при 300 °С, причем CO_2 образуется больше, чем H_2O.

Карбонизация может проводиться в окислительной, восстановительной и нейтральной средах. Окислительной средой служит кислород воздуха, восстановительной — водород, нейтральной — азот или аргон. В промышленности используется нейтральная среда.

Графитация карбонизованного волокна осуществляется при очень высоких температурах (до 3000 °С) в инертной среде, обычно азоте или аргоне. На этой стадии еще в большей мере, чем при карбонизации, необходима тщательная очистка защитных газов от следов кислорода, а также применение аппаратуры, исключающей попадание кислорода воздуха в реакционное пространство. Как и при карбонизации, к основным условиям графитации относятся: среда, температурно-временные режимы, степень вытягивания волокна.

Процесс получения УВ из ГЦВ включает три стадии: пиролиз, карбонизацию и графитацию.

Большое внимание следует уделять предварительной подготовке целлюлозного материала. В ГЦВ содержатся неорганические примеси и органические вещества (авиважные или замасливающие препараты). Авиважные препараты относятся к нежелательным примесям, так как ухудшают свойства углеродного материала (объяснение этого факта в литературе не приводится).

Для удаления органических примесей волокна (ткани) обрабатывают органическими растворителями и / или поверхностно-активными веществами. В качестве растворителей рекомендуются бензол, эфир и др.

Влага также относится к нежелательным примесям, так как в процессе карбонизации она способствует образованию смолообразных веществ, осаждающихся на материале. При их коксовании происходит слипание элементарных

волокон, в результате чего повышается хрупкость и снижается прочность материала. Поэтому волокно перед карбонизацией необходимо сушить при температуре не ниже 100 °С в течение 15 ч.

Наличие большого числа гидроксильных групп, их взаимное расположение с другими атомами в элементарном звене и относительно невысокая устойчивость к тепловому воздействию приводят к дегидратации целлюлозы в процессе пиролиза. Эта реакция имеет большое значение, так как определяет состав продуктов распада и выход углерода.

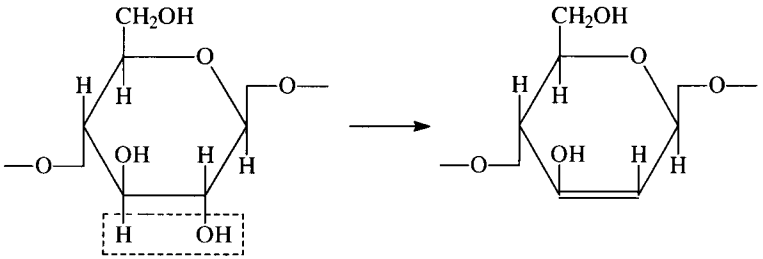
Если бы пиролиз сопровождался только реакцией дегидратации, распад макромолекулы целлюлозы выражался бы уравнением

$$(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow 6nC + 5nH_2O.$$

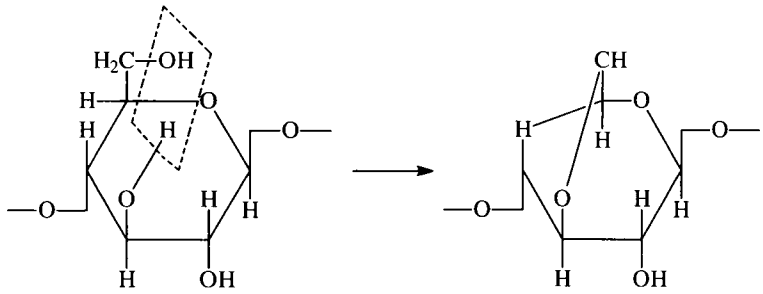
В соответствии с этим уравнением потери массы составляют 55,5 %, а выход углерода равен 44,5 %. На самом деле, наряду с дегидратацией протекают другие реакции. Часть кислорода отщепляется в виде CO, CO_2 и других соединений, в результате чего уменьшается выход углерода. Изменяя температурно-временные условия пиролиза, характер среды, вводя в систему катализаторы, в известных пределах можно регулировать соотношение скоростей дегидратации и других реакций.

Относительно типа реакций, приводящих к уменьшению числа гидроксильных групп, имеются различные точки зрения.

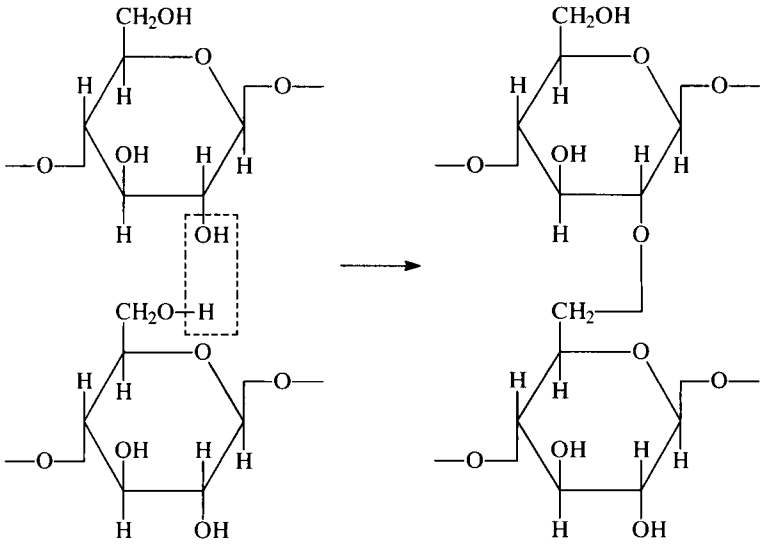
1. Внутримолекулярная реакция: вода отщепляется за счет второго и третьего атомов углерода и появляется в звене двойная связь



2. Образуется внутрициклическая эфирная связь.



3. Образуется межмолекулярная эфирная связь.



При получении углеродных волокон процесс необходимо проводить в условиях, при которых преимущественно происходит дегидратация целлюлозы. Дегидратация начинается при более низких температурах — уже при 120 °С.

Деполимеризация с выделением левоглюкозана происходит при температурах выше 250 °С. Таким образом, если начальную стадию пиролиза проводить при низкой температуре, то это будет способствовать дегидратации целлюлозы и увеличению выхода углерода.

Антипирены, кислоты Льюиса являются катализаторами дегидратации. Строго разделить реакции дегидратации и деполимеризации нельзя. Дегидратация и деполимеризация являются основными, но не единственно возможными реакциями. В процессе пиролиза при температурах 350...400 °С происходит дегидратация, деполимеризация и более глубокая деструкция с образованием различных продуктов распада. На этой стадии наблюдается наибольшая потеря массы материала, образуются предструктуры, участвующие при более высоких температурах в создании углеродной структуры.

Большое значение при карбонизации имеют разнообразные добавки, характер среды, температурно-временные режимы.

Добавки, вводимые в реакционную систему в процессе карбонизации, подразделяются на 2 группы: катализаторы карбонизации и добавки, позволяющие модифицировать углеродное волокно.

Катализаторы позволяют увеличить выход углеродистого остатка, улучшить свойства углеграфитового волокна и уменьшить продолжительность карбонизации. В качестве каталитических добавок получения углеграфитовых волок-

нистых материалов применялись типичные антипирены: смесь буры и диаммонийфосфата. Предлагались аммонийфосфат, смесь буры и борной кислоты, парообразные соединения железа, галогениды переходных металлов, соли сильных кислот и аммониевого основания — сульфат аммония, диаммонийфосфат, хлорид аммония.

Начальная температура графитации определяется конечной температурой карбонизации и находится в пределах 900...1500 °С, конечная — в пределах 2600...2800 °С. Процесс графитации связан с использованием сложного оборудования и с большими энергетическими затратами. При обычном омическом обогреве КПД аппаратов составляет всего лишь несколько процентов, в результате чего стоимость графитированного волокна возрастает по сравнению с углеродным.

В зависимости от конечной температуры обработки углеродное волокно содержит 91...98 % углерода. Потери массы волокна на этой стадии составляют 5...15 %. При этом, если волокно находится в свободном состоянии, оно претерпевает усадку, составляющую 3...6 %. Точные данные о составе газообразных продуктов не приводятся (возможно образование углеводородов и CO).

При графитации происходит дальнейшая ароматизация углерода, увеличение размеров ароматических плоскостей и их взаимная ориентация, приводящие к увеличению размеров кристаллических образований.

Получение УВ из пека. Пек как исходное сырье для получения УВ выгодно отличается от полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных волокон высоким содержанием углерода и соответственно большим выходом готового волокна.

Сырье	Содержание углерода в сырье, % мас.	Выход готового волокна, % мас.
ГЦВ	45	15...20
ПАН	68	40
Пек	94...95	85...90

Однако применение пека осложнено тем, что он является полициклическим олигомерным соединением, процесс формирования волокон из расплава принципиально отличается от формирования волокон из расплавов полимеров и недостаточно изучен.

В качестве исходных пеков используют отходы нефтехимического производства (асфальты, битумы, кислые нефтяные гудроны), нефтяной и каменноугольный пеки, а также полученные пиролизом поливинилхлорида, термообработкой тетрабензофеназина и пр.

Исходный пек должен обладать способностью к образованию из расплава волокна, которое путем соответствующей обработки можно перевести в неплавкое и нерастворимое состояние. Пеки, полученные как отходы нефтехимических производств, не удовлетворяют этим требованиям, и перед формированием волокна требуется их специальная обработка для удаления низко- и высококи-

пящих фракций и примесей. Это достигается двухстадийной перегонкой при нормальном давлении и в вакууме.

УВ на основе очищенных пеков обладают невысокими упруго-прочностными показателями: прочность 0,5...1,3 ГПа, модуль упругости 30...80 ГПа. Принципиально существует возможность значительного повышения этих показателей с помощью вытяжки волокна при 2300...3000 °С. Полученное таким образом УВ имеет прочность до 3 ГПа и модуль упругости 500...600 ГПа. Однако этот способ малоприемлем с экономической и технологической точек зрения.

Практическое решение вопроса получения из пеков УВ с высокими упруго-прочностными характеристиками связано со способностью расплава пеков при термообработке переходить в жидкокристаллическое (анизотропное) состояние с образованием упорядоченных участков структуры — так называемой мезофазы. При протягивании расплава мезофазного пека через фильеры происходит ориентация структурных элементов мезофазы вдоль оси получаемых нитей. Перед карбонизацией свежесформованное волокно обрабатывают жидкими или газообразными окислителями для придания ему неплавкости. Если в волокне содержится 85 % мас. мезофазы, оно непосредственно при формовании становится неплавким и приобретает способность к карбонизации. При нагреве до 2500 °С и выше образуются кристаллиты больших, чем у УВ из полиактилонитрила, размеров (до 100 нм) с графитовой структурой: межплоскостностное расстояние в пакете уменьшается до 0,336 нм. УВ на основе мезофазных пеков характеризуются высокими значениями прочности и особенно модуля упругости.

Графитированное волокно представляет собой двухфазную систему, состоящую из кристаллической и аморфной частей углерода. Благодаря этому волокно характеризуется высокими механическими показателями и достаточной эластичностью. Точное содержание кристаллической фракции в графитированном волокне не установлено, но оно не превышает 30 % мас.

При температуре выше 1800 °С из ароматических сеток образуются кристаллиты небольших размеров. До температуры 2500 °С межплоскостное расстояние уменьшается без укрупнения кристаллитов. Размер кристаллитов начинает заметно увеличиваться при температуре 2500...2800 °С. Ширина кристаллитов L_a увеличивается более заметно по сравнению с толщиной L_c.

Волокнам из пека свойственна структура, приближающаяся к стеклоуглероду. Нефтяные и каменноугольные пеки являются перспективным сырьем для получения УВ в сравнении с полиакрилонитрилом и вискозой, так как характеризуются доступностью и дешевизной, высоким содержанием углерода и высоким выходом карбонизованного остатка (до 85 %), а мезофазные пеки обладают способностью к графитации.

Фенольные смолы также относятся к перспективным источникам сырья для производства углеродных волокнистых материалов вследствие доступности, большого выхода углеродного остатка и достаточно высоких механических свойств УВ. По выходу углеродного остатка фенольные смолы превосходят все другие полимеры, применяемые для получения УВ.

Для фенольных смол (применяемых в виде порошка) наблюдаются равномерные потери массы в широкой области температур. Подобное явление обусловлено тем, что на каждой стадии термического распада образуются промежуточные продукты с возрастающей термостойкостью, поэтому происходит своеобразная их самотермостабилизация. С этим, видимо, связан высокий выход углеродного остатка — около 60 % мас. исходной смолы. Из трех стадий переработки фенольных полимеров в УВ наиболее сложной является получение исходного волокна. Его карбонизация и графитация проводятся по известным режимам, измененным в соответствии с особенностями термического распада полимера. Свойства УВ также в основном закладываются на стадии получения волокна из фенольных полимеров.

Данные об аппаратурном оформлении процесса получения УВ в литературе крайне скудны. По классической трехстадийной схеме УВ может быть получено периодическим и непрерывным методами.

Рассмотрим схему получения УВ на основе ПАН-волокна по периодическому методу (рис. 23.19). Волокно с бобин *1* наматывается на жесткую раму *2*, предотвращающую усадку волокна. Рама *2* помещается в печь *3* для окисления волокна, туда же подается нагретый воздух. Окисленное волокно разрезается и укладывается в формы для дальнейшей обработки. Карбонизация и графитация проводятся в печах. Волокно можно также окислять на бобинах, цилиндрах и др. устройствах. К недостаткам периодического способа относят: ограниченную длину получаемых жгутов (≈1 м), низкую производительность оборудования, периодичность нагрева и охлаждения печей карбонизации и графитации. Кроме того, создаются неблагоприятные условия для контакта нити с воздухом. Внешние слои свободно омываются воздухом, тогда как к внутренним доступ воздуха затруднен. При таком способе исключается возможность вытягивания волокна.

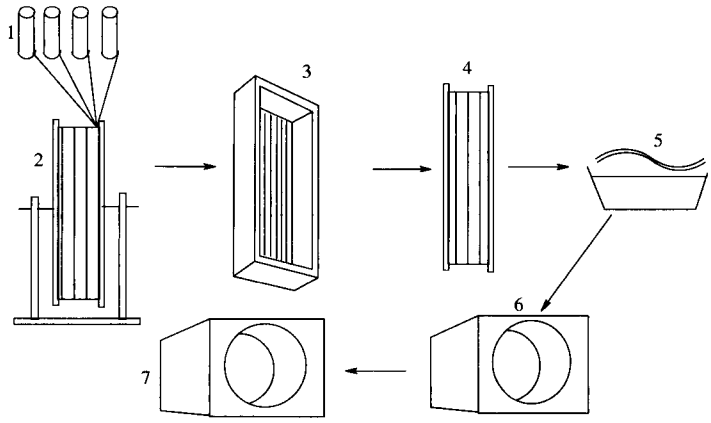


Рисунок 23.19 — Схема получения углеродного волокна на основе ПАН-волокна периодическим способом:
1 — бобина с ПАН-волокном; 2 — рама; 3 — печь окисления; 4 — аппарат для резки жгута; 5 — форма для укладки жгутов% 6 — печь карбонизации; 7 — печь графитации

Преимущество непрерывного процесса в том, что этим способом можно получить нити (жгуты) большой длины.

В процессе работы необходимо:

- поддерживать равномерное натяжение каждой нити при переработке жгута, состоящего из 101...105 нитей, на всех технологических стадиях, включая графитацию;
- следить, чтобы концентрация HCN в отходящих газах, поступающих на сжигание в присутствии кислорода воздуха, не превышала 0,001 % об.;
- предотвращать обрыв отдельных нитей, который может происходить под влиянием следов кислорода воздуха;
- поддерживать постоянную температуру во всем объеме реакционного пространства во время окисления, карбонизации и графитации.

Непрерывный процесс может быть реализован в 2 вариантах: либо предусматривается непрерывная обработка волокна (окисление, карбонизация, графитация) в одном аппарате, либо проведение процессов окисления, карбонизации и графитации в отдельных аппаратах. Каждый вариант имеет преимущества и недостатки. Учитывая различную продолжительность стадий, второй вариант следует считать более рациональным.

23.7. Композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей

Современная техника не может обойтись без материалов, обладающих высокой прочностью с одновременной жаростойкостью, термостойкостью, регулируемыми в широких пределах тепло- и электропроводностью, оптическими, магнитными и другими конструкционными свойствами

Материал с комплексом таких характеристик можно получить лишь на основе композиций. Композиционные материалы (КМ) — это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств этих компонентов.

Если один из компонентов КМ непрерывен во всем объеме, а другой является прерывистым, разъединенным в объеме композиции, то первый компонент называют матрицей, а второй — арматурой или армирующим элементом. Армирующие компоненты могут представлять собой различные волокна, порошки, микросферы, кристаллы и «усы» из органических, неорганических, металлических материалов или керамики. В качестве матрицы часто используются синтетические высокомолекулярные вещества различного ХС.

Первым создателем композиционных материалов была сама природа. Например, древесина — это композиция, состоящая из пучков высокопрочных целлюлозных волокон трубчатого сечения, связанных между собой матрицей

из органического вещества (лигнина), придающего древесине поперечную жесткость.

Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны обладать хорошей адгезией и быть взаимно совместимы. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов, без учета их взаимодействия. Каждая составляющая несет определенную функцию и вносит свой вклад в свойства композита. Рассмотрим требования, предъявляемые к армирующим наполнителям, например к волокнам.

Нитевидная форма армирующих элементов имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Преимущество волокон состоит в высокой прочности и возможности создать упрочнение только в том направлении, в котором это требуется конструктивно. Недостаток такой формы заключается в том, что волокна способны передавать нагрузку только в направлении своей оси, тогда как в перпендикулярном направлении упрочнения нет, а в некоторых случаях может проявиться даже разупрочнение.

Волокна, используемые в качестве армирующих наполнителей, должны иметь следующие свойства: высокую температуру плавления, малую плотность, высокую прочность во всем интервале рабочих температур, отсутствие токсичности при изготовлении и эксплуатации.

В основном применяют три вида наполнителей: нитевидные кристаллы, металлическую проволоку и неорганические поликристаллические волокна.

Нитевидные кристаллы («усы») рассматривают как перспективный материал для армирования матриц из металлов, полимеров и керамики. Сверхвысокая прочность в широком диапазоне температур при малой плотности, химическая инертность по отношению ко многим матричным материалам, высокая жаростойкость и коррозионная стойкость нитевидных кристаллов оксидов алюминия и магния, карбида кремния делают их незаменимыми армирующими элементами. К сожалению, пока на пути их практического применения стоит много трудностей. Предстоит решить проблемы получения их в промышленном масштабе, отбора годных «усов», ориентации их в матрице, методов формирования композиций с «усами».

Металлическая проволока из стали, вольфрама, молибдена и других металлов менее перспективна, чем «усы», из-за большой плотности и меньшей прочности. Однако она имеет сравнительно невысокую стоимость, и ее широко используют в качестве арматуры, особенно для композиционных материалов на металлической основе.

Поликристаллические неорганические волокна получают в больших количествах. Недостаток этих волокон — очень высокая чувствительность к механическим повреждениям. Малая плотность, высокая прочность и химическая стойкость углеродных, борных, стеклянных, карбидокремниевых, кварцевых и других волокон позволяют широко использовать их для армирования пластмасс.

К числу наиболее перспективных армирующих элементов относят углеродные волокна. Они обладают низкой плотностью (1430...1830 кг/м^3), высокими прочностью (3,5 ГПа) и модулем упругости (250...400 ГПа).

Обычно углеродные волокна разделяют на два основных типа: волокна с высокой прочностью и волокна с высокой упругостью. В производстве, главным образом, изготовляют волокна высокой прочности. Прочность этих волокон на начальной стадии разработок составляла 2,5 ГПа. За счет усовершенствования технологии (предварительной обработки, придания волокнам огнестойкости, карбонизации и завершающей обработки) прочность была повышена, например, для обычного материала до 3,5 ГПа.

Проведенные исследования показали, что с увеличением прочности волокон прочность композиционного материала, как правило, возрастает линейно.

Обычно углеродные волокна высокой прочности получают при температуре карбонизации 1000...1500 °С, они имеют модуль упругости 2250...2350 Н/мм². При 2000...3000 °С за счет процесса графитации могут быть получены волокна с более высоким модулем упругости.

До недавнего времени углеродные волокна и ткани из них применялись для изготовления теплозащитных материалов. Однако усовершенствованная технология получения тонких волокон, сочетающих высокую прочность и жесткость с другими специальными свойствами (термостойкость, электропроводность и др.) позволила создать армированные угольными волокнами металлы и пластики, отличающиеся малой жесткостью и высокой прочностью. Такие композиции все больше применяются в космической, ракетной и авиационной технике. Чаще всего применяют углеродные волокна из вискозы и полиакрилонитрила.

В зависимости от содержания углерода углеродные волокна делят на три группы:

- карбонизованные (не более 95 % мас. С);
- угольные (91...98 % мас. С);
- графитовые (более 98 % мас. С).

Жесткое углеродное волокно получается, если технологический процесс построен так, что максимальное количество базисных слоев располагается параллельно оси волокна. Чтобы повысить прочность углеродных волокон, следует уменьшить размер кристаллитов, имеющих более совершенное строение. Для придания углеродным волокнам дополнительной жесткости и прочности используют легирование их бором с помощью диффузии из газовой фазы, облучение волокон нейтронами в атомном реакторе, введение в них перед пиролизом буры, а также вытягивание в процессах окисления и графитации.

Если в тонких волокнах есть микродефекты, вызывающие локальные концентрации напряжений, то прочность углеродных волокон уменьшается. Дефектность волокон обуславливает линейную зависимость их прочности от длины: с увеличением длины значительно снижается прочность и несколько увеличивается модуль упругости. По уровню механических свойств углеродные волокна делятся на три группы: низкие, средние, высокие (табл. 23.5).

К недостаткам углеродных волокон можно отнести их склонность к окислению на воздухе, химическую активность при взаимодействии с металлическими матрицами, относительно слабую адгезию к полимерным матрицам.

Таблица 23.5 — **Механические свойства углеродных волокон**

Группа	Плотность γ, г/см³	Прочность σ, ГПа	Модуль упругости *E*, ГПа
Низкие	18	14	42
Средние	18	14	175
Высокие	18	25	420

Обработка поверхности волокон является важным процессом с точки зрения повышения их адгезии с матрицей. Обычно осуществляют обработку поверхности углеродных волокон окислением их в газовой фазе.

Влияют на характеристики углеродных волокон присутствие в них металлов и других неорганических веществ. В частности, содержание щелочных металлов типа натрия и калия влияют на устойчивость к окислению при нагревании отрицательно, а фосфор и бор — положительно.

Все композиционные материалы делятся на изотропные и анизотропные. К изотропным относятся материалы, имеющие одинаковые свойства во всех направлениях, а к анизотропным — разные.

Упрочняющие элементы могут иметь примерно равноосновную форму или быть короткими (дискретными) частицами игольчатой формы, хаотично ориентированными в пространстве. В качестве таких частиц обычно используют отрезки волокон или «усы». При этом КМ получаются квазиизотропными, т. е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в объеме всего изделия.

К анизотропным КМ относят материалы, волокна которых ориентированы в определенных направлениях — однонаправленные, слоистые и трехмерноармированные. Изображения анизотропных КМ приведены на рис. 23.20, 23.21.

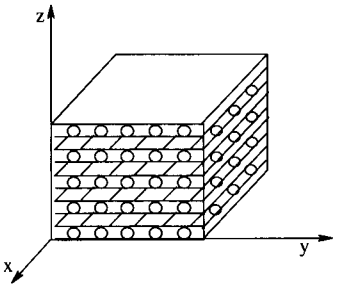


Рисунок 23.20 — Схематическое изображение структуры КМ с продольно-поперечной укладкой волокон

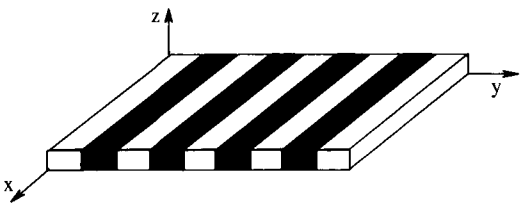


Рисунок 23.21 — Схематическое изображение структуры однонаправленного КМ (черные области — волокна; белые — матрица)

Технологическая анизотропия возникает при пластической деформации изотропных материалов (металлов). Физическая анизотропия свойственна кристаллам в связи с особенностями строения их кристаллической решетки.

В технике обычно используют анизотропные КМ с определенной симметрией свойств.

Не менее важную роль в армированных композициях играет матрица, которая придает изделию форму и делает материал монолитным. Объединяя в единое целое многочисленные волокна, матрица должна позволять композиции воспринимать различного рода внешние нагрузки — растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг и др. В то же время она принимает участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу усилий на волокна. За счет пластичности матрицы усилия от разрушенных или дискретных (коротких) волокон передаются соседним волокнам, а концентрация напряжений вблизи различного рода дефектов уменьшается. Матрице отводится и роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления. Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном к армирующим элементам. Если растягивающая нагрузка направлена по оси параллельных между собой волокон, то для получения эффекта упрочнения предельное относительное удлинение матрицы как минимум должно быть равно относительному удлинению волокон. Если же нагрузка перпендикулярна к оси волокон, то этого оказывается недостаточно. В этом случае нагрузка на волокна передается только через матрицу, и чем больше концентрация волокон и отношение модулей упругости материалов волокна и матрицы, тем больше должна быть предельная деформация матрицы. Оценочные работы, произведенные на упругих моделях, показывают, что для обеспечения монолитности КМ при поперечной нагрузке нужны матрицы, относительное удлинение которых в несколько раз превышает среднюю деформацию волокон.

Стремление получить максимальную прочность композиции вызывает тенденцию повышения объемной доли волокон. Однако если относительное удлинение матрицы мало, то в случае больших значений этой доли монолитность КМ может нарушиться даже при небольших нагрузках: появятся расслоения, трещины. Оказалось, что чем пластичнее матрица, тем меньше допускается толщина прослойки матрицы между волокнами и тем больше волокон может быть введено в КМ.

В зависимости от материала матрицы все КМ можно разбить на три группы: композиции с металлической матрицей — металлические композиционные материалы (МКМ), с полимерной — полимерные композиционные материалы (ПКМ) и с керамической — керамические композиционные материалы (ККМ). Полимерные КМ обычно называют по материалу армирующих волокон: армированные стеклянными волокнами называются стеклопластиками (стекловолокнитами), металлическими — металлопластиками (металловолокнитами), органическими — органопластиками (органоволокнитами), борными — боропластиками (бороволокнитами), углеродными — углепластиками (углеволокнитами) и т. п.

В отношении металлических и керамических КМ пока нет четко установленных правил присвоения названий. Чаще других вначале пишут материал матрицы, затем — материал волокна. Например, обозначение «медь-вольфрам»

(Cu-W) относится к КМ с медной матрицей и вольфрамовыми волокнами. Но в литературе иногда вначале указывают материал волокна, а затем — матрицы.

Полимерные композиционные материалы получили наибольшее распространение по сравнению с другими благодаря простоте изготовления, технологичности, дешевизне, низкой плотности. Основной их недостаток — ограниченный температурный интервал эксплуатации. Современные полимерные связующие (матрицы) могут обеспечить работоспособность изделий до температур, не превышающих 300...400 °С.

По поведению при нагреве и охлаждении полимерные связующие принято разделять на термопластичные и термореактивные. Свойства термопластичных полимерных связующих позволяют получать изделия из них литьем под давлением, экструзией, напылением и широко использовать при их изготовлении автоматизированное оборудование. Макромолекулы термопластичных полимеров имеют линейное строение и получаются из мономеров, имеющих по две функциональные группы, которые присоединяются друг к другу прочными ковалентными связями. Между собой макромолекулярные цепи связаны слабыми ван-дер-ваальсовскими силами.

Термореактивные олигомеры под действием тепла, отвердителей, катализаторов переходят в твердое состояние (отверждаются). Этот процесс необратим. Олигомеры легко растворяются в некоторых растворителях (спирте, ацетоне и др.), но после отверждения уже не растворимы. Термореактивные смолы получают из мономеров, имеющих более двух функциональных групп. В процессе отверждения мономеры растут в трех направлениях, образуя макромолекулы сетчатого строения, все структурные элементы которых соединены друг с другом прочными ковалентными связями.

Основной компонент полимерного связующего — смола. От ее природы, реакционной способности, ММ и строения молекул зависят температура размягчения, растворимость, вязкость и конечные свойства связующего. Кроме смолы в состав связующего могут входить: катализаторы или инициаторы, которые вводят в смолы в небольших количествах и способствуют их отверждению; пластификаторы, придающие полимеру запас пластичности и упругости; красители, которые окрашивают материал в нужный цвет; стабилизаторы, предотвращающие распад полимеров под действием светового излучения и повышенных температур.

В качестве связующих для конструкционных ПКМ, работающих под нагрузками, в подавляющем большинстве случаев используют термореактивные смолы. Наиболее широко в производстве конструкционных ПКМ применяют эпоксидные, полиэфирные, фенольные, кремнийорганические и полиимидные смолы.

Эпоксидные смолы составляют 90 % смол, используемых в качестве связующих для новых ПКМ. Отверждение эпоксидных смол в зависимости от типа отвердителя и его количества можно производить как при комнатной, так и при повышенной температуре. В первом случае говорят о смолах холодного, во втором — горячего отверждения.

Эпоксидные смолы отличаются универсальностью свойств. Они обладают малой усадкой, хорошей адгезией к различным наполнителям, высокими механическими свойствами, низким влагопоглощением, допускают переработку при комнатной температуре и варьирование в широких пределах длительности и температуры отверждения. В них можно добавлять растворители, модификаторы и пластификаторы, чтобы изменить вязкость неотвержденного полимера, химическую стойкость и пластичность. При их термообработке отсутствуют выделения летучих продуктов реакции. Они несколько дороже полиэфирных и фенольных смол, но это компенсируется их лучшими технологическими и эксплуатационными качествами.

Обычно КМ на базе эпоксидных смол используют до 150 °С. В последние годы разработаны новые, более термостойкие эпоксидные смолы, которые позволяют применять их в ПКМ, работающих при 200 °С и выше.

Очень важным с технологической точки зрения качеством эпоксидных смол является их способность длительное время находиться в полуотвержденном состоянии, что дает возможность изготовлять на их основе предварительно пропитанные и частично отвержденные ткани, ленты и жгуты (препреги), а затем получать изделия.

Полиэфирные смолы — это продукты поликонденсации ненасыщенных дикарбоновых кислот (в основном, малеиновой и метакриловой) с многоатомными или ненасыщенными спиртами (диэтиленгликолем, триэтиленгликолем и др.). В результате полимеризации образуется твердый нерастворимый полимер трехмерной структуры. Полиэфирные связующие были разработаны намного раньше, чем эпоксидные, и первые конструкционные КМ изготовлены на их основе.

Основные достоинства полиэфирных связующих — их низкая стоимость и простота в обращении. Но они менее прочны, обладают худшей адгезией к большинству волокон, более хрупки, дают большую усадку при отверждении и имеют меньшую жизнеспособность по сравнению с эпоксидными смолами.

Фенольные резольные смолы получают поликонденсацией фенолов (гидроксибензола, крезола, резорцина и т. п.) с альдегидами (фурфурол, формальдегид и др.). Эти смолы темного цвета и обладают повышенной по сравнению с рассмотренными ранее связующими высокотемпературной стойкостью.

К недостаткам их следует отнести токсичность и необходимость применять при отверждении высокие давления. КМ на базе фенольных смол — это материалы, предназначенные для работы при высоких температурах, так как они способны выдерживать в течение длительного времени температуры до 315 °С, а кратковременно — выше 3000 °С.

Кремнийорганические, или силиконовые, смолы представляют собой синтетические соединения, содержащие наряду с органическими группами кремний и кислород, которые входят в основную цепь в виде звеньев.

КМ на их основе сохраняют свойства при температуре выше 260 °С, отличаются коррозионной стойкостью, дуго- и искростойкостью, повышенной теплопроводностью. Однако при комнатной температуре свойства КМ на основе

силиконовых смол ниже, чем на основе эпоксидных, полиэфирных и фенольных смол. Кроме того, они более дороги. На основе кремнийорганических смол получают КМ, которые используются в конструкциях обтекателей двигателей самолетов, ракет и других изделий, работающих при высоких температурах.

Полиимидные смолы отличаются высокими показателями тепло- и термостойкости, радиационной стойкости. КМ на их основе способны длительное время работать при температурах выше 300 °С. На конечной стадии образования полиимидные смолы теряют пластичность и растворимость и превращаются в полициклические сетчатые полимеры. С ними связаны перспективы создания высокотемпературных КМ. Недостатки существующих полиимидных смол — необходимость использовать высокие температуры и давления при их отверждении.

Технология получения изделий из ПКМ включает основные стадии:

1. **Предварительная обработка поверхности УВ** с целью улучшения ее смачиваемости растворами или расплавами связующих. Углеродные волокна поступают к потребителю покрытыми замасливателем, который необходим как технологическая добавка. Удаление замасливателя с поверхности волокон (расшлихтовка) — необходимая операция перед пропиткой их связующим. Для этого УВ пропускают через бензин, водные растворы олеиновой кислоты (2 % мас.), триэтаноламина (1 % мас.) или другие растворители. Удалить замасливатель можно и прокаливанием УВ при 200...450 °С. Хороший эффект дает отмывка в воде с применением ультразвука. После расшлихтовки некоторые типы волокон усиленно адсорбируют влагу, что ухудшает адгезию к ним связующего и снижает эксплуатационные характеристики ПКМ в целом. Нанесение на поверхность гидрофобных (водоотталкивающих) покрытий, которые повышают прочность связи волокон со связующим и снижают водопоглощение ПКМ, называется стадией аппретирования. Закрепляют аппреты нагревом волокон до 80...150 °С в течение 20...60 мин. В тех случаях, когда волокна поступают на бобинах, не пригодных для намотки или пропитки, их укладывают на однонаправленную полосу, так называемую ровницу, обеспечивая при этом равномерное натяжение. Эту операцию называют снованием.

2. **Приготовление связующего.** Кроме основного компонента (смолы) в связующее в зависимости от его природы вводят различное количество отвердителей, катализаторов, пластификаторов, пигментов. В качестве растворителей используют ацетон, бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод. Очевидно, что при работе с ними нужно соблюдать соответствующие требования техники безопасности.

Разбавители способствуют получению требуемой технологической вязкости связующего и остаются в нем после отверждения. Разбавители одновременно выполняют и роль пластификатора, повышая пластичность отвержденных связующих. Например, в качестве разбавителя высоковязких эпоксидных смол используют низковязкие эпоксидные смолы диэтиленгликоля, триэтиленгликоля. Смесь всех компонентов, входящих в состав связующего, называется компаундом.

Важной технологической характеристикой связующего является его жизненность (жизнеспособность) — способность определенное время (от нескольких минут до нескольких суток) сохранять технологическую вязкость в заданных пределах. С течением времени из связующего испаряются растворители, что увеличивает вязкость компаунда, ухудшает его пропиточные характеристики. Если растворитель испаряется медленно, то компаунд обладает высокой жизнеспособностью, однако существенно увеличивается время сушки изделий. Может даже получиться так, что время полного удаления растворителя превысит время отверждения связующего. В этом случае в отвержденном полимере будет много пор и газовых пузырей. Применение легколетучих растворителей резко уменьшает жизненность связующего, что также нежелательно. Например, для эпоксидных смол рекомендуется среднелетучий растворитель толуол или его раствор в этиловом спирте.

При транспортировке и хранении связующего в него иногда попадает влага. Поэтому перед употреблением смолу разогревают в специальных металлических емкостях до 100...140 °С и по удалении воды разводят растворителями или разбавителями.

3. **Пропитка.** Это операция совмещения наполнителя со связующим путем нанесения компаунда на поверхность УВ и заполнения им объема между волокнами.

В настоящее время изделия из ПКМ получают в основном двумя способами — мокрым и сухим. При мокром способе волокна пропитываются жидким связующим непосредственно перед намоткой, т. е. пропитка технологически совмещена с формованием изделия. При сухом способе пропитка выделена в самостоятельную операцию, в результате которой из УВ и связующего получают препреги. Пропитка и подсушка выполняются на специализированных заводах отдельно от намотки, что позволяет расширить диапазон применяемых полимерных связующих за счет использования различных растворителей. Связующие с растворителями имеют низкую технологическую вязкость, а это позволяет добиться высокого качества в равномерности пропитки. В частично отвержденном состоянии препреги могут находиться от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от температуры окружающей среды.

Сухая намотка — более прогрессивный способ, нежели мокрая. Недостатки мокрой намотки сводятся к следующему:

- выбор связующих для мокрой намотки ограничен теми смолами, которые можно использовать в жидком виде, например эпоксидными или полиэфирными;
- растворители применять нежелательно, потому что летучие вещества, удаляясь при отверждении намотанного изделия, приводят к образованию пор, пузырей, ухудшают монолитность и прочность;
- использование жидких связующих ухудшает санитарные условия на рабочем месте;
- производительность мокрой намотки ограничена скоростью пропитки нитей связующим;

– применение подогрева для уменьшения технологической вязкости смолы уменьшает жизнеспособность связующего, ускоряет процесс полимеризации и ухудшает пропиточные свойства смолы;
– при мокрой намотке трудно отрегулировать концентрацию компонентов в изделии. Часть смолы при мокром методе пропадает.

Всех перечисленных недостатков лишена сухая намотка препрегами. Скорость намотки не лимитируется скоростью пропитки и целиком зависит от возможностей намоточного оборудования. Намотка препрегами позволяет использовать широкую номенклатуру смол, обеспечить равномерное распределение связующего по всему объему изделия, снизить возможность появления профзаболеваний. Препреги липки, что дает возможность получать из них изделия сложной формы, повышенной герметичности и низкой пористости. При их формовании остается только обеспечить качественное соединение слоев связующего между собой (аутогезию) и с армирующими волокнами (адгезию).

К числу основных недостатков сухой намотки относится необходимость применять специальные станки и другую технологическую оснастку.

Различают следующие методы пропитки: протягивание арматуры (нитей) через жидкое связующее; купающимся роликом; напыление с принудительной пропиткой.

В производстве ПКМ с арматурой в виде жгутов, нитей и тканей наиболее распространен метод пропитки протягиванием их через жидкое связующее (рис. 23.22).

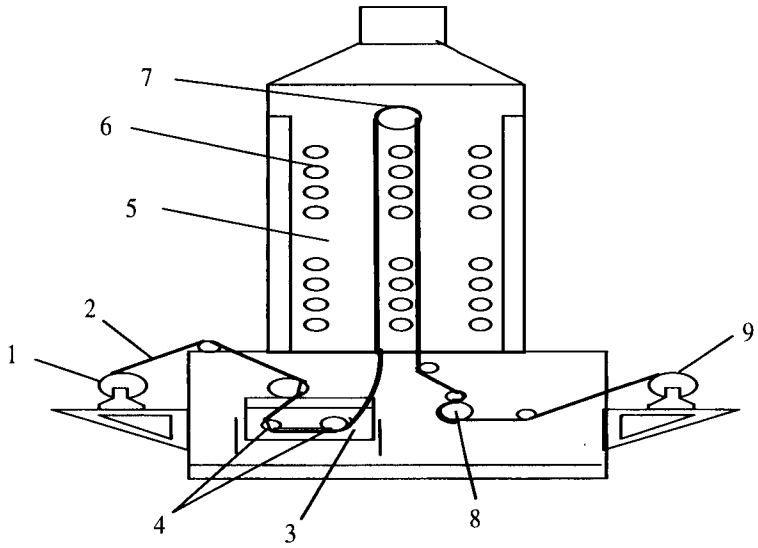


Рисунок 23.22 — Схема вертикальной пропиточной машины:
1 — барабан; 2 — арматура; 3 — ванна с жидким связующим; 4 — купающиеся ролики; 5 — сушильная шахта; 6 — нагреватели; 7 — вытяжное устройство; 8 — натяжное устройство; 9 — приемный барабан

Арматура *2* сматывается с барабана (шпулярника) *1* и, проходя через систему роликов *4*, поступает в ванну *3* с жидким связующим. Пропитанная арматура поступает в сушильную шахту *5*, где имеются нагреватели *6* и вытяжное устройство *7*. Здесь арматура несколько раз меняет направление движения, чтобы увеличить время ее пребывания в зоне повышенной температуры. В результате из компаунда удаляются летучие вещества и пространство между волокнами заполняется связующим. Высушенный препрег с помощью приводного вала наматывается через натяжное устройство *8* на приемный барабан.

При вращении ролик захватывает на свою поверхность связующее и переносит его на арматуру. Другие способы пропитки используют те же принципы, но с различным аппаратурным оформлением, которое максимально использует особенности пропитываемого материала.

4. Формование. Это операция придания изделию заданной формы и размеров. Формование можно осуществлять на прессах, контактным, вакуумным, автоклавным методами и намоткой.

Перед формованием на прессах предварительно пропитанную ровницу или ткань вручную или на специальных машинах разрезают на куски нужной длины. В зависимости от заданной структуры ПКМ укладывают куски в одном или нескольких чередующихся направлениях. Пакет кладут между плитами гидравлического пресса и уплотняют под давлением от нескольких до десятков атмосфер в зависимости от природы и структуры компонентов. Если арматура пропитана связующим горячего отверждения, то плиты пресса делают обогреваемыми. Этим способом обычно изготовляют листовые материалы типа текстолита.

Контактное формование — укатывание роликом пропитанной ленты или ткани. Обычно уплотнение проводят при комнатной температуре с использованием смол холодного отверждения. Этот метод используют в мелкосерийном производстве крупногабаритных и малонагруженных изделий.

Вакуумное формование изделий из ПКМ осуществляется за счет разности атмосферного и внутреннего (в объеме, где находится изделие) давлений. Вакуумное формование применяют для изготовления небольших партий изделий, так как метод малопроизводителен и сравнительно дорог.

По методу автоклавного формования изделие формуется небольшим давлением, создаваемым водой или газом. Этот метод можно использовать для получения больших серий крупногабаритных деталей сложной формы.

Одним из самых распространенных способов получения ПКМ и изделий из них считается метод намотки. В этом случае пропитанная связующим арматура с натяжением наматывается на барабан (оправку). Намотка позволяет автоматизировать процесс формования и программировать анизотропию свойств конечного продукта. Наиболее широко намотку используют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения (цилиндры, сферы, конусы, тороиды и др.).

5. **Отверждение.** В процессе отверждения связующего создается конечная структура ПКМ, формируются его свойства и фиксируется форма изделия. Основные технологические параметры отверждения — температура и время. Не-

обходимо строго выдерживать параметры, разработанные для каждой комбинации связующего и арматуры.

Отверждение можно выполнять при комнатной температуре (холодное отверждение), при повышенных температурах (горячее отверждение), в электрических или индукционных печах с автоматическим регулированием температуры, радиационным способом.

При отверждении наблюдаются две характерные стадии, через которые последовательно проходит термореактивное связующее: начальная — до возникновения полимерной сетки и конечная — в процессе формирования полимерной сетки. Эти две стадии отделены друг от друга так называемой точкой гелеобразования. Точка гелеобразования соответствует тому моменту, когда связующее утрачивает способность переходить в текучее состояние и растворяться в растворителях.

В определенной области температур жидкое связующее переходит в стеклообразное состояние. Все свойства связующего резко меняются: уменьшается удельный объем, увеличивается твердость, возникает сопротивление деформации. Температура, при которой происходит это явление, называется температурой стеклования. Температура стеклования — это не точка, а средняя температура интервала. Стеклование не является фазовым переходом, стеклообразное связующее имеет аморфную структуру и с термодинамической точки зрения может рассматриваться как переохлажденная жидкость.

Еще одной характерной точкой полимерных материалов считают температуру деструкции — температуру, при которой начинается заметное разложение полимера, сопровождающееся разрывом молекулярных связей. Деструкция, как и стеклование, протекает в интервале температур. Устойчивость связующего к деструкции характеризуется его термостойкостью (термостабильностью, термоустойчивостью). Это понятие следует отличать от теплостойкости, которая отражает способность полимера к размягчению.

До полного исчерпания реакционноспособных групп реакция отверждения может протекать только в том случае, если температура отверждения выше температуры стеклования. В противном случае полного отверждения добиться нельзя. В полимере еще остаются реакционноспособные группы, но их скорость взаимодействия с другими группами очень мала из-за очень высокой вязкости системы. Если ПКМ с неполностью отвержденным связующим эксплуатировать при повышенных температурах, то отверждение будет продолжаться. Это приводит к изменению формы и размеров изделия, появлению дополнительных внутренних напряжений.

Часто реакция отверждения сопровождается выделением тепла, материал саморазогревается, и связующее может затвердеть полностью. На этом принципе основано холодное отверждение термореактивных связующих. Однако для ответственных изделий в большинстве случаев применяют горячее отверждение.

Арматура и связующее в композиции находятся под действием внутренних напряжений, которые можно разделить на три вида: структурные, усадочные и термические.

Структурные напряжения вызываются технологическим напряжением арматуры в процессе намотки. До снятия с оправки структурные напряжения действуют только в волокнах, в связующем их нет.

Усадочные напряжения возникают в волокнах и связующем вследствие уменьшения объема (усадки) связующего при его отверждении. Величина усадки может изменяться от 2 до 30 % об. в зависимости от природы компаунда.

Термические напряжения обусловлены разностью коэффициентов линейного расширения арматуры и связующего и неравномерностью распределения температур в объеме изделия. Как правило, коэффициент линейного расширения у полимеров существенно выше, чем у волокон.

В реальном ПКМ все рассмотренные напряжения суммируются и материал находится под действием результирующих напряжений, которые со временем релаксируют. Чтобы способствовать более полной релаксации напряжений и избежать коробления и растрескивания, рекомендуется медленно нагревать и охлаждать изделия из ПКМ.

Углепластики с низкомодульными волокнами в качестве конструкционных не используют. Из них изготовляют токопроводящие, теплозащитные и антифрикционные материалы.

Конструкционные углепластики содержат в качестве наполнителя высокомодульные (E = 342...540 ГПа) и высокопрочные σ_{ez} = 2,5 ГПа) углеродные волокна. Для конструкционных углепластиков характерны низкие плотность и коэффициент линейного расширения и высокие модуль упругости, прочность, термостойкость, тепло- и электропроводность.

Свойства углепластиков определяются материалом связующего, свойствами, концентрацией и ориентацией волокон. Углепластики на основе эпоксидных смол имеют высокие характеристики прочности при температурах ниже 200 °С (табл. 23.6). Эти ПКМ чаще всего изготавливают из препрегов, выпускаемых в виде лент различной ширины. Прочность при растяжении и изгибе для однонаправленных углепластиков может составлять 1000...1600 МПа и более, а модуль упругости (1...2,5)·105 МПа и более. По удельной прочности и жесткости углепластики оставляют далеко позади стеклопластики, сталь, алюминиевые и титановые сплавы.

В углепластиках, предназначенных для длительной работы при температурах до 250 °С, используют фенольные, до 300 °С — кремнийорганические и до 330 °С — полиимидные связующие. Разрабатываются связующие с рабочими температурами до 420 °С. Еще более выраженным, чем у стеклопластиков, недостатком углепластиков является низкая прочность при межслоевом сдвиге. Это связано со слабой адгезией полимеров к углеродным волокнам. Чтобы повысить адгезию, используют несколько способов: травление поверхности волокон окислителями (например, азотной кислотой), выжигание замасливателя; аппретирование — предварительное покрытие волокон тонким слоем смачивающего их мономера; вискеризацию — выращивание «усов» (ворса) на углеродных волокнах. Углепластики, в которых кроме ориентированных непрерывных

волокон в качестве наполнителя используются «усы», называют вискеризованными или ворсеризованными.

Таблица 23.6 — **Свойства высокомодульных и высокопрочных эпоксидных углепластиков**

Показатели	Эпоксидные углепластики	
	высокомодульные	высокопрочные
Плотность, кг/м^3	1500	1500
Прочность, МПа:		
при сжатии	1000	1500
растяжении и изгибе	80	90
межслойном сдвиге	5	8
Модуль упругости при растяжении и изгибе, ГПа	180	110
Усталостная прочность при изгибе на базе 10^7 циклов, ГПа	–	0,8

Анизотропия свойств у углепластиков выражена еще более резко, чем у стеклопластиков. Связано это с тем, что отношение модулей упругости наполнителя и связующего у углепластиков (100 и более) существенно выше, чем у стеклопластиков (20...30). Кроме того, для углепластиков характерно наличие разницы между упругими свойствами самих волокон в направлении вдоль оси и перпендикулярно к ней, что приводит к дополнительной анизотропии. Обычно в конструкциях нужна меньшая анизотропия механических характеристик. В этом случае используют перекрестно армированные материалы. Меняя объемное содержание волокон и текстуру ПКМ, можно изменять свойства композиций в очень широких пределах.

Углепластики отличает высокое сопротивление усталостным нагрузкам. По величине предела выносливости на единицу массы углепластики значительно превосходят стеклопластики и металлы. Одна из причин этого — меньшая (чем, например, у стеклопластиков) деформация при одинаковом уровне напряжений, снижающая растрескивание полимерной матрицы. Кроме того, высокая теплопроводность углеродных волокон способствует рассеиванию энергии колебаний, что снижает саморазогрев материала за счет сил внутреннего трения.

Ценное свойство углепластиков — их высокая демпфирующая способность и вибропрочность. По этим показателям углепластики превосходят металлы и некоторые другие конструкционные материалы. Регулировать демпфирующую способность можно изменяя угол между направлениями армирования и приложения нагрузки.

Из углепластиков изготовляют конструкции, работающие на устойчивость под воздействием внешнего изгибающего момента, давления или осевого сжа-

тия: лопасти несущего винта вертолетов, корпусы компрессоров и вентиляторов, вентиляторные лопатки, диски статора и ротора компрессора низкого давления авиационных двигателей. Применение в этих узлах углепластиков взамен металлов позволяет на 15...20 % снизить массу двигателя. В космической технике углепластики применяют для панелей солнечных батарей, баллонов высокого давления, теплозащитных покрытий.

Коэффициент линейного расширения высокомодульных однонаправленных углепластиков в продольном направлении близок к нулю, а в интервале 120...200 °С даже отрицателен ($-0{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/ °С). Поэтому размеры изделий из углепластиков при нагреве и охлаждении изменяются очень мало.

Углепластики обладают довольно высокой электропроводностью, что позволяет применять их как антистатические и электрообогревающие материалы. С увеличением содержания УВ в ПКМ до определенной объемной доли (40...70 %) в зависимости от типа полимеров и УВ, текстильной формы УВ наблюдается повышение прочности и модуля упругости. Затем эти показатели начинают ухудшаться вследствие недостаточного количества полимера, необходимого для получения монолитного композита и разрушения хрупких УВ на стадии формирования при высокой степени уплотнения. Максимальное содержание УВ в ПКМ ограничивается также плохой смачиваемостью УВ связующим.

В некоторых случаях применение в качестве наполнителя только углеродных волокон не обеспечивает необходимую вязкость, эрозионную стойкость, прочность при сжатии, растяжении и сдвиге. Тогда связующие армируют совместно углеродными и стеклянными или углеродными и борными волокнами. Комбинированное армирование позволяет расширить диапазон значений прочности, жесткости и плотности ПКМ.

Химическая стойкость углепластиков позволяет применять их в производстве кислотостойких насосов, уплотнений. Углеродные волокна имеют низкий коэффициент трения. Это дает возможность использовать их в качестве наполнителя для различных связующих, из которых делают подшипники, прокладки, втулки, шестерни.

Развитие техники требует механически прочных и термостойких материалов. Это вызвало особый интерес к углерод-углеродным композиционным материалам (УУКМ), содержащим углерод как в виде армирующего наполнителя, так и в виде матричного материала.

В УУКМ высокая температуростойкость сочетается с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару. Эти материалы длительно работоспособны при температурах до 500 °С в окислительной среде и до 3000 °С в инертной среде и вакууме.

Наполнитель и матрица УУКМ в зависимости от состава и условий карбонизации могут иметь разные модификации. В принятой классификации указывается сначала структура углерода-наполнителя, затем матрицы, например, углерод-углеродный, графит-углеродный, графит-графитный материал.

В УУКМ углеродный наполнитель содержится в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, войлоков, лент, тканей с плоским и объемным плетением, объемных структур. Волокна располагаются хаотически, одно-, двух- и трехнаправленно. Используют низкомодульные, высокомодульные и высокопрочные УВ, полученные из вискозных, полиакрилонитрильных волокон и каменноугольного пека.

В качестве матрицы может использоваться пиролитический углерод, а также каменноугольный пек и коксующиеся полимеры, которые в процессе термодеструкции дают более 50 % мас. кокса. Чаще всего применяют фенольные смолы (выход кокса 54...60% мас.). Известно применение полиимидов (63...74 % мас.), кремнийорганических смол (84...87 % мас.), продуктов конденсации фенола и нафтенов с формальдегидом (70 % мас.), олигобензимидазолов (74 % мас.), фурфуриловых смол и других полимеров. Чем больше выход и прочность кокса, а также прочность его сцепления с наполнителем, тем выше качество УУКМ.

Для получения композита с заданными свойствами необходимо определить наиболее выгодное сочетание наполнителя и матрицы, а также выбрать наиболее благоприятный технологический режим получения углеродной матрицы.

В зависимости от фазового состояния углеродсодержащих веществ различают следующие способы уплотнения углеродом углеродных волокнистых наполнителей (УВН):

- с использованием углеводородов в газовой или паровой фазах (природный газ, пропан-бутан, бензол и т. п.);
- с использованием жидких углеводородов, характеризующихся высоким содержанием углерода и большим процентом выхода кокса (пеки, смолы);
- комбинированный, включающий в себя пропитку пористых каркасов жидкими углеводородами и карбонизацию, затем уплотнение пиролитическим углеродом, получаемым пиролизом газофазных углеводородов.

Процесс уплотнения каркаса можно производить несколькими способами.

При изотермическом способе предусматривается пропускание углеродсодержащего газа над поверхностью нагретого каркаса при сравнительно умеренном давлении. Недостаток — длительность процесса, образование поверхностной корки, препятствующей проникновению газа внутрь каркаса. Этот способ наиболее эффективен для изделий малой толщины.

В другом способе по всей толщине каркаса устанавливается разность давлений, и углеродсодержащий газ принудительно фильтруется через него. Принудительная фильтрация ускоряет процесс уплотнения и намного увеличивает толщину пропитки. Однако вследствие понижения концентрации углеродсодержащего газа по толщине слоя структура материала получается неравноплотной.

Наибольшее распространение получил термоградиентный способ, когда по всей толщине пористого каркаса устанавливается определенная разность температур и углеродсодержащий газ проходит со стороны поверхности с низкой

температурой. В этом случае исключается образование поверхностной корки, что способствует получению качественного материала. Данный способ наиболее эффективен при уплотнении каркасов средней и большой толщины.

При термическом разложении углеводородов в газовой фазе одновременно протекают различные химические процессы, в результате которых возникают как более легкие, так и более тяжелые углеводороды, водород, различные твердые углеродные продукты. Структура и свойства углеродных продуктов многообразны и зависят от условий протекания процесса. Например, продукты термического разложения в зависимости от внешней геометрической формы содержат: слоистый или блестящий углерод, получивший название пироуглерод (ПУ); волокнистый или нитевидный углерод; углерод в дисперсном состоянии или сажу.

Образование ПУ имеет место в широком диапазоне температур от 700 до 3000 °С. Состав исходных газов определяет выход ПУ и скорость его отложения. Наибольший выход ПУ получается из метана, имеющего наименьшую ММ. У углеводородов с большой ММ наблюдается повышенный выход сажи. Существенное значение при этом имеет давление газа в РР.

Известны два основных вида ПУ, структура и свойства которых определяются температурой образования: низкотемпературный (1000...1100 °С) и высокотемпературный (1400...2200 °С), называемый пирографитом.

Процесс газофазного осаждения ПУ осуществляется в установке (рис. 23.23), состоящей из водоохлаждаемого РР, станции управления, систем подачи природного газа, создания вакуума, охлаждения и силового оборудования. Заготовка — углеродный каркас *4* устанавливается на графитовые нагреватели *3*, зажатые между токоподводами *2*. После вакуумирования камеры в РР подают природный газ. Нагрев осуществляют прямым пропусканием тока через нагреватель *3*, контроль температуры — подвижными хромель-алюмелевыми термопарами *5*, размещенными в кварцевых чехлах. В начале процесса термопара устанавливается горячим спаем у поверхности нагревателя. При принятой схеме уплотнения ПУ зона пиролиза перемещается от центра заготовки к периферии.

При газофазном осаждении ПУ одним из критериев качества получаемого материала является его плотность. Она является функцией многих параметров и зависит от плотности каркаса, скорости движения фронта пиролиза, концентрации реагента и давления газа в РР.

Осаждение пироуглерода из газовой фазы на УВН в основном осуществляется при температурах 1100...1500 °С и пониженном давлении в атмосфере, содержащей 91...93 % метана и 7...9 % аргона. Графитация осуществляется в инертной атмосфере.

Технологический процесс получения УУКМ жидкофазным методом включает изготовление пористого каркаса, пропитку его жидкими углеводородами, карбонизацию под давлением и графитацию. Выбирая материал для пропитки, учитывают следующие его характеристики: вязкость; выход кокса; микроструктуру кокса; кристаллическую структуру кокса.

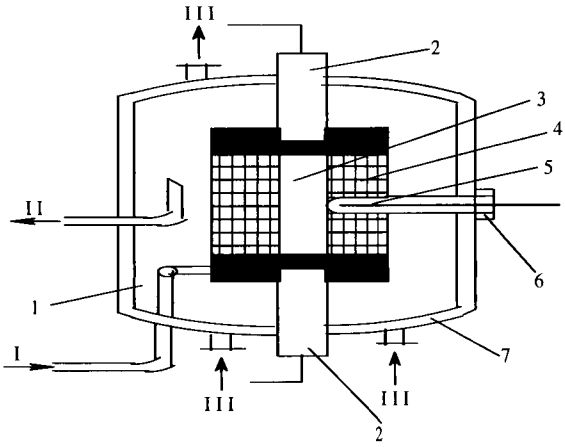


Рисунок 23.23 — Схема установки термоградиентного метода газофазного осаждения пироуглерода: 1 — водоохлаждаемый РР; 2 — токоподводы; 3 — нагреватель; 4 — углеродный каркас; 5 — термопара в кварцевой трубке; 6 — механизм перемещения термопары; 7 — водяная рубашка; I — газ; II — газообразные продукты пиролиза; III — вода

Все эти характеристики зависят от давления и температуры в процессе получения углерод-углеродных композитов. В качестве смол чаще всего применяют фенольные, полиамидные, поливинилсилоксановые, полифенилсилоксановые, фурфуриловые и эпоксиноволачные. Прогрессивным и перспективным направлением является использование в качестве пропиточного материала пеков нефтяного и каменноугольного происхождения. Эти связующие имеют следующие достоинства: низкую стоимость, высокое содержание углерода при сохранении термопластичности, способность к графитации подготовленных мезофазных пеков. К недостаткам следует отнести: токсичность, непостоянство качества.

ХС и свойства пеков изменяются в широких пределах в зависимости от природы исходного сырья и технологических условий. В определенных условиях в пеках может зарождаться и расти жидкокристаллическая фаза (мезофаза), которая обеспечивает образование анизотропного графитирующегося кокса. В связи с этим в настоящее время различают пеки изотропные (обычные, немезофазные) и анизотропные (мезофазные).

При низкотемпературной карбонизации (550...650 °С) происходит переход мезофазы в твердый полукокс. Этот процесс сопровождается вспучиванием под действием выделяющихся газов, что ведет к образованию мелкопористой структуры кокса. При вспучивании происходит глубокая деформация кокса и увеличение числа дефектных структур, что при последующей термообработке приводит к возникновению усадочных трещин.

Формирование структуры и свойств углерод-коксовой матрицы зависит от условий термообработки, которые можно условно разделить на несколько стадий:

– карбонизацию (900...1423 °С) — разложение органических соединений и формирование молекулярной упорядоченной структуры углерод-кокса;

– предкристаллизацию (1400...2000 °С) — упорядочение атомов углерода в более совершенную структуру с образованием так называемых переходных форм углерода;
– гомогенную графитацию (2000...3000 °С) — превращение переходных форм углерода в кристаллический графит.

На рис. 23.24. приведена схема установки для пропитки углеродной ткани.

Ткань сматывается с расходной катушки *1* и проходит через ванну *8*, в которой три высокоскоростные мешалки интенсивно перемешивают порошок пека с водой, создавая стабильную водно-пековую суспензию. При дальнейшем прохождении ткани через прижимные валки *3* и электропечь *4* вода испаряется и пек, расплавляясь, пропитывает ткань. Полученный препрег с помощью электропривода *7* и регулирующего устройства скорости подачи ткани *5* наматывается на приемную катушку *6*. На выходе из печи лента прижимается валом, нагретым до 100...120 °С и выдавливающим пек в объем ткани.

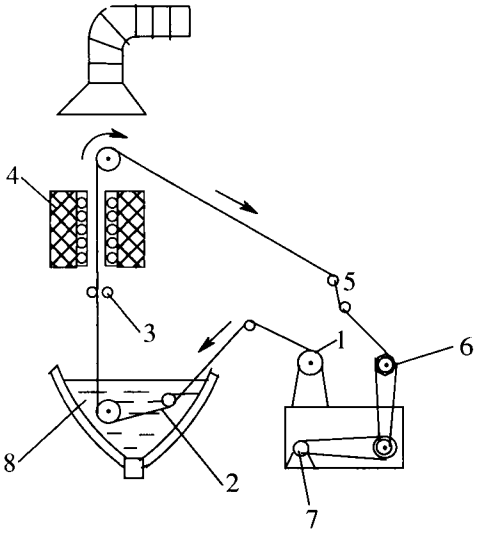


Рисунок 22.24 — Схема установки для пропитки углеродной ткани:
1 — расходная катушка; 2 — углеродная ткань;
3 — прижимные валки; 4 — электропечь;
5 — устройство, регулирующее скорость подачи ткани;
6 — приемная катушка; 7 — электропривод; 8 — ванна

Предварительная пропитка пористого углеродного каркаса пеком может производиться под давлением от 0,5 до 3 МПа, карбонизация — при давлении 100...200 МПа и температуре 900...1100 °С.

Особенностью УУКМ является относительно высокая пористость углеродной матрицы, а также ее пересеченность трещинами в направлении, перпендикулярном к наполнителю. Трещины в матрице возникают при охлаждении изделия от температуры получения (3000 °С) до комнатной вследствие высоких термических напряжений. Для устранения пористости операцию пропитки — карбонизации с последующей графитацией и операцию пропитки пироуглеродом повторяют несколько раз.

После многократных повторений цикла «пропитка — карбонизация» плотность материала может достигать 2000...2100 кг/м^3. Если температура обработки не превышает 800...1500 °С, происходит карбонизация связующего, а при температурах 2300...3000 °С получают графитированный материал. Карбонизация углепластика проводится в токе инертного газа или восстановительной атмосфере

с повышенным давлением при изотермическом, динамическом или ступенчатом нагреве; графитация — в инертной атмосфере.

Схема получения УУКМ по данному методу показана на рис. 23.25.

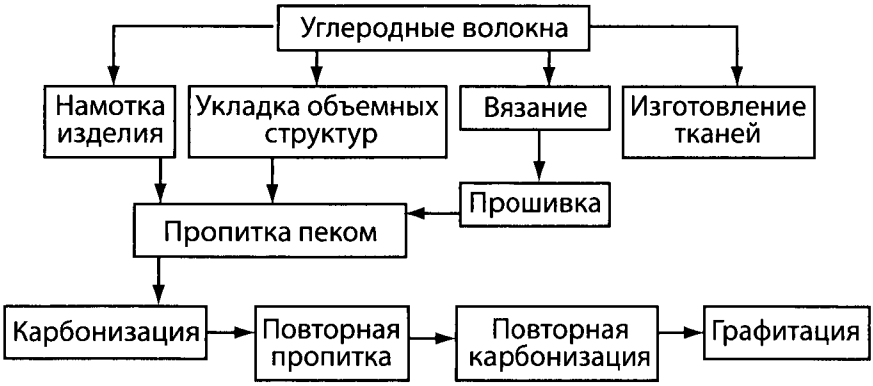


Рисунок 23.25 — Схема получения УУКМ с использованием метода пропитки

Комбинированный или комплексный метод получения УУКМ может быть реализован по следующим схемам:

- пропитка пеком пористого каркаса, карбонизация под давлением, доуплотнение ПУ из газовой фазы;
- уплотнение каркаса ПУ из газовой фазы до заданной плотности, пропитка пеком с последующей карбонизацией, механическая обработка, доуплотнение ПУ.

Этот метод обеспечивает максимальную плотность, высокие физико-механические характеристики и не требует дополнительного оборудования.

В тех случаях, когда карбонизация УУКМ проводится без давления, процесс может быть осуществлен в обычных обжиговых (газокамерных) печах, конструкция которых была рассмотрена ранее. Технология производства УУКМ жидкофазным методом в части карбонизации под давлением может быть реализована с использованием прессов.

Графитация (графитизация) осуществляется в печах Ачесона, конструкция которых была рассмотрена ранее.

Свойства УУКМ изменяются в широком диапазоне. Прочность карбонизованного УУКМ пропорциональна плотности. Графитация карбонизованного УУКМ повышает его прочность. Прочность УУКМ на основе высокопрочных УВ выше прочности КМ на основе высокомодульных УВ, полученных при различных температурах обработки. К уникальным свойствам УУКМ относится высокая температуростойкость в инертных и восстановительных средах. По способности сохранять форму и физико-механические свойства в этих средах УУКМ превосходит известные конструкционные материалы. Некоторые УУКМ, особенно полученные карбонизацией углепластика на основе органических по-

лимеров, характеризуются увеличением прочности с повышением температуры эксплуатации от 20 до 2700 °С. При температурах выше 3000 °С УУКМ работоспособны в течение короткого времени, так как начинается интенсивная сублимация графита. Чем совершенней кристаллическая структура графита, тем при более высокой температуре и с меньшей скоростью происходят термодеструктивные процессы. Свойства УУКМ изменяются на воздухе при длительном воздействии относительно невысоких температур. Так, при 400...650 °С в воздушной среде происходит окисление УУКМ и, как следствие, быстрое снижение прочности в результате нарастания пористости. Окисление матрицы опережает окисление УВ, если последние имеют более совершенную структуру углерода. Скорость окисления УУКМ снижается с повышением температуры их получения и уменьшением числа дефектов. Эффективно предотвращает окисление УУКМ пропитка их кремнийорганическими соединениями из-за образования карбида и оксида кремния.

На рис. 23.26 представлены области применения УУКМ.



Рисунок 23.26 — Области применения УУКМ в условиях высоких тепловых нагрузок и узлах трения

23.8. Производство особо чистого графита для специальных целей

Графиты особо высокой степени чистоты характеризуются чрезвычайно низким содержанием зольных примесей, не превышающим 0,001 %.

Однако в настоящее время для некоторых отраслей промышленности, в основном атомной, требуются графиты, загрязненность которых не должна превышать 10^{-9} и даже 10^{-10} %. Обычными средствами технологии графитирования изделий не всегда удается достичь требуемой степени чистоты. Приходится пользоваться дополнительными технологическими приемами.

Отрасли промышленности, которые используют чистые графиты, предъявляют к материалу специфические требования, в некоторых случаях он обязан

хорошо замедлять нейтроны и обладать низким эффективным сечением их поглощения. Графит недорог и может легко поддаваться механической обработке, позволяющей изготавливать точные формы. Эти графитовые материалы служат также отражателями нейтронов, что достигается благодаря его малому сечению поглощения медленных нейтронов, равному $(0{,}0032 \pm 0{,}0002) \cdot 10^{-24}$ см^2.

В связи с тем что некоторые элементы, присутствующие в графите в качестве примесей, имеют поперечные сечения поглощения медленных нейтронов в тысячи (Al, Mg, Si, Fe), а некоторые даже в сотни тысяч раз (B, Cd) выше, чем сам графит, то присутствие такой примеси, как B, в количестве нескольких тысячных долей процента может привести к увеличению суммарного сечения поглощения графита в несколько раз. Уменьшение же σ_α реакторного графита только на 0,5 мσ увеличивает число тепловых нейтронов, полученных при каждом столкновении, на 1 %.

Таким образом, получение графита с сечением поглощения, более близким к теоретическому, при его стабильном качестве является важной проблемой, и поэтому во всех странах, производящих реакторный графит, были предприняты большие усилия, чтобы приблизить чистоту графита к тому пределу, когда примеси сравнительно мало влияют на сечение поглощения тепловых нейтронов.

Удовлетворительным по чистоте считается графит, имеющий σ_α не более 4,0σ. Это соответствует предельному содержанию основных примесей элементов (Al, Si, Fe) в сумме не более 0,01 % (обычно несколько тысячных долей процента). Особые требования при этом предъявляются к бору — примеси, довольно распространенной в исходных и сопутствующих материалах, имеющей большое сечение захвата медленных нейтронов, равное $75 \cdot 10^4$ мσ, что в 250 тыс. раз больше, чем у графита. Содержание бора в атомном графите должно быть не более нескольких единиц на 10^{-5} %.

Для нужд технологии получения особо чистых материалов требуется графит с очень высокой степенью чистоты. Так, для полупроводниковой и электронной промышленности необходим графит с чистотой по отдельным элементам до 10^{-10} г/г. Такие требования предъявляются не только к содержанию бора, но и ко всем примесям.

Особо чистый графит используется для специального анализа чистых веществ и материалов, для получения монокристаллического германия и кремния, выращивания полупроводниковых пленок методом эпитаксии. Для этих целей из графита изготовляют тигли, лодочки, экраны, нагреватели, затравкодержатели, пьедесталы и т. п.

В связи с быстрым развитием производства интегральных схем графит получил широкое использование при их изготовлении как контейнерный материал. В этом случае помимо чистоты от него требуется высокая прочность и возможность точной механической обработки. Для получения подобных материалов используют непрокаленный нефтяной кокс.

Широкое использование чистого графита необходимо также в производстве нетемнеющего кварцевого стекла для люминисцентного освещения. Качество

такого графита определяется содержанием в нем примесей, допустимое содержание которых в графите для производства кварцевого стекла исчисляется сотыми долями процента.

Примерно такие же требования по чистоте предъявляются и к графиту, используемому в качестве анодов при ртутном электролизе NaCl для получения чистого каустика и хлора. Примеси из графита при его разрушении переходят в электролит и ртуть, что ухудшает параметры электролиза.

Сравнительные величины содержания основных примесей в конечном продукте (рафинированых блоках), в блоках, идущих на очистку, исходном сырье и вспомогательных материалах показаны в табл. 23.7.

Таблица 23.7 — **Содержание примесей в углеродных материалах, %**

Материал	Зольность	Содержание бора	Содержание основных примесей, % от общей суммы			
			Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO+MgO
Рафинированные блоки	0,003...0,005	$2...3 \cdot 10^{-5}$	12...15	30...35	40...45	6...8
Исходные углеродистые блоки	0,25...0,3	$8...10 \cdot 10^{-5}$	12...15	40...45	35...40	10
Нефтяной кокс	0,06	$2...4 \cdot 10^{-5}$	12...15	40...45	35...38	8...10
Пековый кокс	0,25...0,35	$2 \cdot 10^{-4}$	15...20	40...45	25	10...15
Литейный кокс	10...12	$3...4 \cdot 10^{-3}$	33...36	13...20	30...42	4...77

23.8.1. Термическое рафинирование

Термическое рафинирование графитовых тел основано на малой летучести графита при температурах, когда все сопровождающие его примеси испаряются. Если нагревать кокс различных видов, изделия из кокса или натуральные графиты без доступа воздуха, то последовательно идут следующие процессы.

При температурах ниже 1000 °С происходит удаление сорбированных веществ, разложение непрочных неорганических веществ, вроде гидратов, карбонатов и т. п., т. е. удаляются летучие примеси.

При дальнейшем нагревании начинают восстанавливаться нелетучие оксиды и состав выделяющихся газов изменяется в сторону возрастания относительного количества CO. Из обычных спутников графита легче всего восстанавливаются оксиды железа; при температурах около 1600 °С идет восстановление SiO_2 и CaO, и еще при более высоких температурах восстанавливаются MgO и Al_2O_3. Восстановленные металлы частично испаряются, частично соединяются с углеродом и дают карбиды. Около 2200 °С практически все примеси могут быть удалены, и зольность нагретого до этой температуры материала не превышает 0,1 %.

Механизм испарения зольных веществ, по-видимому, заключается в том, что при температуре около 1800 °С все эти вещества восстанавливаются и частично превращаются в карбиды, а при более высоких температурах последние испаряются, отчасти разлагаясь на свободный карбидообразователь и углерод. Во всяком случае, здесь должно иметь место сложное взаимное повышение упругости паров компонентов газовой среды, так как обеззоливание материала в печи происходит при температурах слишком низких для испарения карбидообразователей, взятых в чистом виде, и тем более для их окислов.

Одновременно с удалением примесей происходит графитация материала как за счет воздействия высоких температур, так и в результате разложения карбидов.

Продолжительность нагревания для рафинирования значения не имеет. В работах Г. Я. Тарасова есть указания на зависимость степени обеззоливания от времени нагревания крупнозернистых материалов. Однако выяснилось, что в отношении этих материалов время влияет не на скорость испарения зольных примесей, а на скорость нагревания — чем больше масса материала, тем труднее его нагреть. Если же материал удалось нагреть до необходимой температуры, улетучивание примесей из ограниченного объема происходит практически мгновенно.

Первые работы по обогащению графитов были проведены еще в Советском Союзе В. С. Веселовским. Им разработан способ промышленного термического рафинирования порошкообразных графитов, который используется и в настоящее время.

23.8.2. Газотермическое рафинирование графита

В основе этого метода, осуществляемого промышленностью в настоящее время, лежит воздействие на графит хлора при высоких температурах. При этой технологии возможно получение особо чистого графита, в том числе атомного с чистотой до 0,002 % и сечением поглощения медленных нейтронов 3,4...3,5 мσ. По этой технологии получают также особо чистый графит с общим содержанием примесей не более 0,001 %.

Это достигается за счет следующих принципиальных изменений технологического процесса:

1) создания печей графитации и очистки с принудительным охлаждением стен и подины, что позволило резко изменить величину слоев теплоизоляции и использовать для этой цели относительно чистые углеродные материалы (пековый и нефтяной кокс);
2) применения более мощных источников электропитания печей, что дало возможность увеличить плотность тока на керне и этим резко интенсифицировать процесс нагрева. Это позволило использовать в технологической практике температуры 2800...3000 °С;

3) применения комбинированной очистки хлором и фторсодержащими газами (фреон), что позволило улучшить очистку графита от бора;
4) использование (в случае получения особо чистого графита) предварительно графитированного материала, уже частично прошедшего процесс очистки.

Газотермическое рафинирование заключается в применении реакционных газов (Cl) с целью превращения минеральных примесей в хлориды отдельных элементов, температура кипения которых очень низка.

Например, $SiCl_4$ кипит при 56,8 °С, а $FeCl^3$ при 319 °С. Это явление гарантирует высокую степень очистки и, главное, исключает обратную конденсацию некоторых вредных элементов.

Следует отметить, что одинаковой степени очистки при газотермическом рафинировании можно достигнуть при температурах на 600...700 °С ниже, чем при термическом.

Особенностями процесса является влияние величины изоляции в сравнительно небольшом объеме печи. В качестве изоляции обычно используется литейный кокс. Кроме того, большое влияние на степень очистки графитовых заготовок оказывает плотность тока на кернах, применение воздушного охлаждения и чистой изоляции.

23.9. Технология углеграфитовых материалов и экология производства

Химическая технология углеграфитовых и углеродных материалов в экологическом отношении относится к сложным отраслям промышленности, так как в процессе получения углеграфитовых и углеродных материалов выделяются различные газообразные продукты (CO, CO_2, HCN, NH_3, CH_4, H_2S, углеводороды) и большое количество пыли. Так, в процессе обжига на 1 т изделий используется 0,4...1 т засыпки. При прокалке коксов и обжиге «зеленых» заготовок выделяется смола, содержащая канцерогенные углеводороды.

В промышленности углеграфитовых материалов существует три вида отходов: засыпка из печей; отходы от механической переработки изделий; газы и смолистые вещества, выделяющиеся при обжиге изделий. Последние представляют собой особую опасность при применении углеграфитовых материалов в электролизерах и печах с самоспекающимися анодами (наиболее распространенный вариант производства алюминия), когда смолистые вещества могут выделяться непосредственно в производственные помещения.

В традиционном производстве углеграфитовых материалов можно возвратить в цикл значительную часть отработанной засыпки. При этом, однако, требуется ее рассев и в некоторых случаях прокалка. Отходы от механической обработки, например электродов, представляют практически чистый углерод и могут использоваться как восстановители в ряде металлургических процессов и как наполнители при изготовлении некоторых видов углеграфитовых материалов.

Утилизация или уничтожение смолистых веществ при существующих конструкциях печей достаточно сложный вопрос.

В новых технологических процессах можно избежать использования значительных количеств засыпки, применяя, например, обжиг в кассетах, печи высокочастотного обогрева. Эти же решения позволяют улавливать смолистые вещества. Принципиально важным может быть использование нефтяных связующих, которые содержат на 1,5...2 порядка меньше канцерогенных веществ, чем обычно применяемые каменноугольные пеки. Это значительно улучшает условия труда и повышает степень экологической безопасности производств углеграфитовых материалов. С экологических же позиций отказываются от использования самоспекающихся электродов и анодов и применяют обожженные электроды и аноды.

Рекомендуемая литература

Часть I

1. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. — М.: Химия, 2002. — 608 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
3. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти: В 3 т. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 2000–2003. — Т. I. — 2000. — 224 с.; Т. II. — 2002. — 551 с.; Т. III. — 2003. — 504 с.
4. Горючее, смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В. М. Школьникова. — М.: Техинформ, 2007. — 736 с.
5. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996. — 444 с.
6. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. — М.: Химия, 1986. — 368 с.
7. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.
8. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты — М.: Техника, 2001. — 384 с.
9. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. — Ч. 2: Деструктивные процессы. — М.: КолосС, 2007. — 334 с.
10. Каталог выпускаемого оборудования ОАО «УралтехностройТуймазыхиммаш». — Т. 2. — Уфа, 2005. — 343 с.
11. Коршак А. А., Шаммазов А. М. Основы нефтегазового дела. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2005. — 528 с.: ил.
12. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1985. — 285 с.
13. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1999. — 568 с.
14. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. — М.: Нефть и газ, 1998. — 373 с.
15. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. А. Ластовкина, Б. Д. Радченко, М. Г. Рудина. — М.: Химия, 1986. — 648 с.

16. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.: ил.
17. Технология переработки нефти. — Ч. 1: Первичная переработка нефти / Глаголева О. Ф., Капустин В. М. и др. — М.: Химия, 2005. — 400 с.
18. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов, М. Х. Иштияров, А. П. Веревкин и др. / М.: Химия, 2005. — 796 с.
19. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / Под ред. В. М. Школьникова. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.
20. Тронов В. Я. Промысловая подготовка нефти. — М.: Фэн, 2000. — 415 с.
21. Фомин Г. С. Нефть и нефтепродукты: Энциклопедия международных стандартов. — М.: Протектор, 2006. — 1040 с.

Часть II

1. Азимов А. Л. Машины и оборудование коксовых батарей и пекококсовых установок. — М.: Металлургия, 1980. — 80 с.
2. Башлай З. И., Волков Е. Л., Горелик Я. Л. Оборудование цехов улавливания и переработки продуктов коксования. — М.: Металлургия, 1992. — 255 с.
3. Бедрань Н. Т. Обогащение углей. — М.: Недра, 1978. — 224 с.
4. Бухаркина Т. В., Дигуров Н. Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учеб. пособие. — М.: Изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1998. — 192 с.
5. Вирозуб И. В., Ивницкая Н. С., Лейбович Р. Е. Расчеты коксовых печей и процессов коксования с применением ЭВМ. — Киев: Вища школа, 1989. — 303 с.
6. Глущенко И. М. Химическая технология горючих ископаемых. — Киев: Вища школа, 1985. — 447 с.
7. Гоголева Т. Я., Шустиков В. И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. — М.: Металлургия, 1992. — 257 с.
8. Голицын М. В., Голицын А. М. Коксующиеся угли России и мира: Справочник / Под. ред. В. С. Череповского. — М.: Недра, 1996. — 239 с.
9. ГОСТ 27313–95 (ИСО 117077). Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.
10. Графитация и алмазообразование / В. И. Костиков, Н. Н. Шипков и др. — М.: Металлургия, 1991. — 223 с.
11. Грязнов Н. С. Основы теории коксования. — М.: Металлургия, 1976. — 312 с.

12. Давидзон Р. И. Мастер установки сухого тушения кокса. — М.: Металлургия, 1980. — 124 с.
13. Жаров Ю. Н. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. — М.: Недра, 1996. — 238 с.
14. Жидко А. С. Совершенствование и оптимизация технологии подготовки углей для коксования. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 189 с.
15. Зашквара В. Т., Дюканов А. Г. Подготовка углей к коксованию. — М.: Металлургия, 1981. — 260 с.
16. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник: В 2 т.; Пер. с англ.; Под ред. С. Калверта, Г. Инглунда. — М.: Металлургия, 1988. — Т. 1. — 760 с.; Т. 2. — 712 с.
17. Зуев В. П., Михайлов В. В. Производство сажи. — М.: Химия, 1970. — 317 с.
18. Зыков Д. Д., Пац Б. М. Коксохимический нафталин. — М.: Металлургия, 1981. — 224 с.
19. Кагасов В. М., Дербышева Е. К. Очистка сточных вод коксохимических предприятий: Метод. пособие. — Екатеринбург: Полиграфист, 2002. — 189 с.
20. Казмина В. В., Никитина Т. Е. Тепловые процессы коксования. — М.: Металлургия, 1987. — 185 с.
21. Кальянов К. Г. Ремонт огнеупорной кладки и анкеража коксовых печей. — М.: Металлургия, 1980. — 96 с.
22. Кауфман А. А. Мастер коксового производства. — Екатеринбург: ВУХИН, 2002. — 228 с.
23. Кауфман А. А., Харлампович Г. Д. Технология коксохимического производства. — Екатеринбург, ВУХИН, 2005. — 288 с.
24. Кипле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. — 214 с.
25. Ковалев Е. Г. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. — Харьков: Контраст, 2001. — 216 с.
26. Коляндр Л. Я. Новые способы переработки сырого бензола. — М.: Металлургия, 1976. — 270 с.
27. Комарова Т. В. Получение углеродных материалов: Учеб. пособие.— М.: Изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. — 93 с.
28. Коробчанский В. И., Филоненко Ю. Я., Гребенюк А. С. Альбом технологических схем улавливания химических продуктов коксохимических предприятий: Учеб. пособие. — Липецк.: Изд-во ЛЭГИ, 1999. — 74 с.
29. Лазорин С. Н., Папков Г. Л., Литвиненко В. И. Обезвреживание отходов коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1977. — 165 с.
30. Лазорин С. Н., Скрипник Е. А. Каменноугольная смола. Получение и переработка. — М.: Металлургия, 1985. — 118 с.

31. Луазо Р., Фош П., Буайе А. Кокс; Пер. с фр. — М.: Металлургия, 1975. — 520 с.
32. Мучник Д. А., Постольник Ю. С. Теория и техника охлаждения кокса. — Киев; Донецк: Вища школа, 1979. — 160 с.
33. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. — М.: Металлургия, 1985. — 246 с.
34. Привалов В. Е., Степаненко М. А. Каменноугольный пек. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
35. Проектирование и расчет аппаратов технологии горючих ископаемых: Учеб. пособие для вузов / Дигуров Н. Г. и др. — М.: Химия, 1993. — 285 с.
36. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. — М.; Л.: Химия, 1977. — 464 с.
37. Пыриков А. Н., Васнин С. К., Баранбаев Б. Н. Защита окружающей среды на коксохимических предприятиях. — М.: Интермет-инжиниринг, 2000. — 176 с.
38. Равич Б. М., Окладников В. П., Лыгач В. Н. Комплексное использование сырья и отходов. — М.: Химия, 1988. — 288 с.
39. Родионов А. И., Торочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 325 с.
40. Русьянова Н. Д. Углехимия. — М.: Наука, 2000. — 289 с.
41. Смойловский Н. И., Израэлит Э. М. Теплотехника и гидравлика коксовых печей. — М.: Металлургия, 1977. — 270 с.
42. Соседов В. П., Чалых В. Ф. Графитация углеродных материалов — М.: Металлургия, 1987.
43. Сперанская Г. В., Тютюнников Ю. Б., Еркин Л. И. Научные основы производства формованного металлургического кокса из слабоспекающихся углей. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
44. Справочник коксохимика: В 6 т. / Под ред. А. К. Шелкова. — М.: Металлургия, 1964–1966.
45. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / Под ред. А. Н. Чистякова. — СПб.: СПГТИ, 1996. — 363 с.
46. Стефаненко В. Т. Очистка от пыли газов и воздуха на коксохимических предприятиях. — М.: Металлургия, 1991. — 72 с.
47. Сухоруков В. И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса. — Екатеринбург: Алло, 1999. — 393 с.
48. Сысков К. И. Теоретические основы оценки и улучшения качества кокса. — М.: Металлургия, 1984. — 194 с.
49. Ткачев В. С., Остапенко М. А. Оборудование коксохимических заводов. — М.: Металлургия, 1983. — 359 с.
50. Федосеев С. Д., Чернышев А. Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. — М.: Гостоптехиздат, 1960. — 323 с.
51. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: Аспект Пресс, 1997. — 718 с.

52. Филоненко Ю. Я., Макаров Г. Н., Глазунова И. В. Производство специальных видов кокса. — Липецк: Изд-во ЛЭГИ, 2008. — 189 с.
53. Филоненко Ю. Я., Филоненко В. Ю. Основы промышленной экологии: Учеб. пособие. — Липецк: Изд-во ЛГТУ, 2000. — 99 с.
54. Химическая технология твердых горючих ископаемых: Учебник для вузов / Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. — М.: Химия, 1986. — 496 с.
55. Цыганков А. П., Сенин В. Н. Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств. — М.: Химия, 1988. — 320 с.
56. Чалых Е. Ф. Обжиг электродов. — М.: Металлургия, 1981. — 114 с.
57. Чистяков А. Н. Технология коксохимического производства в задачах и вопросах: Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1994. — 296 с.
58. Чистяков А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Металлургия, 1990. — 159 с.
59. Шатоха И. З., Боклан Б. В., Мениович Б. Н. Усреднение углей и качество доменного кокса. — Киев: Техніка, 1983. — 103 с.: ил.
60. Школлер М. Б. Полукоксование каменных и бурых углей. — Новокузнецк: Изд-во Кузбасского филиала инженерной академии России, 2001. — 232 с.: ил.
61. Эйдельман Е. Я. Основы технологии коксования углей: Учебник для вузов. — Киев; Донецк: Вища школа, 1985. — 191 с.: ил.

Учебное издание

Ахметов Сафа Ахметович
Ишмияров Марат Хафизович
Кауфман Александр Абрамович

Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых

Учебное пособие

Зав. редакцией Т. Е. Бочарова
Редактор О. В. Берелехис
Технический редактор Е. Н. Дегтярев
Верстка Ю. Р. Гайсиной

Техническое редактирование, корректура, верстка выполнены
в редакции научно-технической литературы «Академия»
ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 37, кор. 3;
тел./факс (347) 291-13-60
dizain_press@mail.ru

Сдано в набор 28.08.2008. Подписано в печать 24.12.2008.
Формат 60×84 /16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 48,12. Уч.-изд. л. 53,33.
Тираж 4000 экз. Заказ 343

ООО «Недра»
192171, г. Санкт-Петербург, ул. Фарфоровская, 18.
Тел. (812) 560-93-04

Отпечатано в ООО «ДизайнПолиграфСервис».
450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 37, кор. 3;
тел./факс (347) 291-13-60
dizain_press@mail.ru