



им. Д.И. Менделеева

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Издательский центр

4050

Ю.В.Гаврилов, Н.В.Королева, С.А.Синицин

**ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ
ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ**

Москва 2001

Министерство образования Российской Федерации

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

4030

Ю.В. Гаврилов, Н.В. Королева, С.А. Сяницин

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

По редакции Н.Г. Дигурова

Утверждено Редакционным
советом университета в
качестве учебного пособия

МОСКВА 2001

УДК (662.73 + 662.74) (075)

ББК 35.512

Г12

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

В.К. Французов

Доктор химических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.М. Менделеева

М.Г. Макаров

Гаврилов Ю.В., Королева Н.В., Синицин С.А.

Г12 Переработка твердых природных энергоносителей: Учеб. пособие / под ред. Н.Г. Дигурова; РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М., 2001 - 160 с. ISBN 5-7237-0265-3

В настоящем пособии рассматриваются современные технологии комплексной переработки природных энергоносителей, представлены технологические схемы низко-, средне- и высокотемпературной переработки торфов и углей, их газификации и ожигения, свойства получаемых продуктов и области их применения. Рассмотрены экологические аспекты очистки сточных вод и утилизации отходов.

Пособие предназначено для студентов специальности 25.04 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

УДК (662.73+662.74)(075)
ББК 35.512

ISBN 5-7237-0265-3

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2001

© Гаврилов Ю.В., Королева Н.В., Синицин С.А., 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
Введение.....	5
1. Механические способы переработки.....	7
2. Низкотемпературная химическая переработка.....	17
3. Полукоксование.....	30
4. Высокотемпературное коксование.....	41
5. Улавливание летучих продуктов и их переработка.....	60
6. Газификация твердых природных энергоносителей.....	84
7. Синтезы на основе оксида углерода и водорода.....	105
8. Ожигание.....	130
Рекомендательный список литературы.....	159

ПРЕДИСЛОВИЕ

После курса «Теория химических процессов» студенты специальности 25.04 слушают курс «Химическая технология переработки природных энергоносителей и получение углеродных материалов».

Зная теоретические основы процессов, студенты приступают к изучению их технологического оформления. К этим технологиям относятся переработка угля и нефти и получение углеродных материалов. Получаемые продукты используются в различных базовых отраслях народного хозяйства: топливно-энергетическом комплексе, металлургии, химической технологии органического синтеза, в автомобильном транспорте, авиации, ракетостроении и др.

Инженер-технолог специальности 25.04 должен понимать специфику химической технологии угля, нефти и углеродных материалов и их общности с позиций используемого сырья, применяемых способов и аппаратного оформления. Он должен также понимать, каковы тенденции их развития.

Внимание студентов привлекается к комплексу вопросов охраны окружающей среды, способам очистки сточных вод, газовых выбросов, утилизации отходов рассматриваемых технологий. Эти вопросы актуальны из-за того, что технологии специальности 25.04 экологически достаточно «грязные».

Используемые в технологиях высокие температуры делают необходимым рассмотрение различных способов утилизации тепла.

Авторы в настоящем пособии старались учитывать эти требования.

Ограниченный объем пособия не позволяет разбирать все в деталях. Такая задача и не ставилась. Необходимо было дать общий взгляд на технологические основы специальности 25.04. Отдельные технологии подробно, в деталях разбираются в курсах специализаций, читаемых на кафедре химической технологии углеродных материалов. Эти частности можно найти в отдельных учебных пособиях, монографиях, справочниках, журнальных статьях и т.д.

Пособие написано в соответствии с программой соответствующего курса, утвержденного Ученым советом РХТУ им. Д.И. Менделеева. Настоящий курс лекций читается студентам IV курса дневного отделения.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые природные энергоносители (ТПЭ) — торф, горючие сланцы, бурые и каменные угли составляют 90% всех горючих ископаемых мира. Россия наряду с США, Китаем и Австралией владеет 60% всех запасов ТПЭ. Наличие существенных запасов этих энергоносителей и передовых технологий их переработки в значительной степени определяет промышленный потенциал России, ее роль как индустриально развитой державы.

Использование твердых топлив традиционно в энергетике и металлургии. В наше время появились новые направления и технологии их комплексной переработки.

Переработка ТПЭ традиционными методами проводится для получения широкого ассортимента продуктов:

- твердых топлив и углеродистых восстановителей с высоким содержанием углерода; не выделяющих при сгорании смолистых веществ;
- высококалорийных газов, органических и неорганических веществ, используемых в качестве химического сырья;
- пеков и пекового кокса, используемых в качестве сырья для производства углеграфитовых материалов;
- восков, биологически активных веществ, кормовых дрожжей, красителей, комплексных удобрений при переработке торфов и бурых углей;
- моторных топлив, смазочных материалов, растворителей и иных продуктов, аналогичных продуктам, получаемым при переработке нефти.

Получение перечисленных продуктов достигается при использовании нескольких групп технологических процессов, таких как:

- термическая переработка ТПЭ без доступа воздуха, при 500-1100°C, включающая низкотемпературное коксование (полукоксование) (500-600°C), среднетемпературное (600-700°C) и высокотемпературное коксование (1000-1100°C). При коксовании происходит расщепление органической массы сырья с получением газа, смолы и твердого остатка;

- газификация твердых топлив при 800-1600°C — высокотемпературный процесс взаимодействия газифицирующих агентов (воздух, кислород, водяной пар и их смеси) с органической массой топлив, приводящий к превращению в горючие газы. Основная часть сырья превращается в оксид углерода CO и водород, которые служат сырьем для получения аммиака, спиртов, углеводородов;

- гидрогенизация ТПЭ при 400-500°C, сочетающая термическое расщепление органической массы с каталитическим гидрированием получаемых продуктов;

- экстракция и термическое растворение ТПЭ органическими растворителями при 380-450°C.

Все процессы переработки природных энергоносителей имеют следующие особенности:

- большие масштабы предприятий. Так крупные коксохимические предприятия перерабатывают по 8-12 млн. тонн угля в год. Это обуславливает высокий уровень механизации и автоматизации технологических процессов, а также большие единичные мощности установок;

- комплексная переработка сырья с получением широкого ассортимента продукции, позволяющая свести к минимуму отходы производства;

- использование типового оборудования — насосов, компрессоров, дробилок, грохотов, ректификационных и адсорбционных аппаратов, теплообменников, а также специфических устройств, не имеющих аналогов в других отраслях — печей коксования, газогенераторов.

Все способы переработки ТПЭ можно классифицировать по следующим группам:

- механические — дробление и классификация топлив с получением сырья заданного гранулометрического состава; окусковывание с целью получения из мелких классов топлив кусков определенных размеров, формы, прочности; обогащение сырья с отделением ценного компонента от примесей;

- термохимические — сушка топлив, различные виды их коксования, газификация углей и сланцев;

- химические и каталитические процессы — гидрогенизация ТПЭ, сероочистка продуктов коксования, модификация гуминовых кислот и восков др.;

- физические и физико-химические процессы — улавливание и переработка продуктов полукоксования, коксования, газификации, гидрогенизации ТПЭ (процессы ректификации, абсорбции, адсорбции; фугование, фильтрование, отстаивание многокомпонентных смесей).

Все технологии переработки топлив можно разбить на несколько технологических операций (переделов), позволяющих получить из исходного сырья целевые продукты:

- подготовка ТПЭ к переработке, включая их усреднение, дробление, классификацию, обогащение и в ряде случаев сушку сырья и его брикетирование;

- основной передел, характерный для конкретного технологического процесса (например, коксование в камерных печах);

- процессы газоочистки, обусловленные необходимостью выделять образующихся газообразных продуктов как ценные, так и токсичные компоненты (аммиак, сероводород, пыль и др.);

- переработка жидких продуктов. Практически во всех технологиях термохимической переработки ТПЭ образуются сложные смеси, которые необходимо перерабатывать в целевые продукты;

- утилизация и очистка сточных вод и выбросов с целью сокращения отходов и создания замкнутых водооборотных циклов.

1. Механические способы переработки твердых природных энергоносителей

Переработка полезных ископаемых, будь то минеральное или органическое сырье, на большинстве современных предприятий начинается с их подготовки. Общей задачей подготовки ТПЭ к любому виду переработки (коксование, газификация и т.д.) является получение конечных продуктов заданного качества, при этом должны обеспечиваться высокие технико-экономические показатели данного технологического процесса.

Наиболее общими операциями при подготовке топлив к любому виду переработки являются прием топлива, его складирование, грохочение, дробление (измельчение), окусковывание и обогащение. Часто топливо подвергается сушке. Эти операции (за исключением сушки) относят к механическим способам переработки сырья.

Участки приема топлива на заводах предназначены для быстрой разгрузки грузов, их складирования для создания необходимых запасов, обеспечивающих бесперебойную работу производства. Обычно хранение запасов осуществляют на складах закрытого (бункерного) типа, реже на складах открытого (напольного) типа. Кроме этого на складах осуществляют усреднение углей, т.е. выравнивание их качества с использованием различных устройств-перегрузателей (грейферы, транспортеры, штабелеры и др.), так как ТПЭ отличаются неоднородным составом. Если на склад поступает рядовой уголь с размером куска от 0 до 200 мм, он подвергается дроблению и грохочению с получением сырья определенной крупности.

Дробление – это процесс уменьшения размеров кусков материала под действием механических сил. Обычно под собственно дроблением понимают процесс доведения размеров кусков материала до крупности не менее 5 мм, а под измельчением – менее 5 мм.

Величина, показывающая во сколько раз уменьшился размер кусков материала при дроблении или измельчении, называется степенью измельчения. Чаще всего степень измельчения определяют как соотношение размеров максимальных по крупности кусков до и после дробления.

Дробление ТПЭ при их подготовке к дальнейшей технологической переработке осуществляют в открытых и замкнутых циклах (рис. 1.1).

Открытый цикл дробления характеризуется однократным прохождением топлива через дробильный агрегат. Такой способ дробления можно осуществить в одну или несколько стадий. В последнем случае применяется каскад машин, поскольку дробильные агрегаты эффективно работают только при ограниченных степенях измельчения. Рационально осуществлять дробление от исходной крупности до заданной в нескольких последовательно работающих агрегатах.

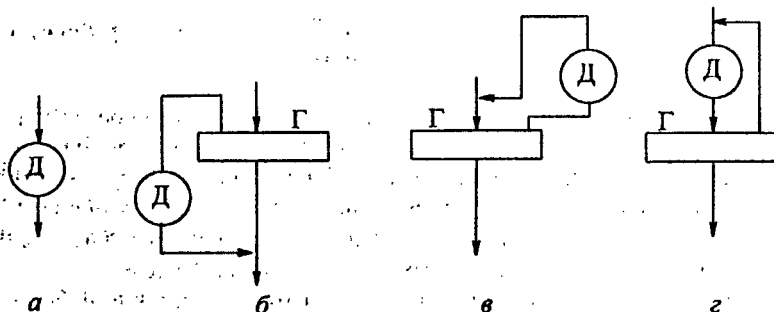


Рис. 1.1. Схемы открытых (а, б) и закрытых (в, г) циклов дробления (Г — грохот, Д — дробилка)

В зависимости от крупности дробленого продукта процессы дробления подразделяют на крупное дробление - от 1500-300 до 350-100 мм, среднее дробление - от 350-100 до 100-40 мм и мелкое дробление - от 100-40 до 30-5 мм. После среднего и мелкого дробления материал при необходимости поступает на измельчение.

Известны четыре способа дробления: раздавливание, раскалывание, истирание и удар. Для большинства дробильных аппаратов характерно сочетание всех механических сил с преобладанием одной из них.

По конструктивным признакам, а также по преимущественному способу дробления дробильные аппараты разделяют на 5 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 для крупного и среднего дробления. Мелкое дробление и измельчение осуществляется в молотковых дробилках, дезинтеграторах и вибрационных мельницах. В технологии переработки ТПЭ принята следующая классификация бурых, каменных углей и антрацитов по размерам куска (табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Классификация бурых и каменных углей по размеру куска

Класс	Обозначение	Размер куска, мм
Рядовой	Р	0-200
Плитный	П	100-200
Крупный	К	50-100
Орех	О	25-50
Мелкий	М	13-25
Семечко	С	6-13
Штыб	Ш	0-6

Важной технологической характеристикой топлив является их гранулометрический состав, т.е. распределение частиц по крупности. Процесс разделения сыпучих материалов на классы по крупности с помощью одного или нескольких сит называют ситовой классификацией, или грохочением.

Класс крупности обозначают двумя цифрами, характеризующими размеры отверстий двух смежных сит, например, 3-6 мм. Если неизвестен размер большего куска, класс обозначается знаком «>» или «+», например, +6 мм, если меньшего, то знаками «<» или «-», например, -6 мм. Материал, остающийся на сите, называется надрешетным продуктом, прошедший через отверстия сита - подрешетным продуктом.

Топливо разделяют на классы с помощью грохотов, содержащих одну или несколько просеивающих поверхностей.

Распространены три типа поверхностей грохотов: проволочные сетки, перфорированные листы-решета и колосниковые решетки. Отверстия могут иметь квадратную, прямоугольную, овальную, круглую или щелевидную форму. Для грохочения материала с размером куска более 80 мм используют колосниковые решетки, для материала крупностью 10-80 мм чаще применяют решета, а для топлив с размером куска меньше 10 мм - сетки.

Разделение зерен по крупности достигается при их движении по просеивающей поверхности. При движении короба с ситом происходит сегрегация материала - наиболее крупные зерна оказываются в верхнем слое, а наиболее мелкие - на поверхности сита. Эффективность работы грохота определяется коэффициентом эффективности, равным отношению массы подрешетного продукта к массе мелкого класса в исходном сырье. Коэффициент эффективности грохота должен быть не меньше 0,8-0,9. Он зависит от влажности исходного материала, скорости движения материала по грохоту и угла наклона грохота (обычно $\sim 5^\circ$).

Различают следующие виды грохочения:

- *предварительное* - отделение крупных кусков от рядового угля для их последующего дробления;
- *подготовительное* - получение классов, предназначенных для последующего обогащения в обогатительных машинах;
- *окончательное* - самостоятельная операция для получения топлив, направляемых потребителю. При окончательном, или самостоятельном грохочении выделяемые товарные продукты называются сортами, а установки, на которых их получают, - сортировками;
- *вспомогательное* - для выделения мелочи перед дроблением или перед отправкой сортового топлива потребителю.

Грохочение применяется также с целью обезвоживания и обесшламливания продуктов мокрого обогащения.

В зависимости от расположения сит на грохоте различают два способа грохочения: от мелкого к крупному и от крупного к мелкому.

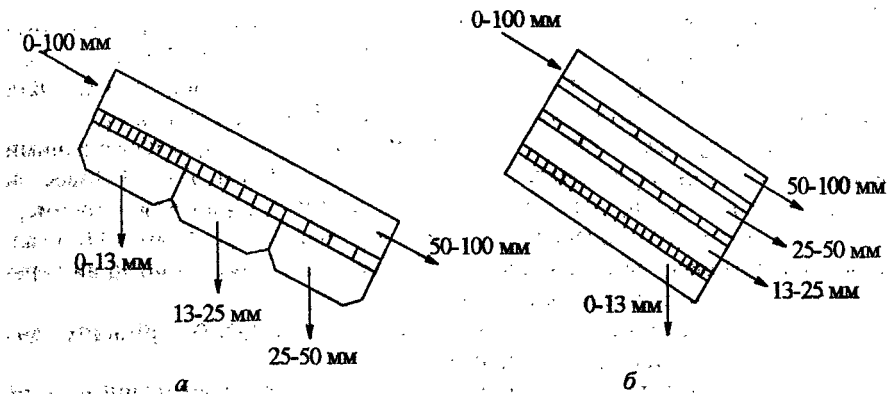


Рис. 1.2. Способы грохочения: *a* — от мелкого к крупному; *b* — от крупного к мелкому

В способе грохочения от мелкого к крупному сита расположены последовательно в одной плоскости. Движение материала происходит от сит с меньшими отверстиями к ситам с большими отверстиями, при этом выделяются сначала мелкие классы, а затем крупные (рис. 1.2*a*). Преимущества способа: облегчение надзора за работой грохота и его ремонта, небольшая высота установки. Недостатки: переизмельчение крупных кусков угля при прохождении по всем ситам, быстрое изнашивание первого сита, значительная длина грохота. Способ грохочения от мелкого к крупному применяют при грохочении сухих углей, сланцев.

В способе грохочения от крупного к мелкому сита на грохоте расположены вертикально одно под другим. Движение сырья происходит от сит с большими отверстиями к ситам с меньшими отверстиями (рис. 1.2*b*). Преимущества способа: уменьшение измельчения угля и износа сит. Недостатки: трудность надзора за работой грохота и его ремонта, сложность конструкции и большая высота грохота. Способ грохочения от крупного к мелкому получил распространение на углеобогатительных фабриках и углесортировках.

В практике грохочения применяются грохоты различных конструкций: колосниковые, валковые, барабанные, вибрационные и др. Грохоты выпускаются промышленностью как серийно изготавливаемое оборудование. Их выбор для заданной производительности (например, по сырью) осуществляется с использованием специальных каталогов.

Грохочение влажных мелких классов, количество которых постоянно увеличивается в связи с ростом механизации горнодобывающей отрасли, в обычных грохотах малоэффективно, так как частицы топлива, слипаясь, забивают отверстия. Для интенсификации процесса грохочения влажных ме

ких классов (влажность $W^a > 5$ мас.%) применяют электрообогрев сит грохота, их очистку с помощью различных приспособлений, расположенных под ситом.

В процессе работы грохотов образуется значительное количество пыли. Для предотвращения ее попадания в воздух аппараты укрываются кожухами, запрещаются огневые работы и курение в здании.

При добыче и переработке топлив образуется большое количество мелких классов (< 1 мм), поэтому большое значение имеет их окусковывание. Окусковывание топлив — это процесс получения брикетов и гранул нужного размера и формы из топлив мелких классов.

Распространено брикетирование мелочи бурых и каменных углей, торфов, полукокса. Различают два вида брикетирования — со связующим и без него. Добавка связующего позволяет получать прочные брикеты при давлениях прессования 15-20 МПа. В качестве связующего используют нефтяные битумы, каменноугольные смолы и пеки. Без связующего брикетируют торфа и бурые землистые угли, содержащие в своем составе 9-30 мас.% битумов. Прессование без связующего осуществляют при давлении прессования 100-200 МПа. На качество выпускаемых брикетов влияют гранулометрический состав топлива, влажность, температурный режим, давление прессования и расход связующего.

В зависимости от назначения к топливным брикетам предъявляют различные требования, в том числе они должны обладать влагостойкостью и термостойкостью, низкой дымностью, механической прочностью, не должны сплываться.

Для брикетирования топлив используют прессы различной конструкции. Наибольшее распространение получили серийно выпускаемые вальцевые, штенсельные и кольцевые прессы производительностью 10-50 т/ч. Получаемые брикеты используются как бытовое топливо, в процессах полукоксования, коксования ТПЭ.

Окусковывание топлива мелких классов может быть осуществлено путем гранулирования. Гранулирование — это процесс получения гранул из сыпучих материалов при их окатывании на вращающихся поверхностях. Образование гранул происходит под действием сил поверхностного натяжения пленки жидкости на поверхности частиц.

Из аппаратов, применяемых для гранулирования, наибольшее распространение получили тарельчатые грануляторы, отличающиеся простотой конструкции 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 3,5-5 м и производительность в зависимости от типа сырья 3-25 т/(м²·сут). Гранулирование топлив не получило широкого распространения, хотя имеются предложения по применению этого

процесса для получения угольных шихт для коксования с повышенной сыпной плотностью.

Подавляющее число ТПЭ перед технологической переработкой требуют обогащения. Обогащением называется процесс удаления из топлив минеральных примесей. Примеси удаляются в виде пустой породы — хвостов и минерализованной части топлива — промежуточного продукта (так называемый промпродукт). Обогащенная часть топлива называется концентратом.

Обогащение осуществляется на обогатительных фабриках, расположенных при отдельных шахтах, на центральных обогатительных фабриках (ЦОФ), а также непосредственно на предприятиях, потребляющих топливо в качестве технологического сырья.

Обогащение основано на различии физических и физико-химических свойств минеральной и органической части топлив. Минеральные вещества топлив имеют плотность, значительно превышающую плотность органической массы (в г/см³), например: пирит — 5,2, полевой шпат — 2,5; песчаник — 2,2-2,6, органическая масса бурых, каменных углей и антрацитов — 1,1-1,4. Кроме различий в плотностях, угольное вещество является гидрофобным, а минеральные компоненты — гидрофильными.

Для обогащения ТПЭ применяют гравитационный и флотационный методы. Гравитационное обогащение основано на разности плотностей зерен угля и минеральных компонентов. Процесс происходит в различных средах — в потоке воздуха, воды, в суспензиях. Обогащение, осуществляемое в потоке воздуха, называют сухим или пневматическим, в других случаях — мокрым. Разновидностью мокрого обогащения является обогащение в тяжелых средах — суспензиях различных минералов в воде, основано на различиях в плотностях разделяющей среды, полезного продукта (концентрата) и отходов. Мокрое обогащение в пульсирующем потоке жидкости называется отсадкой.

Различия в физико-химических свойствах минеральной и органической масс топлив используются при флотационном обогащении. Вследствие различной смачиваемости поверхности частиц топливо может быть разделено на концентрат и хвосты. Флотацией называют процесс обогащения в водной среде, основанный на различной смачиваемости водой органической и минеральной масс топлив. Из всего количества 50% углей обогащаются методом отсадки, 25% в тяжелых средах, 9% флотацией, остальное — другими способами.

Технико-экономические показатели процесса обогащения топлив определяют выходом концентрата, его качеством и потерями органической части топлив с отходами обогащения.

Выбор конкретного способа обогащения топлив, расчет количества ступеней (аппаратов) в многоступенчатой схеме обогащения проводится исходя из определения обогатимости топлив на основании данных фракционного анализа. Фракционный анализ топлива заключается в разделении топлива на фракции различной плотности. При этом во фракциях большей плот-

ности концентрируется минеральная часть, а в легких (обычно менее $1,4 \text{ г/см}^3$) — практически чистое угольное вещество.

По данным фракционного анализа составляют баланс продуктов обогащения, которым пользуются при проектировании и эксплуатации обогатительных фабрик.

Для разделения пробы топлива на фракции по плотности используют водные растворы минеральных солей (обычно ZnCl_2) и органические жидкости — растворы тетрахлорметана в бензоле (плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$) и трибромметана (плотностью более $1,5 \text{ г/см}^3$). Перед фракционированием пробы разделяют на классы по крупности и каждый класс подвергают анализу раздельно. Затем, учитывая содержание в исходной пробе каждого класса и его фракционный состав, определяют выход фракций различной плотности для всей пробы топлива. Результаты фракционного анализа представляют в виде таблиц и графиков, в которых отражены выходы фракций различной плотности и зольности.

В настоящее время в России принята оценка обогатимости каменных углей по суммарному выходу промежуточных фракций плотности $1,4-1,8 \text{ г/см}^3$, отнесенному к выходу беспородной массы. Обогатимость выражают в процентах. Различают четыре категории обогатимости углей:

I категория — легкообогатимые (выход средних классов $< 4 \text{ мас.}\%$);

II категория — среднеобогатимые (выход средних классов $4-10 \text{ мас.}\%$);

III категория — труднообогатимые (выход средних классов $< 10-17 \text{ мас.}\%$);

IV категория — очень труднообогатимые (выход средних классов более $17 \text{ мас.}\%$).

Процесс обогащения углей состоит из подготовительных, основных и вспомогательных технологических операций. К подготовительным относят прием угля, предварительное дробление и его классификацию (грохочение). Основная операция — собственно процесс обогащения с получением концентрата, промежуточного продукта и породы (хвостов). Вспомогательные операции включают обезвоживание и сушку обогащенного угля, сгущение шлама, осветление оборотной воды, транспортирование и складирование продуктов.

Основным промышленным способом обогащения углей является отсадка. В этом методе используются пульсирующие потоки воды, движущиеся вверх, вниз (рис. 1.3).

Пульпа исходного угля подается на решето (1) рабочей камеры (2). В соседней воздушной камере (3) под действием сжатого воздуха или поршня создаются вертикальные пульсации воды. Смесь угля и породы под дейст-

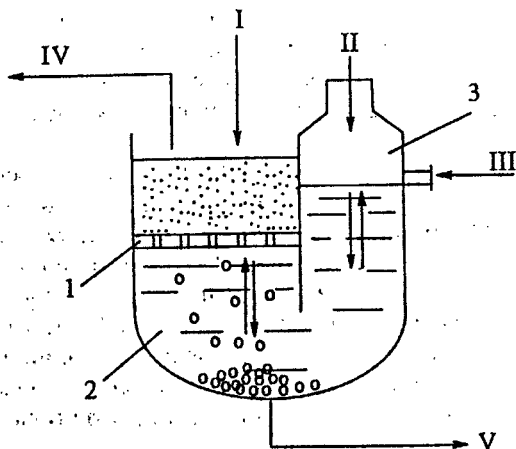


Рис. 13. Схема обогащения методом отсадки: 1 — решетка, 2 — рабочая камера, 3 — воздушная камера; I — пульпа исходного угля, II — воздух, III — вода, IV — пульпа концентрата, V — хвосты

вием пульсирующего потока воды приводится попеременно в разрыхленное и уплотненное состояние. При этом зерна материала перераспределяются так, что в нижнем слое топлива («постель») сосредотачиваются частицы максимальной плотности (порода), а в верхней — минимальной (уголь). Нижний слой удаляется через отверстия решетки, обогащенный продукт (концентрат) вместе с водой выносятся через сливное устройство.

На практике обычно используют двух- и более ступенчатые отсадочные машины, в которых на первой ступени отделяется порода, а оставшийся уголь на следующих ступенях разделяется на концентрат и промежуточный продукт; направляемые далее на обезвоживание.

Отсадка используется для обогащения крупных (более 13 мм), мелких (менее 13 мм) и неклассифицированных углей. Производительность отсадочной машины определяется удельной нагрузкой по исходному углю, рабочей площадью решетки и для современных аппаратов достигает 500-530 т/ч. Для отсадки углей мелких классов используют искусственную постель из полевого шпата.

Наряду с рассмотренным методом достаточно широко используется обогащение в тяжелых средах, основанное на использовании жидкостей имеющих плотность, промежуточную между плотностью топлива и породы. Если в такую среду поместить обогащенный уголь, то частицы угля всплывут, а минеральные примеси опустятся на дно аппарата. В качестве тяжелых сред применяют суспензии в воде тонко измельченных минералов большо

плотности (3-5 г/см³): магнетита, гематита, кварцевого песка, глины, - называемые утяжелителями.

Утяжелители должны удовлетворять определенным требованиям:

- быть дешевыми и недефицитными;

- образовывать устойчивые маловязкие суспензии с объемной долей минерала 0,15-0,25;

- легко отделяться от продуктов обогащения;

- не быть абразивными для предотвращения быстрого изнашивания оборудования и иметь необходимую механическую прочность;

- не вступать в химическое взаимодействие с компонентами обогащаемого угля, быть нерастворимыми в воде и безопасными для обслуживающего персонала.

На практике в качестве утяжелителя наибольшее применение получил магнетит (Fe₃O₄), так как обладая магнитными свойствами, он может быть легко удален из продуктов магнитной сепарации.

Для обогащения средних и крупных классов углей (13-300 мм) используют колесные сепараторы, для мелких и средних классов, а также для переобогащения промпродукта отсадки - гидроциклоны.

Колесный сепаратор представляет собой ванну, в нижней части которой расположено вращающееся элеваторное колесо с черпаками (ковшами) для удаления промпродукта и породы. Над ванной установлено гребковое устройство, лопастями которого всплывший продукт (концентрат) выгружается через сливной порог на сито, где отделяется от тяжелой суспензии, возвращаемой в аппарат. В зависимости от класса обогащаемого топлива производительность различных модификаций колесных сепараторов составляет 100-400 т/ч.

Обогатительный гидроциклон состоит из верхней цилиндрической части и нижней - конической. Через боковой патрубок в цилиндрическую часть под давлением тангенциально подается смесь обогащаемого угля и суспензии. При возникновении вихревого потока частицы породы перемещаются к стенкам конической части циклона и по винтовой траектории опускаются на дно циклона, откуда подаются на грохот для отделения утяжелителя и обезвоживания. Частицы легкой фракции (концентрат) удаляются через боковой патрубок из верхней цилиндрической части вместе с суспензией. Далее они подаются на грохот для удаления утяжелителя и обезвоживания.

На обогатительных фабриках наряду с отсадкой и обогащением в тяжелых средах для обогащения используют флотацию углей обычно мелких классов (менее 1 мм).

Принцип работы флотационной машины (флотатора) состоит в пропускании через суспензию частиц угля в воде (пульпу) пузырьков воздуха, которые избирательно прилипают к частицам угля и выносят их в виде пены на поверхность, в то время как частицы породы опускаются на дно аппарата.

В результате пенной флотации получают два продукта — концентрат и поруду. Для обогащения труднообогатимых высокозольных топлив проводят вторичную флотацию всего концентрата или его части. Полученный пенный продукт направляется на гашение пены и далее на обезвоживание. Для обезвоживания используют центрифуги, вакуум-фильтры, грохота, обезвоживающие бункера.

При флотации углей наибольшее распространение получили флотационные машины, основным рабочим органом которых является импеллерное устройство, служащее для перемешивания угольной пульпы и диспергирования воздуха. Образующиеся мелкие пузырьки воздуха прилипают к частицам угля, всплывают на поверхность аппарата, откуда пенный слой удаляется различными механическими устройствами.

Для лучшего разделения сырья на концентрат и хвосты в пульпу добавляют флотационные реагенты, которые условно делятся на собиратели (коллекторы), пенообразователи, регуляторы, депрессоры.

Собиратели увеличивают гидрофобность частиц угля, способствуют лучшему слипанию пузырьков воздуха и угля. В качестве коллекторов используют продукты переработки нефти (керосины), каменноугольные смолы.

Пенообразователи уменьшают размер пузырьков воздуха и таким образом стабилизируют пену; при этом увеличивается поверхность контакта воздуха с топливом, что способствует лучшему отделению частиц угля от породы. В качестве пенообразователей используют различные ПАВ, кубовые остатки производства спиртов (бутанола, циклогексанола и др.).

Регуляторы обеспечивают постоянство кислотности среды. Для этого обычно используют наиболее дешевые химические реагенты — известь, сода, щелочи, неорганические кислоты.

Депрессоры (депрессанты) избирательно подавляют флотиремость каких-либо минералов (например, пирита при флотации высокосернистых углей). В качестве депрессантов обычно используют натриевые и кальциевые соли сернистой кислоты.

Пенная флотация является наиболее эффективным методом обогащения тонких классов углей, но и имеет существенный недостаток — большой удельный расход электроэнергии. Поэтому флотации подвергают только комбистые угли, наиболее дефицитные и дорогие.

В процессе обогащения угля образуются шламовые воды, содержащие частицы угля менее 0,5 мм. Шламовые воды отстаивают в сгустителях-шламоотстойниках. Для ускорения осаждения шлама в суспензию вводят ускорители осаждения твердой фазы — флокулянты, например, полиакриламид. Осадок фильтруют на вакуум-фильтрах.

Совокупность машин, механизмов, сооружений, предназначенных для обработки шламовых вод, составляет водно-шламовое хозяйство обогатительных фабрик. Так как сброс шламовых вод вызывает загрязнение окружающей среды, водно-шламовое хозяйство обогатительных фабрик работает

замкнутому циклу. В результате очистки шламовых вод оборотная вода ступает в аппараты обогащения топлив, а шламы в отвал.

2. Низкотемпературная химическая переработка твердых природных энергоносителей

Среди природных ресурсов важное место занимают широко распространенные геологические образования – торфа и бурые угли, рациональное использование которых является насущной проблемой не только топливно-энергетического, но и химико-лесного комплексов. Наличие широкого класса химических веществ предопределяет интерес к ним не только как к топливу, и как к химическому сырью.

Развитие науки о торфах, бурых углях, выяснение химического состава и путей образования позволило подойти к их комплексному использованию.

Одной из составных частей торфов, бурых углей являются битумы, которые находят применение в 200 отраслях промышленности. К настоящему времени разработаны новые технологии модификации битумов – оксигилирование, сульфирование, этерификация. Битумы используются в точном литье, производстве пластмасс, полиграфии, деревообрабатывающей промышленности, бытовой химии и медицине.

Битумы – это смесь органических веществ, содержащихся в торфах, углях и способных растворяться в слабополярных органических растворителях, о которых речь пойдет ниже. В зависимости от природы ТПЭ выхода и свойств битумов меняются в широких пределах.

Синонимами термина «битум» в случае торфов является термин «сырой торфяной воск», а в случае бурого угля – «буроугольный воск», или «монтан-воск».

Различают битумы А, В, С. Битумами А называются вещества, извлекаемые из топлив бензолом или смесью этанола с бензолом в экстракторах. Если остаток подвергнуть деминерализации 10% хлористоводородной кислотой и сушке, то смесью этанола с бензолом дополнительно извлекается битумы С. Обработкой дебитуминизированных торфов или углей в автоклаве бензолом получают битумы В.

Обычно в технической литературе под битумами подразумевают битум А. В отношении растворителей, используемых для экстракции, не ограничиваются бензолом и спиртобензолом, а применяют самые разнообразные растворители – спирты, эфиры, углеводороды и их хлорпроизводные.

Количество выделяемых битумов из торфов колеблется от 5 до 19 мас.% в зависимости от их вида, используемых растворителей и условий выделения. Максимальное количество битумов характерно для верхних торфов. Связано это с повышенным содержанием в исходном растительном материале смол и восков.

В зависимости от условий обработки битумов и применяемых растворителей из них могут быть выделены воск, смолы, парафин и другие составные части (рис.2.1).

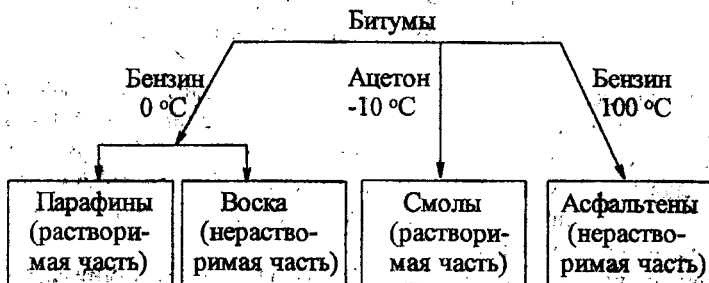


Рис.2.1. Схема выделения продуктов из битумов торфов и бурых углей

В бурых углях количество битумов составляет от следов до 30 мас.%. Максимальное количество битумов извлекается из землистых бурых углей при обработке их спиртобензолом.

Основными составными частями битумов являются воска и смолы. Их соотношение существенно изменяется в зависимости от полярности используемого растворителя: увеличение полярности растворителя приводит к увеличению доли смол в битумах (табл. 2.1).

Таблица 2.1
Влияние природы растворителя на выход и состав битума (сосново-пупицевый торф)

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Состав битума, мас.%		Выход битума, мас.%
		Воск	Смола	
Петролейный эфир	2	87	13	7,0
Бензин	2	71	29	3,6
Бензол	2	66	34	5,9
Диэтиловый эфир	4	52	48	5,8
Ацетон	20	38	62	5,4
Метанол	33	34	66	8,4

Подобная закономерность, характерная для битумов торфов и бурых углей, определяется тем, что воска представляют собой смесь малополярных алифатических сложных эфиров и продуктов их деструкции спиртов, кислот и углеводов, содержащих до 30 атомов углерода. В противоположном

ность воскам, смолы – полярные вещества, содержащие значительные количества кислородсодержащих функциональных групп – карбоксильных, фенольных, спиртовых, карбонильных и др.

Для битумов, выделяемых из торфов и бурых углей, характерна низкая зольность (до 1 мас.%), высокое содержание водорода (до 12 мас.%). Техническими характеристиками качества битумов являются температура размягчения, кислотное, эфирное, иодное числа и число омыления. Этими же характеристиками пользуются и для оценки качества продуктов, получаемых на основе битумов.

Возможны два способа экстракции битумов из торфов и бурых углей: настаивание в растворителе и фильтрация растворителя сквозь слой материала.

В первом способе сырье выдерживают в растворителе, отделяют экстракт (в технологии экстракции экстракт называют мисцеллой), упаривают его, получая в остатке битумы. Данный способ позволяет получить отдельно воск и смолистые вещества, используя подходящие растворители. Существенным недостатком способа является его длительность, трудность организации непрерывного процесса.

По второму способу фильтрация растворителя через слой материала идет непрерывно сверху вниз и растворитель находится в замкнутом цикле. Данный способ позволяет наладить непрерывный процесс и, следовательно, более эффективен. Например, если в качестве сырья выбрать фрезерный торф, то технология производства битумов включает в себя:

- подготовку сырья к экстракции;
- экстракцию и переработку мисцеллы;
- выдачу и упаковку готовой продукции.

На рис. 2.2 приведена последовательность операций получения битумов с утилизацией остатка.

Фрезерный торф влажностью 50 мас.% загружается в два бункера приемного отделения. Из бункера торф питателем подается на ленточный конвейер, расположенный в закрытой галерее. Конвейером торф подается в подготовительно-сушильное отделение.

Торф крупностью –100 мм поступает на грохочение, где происходит его разделение на два класса. Надрешетный продукт +5 мм направляется на дробление в молотковую дробилку. Измельченный торф элеватором возвращается на ленточный конвейер, откуда вместе с потоком сырья из приемного отделения снова подается на предварительное грохочение (замкнутый цикл).

Подрешетный продукт с размером частиц менее 5 мм поступает в бункер сырья, откуда шнеком подается в парогазовую барабанную сушилку. Высушенный до 25 мас.% торф поступает на грохот для выделения пылевидной фракции –0,5 мм. Подрешетный продукт подвергается гранулированию на тарельчатом грануляторе и затем объединяется с надрешетным про-

дуктом. Смесь гранул и надрешетного продукта подается в загрузочную воронку экстрактора.

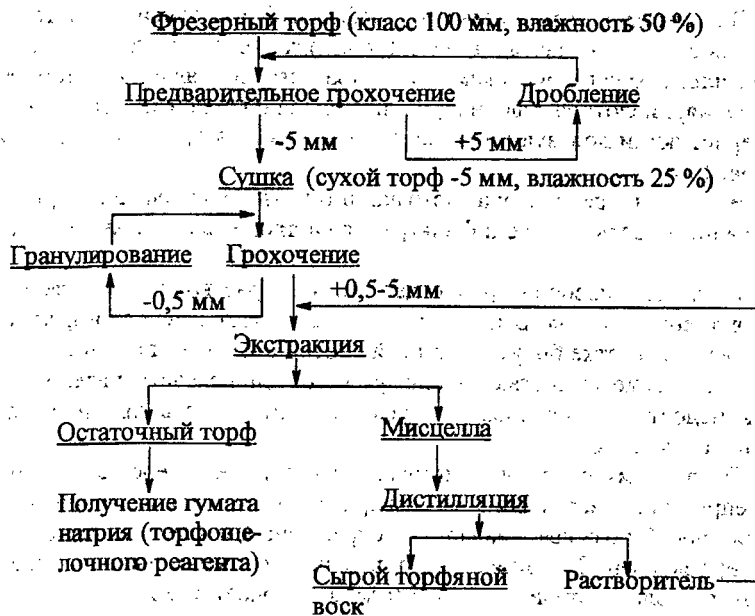


Рис. 2.2. Перечень операций получения торфяного битума и торфощелочного реагента из остаточного торфа

Экстрагирование битума из торфа проводится методом многократного орошения. Экспериментально установлено, что на общую скорость процесса экстракции влияет главным образом скорость стадии транспорта битума и объем растворителя. Смачивание торфа растворителем и растворение битума в растворителе – это быстрые стадии.

Ограничения по размеру куска сырья связаны с существенными потерями битумов в остаточном торфе для класса >5 мм и ухудшением смачиваемости торфа при высоком содержании в нем класса $-0,5$ мм.

Для обеспечения максимального градиента концентраций экстрагируемых веществ процесс ведут методом противотока при непрерывной подаче растворителя. При выборе экстрагента он должен удовлетворять определенным требованиям: быть дешевым, легко регенерироваться, обладать низкой теплоемкостью, малой теплотой испарения, не оказывать корродирующего действия на аппаратуру, быть малотоксичным и др.

Идеального растворителя, удовлетворяющего всем требованиям, не существует. Для данной технологии подходящим экстрагентом являются бензины, например, марки БР-2.

В качестве аппарата используется ленточный экстрактор непрерывного действия, представляющий собой стальную камеру, в которой расположены конвейерная лента с приводом, система циркуляции мисцеллы, воронки загрузки и выгрузки сырья и дебитуминизированного торфа (рис. 2.3).

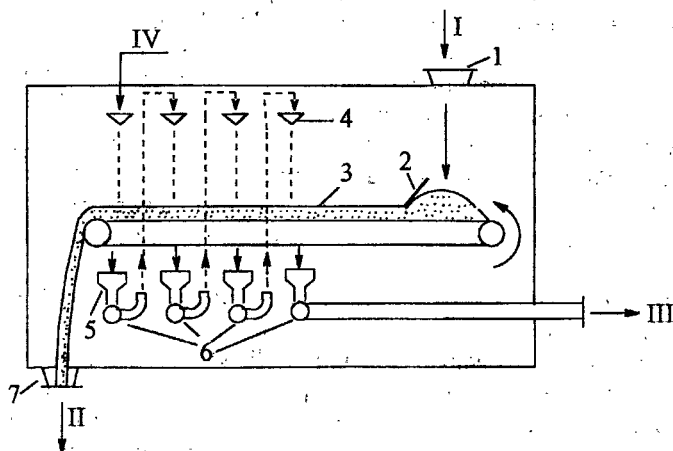


Рис. 2.3. Схема ленточного экстрактора: 1 — загрузочная воронка, 2 — шибер уровня торфа, 3 — слой экстрагируемого торфа, 4 — распылители (форсунки) бензина и мисцеллы, 5 — лотки сбора мисцеллы, 6 — система насосов для подачи мисцеллы, 7 — разгрузочный люк; I — торф, II — дебитуминизированный торф, III — мисцелла, IV — бензин

Перемещаемый на ленте торф (I) орошается чистым растворителем (IV) при температуре $\sim 80^{\circ}\text{C}$ перед сбросом в разгрузочный люк (7). Пройдя слой торфа (3) мисцелла попадает в лоток (5), из которого насосом подается на форсунку (4), проходит слой торфа (3), снова собирается в следующий лоток и насосом подается на следующую форсунку и так далее. В экстракторе по приводимой технологии существует восемь ступеней циркуляции мисцеллы. Экстракция протекает при температуре на $10-20^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения растворителя. Нагрузка по торфу составляет $2,2$ т/ч. Высота слоя торфа поддерживается с помощью регулирующего шибера (2) в пределах $0,8-1,4$ м. Время пребывания торфа в аппарате $4-5$ ч, скорость движения ленты транспортера 3 м/ч. Дебитуминизированный торф (II) после отделения экстракции подается в шнековый испаритель, где с помощью глухого пара проводится

отгонка растворителя. Остаточный торф направляется на установку получения торфощелочного реагента, в которой он смешивается со щелочью с получением жидкого или твердого продукта. Подробнее технология получения гуминовых препаратов излагается ниже.

Пройдя последнюю ступень циркуляции, мисцелла (III) насосом подается в выпарной аппарат, в котором удаляется бензин, возвращаемый в отделение экстракции, а жидкий битум выгружается в специальные емкости.

Обычно битум не является целевым продуктом и далее из него выделяется воск — наиболее ценная часть битума. Для получения товарного воска битум подвергается обессмоливанию, т.е. удалению большей части смолы, и окончательной очистке — рафинированию.

Обессмоливание возможно двумя путями:

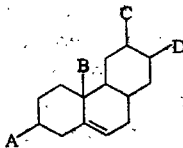
- перекристаллизацией битумов из спиртов (этанол, изопропанол);
- экстракцией смолистых веществ растворителями, из которых лучшими являются хлорсодержащие алифатические растворители (CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и др.); ароматические углеводороды (бензол, толуол) или их смеси со спиртами.

В настоящее время описаны технологии экстракционного разделения битумов с малым содержанием смолы методом противоточной многоступенчатой экстракции, что позволяет получать воск 96-98 мас.% чистоты. В качестве растворителя используют бензин, тройную смесь этанол-вода-бензин.

В рассматриваемой технологии смолистые вещества извлекают из мелкоизмельченного сырого торфяного воска охлажденным до $0 \div 5^\circ\text{C}$ бензином марки БР-2. Смолы, находящиеся в бензиновом экстракте, отделяются от воска, который промывается чистым бензином и продувается острым паром для удаления бензина. Обессмоленный воск должен иметь следующие показатели:

- цвет темно-коричневый,
- содержание воска не менее 90 мас.%,
- кислотное число 39-56,
- иодное число 10-25,
- число омыления 110-120.

Необходимо отметить, что в смоляной части после отделения воска концентрируется до 13 мас.% фитостеринов с ярко выраженной биологической активностью: β -ситостерин, эргостерин и другие ферменты с общей формулой



где A, B, C, D — различные заместители (CH_3 , OH - и др.).

Фитостерины выделяют из битумов экстракцией кипящим этанолом с последующим охлаждением и упариванием экстракта. Растительные ферменты используют в фармакологии для борьбы с кожными заболеваниями, а также в качестве сырья в тонком органическом синтезе стероидных гормонов человека, так как и гормоны человека, и фитостерины обладают одинаковой гидрофедантренциклопентановой структурой.

Темная окраска и высокое содержание остаточных смол в обессмоленных восках ограничивает их применение в тех отраслях, где применяются воска светлых тонов с высокой температурой плавления. Обессмоленный воск для очистки подвергается рафинированию.

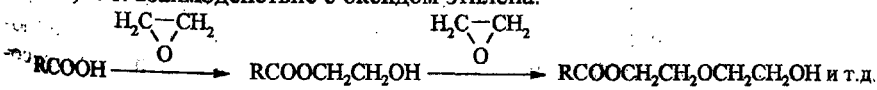
Рафинирование обессмоленного воска проводится путем окисления примесей смолы азотной, хромовой кислотами, в результате чего смолы окисляются до CO_2 и воды. Одновременно происходит частичная дегградация восков – сложные эфиры омыляются до кислот и спиртов, последние в свою очередь окисляются до алифатических карбоновых кислот. В конечном итоге получается продукт, основу которого составляют предельные карбоновые кислоты (до 90 мас. %).

Рафинирование осуществляют в химическом реакторе с мешалкой при температуре 105-110°C. Для поддержания необходимой температуры в рубашку реактора подают перегретый пар. В качестве окислителя используют смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с 50 мас. % серной кислотой, образующиеся K_2SO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ выделяют из отработанного раствора в виде квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, используемых в качестве дубителя для выделки кожаных изделий.

Рафинированный воск светлых тонов из-за высокого содержания свободных кислот имеет высокую температуру плавления, поэтому быстро кристаллизуется. Это является серьезным недостатком при его использовании в качестве компонента косметических средств – кремов, мазей. Недостаток можно устранить этерификацией воска, так как известно, что сложные эфиры всегда имеют более низкие температуры плавления и кристаллизуются значительно хуже соответствующих высокомолекулярных кислот.

Процесс этерификации проводят с помощью этиленгликоля, низкомолекулярных полиэтиленгликолей, оксида этилена и других реагентов.

Одним из вариантов этерификации восков является их оксиэтилирование, т. е. взаимодействие с оксидом этилена:



Процесс этерификации проводят в автоклаве с мешалкой при температуре 170-180°C, давлении 0,1-0,5 МПа в присутствии KOH как катализатора.

По мере увеличения степени оксиэтилирования образующиеся продукты приобретают способность образовывать водно-дисперсионные системы.

мы. Оксигетилированные воска торфов и бурых углей, содержащие 75-82 мас.% связанного оксида этилена, растворяются в воде, проявляя поверхностно-активные свойства. Критическая концентрация мицеллообразования $\sim 0,1$ мас.% при поверхностном натяжении $\sigma = 50-55$ мН/м.

Получаемые в результате этерификации различные виды модифицированных восков выпускаются фирмами под различными торговыми марками. Как правило, эти продукты для придания им определенных свойств смешиваются с присадками: отдушками, отвердителями, модификаторами и т.д.

Составы на основе торфяных и буроугольных этерифицированных восков используются в производстве в качестве водоземлюсионных полирующих составов, как загустители смазок, в качестве антифрикционных добавок, при формовании изделий из пенополиуретанов как разделительные смазки.

Широко используются торфяные и буроугольные воска для пропитки ДСП-плит, прессованного картона, в качестве глянецвателей для дерева, бумаги, картона, при изготовлении форм для точного литья, в том числе в стоматологии.

Наряду с битумами широкое применение находят гуминовые вещества, содержащиеся во всех видах торфов и бурых углей. Их объединяет общее свойство — растворимость в водных растворах различных соединений, имеющих щелочную реакцию, — солях, основаниях, в том числе органических.

При подкислении таких растворов даже слабыми кислотами в осадок выпадают аморфные темно-бурые вещества — гуминовые кислоты (ГК).

Гуминовые кислоты — сложная смесь высокомолекулярных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и гумификации. Гуминовые кислоты входят в состав органической массы низинных (до 40 мас.%), верховых (до 25 мас.%), переходных торфов (до 38 мас.%), земляных (до 60 мас.%) и плотных бурых углей (до 15 мас.%). В зонах выветривания каменные угли могут содержать значительное количество гуминовых кислот. Однако наибольшее количество гуминовых кислот содержится в почвах и донных отложениях озер, морей и океанов.

По мнению большинства исследователей ГК представляют собой ароматические оксикарбоновые кислоты, структура которых включает ядро ароматической природы с участием азота, и периферийную часть, включающую гетероциклы и алифатические фрагменты, связывающие ядра между собой.

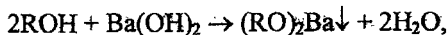
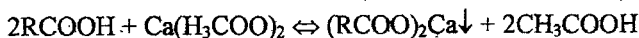
Гуминовые кислоты как окислительно-восстановительная система близки по свойствам веществам, определяющим протекание процессов дыхания и фотосинтеза в растительной клетке. Они также проявляют ярко выраженную биологическую активность. Под биологической активностью понимают способность вещества усиливать процессы вегетации (роста) растений.

что и определяет широкое практическое применение ГК в сельском хозяйстве.

В ГК всегда присутствуют кислородсодержащие функциональные группы. Их количество обычно составляет следующие величины (мг-экв/г): карбоксильные 2,0 – 5,0; фенольные 2,5 – 5,0; хиноидные 0,5 – 3,0; кетонные 0,6 – 4,0.

Кроме этих функциональных групп экспериментально доказано наличие простых эфирных связей, аминного азота, тиольной и сульфидной форм серы. Важно, что существует прямая взаимосвязь между биологической активностью кислот, наличием в них хиноидных групп и их молекулярной массой: обычно низкомолекулярные фракции гуминовых кислот с высоким содержанием хиноидных групп имеют высокую биологическую активность.

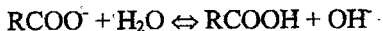
Взаимодействие гуминовых кислот с сильными основаниями приводит к ионизации карбоксильных, а затем фенольных групп. Для большинства торфов и бурых углей значения констант диссоциации карбоксильных групп равны $10^{-4} - 10^{-5}$, для фенольных групп $10^{-9} - 10^{-10}$, что типично для алифатических и ароматических кислот и фенолов. На практике содержание функциональных групп определяют физико-химическими методами, например, карбоксильных – кальций-ацетатным методом, фенольных – баритовым, используя следующие реакции:



где R – остаток гуминовой кислоты (органическая масса ГК).

Переход органического вещества торфов, бурых углей в раствор в виде гуматов при обработке щелочами резко возрастает при $\text{pH} > 13$ за счет не только ионизации кислых групп, но и окислительно-гидролитического расщепления углерод-углеродных связей, разрыва внутримолекулярных водородных связей, перевода поливалентных катионов в гидроксокомплексы. В сильно щелочной среде по данным электронной микроскопии изменяется структура гуминовых кислот: из глобулярной она переходит в фибриллярную.

Гуматы щелочных металлов, аммония и органических аминов растворимы в воде с сильнощелочной реакцией за счет гидролиза:



Гуматы щелочноземельных металлов в воде нерастворимы. Минимальной растворимостью обладают гуматы поливалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} , $\text{Ti}(\text{IV})$ и др.). С коллоидно-химической точки зрения водные растворы гуматов щелочных металлов являются типичными коллоидными системами.

Они подвержены старению, коагуляции с выделением твердой фазы. Процесс этот обратим и при разбавлении растворов осадки подвергаются пептизации. Упаривание водных растворов гуматов щелочных металлов сопровождается образованием значительного количества пены, поэтому на практике отделение водных растворов солей от остатка лучше осуществлять центрифугированием или добиваться полного перевода органической массы в раствор.

Гуминовые кислоты и их соли термически нестабильные соединения и при нагреве до 150–200°C подвергаются разложению, сопровождающемуся потерей биологической активности. Вследствие этого сушку ГК и их солей проводят обычно при температуре не выше 70–80°C.

Практическое использование гуминовых веществ торфов и в меньшей степени бурых углей в сельском хозяйстве ранее сводилось к внесению их в почву. Такое использование гумусосодержащего сырья малоэффективно, так как в кислой форме гуминовые кислоты обладают малой подвижностью. Правда подобная операция улучшает структуру почв, но при этом требуется известкование, внесение комплекса минеральных удобрений.

Рабочие концентрации солей ГК соответствуют концентрациям таких известных стимуляторов, как ауксин и гибберелины (0,01–0,001 мас.%). Необходимо отметить, что так и для стимуляторов роста, для солей гуминовых кислот характерно угнетающее действие на растения при превышении рабочих концентраций (более 0,01 мас.%).

Гуминовые препараты можно условно разбить на две группы. К первой относятся биологически активные вещества первого поколения – балластные и безбалластные соли гуминовых кислот; ко второй группе относятся вещества второго поколения – химически модифицированные комплексные препараты.

Биологически активные вещества первого поколения выпускались в виде растворов или сухих веществ в результате обработки торфов, углей дробилками. Если в технологии предусматривалось удаление твердого остатка (так называемого остаточного торфа или угля), получаемый гумат назывался безбалластным. Если после смешения реагентов нерастворимый остаток удалялся, препарат назывался балластным. В первом случае значительная часть сырья шла в отпад, во втором в продукте существенно долю составлял биологически неактивный остаточный уголь (торф). На рис. 2.4 представлена схема производства гранулированного балластного биостимулятора роста растений на основе сажистого угля.

Одним из основных аппаратов в схеме является шнековый смеситель – экструдер 1, состоящий из двух секций. В верхнюю секцию подаются измельченный уголь класса –2,5 мм и 20% водный раствор NaOH в соотношении 2:3 при температуре 20–25°C. В результате перемешивания и химического взаимодействия щелочи и гуминовых кислот образуется вязкое тесто с содержанием сухих веществ около 50 мас.%. Тесто через специальное отверстие поступает в нижнюю секцию, представляющую собой экструдер со шнеком

формирующей головкой – фильерой 2. Под фильерой установлен многолопастной нож для разрезания гранул и калорифер, обдувающий их горячим воздухом.

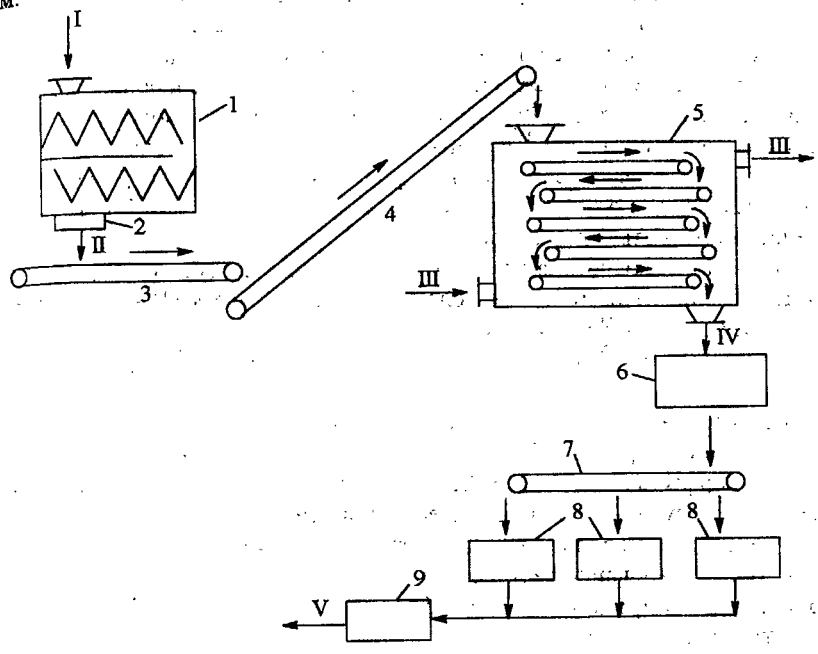


Рис. 2.4. Схема производства гранулированного гумата натрия: 1 — двухсекционный шнековый смеситель, 2 — формирующая головка (фильера), 3 — ленточный транспортер, 4 — подъемник, 5 — ленточная сушилка, 6 — бункер-накопитель, 7 — ленточный транспортер, 8 — бункера фасовочных полуавтоматов, 9 — автомат для заклеивания пакетов; I — подача угля и 20%-го раствора NaOH, II — влажные гранулы, III — горячий воздух, IV — сухие гранулы, V — готовая продукция на склад

Влажные гранулы поступают на транспортер 3 и подъемником 4 подаются в ленточную сушилку 5, которая имеет 5 ленточных конвейеров, между которыми расположены калориферы, подающие горячий воздух в сушилку.

Температура сушки, 80°C, конечная влажность продукта около 20 мас.%. Высушенные гранулы из сушилки поступают в бункер-накопитель 6, откуда ленточным транспортером 7 подаются в бункера фасовочных полуавтоматов 8. Готовый продукт фасуют в полиэтиленовые пакеты, которые затем затариваются в крафт-мешки и последние направляются на склад.

Было показано, что физиологическая активность гуминовых препаратов увеличивается с уменьшением их молекулярных масс. Этого можно достигнуть, подвергая торфа, бурые угли действию различных окислителей — азотной кислоты, хлора, пероксида водорода и так далее. В результате окисления отщепляются периферийные участки гуминовых кислот, уменьшается их молекулярная масса, увеличивается количество кислородсодержащих функциональных групп и, как следствие, повышается их биологическая активность. В качестве окислителей наиболее эффективными оказались H_2O_2 , HNO_3 . Использование окислительно-гидролитического расщепления органической массы топлив одновременно с увеличением активности ГК позволяет практически полностью использовать сырье.

В России разработана технология получения жидких и твердых нитрогуминовых кислот из торфов с использованием в качестве окислителя 2 — 5% и 50 — 60% азотной кислоты соответственно.

Технология получения жидкого препарата включает следующие операции:

- подготовка торфяного сырья (сушка, грохочение);
- окисление торфа 2 — 5% HNO_3 в реакторе с мешалкой при $80^\circ C$ и соотношении торф:5% кислота 1:20 (избыток жидкой фазы берется для уменьшения вязкости суспензии и лучшего ее перемешивания);
- центрифугирование твердого остатка с возвратом на окисление;
- концентрирование раствора стимулятора в однокорпусном выпарном аппарате до концентрации 20 — 30 мас.%;
- фасовка препарата.

При комплексном использовании сырья перед получением стимуляторов роста растений гидролизом разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4) отделяется углеводный комплекс (сахара), используемый для микробиологического синтеза дрожжей спирта. Остаток окислением HNO_3 переводится в нитрогуминовые кислоты. После фугования реакционной массы остаточный торф может быть использован как катионит с достаточно высокой обменной емкостью (30 — 50 мг-экв/100 г торфа).

В получаемых по различным вариантам стимуляторах роста растений отсутствуют в необходимом количестве макро- и микроэлементы питания — фосфор, азот, калий, медь, железо и др. Для обеспечения растений необходимыми элементами питания широко используются органо-минеральные удобрения на основе органической массы торфов. Обычно торфяная крошка (торф с размером частиц 3 — 20 мм) пропитывается водным раствором минеральных удобрений (азотных, фосфорных, калийных, микроэлементами) и сушится. Торфяная крошка выполняет роль аккумулятора комплексных минеральных удобрений и придает им сыпучесть.

Технология производства органо-минеральных удобрений не требует специального оборудования и может быть реализована на торфообработывающих предприятиях и угольных разрезах.

Получение органо-минеральных удобрений на основе, например, торфа включает следующие операции:

- подготовку сырья – дробление, грохочение, сушка и дозирование;
- подготовку жидких минеральных удобрений с необходимым соотношением N:P:K и микроэлементов;
- смешение торфа и жидкого комплексного удобрения;
- обработку полученной смеси аммиачной водой для перевода ГК в аммонийные соли;
- смешение жидкого комплексного удобрения с сухой торфяной крошкой для получения сыпучего препарата;
- выгрузку удобрения в бункер готовой продукции, его фасовку.

Выпускаемые на основе торфов органо-минеральные удобрения должны иметь следующие характеристики (мас. %): содержание минеральных удобрений 5 – 10, содержание торфа 25 – 35, влажность 60 – 70, pH не менее 8,5.

Комплексные удобрения имеют широкий спектр действия за счет их сложного состава. Кроме этого для них характерно структурирующее воздействие на почву и длительность действия (продолжительность).

Одним из наиболее перспективных экологически чистых и безотходных способов получения органо-минеральных удобрений является биохимическое окисление бурых углей с образованием белков, углеводов, жиров, аминокислот. Получаемый гумусосодержащий продукт содержит компоненты, характерные для почвенного гумуса, и повышает биохимическую активность почв.

В технологии биохимической переработки топлив используют отходы – флотохвосты, угольную мелочь и пыль, шламы, углистые породы (аргиллиты, алевролиты). Сырье должно содержать не менее 30 мас. % углерода, 20 мас. % гуминовых кислот при зольности не более 40 мас. %.

Технологическая схема процесса предусматривает подготовку сырья (дробление, грохочение), приготовление водоугольной суспензии с фосфатными добавками, ее биопереработку с получением продукта.

Биопереработка осуществляется в реакторе с мешалкой при температуре 20 – 25°C в течение 2 ч. Из 1 т сырья производят 0,8 т удобрения. Способ реализован для бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Удобрения содержат основные элементы питания и микроэлементы (мас. %): P₂O₅ – 1,5, K₂O – 0,6, N – 1,2 и др.

Производство гуминовых препаратов способом биохимической переработки органической массы углей в несколько раз экономичнее производства химических удобрений и обусловлено это следующим:

- применением простой и безотходной технологии;
- утилизацией отходов добычи и переработки углей;
- небольшим расходом химических реагентов, отсутствием сточных вод, вредных выбросов.

Кроме сельского хозяйства соли гуминовых кислот используются в животноводстве как компоненты комбикормов, в рыбоводстве, в производстве красителей коричневых оттенков, в горном деле при нефте- и газоразведке, буровзрывных работах на разрезах.

В горном деле при бурении скважин используют глинистые суспензии, которые однако обладают малой седиментационной устойчивостью и быстро агрегируют, особенно при проходке пород, содержащих минералы Ca, Mg, Al, Fe. Для стабилизации глинистых суспензий используют торфо- и углещелочные реагенты. Реагенты готовят сухим и мокрым способами, аналогичными получению биологически активных веществ из торфов и бурых углей обработкой их щелочами. Для увеличения коагуляционной устойчивости углещелочных реагентов в присутствии ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{2+} , Fe^{2+} торф и уголь сульфатируют водным раствором Na_2SO_3 в щелочной среде при температурах 80 – 100°C при pH >13 с последующим упариванием пульпы с получением концентрированных сульфоглещелочных (торфощелочных) реагентов повышенной коагуляционной устойчивости.

Перспективно использование сульфогуматов щелочных металлов (особенно натрия, как наиболее дешевого) в качестве суперпластификаторов различных видов бетонов взамен достаточно дорогих пластификаторов на основе производных нафталина. Добавки сульфогуматов натрия в бетоны в количестве до 0,5 мас. % позволяет снизить расход цемента на 5 – 15 мас. %, повысить прочность бетонных изделий.

3. Полукоксование твердых природных энергоносителей

Полукоксование – процесс термической переработки топлив без доступа воздуха в интервале температур 500 – 600°C. Конечными продуктами процесса являются газ, твердый остаток – полукокс, жидкие – смола и пирогенетическая вода.

Пирогенетическая вода имеет плотность большую, чем у смолы, поэтому ее часто называют подсмольной, подчеркивая этим, что при отстаивании жидких продуктов верхний слой образует смола, нижний – вода. Полукокс содержит много летучих веществ (до 20 мас. %) и имеет высокую реакционную способность, определяемую скоростью его взаимодействия с водяным паром или диоксидом углерода. Механическая прочность полукокса невелика, он легко разрушается, поэтому непригоден для доменного производства.

Основная область промышленного применения полукокса – газификация с получением горючих и технологических газов, производство ферросплавов. В некоторых странах полукокс применяют как бездымное бытовое топливо.

Смолы полукоксования, которые часто называют первичными, содержат значительное количество термически нестабильных алифатических угле-

водородов (парафины, олефины) – до 15 мас.%, 20 – 25 мас.% ароматических углеводородов, до 35 мас.% фенолов. Кроме того, в первичных смолах содержатся гетероциклические кислород- и азотсодержащие соединения нейтрального и основного характера.

Фенолы, извлеченные из полукоксовых смол, используют в производстве пластмасс, фармацевтических препаратов. Парафины, содержащиеся в значительных количествах в торфяных и буроугольных смолах являются сырьем для производства ПАВ и моющих средств. Ректификацией очищенных первичных смол можно получать моторное топливо и смазочные масла.

Полукоксовый газ имеет плотность $0,9 - 1,2 \text{ кг/м}^3$, содержит метан и его гомологи (до 65 мас.%), поэтому обладает высокой теплотой сгорания, достигающей $33 - 37 \text{ МДж/м}^3$. Основное количество полукоксового газа используется на обогрев печей полукоксования после очистки от коррозионно-активных или токсичных примесей (H_2S , NH_3 , HCN). Очищенный газ, поступающий на обогрев печей, называется обратным. Охлажденный обратный полукоксовый газ используется в печах некоторых конструкций для охлаждения горячего полукокса. Избыток полукоксового газа может быть использован для органического синтеза и как коммунально-бытовое топливо.

Целевым продуктом при полукоксовании бурых и каменных углей является полукокс, выход которого составляет 55 – 75%. При полукоксовании сапропелитов наиболее ценным продуктом является первичная смола с выходом 20 – 70% в пересчете на органическую массу – кероген.

Выход смол при полукоксовании бурых углей изменяется в пределах от 4 до 17%. При полукоксовании каменных углей смолы получаются с выходом 1,5 – 2,0%. При переходе от газовых к тощим углям выход первичной смолы уменьшается (исключением являются жирные угли, дающие, как и газовые, одинаковое количество смол). Выход продуктов полукоксования зависит от вида топлива, его гранулометрического состава, условий нагревания, в частности, скорости нагрева, давления в аппарате и некоторых других факторов.

В табл. 3.1 представлены выходы продуктов полукоксования для различных видов ТПЭ.

Таблица 3.1

Выходы продуктов полукоксования для различных ТПЭ

Топливо	Выход продуктов на сухое топливо, %			
	Полукоккс	Смола	Пирогенетическая вода	Газ
Торф (Калининская обл.)	40,5	17,3	24,7	17,5
Бурый уголь (Челябинск)	55,7	4,5	6,1	33,7
Каменный уголь (Д), (Черемхово)	73,8	10,1	9,7	6,4
Кукерсит (Прибалтика)	66,6	22,7	2,4	8,3

Заметное влияние на выход продуктов полукоксования, связанное с вторичными процессами взаимодействия парогазовых продуктов с твердой поверхностью сырья, оказывает размер кусков перерабатываемого топлива. Обычно с увеличением размера куска увеличивается выход полукокса и уменьшается выход первичных смол.

Важным технологическим фактором является скорость нагрева топлива, с увеличением которой увеличивается выход смолы и уменьшается выход полукокса. Увеличение давления оказывает противоположное действие.

Полукоксование проводят при температуре не выше 600°C , так как при этой температуре заканчивается процесс смолообразования и дальнейшее увеличение температуры приводит, в основном, к выделению газов (H_2 , CH_4 , NH_3 и др.) и уменьшению выхода смолы за счет вторичных процессов ее пиролиза.

Основным аппаратом в схемах полукоксования являются нагревательные печи. К числу наиболее важных требований, предъявляемых к печам, относятся:

- равномерность нагрева всей массы перерабатываемого топлива,
- использование в качестве сырья различных твердых природных энергоносителей в широком диапазоне их свойств, в том числе по крупности кусков,
- обеспечение быстрого удаления летучих продуктов с минимальным вторичным пиролизом,
- возможность управления процессом полукоксования.

Подвод тепла к топливу в печах осуществляется путем внешнего или внутреннего обогрева (рис. 3.1).

В печах с внешним обогревом тепло к загрузке топлива подводится от стен печи, которые обогреваются продуктами горения отопительного газа. В этом случае сырье для полукоксования загружается в камеры или реторты. Горение отопительного газа осуществляется в обогревательных простенках — пространстве между стенами соседних камер, куда подают необходимое количество газа и воздуха. Продукты горения в простенке обогревают одновременно две стены соседних камер. При таком способе обогрева печь состоит из нескольких камер (реторт), расположенных рядом, с общим для каждой двух камер обогревательным простенком.

В печах с внутренним обогревом перерабатываемое топливо нагревается с помощью теплоносителя, подаваемого в камеру полукоксования. В качестве теплоносителя используют продукты сгорания обратного полукоксового газа, сжигаемого в топке. Образующиеся дымовые газы обычно подают в нижнюю часть камеры полукоксования, а парогазовая смесь продуктов полукоксования и теплоноситель отводятся из верхней части печи. Теплоноситель передает загрузке тепло, нагревая ее до необходимой температуры. Применяют также твердые теплоносители — полукокк, золу, которые, смешиваясь с сырьем, нагревают его.

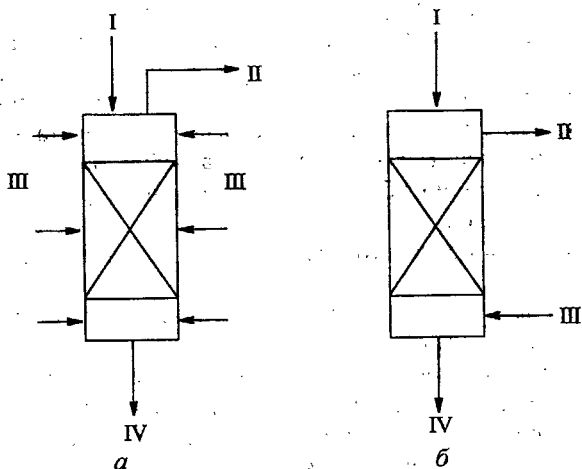


Рис. 3.1. Схема подвода тепла к печам с внешним (а) и внутренним (б) обогревом:

а) I — ввод сырья, II — парогазовые продукты, III — подвод тепла через стенку, IV — твердый продукт (полукокс); б) I — ввод сырья, II — парогазовые продукты и теплоноситель, III — ввод теплоносителя, IV — твердый продукт (полукокс)

В настоящее время наибольшее распространение получили печи с внутренним обогревом (рис. 3.1б). Технология полукоксования в печах с внутренним обогревом имеет ряд преимуществ по сравнению со способом полукоксования с внешним обогревом. К ним относятся:

- более эффективная теплопередача от теплоносителя к нагреваемому сырью вследствие непосредственного контакта между ними, при этом значительно снижается расход тепла;
- равномерный нагрев всей массы загрузки, практически исключаящий ее локальный перегрев;
- быстрое удаление парогазовых продуктов термической деструкции (в случае газообразного теплоносителя) и уменьшение эффекта вторичного пиролиза, который происходит при прохождении летучих продуктов сквозь слой полукокса. В результате при одинаковой скорости нагрева топлива выход смол при полукоксовании с внутренним обогревом обычно больше;
- упрощение конструкции печи вследствие отсутствия обогревательных простенков или каналов и устройств для регулирования равномерного нагрева стен печи по длине и высоте.

К главным недостаткам печей с внутренним обогревом при использовании газообразного теплоносителя относятся:

- необходимость в кусковом или брикетированном сырье, которое является более дорогим, чем рядовой или мелкий уголь. Ограничение по размеру куска (обычно 20 – 80 мм) обусловлено необходимостью обеспечить достаточную газопроницаемость столба нагреваемого сырья и равномерное распределение газообразного теплоносителя по сечению аппарата;

- разбавление парогазовых продуктов газообразным теплоносителем, что приводит к увеличению объема, а, следовательно, размеров аппаратов охлаждения и конденсации;

- невозможность полукоксования углей со средней и высокой спекаемостью.

Преимущества печей с внутренним обогревом являются недостатками печей с внешним обогревом и наоборот.

Независимо от способа нагрева печи могут быть периодического и непрерывного действия. В зависимости от направления движения сырья при загрузке, полукоксовании, выгрузке различают вертикальные (шахтные) печи, в которых загрузка осуществляется сверху, а выгрузка происходит в горизонтальном направлении, наклонные, туннельные и некоторые другие печи.

Разберем на конкретных примерах принцип действия печей с внутренним и внешним обогревом для полукоксования углей и схему полукоксования сланцев с внутренним обогревом твердым теплоносителем.

Одним из наиболее распространенных типов печей полукоксования с внутренним обогревом газообразным теплоносителем являются трехзонные вертикальные печи фирмы Лурги (рис. 3.2).

Печь Лурги имеет две одновременно работающие шахты, выложенные из огнеупорного кирпича. Высота шахты 16 м, диаметр около 2 м. Между шахтами расположены две топки, каждая из которых обслуживает обе шахты. Каждая шахта состоит из двух камер, соединенных переточными рукавами.

По высоте шахты различают 3 зоны: сушки (А), полукоксования (Б) и охлаждения (В) полукокса. В зонах сушки, полукоксования и охлаждения имеются каналы – колосники, предназначенные для движения газов в слое топлива.

Буроугольные брикеты или каменный уголь (1) с размером куска 20 – 80 мм загружают в печь через распределительное устройство (1), служащее для равномерного распределения топлива по сечению шахты.

Сушка топлива производится смесью дымовых газов, образующихся при сжигании обратного полукоксового газа в топке (6) и газа-рециркулята, отбираемого через колосники (4) дымососом (3). Смешение дымовых газов с температурой 1200 – 1300°C и газа-рециркулята с температурой 120°C происходит в камере (7). Температура теплоносителя составляет 250 – 300°C. Смесью газов по колосникам (5) поступает в слой топлива. Газ, состоящий из N_2 , CO_2 , паров воды, выводят через колосники (2) в дымовую трубу (13). При

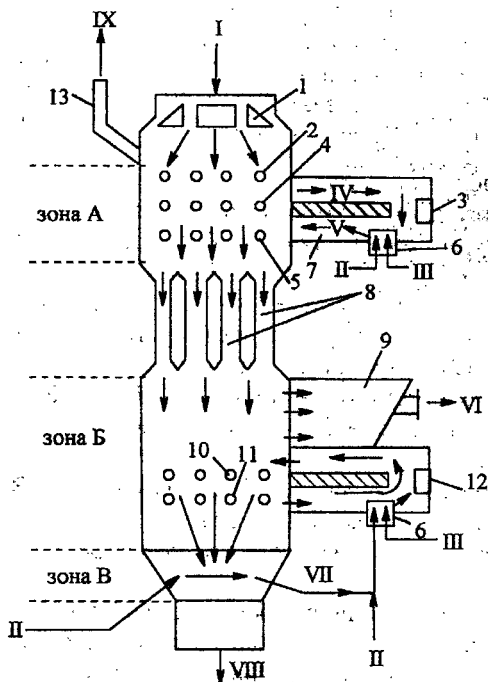


Рис. 3.2. Трехзонная печь фирмы Лурги. Зоны: А — сушки, Б — полукоксования, В — охлаждения: 1 — распределительное устройство, 2 — колосники для отбора отработанного теплоносителя и паров воды, 3 — дымосос (вентилятор), 4 — колосники для отсоса циркулирующего теплоносителя, 5 — колосники для подачи газа-теплоносителя, 6 — топки, 7 — камера смешения тоночных газов с циркулирующим теплоносителем, 8 — переточные рукава для высушенного топлива, 9 — газосборный канал, 10 — колосники для подачи газа-теплоносителя, 11 — колосники для отбора охлаждающего газа, 12 — инжектор, 13 — дымовая труба; I — уголь, II — обратный полукоксовый газ, III — воздух, IV — рециркулирующий газ, V — газообразный теплоноситель, VI — парогазовые продукты полукоксования, VII — нагретый обратный полукоксовый газ, VIII — полукокс, IX — отработанный теплоноситель

сушке угля одновременно происходит его поверхностное окисление, предотвращающее его спекание (укрупнение кусков) на стадии полукоксования.

Высушенное до влажности ~ 1 мас. % топливо по переточным рукавам (8) опускается в зону полукоксования. Рукава выполняют функцию затвора, препятствуя смешению газов, находящихся в зонах сушки и полукоксования.

Тепло для полукоксования получают, сжигая смесь холодного и нагретого в зоне охлаждения обратного полукоксового газа в топке (6). Для снижения температуры дымовых газов от $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ до $650 - 700^{\circ}\text{C}$ к ним подмешивают нужное количество газа, отбираемого через колосники (11) из зоны полукоксования с температурой $230 - 250^{\circ}\text{C}$. Отсос газов осуществляют с помощью инжектора (12). Образующуюся парогазовую смесь отводят через газосборный канал (9) на охлаждение и последующую переработку. Полукоксы в нижней части камеры охлаждаются до $150 - 200^{\circ}\text{C}$ обратным газом, поступающим с температурой $25 - 30^{\circ}\text{C}$, и выгружаются с помощью вращающегося затвора.

Производительность печи $200 - 300$ т угля в сутки. Время пребывания угля в зонах сушки и полукоксования составляет $8 - 9$ ч. Изменяя скорость выгрузки полукокса, можно в известных пределах регулировать производительность печи.

Примером печей с внешним обогревом являются ретортные печи для переработки сланцев, вертикальные вращающиеся печи Борзиг-Гейссена, которые позволяют перерабатывать топливо с размером частиц не более 15 мм (рис. 3.3).

Топливо загружается из загрузочного бункера (1) в кольцевое пространство между двумя металлическими цилиндрами — наружным неподвижным (2) и внутренним вращающимся (3). Скорость вращения внутреннего цилиндра $2 - 3$ об/мин. К внутренней поверхности неподвижного цилиндра прикреплены полки, расположенные под углом 45° . Таким образом перерабатываемое топливо перемещается сверху вниз в пространстве между цилиндрами при перемешивании.

Во внутреннем вращающемся цилиндре происходит сжигание отопительного газа. Образующиеся дымовые газы проходят по этому цилиндру сверху вниз параллельно перемещению твердого топлива и через обводную трубу попадают в кольцевое пространство между наружным неподвижным цилиндром и кожухом печи (5).

Продолжительность пребывания частиц топлива в печи от 2 до 15 мин, толщина слоя твердого топлива в кольцевом пространстве между вращающимся внутренним (3) и неподвижным (2) цилиндрами около 50 мм. Подвод тепла к загрузке топлива, движущегося сверху вниз в кольцевом пространстве, осуществляется с двух сторон: со стороны внутреннего и внешнего цилиндров.

Образующиеся парогазовые продукты отводятся из нижней части кольцевого пространства в систему конденсации, улавливания и очистки

Благодаря отводу большей части паров воды из верхней части печи (продукты бергинирования — CO_2 , N_2 , H_2O) уменьшается (примерно на 1/3) общий объем парогазовой смеси, подающейся на конденсацию и дальнейшую очистку. Это позволяет уменьшать объем соответствующих аппаратов и упростить технологическую схему переработки парогазовой смеси.

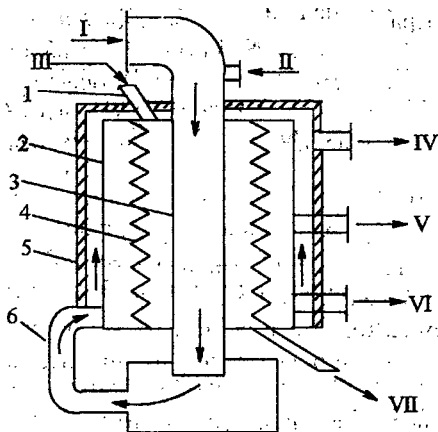


Рис. 3.3. Вертикальная вращающаяся печь Борзиг-Гейссена: 1 — загрузочный бункер; 2 — неподвижный цилиндр; 3 — подвижный внутренний цилиндр; 4 — полки; 5 — кожух с изоляцией; 6 — обводная труба; I — отопительный газ; II — воздух; III — твердое топливо; IV — дымовые газы; V — продукты бергинирования; VI — продукты полукоксования; VII — полукокс

Для печей Борзиг-Гейссена характерна высокая скорость нагрева сырья — до 15 град/мин. Это позволяет получать максимально возможное для конкретного вида ТПЭ количество смолы, которая почти не подвергается вторичному пиролизу. Производительность печей по углю влажностью не более 20 мас.% составляет 30 — 40 т/сутки. Получаемый полукокс имеет высокую реакционную способность и может использоваться для получения бытового топлива, в качестве добавки к шихте для коксования при производстве металлургического кокса путем окусковывания.

Процесс полукоксования горючих сланцев имеет некоторые специфические особенности. Этот вид ТПЭ содержит органическое вещество липоидного происхождения. В пересчете на кероген выход смол полукоксования может достигать 60%, что отличает сланцы от других видов твердых топлив. Переработка сланцев затруднена из-за их высокой зольности (40 — 60 мас.%), а также способности переходить в пластическое состояние при 300 — 350°C.

В России сланец добывается в Прибалтийском бассейне (кукерсит). Он отличается малым содержанием серы (до 2 мас.%), высоким содержанием керогена – до 55 мас.%. В отличие от кукерситов добываемые в Поволжье сланцы являются высокосернистыми (до 8 мас.%) и содержат не более 33 мас.% керогена.

Ранее для переработки сланцев использовали туннельные или вертикальные ретортные печи с внешним обогревом. В настоящее время переработка крупнокускового сланца в России осуществляется в вертикальных камерных печах, в ретортных печах с внутренним обогревом газообразным теплоносителем, где одновременно осуществляется газификация полученного полукокса при его взаимодействии с H_2O и CO_2 , при этом образуется CO , H_2 , CH_4 .

В конце 50-х годов в СССР был разработан способ полукоксования мелкодисперсного сланца с использованием твердого теплоносителя. Необходимость разработки способа диктовалась возросшей механизацией добычи сланца и увеличением выхода мелких фракций. В качестве твердого теплоносителя используется зольный остаток, прошедший высокотемпературную обработку.

Схема установки с твердым теплоносителем (УТТ-3000) производительностью 3000 т/сут. сланца класса –15 мм приведена на рис. 3.4.

Измельченный сланец подают в сушилку (1), где его нагревают дымовыми газами от котла-утилизатора (10) с температурой $600^\circ C$. Смесь сланца и дымовых газов направляется в циклон (2), где они разделяются: топочные газы выбрасываются в атмосферу, а высушенный сланец поступает в смеситель (4). Здесь он смешивается с твердым теплоносителем – нагретой золой, полученной при дожигании твердого остатка термической переработки сланца в технологической топке (7).

В смесителе (4) начинается процесс термической деструкции топлива, который заканчивается в наклонной печи полукоксования (5). Реакционная смесь находится в нем 10 – 20 мин, перемещаясь в соответствии с наклоном реактора от входа к выходу. Образовавшиеся парогазовые продукты и твердый остаток поступают в пылевую камеру (6), где отделяются парогазовые продукты, которые направляются в отделение охлаждения и конденсации. Твердый остаток направляется в технологическую топку (7). В технологической топке (7), куда подают нагретый в зольном теплообменнике (9) воздух сжигают твердый остаток. Дымовые газы транспортируют золу по тракту к циклонам (3) и (8). В циклоне (3) часть золы отделяется от дымовых газов и направляется в смеситель (4) в качестве теплоносителя. Избыток золы отделяется от дымовых газов в циклоне (8) и поступает в зольный теплообменник (9). Дымовые газы из циклонов (3) и (8) дожигаются в котле-утилизаторе (10) в потоке воздуха, нагретого в зольном теплообменнике (9). Температура горения составляет $900^\circ C$. Топочные газы после котла-утилизатора (10) направляются в сушилку сырого сланца (1).

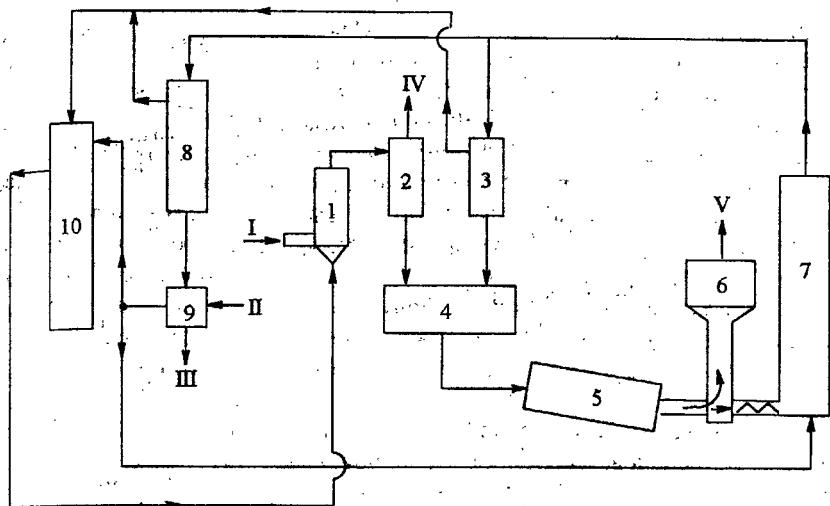


Рис. 3.4. Схема установки полукоксования мелкодисперсного сланца с твердым теплоносителем: 1 — сушилка, 2 — циклон, 3 — циклон теплоносителя, 4 — смеситель, 5 — наклонная печь полукоксования, 6 — пылевая камера, 7 — технологическая топка, 8 — зольный циклон, 9 — зольный теплообменник, 10 — котел-утилизатор; I — сланец, II — воздух, III — зола, IV — топочные газы, V — парогазовые продукты

Отходами производства являются дымовые газы из циклона (2) с температурой $\sim 150^{\circ}\text{C}$ и зола из теплообменника (9).

При охлаждении парогазовых продуктов термической переработки сланцев конденсируются подсмольная вода и первичная смола, содержащая значительное количество зольных и пылевых частиц. Технологическая схема переработки первичных смол включает отделение фусов (т.е. зольных и пылевых частиц), ректификацию смолы с отбором в зависимости от сырья нескольких фракций в диапазоне температур $80 - 360^{\circ}\text{C}$ с последующей их переработкой на товарные продукты. Из полукоксового газа после конденсации первичной смолы в скрубберах насадочного типа улавливают газовый бензин.

Необходимо отметить, что смолы полукоксования нельзя рассматривать как сырье, подобное нефти или высокотемпературной смоле коксования. Главное ее отличие заключается в относительно малом содержании углеводородов, высоком содержании термически нестабильных кислородсодержащих соединений. Вследствие малой стабильности смол реальным решением проблемы утилизации может быть их пиролиз, коксование или термоокисли-

тельная переработка с получением малозольного кокса, олефинов, дорожных масел, битумов, котельного топлива.

При полукоксовании сланцев Поволжья получаемая смола подвергается ректификации с отбором фракций 140 – 270°C и 190 – 325°C. Первая фракция после обработки NaOH и H₂SO₄ подвергается сульфированию олеумом с последующей нейтрализацией сульфокислот аммиаком. Эти аммонийные соли под названием «ихтиол» используют в качестве антисептика при лечении заболеваний кожи. Из фракции 190 – 325°C, прошедшей сернокислотную очистку и нейтрализацию щелочью, получают пластификатор, используемый в производстве полихлорвиниловых изоляционных материалов. Они применяются для защиты от коррозии подземных газопроводов.

При фракционировании сланцевых смол остаток с температурой кипения выше 360°C подвергается коксованию в кубах с получением так называемого смоляного кокса. Смоляной кокс используется в производстве углеродистых материалов, электродов и анодной массы для металлургической промышленности.

Наиболее ценными компонентами, содержащимися в жидких продуктах полукоксования углей и сланцев, являются фенолы. Они содержатся как в надсмольной воде, так и в первичной смоле в количестве до 30 мас. %.

Для выделения фенолов из смол они обрабатываются водой, затем фенольная вода объединяется с подсмольной водой. Выделение суммарных фенолов осуществляется либо экстракцией органическими растворителями в экстракторах, либо в обесфеноливающих скрубберах раствором щелочи пароциркуляционным способом.

Выделяемые в процессе термической переработки сланцев фенолы представлены в основном двухатомными фенолами – алкилрезорцинами (85 – 90 мас. %) и одноатомными фенолами (10 – 15 мас. %).

Выделенные фенолы подвергаются ректификации с отбором фракции, выкипающей до 240°C, фракций, выкипающих в интервалах температур 240 – 270, 270 – 295, 295 – 340°C. На основе этих фракций в установках синтеза с использованием уротропина, формальдегида, эпихлоргидрина и других реагентов выпускаются синтетические дубители (например, «синтан-12», жидкие и твердые эпоксидные смолы для модификации резины и изготовления алкидного линолеума, бытовой эпоксидный клей ЭПО, тампонажные составы для буровых работ при добыче нефти и газа (ТС-10, ТСД-9). Кристаллизацией из смешанных растворителей из средних фракций выделяют 5-метилрезорцин и 2,5-диметилрезорцин, используемые в качестве заменителя дефицитного резорцина (1,3-диоксибензол) в производстве модификаторов резины.

4. Высокотемпературное коксование

Высокотемпературное коксование или просто коксование – процесс термической переработки ТПЭ без доступа воздуха при температуре 1000 – 1100°C.

При коксовании углей получается твердый остаток – кокс. Одновременно с коксом образуется парогазовая смесь, из которой выделяют ценные химические продукты – смолы, коксовый газ, бензолные углеводороды, пиридиновые основания и др.

Кокс и химические продукты коксования производятся на современных коксохимических предприятиях. Коксохимическая промышленность занимает важнейшее место в народном хозяйстве в целом и особенно в металлургическом комплексе. Основная ее задача заключается в производстве металлургического и специальных сортов кокса для доменного, электрорудно-термических, химических производств. Важными продуктами, вырабатываемыми коксохимической промышленностью, являются каменноугольный пек и пековый кокс, используемые в производстве электродов и анодной массы для электротермических производств, главными из которых являются производство алюминия, ферросплавов, фосфора и карбида кальция. Кроме этого, коксохимическая промышленность производит в широком ассортименте химические продукты: бензол, толуол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др.

Основным потребителем кокса (до 90%) является доменное производство, по этой причине коксохимические предприятия часто включают в состав металлургических комбинатов. По имеющимся прогнозам доменный процесс сохранит доминирующую роль в технологии производства стали в течение продолжительного периода в будущем. Наблюдается тенденция роста потребности в коксе, несмотря на постоянные усилия по уменьшению удельного расхода кокса в доменном производстве. Прогнозируется, что в 2005 – 2010 гг. спрос на кокс в мире превысит 400 млн т/год. Основными производителями кокса в мире являются (данные за 1997 г., млн т):

КНР –	139,0
Япония –	42,7
Россия –	25,6
США –	20,0
Украина –	16,0
Индия –	10,9

Мировая торговля коксом в 1997 г. выглядела следующим образом – импортировали кокс (в млн т): Германия – 3,3; Бразилия – 1,7; США – 1,4; Япония 1,3; Франция – 1,3; Великобритания – 0,8. Наиболее активными экс-

портёрами являлись (в млн т): КНР – 10,6; Япония – 2,9; Великобритания – 1,6; США – 0,8; Россия – 0,3.

Коксохимическое производство металлургического комплекса России состоит из 4 коксохимических заводов и 8 коксохимических производств металлургических комбинатов. В составе коксохимического производства находятся:

- 63 коксовые батареи общей проектной мощностью 39,8 млн т кокса в год;
- 20 пекококсовых батарей мощностью 400 тыс. т пекового кокса в год;
- 4 углеобогатительные фабрики общей проектной мощностью по переработке рядовых коксующихся углей 20 млн т в год;
- 42 цеха по улавливанию и переработке химических продуктов коксования.

Традиционными поставщиками коксующихся углей являлись семь бассейнов, из них пять российских – Кузнецкий, Печорский, Донецкий (Ростовская область), Кизеловский, Южно-Якутский (Нерюнгринское месторождение) и два зарубежных – Карагандинский (Казахстан) и Силезский (Польша). Структура сырьевой базы России в последние годы претерпела коренную трансформацию, в результате чего в 1998-1999 гг. основными поставщиками угольного сырья стали три бассейна – Кузнецкий, Печорский и Южно-Якутский.

Современные коксохимические предприятия имеют основные производственные цеха и вспомогательные службы.

К основным цехам относятся:

- углеподготовительный цех, где осуществляется прием, хранение, подготовка углей и получение угольной шихты – смеси измельченных углей различных марок для коксования;
- коксовый цех, где в специальных печах осуществляют термическую переработку угольной шихты с получением кокса и парогазовых продуктов коксования;
- цех охлаждения и улавливания парогазовых продуктов и выделения химических продуктов – аммиака, сырого бензола, каменноугольной смолы;
- цехи по переработке химических продуктов – ректификации, смолперегонный, пекококсовый и др.

К вспомогательным службам относятся железнодорожный, ремонтно-механический цеха, центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ), отделение контроля и др.

В зависимости от областей применения кокса к нему предъявляются различные требования по:

- химическим свойствам – влажность, зольность, содержание серы, выход летучих веществ, элементный состав, теплота сгорания, реакционная способность по отношению к CO_2 ;

- физическим свойствам — пористость, истинная и насыпная плотность, удельное электросопротивление, прочность.

Определение показателей качества кокса осуществляется по специальным методикам, регламентируемым соответствующими ГОСТами. В настоящее время нет единого метода, который давал бы возможность оценить качество кокса по одному параметру, поэтому приходится пользоваться несколькими параметрами. Например, для доменного производства кокс должен иметь крупность >25 мм, зольность <11 мас.%, содержание серы $<1,7$ мас.%, выход летучих веществ $<1,2$ мас.%, реакционную способность по CO_2 $0,4 - 0,6$ мл $\text{CO}_2/(\text{г кокса} \cdot \text{с})$. Все значения соответствующих характеристик устанавливаются опытным (эмпирическим) путем и для различных видов кокса приведены в справочной и научно-технической литературе.

Качество кокса (его характеристики) определяются свойствами шихты и технологическими параметрами процесса коксования (периодом коксования, скоростью нагрева, схемой тушения кокса).

Наряду с коксом, выход которого составляет $70 - 80\%$, образуются летучие (парогазовые) продукты. При их охлаждении получают надсмольную аммиачную воду, смолу, обогащенную ароматическими углеводородами, и высококалорийный коксовый газ.

Большие масштабы металлургической промышленности и соответствующие ей мощности по выработке кокса обуславливают получение значительных количеств побочных ценных продуктов, исчисляемых сотнями тысяч тонн в год. Вследствие этого до 1950-х годов коксохимия была основным поставщиком сырья для крупнотоннажного тяжелого и тонкого органического синтеза.

В настоящее время коксохимия по объемам производства продуктов для органического синтеза заметно уступает нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Тем не менее ее вклад в сырьевую базу производства пластмасс, химических волокон и каучуков, красителей, фармацевтических препаратов и других продуктов достаточно велик.

В связи с недостатком углей, из которых при самостоятельном коксовании можно получить кокс высокого качества (марки Ж, К), возникает необходимость коксовать смеси углей различных марок. Шихтование является специфической особенностью коксохимического производства.

Прием углей различных марок, их хранение, усреднение, дробление и смешение производят в цехе угленодготовки.

Угли на коксохимические предприятия чаще всего поступают железнодорожным транспортом. Выгрузка производится роторными вагоноопрокидывателями. Зимой смерзшиеся в вагонах угли размораживаются в отапливаемых коксовым газом гаражах при температуре $70 - 100^\circ\text{C}$. Кроме этого для борьбы со смерзаемостью углей используют сушку до влажности менее 7 мас.%, обмасливание антраценовым маслом, пересыпку древесными стружками, негашеной известью.

В зависимости от того, имеется одно- или двухпутный подъезд к гаражу, в них одновременно размораживают 10 или 20 вагонов. Время размораживания от 1,5 до 8 ч, что определяется степенью смерзания.

При повороте ротора вагонопрокидывателя на $165 - 175^\circ$ уголь высыпается из вагона в два бункера емкостью 180 т, расположенных под вагонопрокидывателем. При обратном ходе ротора вагон возвращается в исходное положение и затем его место занимает следующий вагон.

Из бункеров питателями уголь подается на один или два ленточные конвейера, которые доставляют уголь либо на открытый склад, либо в бункера (силосы) закрытого склада.

В качестве компонентов шихты для коксования в России используют угли Донецкого, Кузнецкого, Печорского, Кизеловского бассейнов марок (газовый), Ж (жирный), К (коксовый), ОС (отошенноспекающийся), Т (тощий). Для получения прочного металлургического кокса содержание спекающихся углей марок Ж, К, ОС должно быть не ниже 66 - 67 мас.%. В перспективе эта величина будет уменьшаться за счет увеличения содержания шихтах слабоспекающихся (прежде всего газовых) и неспекающихся углей (Т).

Для приготовления шихты поступающие на склад угли должны быть измельчены и смешаны в определенных (заданных) пропорциях. На коксохимических заводах России уровень дробления шихты определяется содержанием в них материала класса -3 мм, который обычно составляет 70 - 95 мас.%.
ро

Все применяемые в России и за рубежом схемы окончательного дробления углей можно разделить на три вида:

- недифференцированное;
- дифференцированное;
- избирательное.

К недифференцированному дроблению относится схема ДШ - дробление шихты. По этой схеме из бункеров закрытого склада дозаторами на транспортную ленту транспортера высыпается определенное количество компонентов шихты. На ленте образуется многослойный «широг», поступающий в дробильный агрегат, где смешанные компоненты однократно дробятся до уровня -3 мм.

К недостаткам схемы ДШ относятся переизмельчение «мягких» углей марок Ж, К, а также получение шихты относительно меньшей насыпной массы, чем при других схемах.

При дифференцированном дроблении каждый уголь или некоторые из них преднамеренно дробятся до разного уровня в разных дробилках. К дифференцированному дроблению относятся две схемы - ДК и ГДЖ.

По схеме ДК (дробление компонентов) окончательному дроблению подвергают раздельно компоненты шихты, которые поступают в бункера до-

зирочного отделения. К преимуществам схемы можно отнести уменьшение переизмельчения углей, большую точность дозирования.

По схеме ГДК (групповое дробление компонентов) все угли поступают в закрытый склад, состоящий из двух рядов бункеров. Один ряд бункеров заполняется углями, требующими тонкого измельчения (например Г, Т), а второй – не требующими тонкого измельчения (К, Ж). Дозированный уголь из каждого ряда бункеров подается транспортером на закрепленную за данной группой углей молотковую дробилку.

Схемы ДК и ГДК являются более совершенными, чем схема ДШ. Общим их недостатком является сосредоточение более зольной и хуже спекающейся части углей в крупных классах.

Метод избирательного дробления представляет собой способ дробления только крупных классов углей. Он является наиболее прогрессивным способом подготовки углей к коксованию, так как позволяет:

- снизить верхний предел крупности шихты;
- уменьшить образование класса $-0,5$ мм и увеличить насыпную массу шихты;
- увеличить количество газовых углей для коксования без ухудшения механических свойств кокса.

Существует несколько схем избирательного дробления, например, схема с просеиванием мелкого класса. По этой схеме на грохотах отделяется мелкий класс. Надрешетный продукт поступает на дробилки, а затем смешивается в смесительных машинах с подрешетным продуктом.

По другой схеме – ступенчатого дробления крупных классов с просеиванием мелкого класса обогащенный исходный уголь подвергается дроблению и классификации в трех замкнутых циклах с отверстиями сит 12, 6 и 3 мм. В каждом цикле дроблению угля предшествует его классификация, так что подрешетный продукт в каждом цикле не подвергается переизмельчению.

Многолетним опытом работы коксохимических предприятий установлено, что в шихте содержание класса $+6$ мм должно быть 5,0 – 5,5 мас.%, класса -3 мм 85 мас.%, а количество мелкого класса $-0,5$ мм должно составлять 40 – 45 мас.%.

Получаемая в цехе углеподготовки смесь измельченных углей – шихта определенного марочного состава – поступает по закрытой галерее с помощью ленточного конвейера в угольную башню коксового цеха.

Коксование шихты осуществляют в коксовых печах. Группа коксовых печей, работающих в едином технологическом режиме, с общим фундаментом, устройствами для подвода отопительного газа и воздуха, отвода продуктов горения и коксования называется коксовой батареей. Современные коксовые печи объединяют в батареи по 50 – 60 камер. Две-три батареи образуют блок коксовых печей. На рис. 4.1 показано устройство коксовой батареи и ее основные конструктивные элементы.

Основными конструктивными элементами коксовой батареи являются камера коксования, отопительные простенки, регенераторы, газораспределительная зона, фундаментные плиты с контрфорсами (подпорными стенками), борова, дымовая труба и обслуживающие (рабочие) площадки.

Коксовая батарея сооружается на железобетонном основании — фундаментной плите (14), на которой расположены борова (13) для отвода продуктов горения в дымовую трубу (1). По длине коксовая батарея ограничена подпорными стенами — контрфорсами (4). Контрфорсы предохраняют от разрушения крайние печи за счет давления распирающей угольной загрузки, перепада температур в момент загрузки, выгрузки шихты и кокса. Кроме этого, контрфорсы выполняют роль теплоизоляции для крайних печей и обогревательных простенков.

Коксовая печь состоит из камеры коксования (3) и отопительной системы. Назначение камеры — коксование угольной загрузки. В конструкции камеры различают под — основание камеры (16) и свод (7), которые являются частью перекрытия печей. В перекрытии печей расположены люки для загрузки шихты (6) и отвода летучих продуктов коксования (5). В современных коксовых печах имеется по три загрузочных и по два газоотводящих люка. Камера коксования с торцов закрывается дверями. Камера коксования характеризуется средней шириной, высотой, длиной и полезным объемом. Ширина камеры коксования неодинакова. Она увеличивается в направлении выдачи кокса — коксового «пирога». Разница в ширине камеры с торцов (конусность) составляет 40 — 50 мм для отечественных печей. Полезный объем камеры меньше полного объема, так как шихта загружается не на всю высоту с тем, чтобы оставался свободный проход (около 300 мм) для паргазовых продуктов. Полезная длина камеры коксования меньше полной длины на величину захода футеровки дверей в камеру.

Камеры коксования современных коксовых печей имеют следующие размеры: ширина 350 — 560 мм, полная длина 11 — 17 м, полная высота 3,0 — 7,5 м, полезный объем 14 — 52 м³.

Отопительная система коксовой печи состоит из отопительных простенков (9), газораспределительной зоны и регенераторов (11). Назначение отопительной системы — подвод необходимого количества газа и воздуха в зону горения, отвод продуктов горения в борова.

Основным требованием к отопительной системе является обеспечение герметичности стен отопительного простенка, разделяющих газовые потоки: восходящий (газ и воздух, поступающие на горение) и нисходящий (дымовые газы).

Отопительная система работает в переменном режиме. Через 20 — 30 мин направление потоков газов меняется на противоположное. Изменение направления восходящих и нисходящих потоков называется «качткой».

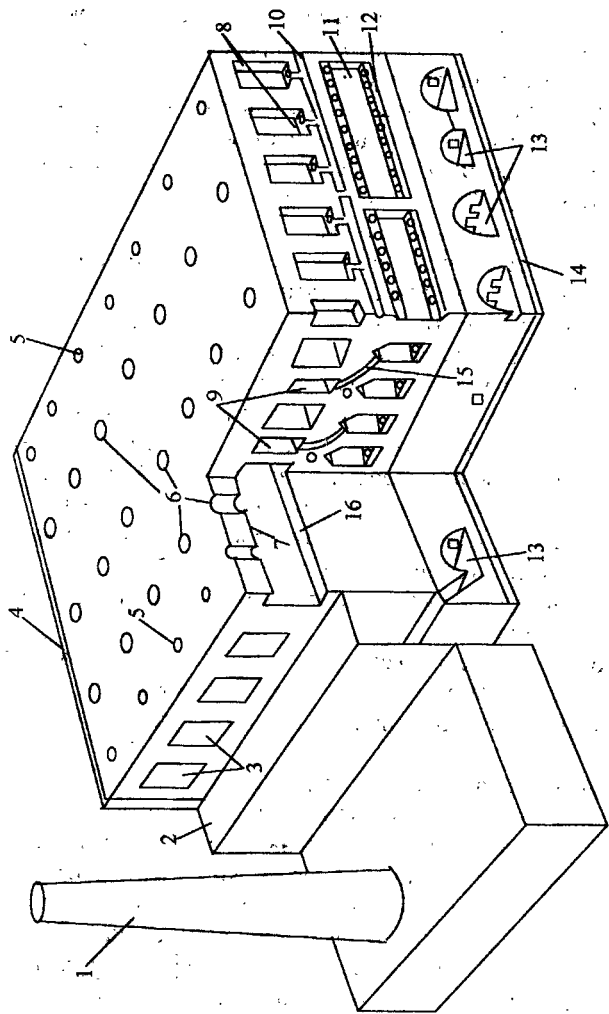


Рис. 4.1. Схематический разрез коксовой батареи: 1 — дымовая труба, 2 — рабочая площадка, 3 — камеры коксования, 4 — конгрфорс, 5 — газопроводящие лючки, 6 — загрузочные лючки, 7 — свод камеры коксования, 8 — вертикалы, 9 — обогревательные простенки, 10 — газопроводящие каналы (корнюры), 11 — регенераторы, 12 — подовые каналы, 13 — борва, 14 — фундаментная плита, 15 — соединительные каналы (косые ходы), 16 — под камеры

Стенка камеры выкладывается толщиной в один кирпич и является одновременно стенкой отопительного простенка. Сторона стены, прилегающая к угольной загрузке, называется рабочей, обращенная в сторону горящего в простенке факела — огневой.

Высота отопительного простенка меньше высоты камеры коксования для предотвращения перегрева верха коксового «широга» и пиролиза парогазовых продуктов в подсводовом пространстве.

Отопительные простенки разделены на отдельные отопительные камеры (вертикалы) перегородками. Сгорающий в вертикалах газ образует факел горения, высота которого меняется в зависимости от интенсивности горения газа. При коротком факеле (интенсивное горение) может недогреться верх угольной загрузки и перегреваться ее нижняя часть.

Для замедления процесса и увеличения высоты факела применяют рециркуляцию продуктов горения. Возврат части дымовых газов в зону горения замедляет горение и удлиняет факел (рис. 4.2).

Для осуществления рециркуляции в разделительных перегородках вертикалов устраивают рециркуляционные окна и каналы.

В отопительный простенок газ и воздух поступают из газораспределительной зоны. Ее назначение — распределение поступающего газа и воздуха по длине отопительного простенка в отдельные вертикалы. В газораспределительной зоне расположены каналы коксового (богатого) газа — корнюры (корнюрная зона) и каналы, по которым в отопительный простенок из регенераторов подводятся бедный (доменный или генераторный) газ и воздух — косые ходы. Если коксовые печи конструируются для отопления только бедным газом, корнюры отсутствуют.

Ниже корнюрной зоны расположены регенераторы. В их нижней части находятся подовые каналы. Регенераторы предназначены для использования тепла отходящих из отопительных простенков дымовых газов и нагрева бедного газа и воздуха.

Регенераторы представляют собой узкие камеры, заполненные фасонным кирпичом — насадкой для увеличения поверхности теплообмена.

В современных коксовых печах применяют регенераторы, расположенные под каждой камерой коксования и простенком в направлении, перпендикулярном оси батареи, поэтому их называют поперечными. Стенки регенераторных камер несут на себе нагрузку верхней части печей и разделяют потоки газа, воздуха и продуктов горения. Стену регенераторов, разделяющую разноименные потоки (восходящий и нисходящий), называют опасной, так как разность давления в регенераторах, работающих на разных потоках, создает опасность перетока газа и воздуха на нисходящий поток через неплотности кладки. Это может вызвать нарушение обогрева печей. Главное требование к кладке регенераторов — газонепроницаемость опасных стен.

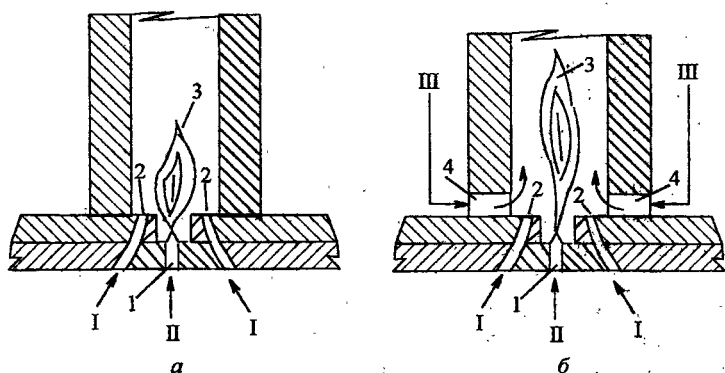


Рис. 4.2. Схема движения потоков газа в отопительном канале: а) — без рециркуляции, б) — с двусторонней рециркуляцией: 1 — горелка, 2 — косые ходы, 3 — факел горения, 4 — рециркуляционные окна I — воздух, II — отопительный газ, III — дымовые газы

Назначение подового канала — подвод, отвод и равномерное распределение отопительного бедного газа и воздуха по сечению регенератора. Это осуществляется с помощью колосниковой решетки, которая отделяет регенератор от подового канала.

Коксовая батарея должна работать без остановки не менее 25 лет. Все это время кладка коксовых печей нагрета до высоких температур, истирается коксом при его выдаче, подвергается резким перепадам температур при загрузке влажной угольной шихты, действию парогазовых продуктов. Кладка коксовых печей должна противостоять механическим усилиям работающих машин, давлению распирания коксуемой загрузки и давлению вышележащих элементов конструкции, поэтому коксовые батареи строят из специальных огнеупорных материалов.

Для строительства коксовых печей используют фасонные кирпичи из динаса и шамота. Динас на 97% состоит из кремнезема, отличается механической прочностью при высокой температуре, большой теплопроводностью, малой газопроницаемостью. Из него выкладывают стены камер коксования, отопительных простенков, регенераторов, постоянно находящихся в зонах высоких температур. Недостатком динаса является малая термическая стойкость при резких перепадах температур. Этому недостатка лишен шамот (~ 60% кремнезема, ~ 40% глинозема), из которого выкладывают детали кладки, соприкасающиеся с наружным воздухом — футеровка дверей, стояков, подовые каналы, насадка регенераторов.

Две-три батареи, образующие блок коксовых печей, обслуживаются одним комплектом машин и механизмов (рис. 4.3).

Эти машины на железнодорожном ходу перемещаются вдоль батареи, обслуживая каждую камеру коксования. В комплект машин и механизмов входят коксотушильный вагон, двересъемная машина, углезагрузочный вагон и коксовыталькиватель. Различают машинную и коксовую сторону батареи. Сторона батареи, вдоль которой перемещается коксотушильный вагон, называется коксовой, противоположная — машинной.

Углезагрузочный вагон перемещается по рельсам над сводом коксовой батареи. Он имеет три бункера для шихты. По мере необходимости бункера заполняются шихтой из угольной башни, расположенной между батареями.

Емкость угольной башни по шихте составляет 3 — 6 тыс. т. Внутренними перегородками башня разделяется на 2 — 4 секции в зависимости от того, какое количество батарей (2 или 4) она обслуживает. В нижней части угольной башни на выходах из секций располагают ряд затворов, через которые угольная шихта поступает в бункера углезагрузочного вагона. Число рядов затворов по длине угольной башни соответствует числу загрузочных люков коксовых печей (в России три). Для предотвращения зависания угольной шихты на двух или трех уровнях по высоте башни подводится сжатый воздух, подача которого прерывистыми импульсами обеспечивает пневмообрушение шихты.

Процесс загрузки коксовых печей осуществляется в следующей последовательности. Углезагрузочный вагон, движущийся по рельсам, устанавливают под соответствующим рядом затворов угольной башни. Открытие затворов для выпуска шихты производится по графику. В зимнее время для предотвращения замерзания осуществляется обогрев затворов угольной башни.

Набор шихты в углезагрузочный вагон осуществляется по массе или по объему. Весы монтируют на самом загрузочном вагоне или устанавливают стационарно под башней. После набора шихты вагон передвигается к следующей печи, которая подготовлена к загрузке.

Наиболее распространен метод бездымной загрузки коксовых печей путем инъекции (засасывания) газов загрузки в газосборники коксовых печей.

Бездымность достигается путем создания разрежения в подсводном пространстве камеры коксования и порядком выпуска шихты из бункеров углезагрузочного вагона.

После того как вагон установлен над загрузочными люками, включается подача пара или аммиачной воды в форсунки, расположенные в стояке. За счет инъекции создается разрежение в подсводном пространстве, препятствующее выбиванию пламени и выбросу газов и пыли в атмосферу.

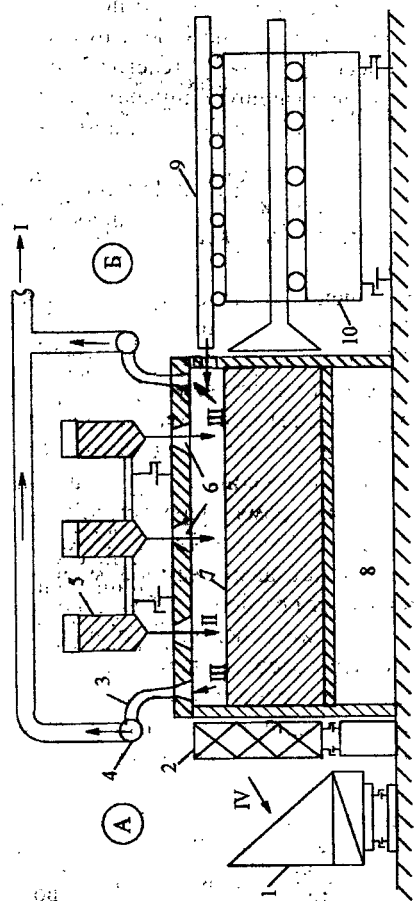


Рис. 4.3. Коксовая батарея (поперечный разрез). А — коксовая сторона, Б — машинная сторона: 1 — коксоутильный вагон, 2 — дверцеемная машина, 3 — стояк, 4 — газосборник, 5 — углезагрузочный вагон, 6 — локи для загрузки шихты, 7 — камера коксования, 8 — регенератор, 9 — планирная штанга, 10 — коксовыталькиватель, I — прямой (сырой) коксовый газ, II — шихта, III — паргазовые продукты коксования, IV — кокс

Выпуск шихты начинается из бункера с коксовой стороны батареи, через 20 – 30 с - выпуск шихты из бункера с машинной стороны, а затем из среднего бункера, при этом в печь подают планирную штангу коксовыталькивателя, которая разравнивает шихту. После окончания планирования с помощью специального устройства закрывают загрузочные люки и углезагрузочный вагон перемещается к угольной башне за новой порцией шихты. Загрузка шихты вместе с планированием осуществляется в течение 3 – 6 мин.

В последнее время получил распространение метод бездымной загрузки с очисткой газов загрузки в системе, расположенной на углезагрузочном вагоне. Газы и пыль, выделяющиеся в процессе загрузки, отсасываются специальным устройством и поступают в пылеулавливающую аппаратуру, а затем в камеру дожигания газов. Продукты сгорания выбрасываются в атмосферу.

Основным условием нормальной выдачи кокса и загрузки камер шихтой является полная согласованность в работе всех машин и их исправность. Обслуживание печи при выдаче кокса складывается из ряда операций, проводимых в определенной последовательности.

Выдача кокса начинается с отключения от газосборников печи. На машинной стороне батареи коксовыталькиватель устанавливают напротив выдающей печи так, чтобы двересъемное устройство находилось против двери, после чего снимают дверь с печи. Печь нельзя оставлять открытой более 5 мин ни до, ни после выдачи: в первом случае выгорит кокс, а во втором охлаждается кладка холодным воздухом. После снятия двери машинист передвигает коксовыталькиватель и устанавливает выталькивающую штангу по оси камеры. На коксовой стороне батареи в это же время двересъемной машиной снимают дверь, устанавливают коксонаправляющую ванну и тушильный вагон. Сигнал к выдаче кокса подает машинист двересъемной машины или электровоза тушильного вагона – в зависимости от принятой на заводе схемы сигнализации. Управление движением выталькивающей штанги производится автоматически. По окончании выдачи кокса коксовыталькиватель и двересъемная машина устанавливают двери, при этом предварительно должны быть убраны просыпавшиеся кокс и остатки отложений, очищенных механизмов с дверей коксовой печи. Загрузка печей производится сразу же после выдачи кокса.

Охлаждение кокса может быть проведено сухим и мокрым способом. По наиболее простому мокрому способу коксотушильный вагон въезжает в тушильную башню и в течение 1,5 – 2 мин орошается водой. После стока воды из вагона охлажденный кокс разгружается на наклонную площадку – коксовую рампу, вмещающую кокс из 4 – 5 печей. После выдержки кокса для испарения воды он подается на сортировку на грохоты, на которых происходит рассев кокса на классы: -10 мм, 10 – 25 мм, 25 – 40 мм, +40 мм.

К недостаткам мокрого тушения кокса относятся безвозвратная потеря почти 40% тепла, затраченного на коксование, понижение прочности кокса за счет резкого теплового удара, неравномерная влажность кокса крупно-

и мелких классов, унос в атмосферу с паром коксовой мелочи и вредных веществ, содержащихся в охлаждающей воде.

В случае сухого способа тушения кокс охлаждают в установке сухого тушения кокса (УСТК) путем продувки инертного газа (CO_2 , N_2) через слой раскаленной массы. Нагретый до 800°C инертный газ поступает в циклон для отделения пыли и далее направляется в котел-утилизатор, в котором вырабатывается до 40 т/ч пара с температурой 450°C . Помимо очевидных достоинств способ сухого тушения позволяет уменьшить выброс вредных веществ в атмосферу и улучшить условия работы машиниста коксотушильного вагона.

Коксовые печи можно классифицировать по следующим признакам:

- по конструкции камеры коксования на вертикальные и горизонтальные с улавливанием химических продуктов коксования;
- по технологии получения кокса – на непрерывного и периодического действия. Подавляющее большинство современных коксовых печей – горизонтальные периодического действия;
- о способу использования тепла отходящих дымовых газов – на регенеративные и рекуперативные;
- по устройству отопительной системы – на комбинированные и не-комбинированные. Комбинированные печи предназначены для отопления бедным либо коксовым газом.

В настоящее время применяют печи с горизонтально расположенными камерами коксования, с улавливанием химических продуктов коксования, регенеративные, периодического действия.

В России наибольшее распространение получили печи с парными вертикалами и рециркуляцией – ПВР и печи с перекидными каналами – ПК и их модификации. На рис.4.4 показаны направления движения отопительного газа, воздуха и дымовых газов для печи системы ПК.

Главным отличием всех конструкций коксовых печей системы ПК является то, что отопительные газы на восходящем потоке омывают все вертикалы одного обогревательного простенка, а на нисходящем потоке опускаются вниз по всем вертикалам смежного (соседнего) простенка. Переток газа из одного простенка в другой происходит через перекидные каналы, расположенные над сводом камеры коксования и соединяющие простенки, находящиеся по обе стороны данной камеры.

Под каждым обогревательным простенком расположены два регенератора: один для подогрева воздуха, другой для подогрева бедного газа.

В случае обогрева печи системы ПК богатым газом он поступает через корнюр на горелку вертикала, а подогретый воздух поступает через два регенератора, находящиеся под вертикалом на восходящем потоке. Дымовые газы отводятся через соседний отопительный простенок, два регенератора, подовый канал, боров в дымовую трубу.

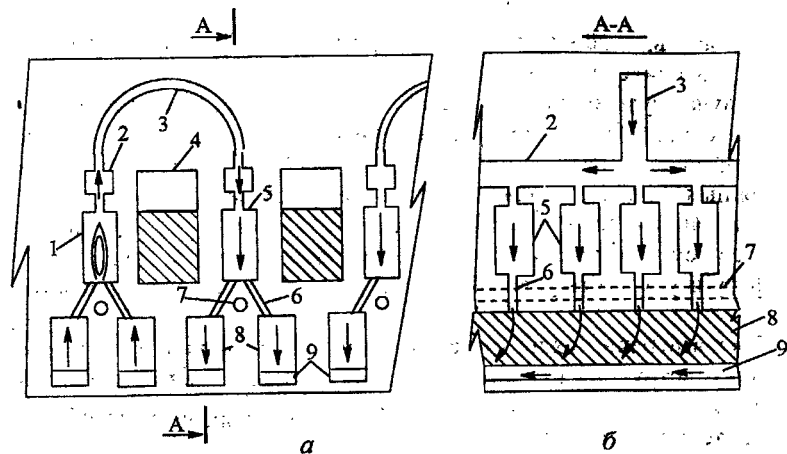


Рис. 4.4. Схема обогрева печей системы ПК. Разрезы поперечный (а) и по простенку (б): 1 — вертикал на восходящем потоке, 2 — сборный горизонтальный канал, 3 — перекидной канал, 4 — камера коксования, 5 — вертикал на нисходящем потоке, 6 — косые ходы, 7 — корнюр, 8 — регенераторы, 9 — подовый канал

При прохождении дымовых газов через шамотную насадку каждого регенератора она нагревается. После кантовки через нагретую насадку проходит воздух и бедный газ или только воздух, если в качестве отопительного используют богатый (коксовый) газ. В соответствии с этим два регенератора первого отопительного простенка работают на восходящем потоке, четыре следующих — на нисходящем, четыре следующих — на восходящем и так далее. Расположение регенераторов по четыре позволяет поместить газовые регенераторы между воздушными, что при обогреве печей бедным газом способствует снижению потерь газа через разделительную стенку, уменьшает число опасных стен регенераторов.

Печи системы ПВР — это горизонтальные регенеративные печи. Они строятся как комбинированного, так и некомбинированного типа. Характерной особенностью этих печей является отопительный простенок, состоящий из попарно сгруппированных вертикалов (рис.4.5). Каждая пара смежных вертикалов соединена вверху перевальным окном для отвода продуктов горения, а внизу — рециркуляционным для подачи части продуктов горения нисходящего на восходящий поток.

При обогреве коксовым газом печей системы ПВР газ поступает в четные вертикалы простенка. Одновременно в этот простенок из регенераторов б и в по косым ходам поступает воздух. Продукты горения поднимаются вверх, через перевальные окна (8) проходят в нечетные вертикалы и опускаются

ются вниз. Часть продуктов горения подсасывается в четные вертикалы через рециркуляционные окна (9). Продукты горения проходят в регенераторы *a* и *г* и далее через подовые каналы в боров (рис.4.5а). Через 20 – 30 мин происходит кантовка.

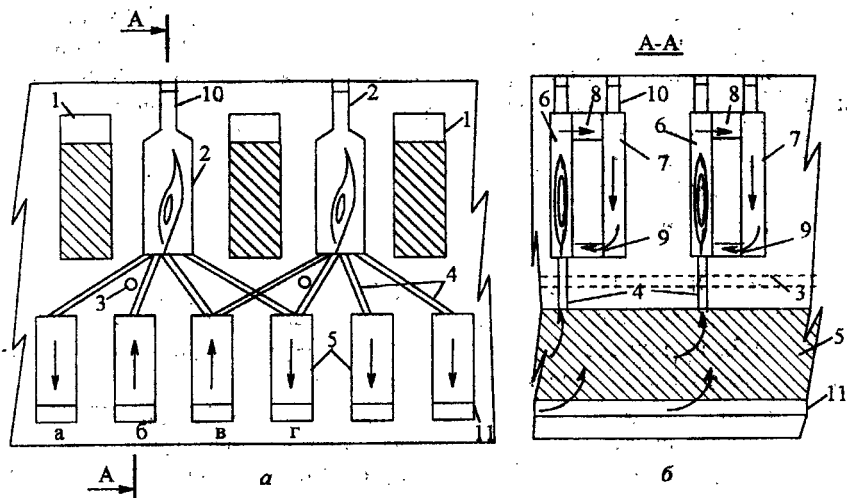


Рис. 4.5. Схема обогрева печей системы ПВР. Разрезы поперечный (*a*) и по простенку (*б*): 1 — камера коксования, 2 — отопительный простенок, 3 — корнюр, 4 — косые ходы, 5 — регенераторы, 6 — четные вертикалы, 7 — нечетные вертикалы, 8 — перевальное окно, 9 — рециркуляционное окно, 10 — смотровая шахта, 11 — подовый канал

В случае обогрева бедным газом корнюры не работают. Бедный газ из регенератора *б* по своему косому ходу и воздух из регенератора *в* по своему косому ходу поступают в четные вертикалы. Путь продуктов горения аналогичен при обогреве коксовым газом. Продукты горения отводятся в регенераторы *a* и *г*. Отопительные простенки печей системы ПВР имеют 26 – 32 вертикала, объем камер коксования 20 – 32 м³.

Достоинством печей системы ПВР является малое сопротивление отопительной системы, равномерность обогрева камеры коксования по высоте. Недостатком является сложная конструкция корнюрной зоны, что увеличивает расход огнеупоров, усложняет конфигурацию фасовного кирпича.

В коксовом цехе установлена последовательность выдачи кокса из печей – серийность. При выдаче кокса из какой-либо печи соседние с ней печи должны быть загружены и находиться в середине периода коксования. Это время, необходимое для протекания процессов термодеструкции шихты и

достижения конечной температуры $\sim 1050^{\circ}\text{C}$. Обычно период коксования составляет 13 – 14 ч. Необходимо, чтобы свежезагруженные печи были равномерно расположены по длине батареи для минимального пробега обслуживающих машин и механизмов. Серийность выдачи печей обозначается двумя цифрами, например, 9 – 2. Первая цифра обозначает число печей, расположенных между печами, выдающими кокс в первой серии, вторая цифра – интервал между печами в последующих сериях. На заводах используют серийности 9 – 2, 5 – 2, 2 – 1. Для удобства счета и при составлении графика для серийности 9 – 2 в нумерации печей отсутствуют цифры, оканчивающиеся на 0. Так, для серийности 9 – 2, порядок выдачи печей следующий:

1 серия - №№ 1, 11, 21, 31...

3 серия - №№ 3, 13, 23, 33...

5 серия - №№ 5, 15, 25, 35...

.....
2 серия - №№ 2, 12, 22, 32... и так далее.

Чтобы время оборота печи (время между двумя выдачами кокса из одной печи) было одинаковым, составляется поминутный график с указанием времени выдачи каждой печи в часах и минутах.

При загрузке угольной шихты в камеру коксования температура греющих стен составляет $\sim 1200^{\circ}\text{C}$, поэтому прилегающие к стене слои угля быстро нагреваются до $350 - 400^{\circ}\text{C}$, переходя в пластическое состояние. Образование пластической массы в интервале температур $350 - 500^{\circ}\text{C}$ является важнейшим свойством каменных углей, определяющих возможность спекания углей и их пригодность для производства кускового кокса.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что примерно 30% жидкой составляющей пластической массы образуется в результате перехода в жидкое состояние содержащихся в углях веществ без глубокой их термической деструкции. Остальное количество жидких продуктов образуется за счет деструкции органической массы углей.

По мере повышения температуры в результате взаимодействия между составными частями пластической массы, выделения парогазовых продуктов термодеструкции происходит вспучивание загрузки, увеличение ее объема, которое заканчивается отверждением пластической массы с образованием твердого полукокса. Одновременно происходит бурное выделение газов, паров воды и смолы, подвергающихся вторичным процессам пиролиза у стен камеры коксования и в подсводовом пространстве. Так как температура этих частей печи велика ($\sim 1100 - 1200^{\circ}\text{C}$), образуются наиболее термически стабильные соединения – водород, метан, ароматические углеводороды и их производные. Содержащиеся в исходной шихте кислород, азот и сера в конечном итоге оказываются в составе также наиболее термически стабильных соединений: сероводорода, цианистого водорода, дисульфида углерода, серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений (тиофен, пиридин и их гомологи).

Дальнейшее повышение температуры в коксовом «пироге» до 1000°C сопровождается ростом упорядоченности структуры вещества, в результате чего твердый остаток уплотняется, увеличивается его прочность, уменьшается объем — происходит усадка. Благодаря этому кокс отделяется от стенок камеры, что облегчает его выгрузку.

Вследствие незначительной теплопроводности угольной шихты, температура в ее центре значительно ниже, чем у стенки. На разрезе угольной загрузки в начальный период коксования можно выделить два слоя кокса у стенок камеры, далее располагаются полукоксы, пластический слой и в центре — нагретая шихта (рис. 4.6).

К концу коксования оба пластических слоя, перемещающихся от стенок к центру камеры, объединяются вместе, образуя шов, по которому коксовый «пирог» распадается на две части при выгрузке из печи.

Выравнивание температур в загрузке заканчивается через 13 — 14 ч, после чего кокс выгружается.

Одной из важнейших задач коксохимии является получение высококачественного кокса. Эта задача должна решаться одновременно с использованием в больших объемах слабоспекающихся и неспекающихся углей, запасы которых значительно превосходят запасы жирных и коксовых углей.

Основными недостатками коксования в камерных печах следует считать периодичность процесса, его протекание с разной скоростью из-за большого градиента температур по ширине печной камеры. Кроме этого загрузка шихты через верхние люки приводит к различной плотности шихты по высоте камеры и, как следствие, к получению кокса, различного по крупности, прочности, пористости и реакционной способности.

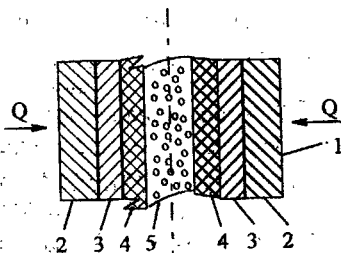


Рис. 4.6. Разрез угольной загрузки в камере коксования: 1 — стенка камеры коксования; 2 — кокс; 3 — полукоксы; 4 — пластический слой; 5 — нагретая шихта

Эффективность коксования углей, производительность печей, качество кокса могут быть улучшены применением различных приемов, к которым можно отнести полное или частичное брикетирование угольной шихты, ее

предварительную термopодготовку, трамбование загрузки. Уже разработаны аппараты для непрерывного коксования углей.

В результате брикетирования угольной шихты увеличивается ее плотность. Брикетирование осуществляют со связующим и без связующего. Получаемые на основе углей Г и СС (до 30% первых и до 70% вторых) брикеты в количестве до 20 – 80% от массы шихты смешиваются с ней и кокеуются по обычной схеме. Испытания в России и Японии показали, что коксование шихт с частичным их брикетированием на основе углей Г и СС позволяет получать кокс хорошего качества.

Уплотнение угольной шихты с помощью специальных трамбовочных машин показало перспективность его использования на Украине и Юге России (испытания были проведены в СССР), в районах с теплой зимой.

Термическая подготовка углей является одним из наиболее эффективных средств интенсификации технологии коксового производства. Термopодготовку (т.е. нагрев до температуры 200 – 250°C) ведут в реакторах с кипящим слоем, в барабанных теплообменниках с твердым теплоносителем, в трубах-сушилках. После нагрева шихта подается в камеру коксования либо углезагрузочной машиной, либо по трубопроводу с помощью инертного газа или перегретого пара.

Основные преимущества коксования с термopодготовкой углей по сравнению с обычным коксованием:

- повышение плотности загрузки на 15 – 30%, повышение скорости нагрева шихты;
- уменьшение количества парогазовых продуктов коксования, в том числе пирогенетической воды;
- сокращение срока коксования на 2 – 2,5 ч (ширина печей 410 мм);
- увеличение производительности печи, уменьшение расхода тепла;
- расширение сырьевой базы благодаря использованию в шихте до 70 % углей марок Г и СС.

Термopодготовка углей несмотря на ее очевидные достоинства имеет существенный недостаток – большое давление распираия при коксовании плотных шихт, в связи с чем резко увеличивается износ кладки печей.

В последние годы особое внимание уделяется разработке непрерывных методов получения доменного кокса, что объясняется не только наибольшими масштабами его потребления, но и сложностью технологии его получения.

Предложенные к настоящему времени непрерывные процессы коксования можно разделить на две группы:

- непрерывное коксование углей без брикетирования;
 - получение формованного (брикетированного) кокса.
- Получение формованного кокса возможно двумя путями:
- холодное брикетирование шихты с применением связующего;
 - горячее брикетирование без связующего.

Непрерывное коксование углей без брикетирования осуществляют в кольцевых печах с перемещающимся слоем, в горизонтальных и вертикальных печах с непрерывной подачей сырья и выгрузкой кокса, на движущихся колосниковых решетках. В качестве сырья используют слабоспекающиеся и неспекающиеся угли. Соответствующие технологии были испытаны в России, США и Канаде.

Наибольшее число разрабатываемых за рубежом процессов основано на холодном брикетировании шихты. В качестве сырья используют неспекающиеся угли (например, антрацит) или слабоспекающиеся (СС, Т). В качестве связующего при холодном брикетировании используют каменноугольную смолу или пек в количестве 3 – 13% от массы шихты. Коксование брикетов ведут в туннельных, вертикальных, кольцевых печах.

При горячем брикетировании (без связующего) уголь или шихта быстро нагреваются до 400 – 450°C для перевода в пластическую массу, которая формуется в кольцевых валковых прессах, после чего конвейером подается в вертикальные непрерывно действующие печи с внешним обогревом, где коксуется при температуре 850 – 900°C. В нижней части печи формовки охлаждаются и через шибберные разгрузочные устройства выгружаются на конвейер. Процессы непрерывного коксования разработаны фирмами США, Германии, России.

В последние двадцать лет в России и за рубежом продолжают работы по усовершенствованию технологии слоевого коксования в камерных печах. Основное направление – равномерность передачи тепла по высоте загрузки и использование большегрузных печей.

В России равномерность нагрева по высоте обогревательного простенка достигают использованием рециркуляции части продуктов горения с подачей их в факел горения, что увеличивает его высоту. За рубежом (Япония, Германия) это достигается либо ступенчатой подачей воздуха на различную высоту в отопительный простенок, либо программируемым обогревом (метод Кодеко) в соответствии с протеканием экзотермических реакций за счет увеличения или уменьшения подачи воздуха и отопительного газа в простенок.

В Германии в 80-х годах разработана новая система коксования, базирующаяся на использовании супермощных реакторов коксования (реактор Джамбоу). Реакторы имеют ширину 850 мм, длину 20 м, высоту 10 м, производительность 100 – 150 т кокса/сут и период коксования 24 ч. Технология предусматривает коксование предварительно подогретого угля и сухое тушение кокса. Для улучшения теплопроводности для кладки реактора используют сверхплотный дианас. Большегрузные камеры коксования с полезным объемом 150 м³ могут группироваться в батарею, включающую до 55 реакторов. Помимо перечисленных достоинств использование большегрузных печей позволяет снизить себестоимость кокса, использовать угли в широком диапазоне (от Д до Т).

5. Улавливание летучих продуктов и их переработка

При высокотемпературном коксовании каменных углей из одной тонны сухой шихты образуются (мас. %):

коксовый газ	13 – 16 (330 – 380 м ³ /т),
каменноугольная смола	3 – 5,
пирогенетическая вода	2 – 4,
сырой бензол	0,8 – 1,1.

Парогазовые продукты коксования покидают печь при температуре 700 – 800°C и подвергаются первичному охлаждению в стояке и газосборнике до 80°C и далее в трубчатых горизонтальных или вертикальных холодильниках до 30 – 40°C. В результате этого конденсируются пары воды (так называемая аммиачная вода) и смола, уменьшается объем газа, который далее транспортируется компрессором с последовательным улавливанием из него аммиака и пиридиновых оснований, сырого бензола, сероводорода и цианистого водорода.

Охлаждение парогазовых продуктов производится в отделении первичного охлаждения и транспортирования газа (отделение конденсации). На рис. 5.1 представлена принципиальная схема отделения конденсации.

Газ с температурой 700 – 800°C отводится из камеры коксования (1) и через стояк (2) поступает в газосборник (3). Газ орошается в стояке и газосборнике надсмольной водой с температурой 70 – 75°C и охлаждается до 80 – 85°C, при этом конденсируется ~ 50% смолы (так называемая «тяжелая» смола).

Газ из газосборника (3) направляется в сепаратор (4), где освобождается от брызг смолы и воды. Вода и смола из газосборника и сепаратора стекают в отстойник (8). Газ из сепаратора поступает в первичный холодильник (5), где конденсируются оставшаяся смола и большая часть водяных паров, а газ охлаждается до 30 – 40°C. За счет конденсации паров воды и смолы объем газа после охлаждения в первичном холодильнике уменьшается более чем в два раза. Конденсат из первичного холодильника (смесь воды и смолы) поступает в отстойник (10), а коксовый газ направляется в нагнетатель (компрессор) (6) и далее в электрофильтр (7), из которого объединенные капельки тумана в виде конденсата стекают в отстойник (10). Газ после отстойника транспортируется для дальнейшей очистки.

В отстойнике (8) за счет разности плотностей происходит отделение надсмольной воды, каменноугольной смолы и фусов. Фусы представляют собой сгустки, состоящие из смолы, угольной пыли, частиц кокса. Они собираются на дне отстойника и с помощью скребкового транспортера выносятся из него. Обычно фусы возвращаются в шихту. Вода отводится сверху отстойника и поступает в емкость (9), откуда насосом (11) подается на охлаждение коксового газа в стояки и газосборник. Смола из емкости (8) отводится в отстойник (10) и насосом (12) направляется на переработку.

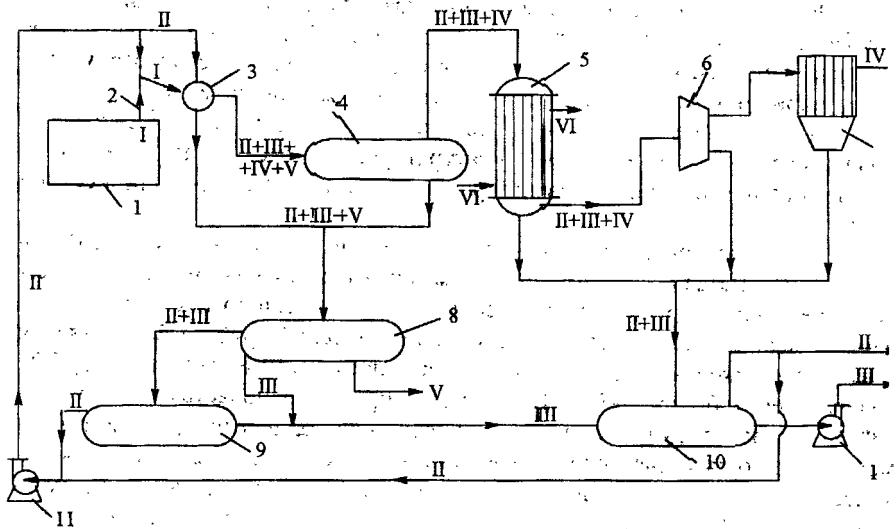


Рис. 5.1. Технологическая схема отделения конденсации: 1 — печь коксования, 2 — стоек, 3 — газосборник, 4 — сепаратор, 5 — холодильник, 6 — нагнетатель, 7 — электрофильтр, 8, 9, 10 — отстойники, 11, 12 — центробежные насосы; I — парогазовые продукты коксования, II — надсмольная (аммиачная) вода, III — каменноугольная смола, IV — сырой коксовый газ, V — фусы, VI — вода

Как видно из схемы, в отделении конденсации имеются два потока надсмольной воды: первый — вода, циркулирующая в системе газосборник (3) — отстойники (8, 9) — газосборник (3). Это так называемая вода цикла газосборника. Так как в цикле газосборника вода частично испаряется при охлаждении газа, ее потери восполняются из емкости (10), куда поступает второй поток надсмольной воды, конденсирующейся в первичных холодильниках (5), нагнетателе (6) и электрофильтре (7).

Таким образом, в отделении конденсации получают три промежуточных продукта, подвергающихся последующей переработке. Каменноугольную смолу подвергают в смолоперегонном цехе ректификации. Из надсмольной воды выделяют аммиак, поступающий в сульфатное отделение для получения сульфата аммония. Из коксового газа последовательно извлекают аммиак и пиридиновые основания, сероводород, а также смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол и др.) под названием «сырой бензол». Очищенный коксовый газ (обратный) используется для отопления коксовой батареи, как коммунально-бытовой газ; избыток газа часто сжигается.

Необходимость очистки коксового газа определяется наличием в нем токсичных, коррозионно-активных веществ (H_2S , NH_3 , HCN). Их удаление из газа позволяет также получать ценные товарные продукты – серу, серную кислоту, пиридин и его гомологи, аммиачную воду, жидкий аммиак.

Улавливание аммиака и пиридиновых оснований из коксового газа осуществляется двумя методами – сатураторным и бессатураторным, основанными на поглощении оснований разбавленным водным раствором серной кислоты.

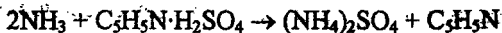
В сатураторном способе поглощение аммиака серной кислотой совмещено с кристаллизацией сульфата аммония в специальном аппарате – сатураторе. Сатуратор представляет собой сварной цилиндр с конусным днищем. Коксовый газ поступает снизу по центральной трубе с барботажным зонтом, погруженным в маточный раствор – насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$, содержащий избыток H_2SO_4 . В аппарат непрерывно подается свежая 72 – 78% H_2SO_4 и отводится пульпа – суспензия кристаллического сульфата аммония в маточном растворе, подаваемая насосом в кристаллоприемник. Из кристаллоприемника осветленный раствор самотеком возвращается в сатуратор, а соль $(NH_4)_2SO_4$ подается на центрифугу, где отделяется от раствора, промывается водой и после сушки поступает на склад.

Из сатуратора часть раствора направляется в нейтрализатор пиридиновой установки для выделения из маточного раствора пиридиновых оснований.

При получении крупнокристаллического сульфата аммония, используемого в сельском хозяйстве в качестве удобрения, для возможно более полного извлечения аммиака из коксового газа температура рабочего раствора поддерживается на уровне 50 – 60°C при содержании 3 – 5% избыточной H_2SO_4 и перемешивании раствора.

При бессатураторном способе абсорбция аммиака и кристаллизация $(NH_4)_2SO_4$ осуществляется в отдельных аппаратах. На стадии поглощения аммиака раствором H_2SO_4 получают ненасыщенный раствор сульфата аммония, который упаривают в вакуум-кристаллизационных установках с получением крупнокристаллического $(NH_4)_2SO_4$.

Для выделения из коксового газа пиридиновых оснований часть раствора сульфата аммония, получаемого по сатураторному или бессатураторному способам обрабатывается аммиаком, выделяемым из надомольной воды при температуре 100 – 105°C. Аммиак взаимодействует с маточным раствором и как более сильное основание вытесняет пиридин и его гомологи, например:



На рис. 5.2 приведена технологическая схема установки для выделения пиридиновых оснований.

- предварительную ректификацию, обеспечивающую отделение низко- и высококипящих сернистых и непредельных соединений;
- химическую очистку средней фракции (так называемая БТК – смесь бензола, толуола и ксилолов);
- окончательную ректификацию, в результате которой получают чистые продукты, отвечающие требованиям ГОСТа.

Предварительную ректификацию проводят в одной или двух ректификационных колоннах, при этом отбирают легкую фракцию (сероуглерод, циклопентадиен, бензол) и среднюю – БТК. Остаток, называемый «тяжелым бензолом», содержит ненасыщенные ароматические соединения – стирол, инден, кумарон.

Химическая очистка фракции БТК заключается в обработке фракции 90 – 95% серной кислотой при температуре 40 – 45°C, которая сульфuriрует серосодержащие соединения, способствует полимеризации непредельных соединений. Смесь БТК с серной кислотой разбавляется водой, серная кислота с примесями отстаивается с разделением на кислую смолку (смолистые примеси) и разбавленную серную кислоту (так называемая регенерированная кислота). Очищенная фракция нейтрализуется раствором щелочи. После отстаивания органический слой подается на окончательную ректификацию.

Помимо серноокислотной очистки используют каталитическую гидроочистку БТК, заключающуюся в гидрировании непредельных S,N,O-содержащих соединений в присутствии катализаторов (обычно, алюмокобальтмолибденовых) при давлении 3 – 4 МПа и температуре 250 – 380°C. Расщепление гетероциклических соединений сопровождается выделением H_2S , NH_3 , H_2O .

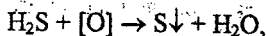
Окончательную ректификацию очищенной фракции БТК проводят по технологической схеме, включающей отпарную колонну, где острым паром отделяют основную фракцию от кубового остатка – «полимеров», и три ректификационных колонны, в каждой из которых отбирается последовательно бензол, толуол и смесь ксилолов. В последней колонне отбирается также «солвент» – смесь триметилбензолов.

Ректификация легкой фракции «сырого бензола» позволяет получать сероуглерод (содержание CS_2 – до 95%) и дивинилопентадиен. При ректификации «тяжелого бензола» выделяют инден-кумароновую фракцию с пределом выкипания 170 – 195°C, которую подвергают полимеризации в присутствии $AlCl_3$ с получением ценных инден-кумароновых смол, используемых в производстве линолеума, лаков, изоляционных материалов.

Коксовый газ, пройдя стадии очистки от аммиака, пиридиновых оснований, удаления «сырого бензола» подвергается очистке от сероводорода и цианистого водорода.

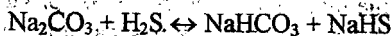
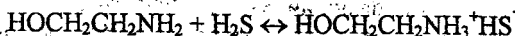
Улавливание H_2S и HCN осуществляется окислительными и абсорбционно-десорбционными методами. Их отличие заключается в том, что по

первому способу в качестве товарного продукта получается сера в результате окисления H_2S :



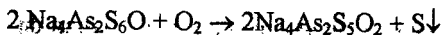
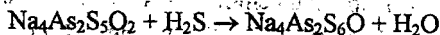
где $[O]$ – окислитель (кислород воздуха, соединения железа, хиноны и другие).

В абсорбционно-десорбционных методах сероочистки в качестве конечного продукта выделяется сероводород, а процесс поглощения H_2S осуществляется водными растворами аммиака, органических оснований (аминов) или солей – фосфатов, карбонатов:



Обратимость этих процессов позволяет проводить абсорбцию сероводорода при $30 - 35^\circ C$ и его десорбцию при $60 - 70^\circ C$ при пониженном давлении.

Наиболее распространенным окислительным методом сероочистки является мышьяково-содовый метод, основанный на взаимодействии тиопироарсената натрия с сероводородом с последующим окислением получаемой соли, выделением серы и регенерацией поглотительного раствора:



На рис. 5.3 представлена схема основного блока мышьяково-содовой очистки коксового газа.

Коксовый газ поступает в абсорбер (1), где очищается от сероводорода мышьяково-содовым раствором. Очищенный газ направляется на отгрелние коксовой батареи. Насыщенный H_2S мышьяково-содовый раствор поступает из нижней части (1) в регенератор (3). Последний представляет собой колонну, в которой прямоотом снизу вверх движутся регенерируемый раствор и нагнетаемый компрессором (4) сжатый воздух. При окислении рабочего раствора образуется мелкодисперсная сера, которая флотировается воздухом и попадает в пеносорбник (2). Серная пена из пеносорбника поступает на вакуум-фильтр (5), где сера отделяется от раствора. Отделение остатков раствора производится в автоклаве (8), где сера плавится под давлением и ее расплав отстаивается от раствора. Далее сера охлаждается в охладителе (9) и в виде чешуйчатого продукта отгружается потребителю. Раствор из регенератора (3), фильтрат из вакуум-фильтра (5) и отстаивающийся в автоклаве (8) раствор объединяются и возвращаются насосом (7) из сборника регенериро-

ванного раствора (6) в абсорбер (1) для поглощения сероводорода из коксового газа.

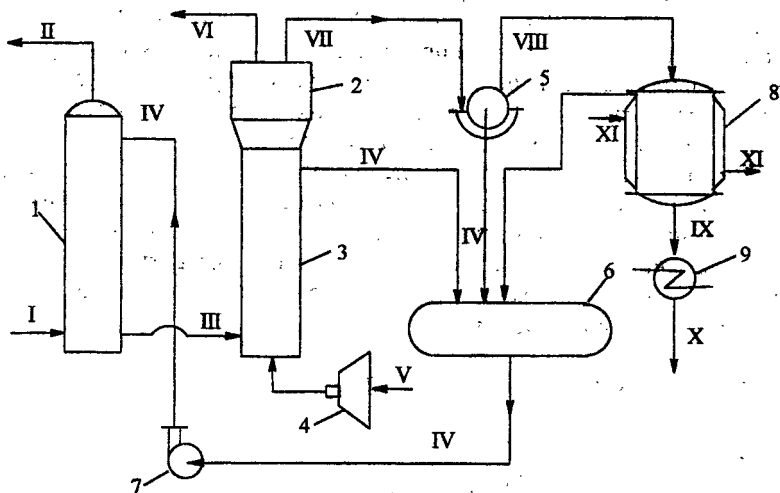
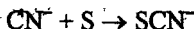
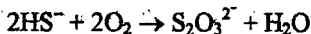


Рис. 5.3. Технологическая схема мышьяково-содовой очистки коксового газа: 1 — серный скруббер (абсорбер), 2 — пеносборник, 3 — регенератор, 4 — компрессор, 5 — вакуум-фильтр, 6 — сборник рабочего раствора, 7 — центробежный насос, 8 — автоклав, 9 — теплообменник; I — сырой коксовый газ, II — обратный коксовый газ, III — рабочий раствор на регенерацию, IV — рабочий раствор, V — воздух, VI — отработанный воздух, VII — серная пена, VIII — серная паста, IX — расплавленная сера, X — товарная сера, XI — глухой пар

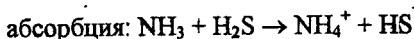
К недостаткам способа следует отнести накопление в поглощительном мышьяково-содовом растворе балластных солей, образующихся в результате окисления воздухом гидросульфид-ионов и взаимодействия солей синильной кислоты с серой с образованием солей тиоциановой кислоты:



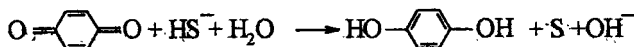
Накопление балластных солей (роданид, тиосульфат натрия) снижает абсорбционную емкость рабочего раствора, что требует регенерации тиоарсената натрия. Для регенерации тиоарсената натрия и удаления балластных

солей часть рабочего раствора выводится из цикла (состав $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 250 \text{ г/л}$, $\text{NaSCN} - 50 - 60 \text{ г/л}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 18 \text{ г/л}$, $\text{As}_2\text{O}_3 - 15 \text{ г/л}$) и подкисляется серной кислотой. Выделяющиеся сульфиды мышьяка используются для приготовления рабочего раствора их растворением в NaOH или Na_2CO_3 . Раствор балластных солей упаривается досуха и прокаливается в присутствии воздуха. Получаемый сульфат натрия используется в стекольной промышленности. В результате очистки коксового газа по мышьяково-содовому методу сероводород улавливается на 90 – 95%, цианистый водород на 90%.

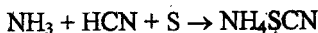
Помимо мышьяково-содового, используют так называемый хинонный метод очистки коксового газа от H_2S , HCN , основанный на поглощении сероводорода водным раствором аммиака с последующим окислением гидросульфида аммония до серы хинонами (бензохинон, антрахинон и другие). Получаемый гидрохинон окисляется воздухом до хинона, который далее окисляет гидросульфид аммония:



регенерация:



Абсорбцию и регенерацию проводят при 20 – 22°C. Полнота улавливания сероводорода составляет 99,99%, цианистого водорода – 96,7%, при этом весь HCN переходит в тиоцианат аммония:

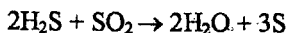
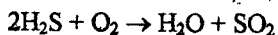


Недостатком хинонного метода является невысокая емкость по H_2S поглотительных растворов и образование солей, не имеющих применения. В связи с этим разработана технология сжигания упаренного рабочего раствора, содержащего балластные соли NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серу, при температуре 1100°C. Образующийся газ, содержащий SO_2 , CO_2 , N_2 и H_2O , направляется на производство серной кислоты.

В практике отечественной коксохимической промышленности среди абсорбционно-десорбционных методов наиболее распространены вакуум-карбонатные методы сероочистки. Абсорбция H_2S осуществляется при атмосферном давлении, а десорбция – в вакууме. Выделяющийся газ содержит 75 – 85% H_2S , 15 – 16% CO_2 , 3 – 4% HCN .

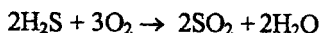
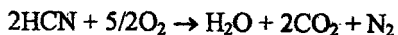
Сероводород, полученный очисткой коксового газа абсорбционно-десорбционным методом, перерабатывается либо на серу, либо на серную кислоту. При получении серы H_2S на первой ступени процесса частично

окисляется до SO_2 , а на второй оставшийся в газе сероводород в присутствии катализатора (Al_2O_3) (при $250 - 350^\circ\text{C}$) взаимодействует с SO_2 :

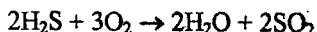


Получающаяся сера отличается высокой чистотой и может использоваться в любом технологическом процессе.

При переработке сероводорода на серную кислоту газ при недостатке воздуха частично окисляется для удаления HCN при температуре $780 - 800^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении:



После этого в камеру дожига подается избыток воздуха, обеспечивающий полное окисление H_2S до SO_2 при температуре $400 - 460^\circ\text{C}$:



Образующийся оксид серы (IV) окисляется при температуре 420°C на окисно-ванадиевом катализаторе (V_2O_5), стабилизированном оксидом бария (процесс мокрого катализа):



Газовая смесь охлаждается серной кислотой, растворяясь в ней. Образующиеся мелкие капли серной кислоты (туман) улавливаются в электро-фильтре.

Рассмотрим теперь переработку каменноугольной смолы. Как уже упоминалось ранее, при охлаждении парогазовых продуктов, выходящих из камеры коксования, в стояке, газосборнике и первичных холодильниках конденсируется высокотемпературная каменноугольная смола. Ее состав относительно стабилен, продукты переработки находят широкое применение. По оценкам в России производится около 1,2 млн т смолы в год (по данным на 1998 г.).

Высокотемпературная каменноугольная смола представляет собой смесь многоядерных ароматических соединений. В ней идентифицировано более 500 индивидуальных веществ, в сумме составляющих ~30 % от массы смолы. В ее состав входит (мас.%) 1 - 3 фенолов (фенол, крезолы, ксиленолы, нафтолы, оксидифенилы), 3 - 4 оснований (хинолины, акридин), осталь-

ное — нейтральные вещества ароматического и гетероциклического рядов — нафталин, антрацен, фенантрен, аценафтен, флуорен, дифенидиноксид, карбазол, индол и другие. Их концентрация в смоле невелика (нафталин 7 — 10 мас.%, остальные обычно 2 и менее мас.%). Однако, учитывая значительные количества получаемой смолы, потенциально возможна организация их производства в больших количествах.

Большую ценность представляют крезолы и их смеси, используемые в производстве синтетических смол, пластификаторов, адхимикатов. При переработке каменноугольной смолы в промышленном масштабе получают технические масла, в том числе масла для адсорбции сырого бензола и «зеленое масло» для производства сажи, смазки, сырье для производства углеродных материалов — каменноугольный пек и пековый кокс.

Переработка каменноугольной смолы включает ее подготовку (обезвоживание, нейтрализация солей аммония) и ректификацию с последующей переработкой фракций на конечные продукты в одно-, двух- и многоколонных агрегатах.

На рис. 5.4 представлена технологическая схема обезвоживания и ректификации каменноугольной смолы в одноколонном агрегате.

Смола в смеси с водным раствором соды (0,05 — 0,06% от массы смолы), служащим для связывания солей аммония, подается в конвекционную секцию трубчатой печи (8), где нагревается до 125 — 140°C. Паросмоляная эмульсия из трубчатой печи поступает в испаритель первой ступени (3), где от смолы отделяются пары воды и легкого масла. Пары воды и легкого масла конденсируются в холодильнике (6) и смесь поступает в сепаратор (7) для отделения воды от легкого масла. Обезвоженная смола из испарителя (3) поступает в емкость обезвоженной смолы (4), откуда насосом (5) подается в радиантную секцию трубчатой печи (8). Выходящая из секции парожидкостная смесь с температурой ~390 — 400°C поступает в испаритель второй ступени (9). Здесь смесь разделяется на две фазы: жидкую — пек, выводимый снизу, и пары, подающиеся в нижнюю часть ректификационной колонны (11) (48 — 52 тарелки). Здесь в результате фракционирования конденсируются и отводятся в жидком виде пять продуктов: первая антраценовая фракция с 9 и 11 тарелок, вторая антраценовая фракция со дна колонны, нафталиновая фракция с 27, 29, 31 и 33 тарелок и фенольная фракция с 37, 39 и 41 тарелок.

С верхней части колонны отводятся пары легкого масла, конденсирующиеся в холодильнике (12). Смесь воды и масла разделяются в сепараторе (14), из которого масло поступает в промежуточную емкость (15). Часть легкого масла насосом (16) подается на орошение колонны, другая в сборник легкого масла (13). Горячие фракции бокового отбора охлаждаются в холодильниках (12) и направляются в сборники фракций (13).

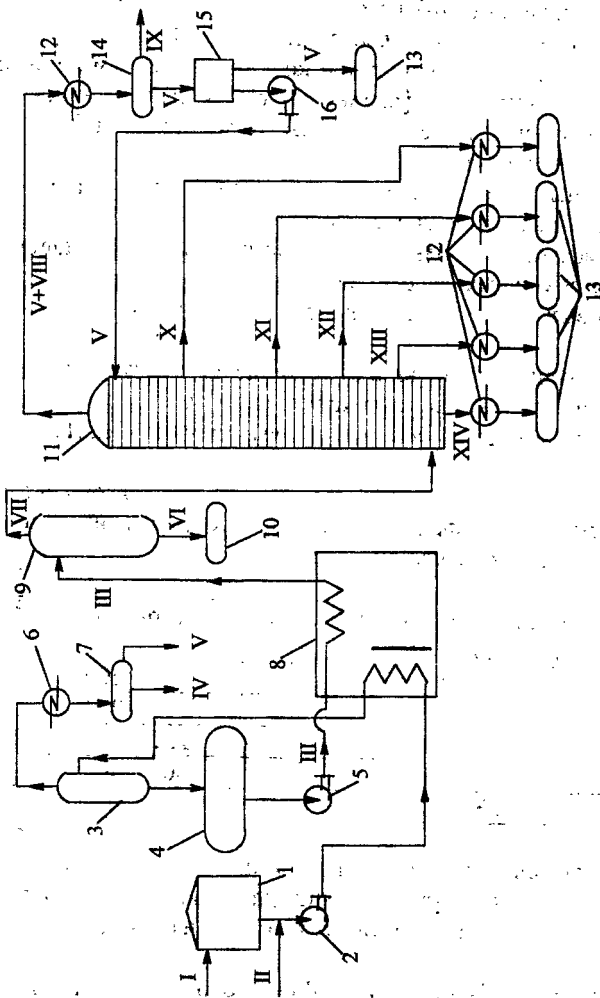


Рис. 5.4. Технологическая схема обезвоживания и ректификации каменноугольной смолы в одноклонном аппарате: I — хранилище смолы, 2, 5, 16 — насосы, 3 — испаритель первой ступени, 4 — емкость обезвоженной смолы, 6, 12 — холодильники, 7, 14 — сепараторы, 8 — трубчатая печь, 9 — испаритель второй ступени, 10 — емкость пека, 11 — ректификационная колонна, 13 — сборники фракций, 15 — промежуточная емкость, I — каменноугольная смола, II — водный раствор Na_2CO_3 , III — обезвоженная смола, IV — вода, V — легкое масло, VI — лек, VII — пары смолы с температурой 380°C , VIII — водяные пары, IX — вода, X — фенольная фракция, XI — нафталиновая фракция, XII — поглотительная фракция, XIII — первая антраценовая фракция, XIV — вторая антраценовая фракция.

Технологические схемы ректификации каменноугольной смолы в двух- и многоколонных агрегатах появились раньше, чем одноколонные схемы, причем наибольшее распространение среди них получили смолоперегонные установки с двумя ректификационными колоннами – антраценовой (пековой) и фракционной. В антраценовой колонне пары смолы с температурой до 390°C подвергаются ректификации с отбором одной или двух антраценовых фракций и пека. Пары смолы, выводимые с верха антраценовой колонны, подвергаются ректификации во второй фракционной колонне с отбором легкого масла, фенольной, поглотительной и нафталиновой фракций. Обе колонны работают с орошением: антраценовая – с орошением поглотительной фракцией, фракционная – с орошением легким маслом.

Одноколонные схемы имеют преимущества перед двухколонными схемами ректификации, которые заключаются в следующем:

- более четкая ректификация смолы, упрощение управления технологическим режимом, более высокий выход фракций.
- уменьшение тепловых потерь в окружающую среду, рациональное использование тепла.
- удешевление сооружения установки и облегчение ее эксплуатации.

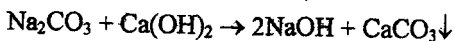
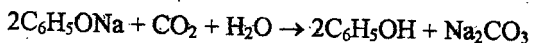
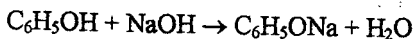
В результате фракционирования каменноугольной смолы получают продукты со следующими температурами кипения и выходами (табл.5.1):

Таблица 5.1
Выход и температура отбора фракций, получаемых при ректификации каменноугольной смолы

Фракция	Выход на каменноугольную смолу, мас. %	Температура кипения, °C
Фенольная	0,7 – 1,0	170 – 200
Нафталиновая	10 – 11	200 – 230
Поглотительная	5 – 6	230 – 300
Антраценовая	20 – 27	300 – 360
5Пек	53 – 58	>360

Фенольная фракция используется как источник сырья для получения фенолов, азотистых оснований и нафталина. Иногда отбирается суммарная фенолонафталиновая фракция. Фенолы выделяют также из поглотительной фракции.

Выделение фенолов из фенольной, нафталиновой, поглотительной фракций осуществляется их экстракцией 8 – 10 мас. % раствором гидроксида натрия. Экстракцию проводят в аппаратах непрерывного действия: шаровых смесителях, экстракционных колоннах. Получаемые феноляты натрия разлагаются диоксидом углерода, а выделяющийся карбонат натрия обрабатывается гашеной известью для регенерации щелочи:



Получаемые фенолы подвергаются ректификации в системе высокоэффективных колонн (60 – 100 тарелок) с получением чистых фенолов, узких фракций гомологов фенолов и легких фракций, содержащих воду.

Азотистые основания выделяются из нафталиновой и поглотительной фракций обработкой их 20 – 30 мас.% раствором серной кислоты. Раствор сульфатов оснований нейтрализуют концентрированной аммиачной водой. Образующийся раствор сульфата аммония возвращается в сульфатный цех, а смесь, содержащая гомологи пиридина, хинолин, изохинолин и их гомологи, подвергается ректификации в вакууме с получением индивидуальных веществ и технических продуктов, используемых при обогащении в качестве флото-реагентов, ингибиторов коррозии.

Переработка нафталиновой фракции после извлечения из нее фенолов и азотистых оснований сводится к ее кристаллизации и прессованию нафталина. Помимо выделения нафталина кристаллизацией, он может быть выделен после очистки фракции 75 мас.% серной кислотой и ее ректификацией. Получаемый этими способами нафталин содержит значительное количество тионафтена. Свободный от тионафтена нафталин получается каталитическим гидрированием нафталиновой фракции на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 530°C и давлении 2 МПа. Получаемый нафталин содержит менее $5 \cdot 10^{-4}$ мас.% тионафтена.

На некоторых предприятиях антраценовая фракция используется для получения сырого антрацена, из которого дальнейшей переработкой могут быть получены индивидуальные углеводороды – антрацен, фенантрен, карбазол.

При переработке антраценовая фракция кристаллизуется в течение 20 – 25 ч в кристаллизаторе, после чего пульпа подается на центрифугу. После фугования и промывки осадка на сите получается сырой антрацен и антраценовое масло, используемое для обмасливания шихты, для производства технического углерода и шпалопропиточных дегтей.

Как уже отмечалось, более половины от массы перерабатываемой смолы коксования составляет пек – остаток после ее ректификации. Он представляет собой смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических соединений с числом колец четыре и более.

Отличаясь высокой реакционной способностью, компоненты пека при нагревании и даже при хранении способны к реакциям поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов. Физико-химические свойства пе-

ков зависят от качества исходной каменноугольной смолы и условий ее переработки.

Качество пеков оценивается выходом летучих веществ, зольностью, температурой размягчения, групповым составом. В зависимости от температуры размягчения пеки разделяют на мягкие (40 – 55°C), среднетемпературные (65 – 90°C) и высокотемпературные (130 – 150°C).

Каменноугольный пек с температурой размягчения 65 – 90°C широко используется в качестве связующего при изготовлении электродов для металлургии, поэтому часто называется электродным пеком. Электродный пек направляется потребителям в жидком или гранулированном виде. Для этой же цели расплавленный пек через специальное сито выливается в воду, где он отверждается. Гранулы собираются движущимся по дну ванны транспортером и грузятся в вагоны. Если среднетемпературный пек не отвечает требованиям ГОСТа по выходу летучих продуктов, плотности, групповому составу, его подвергают термической обработке или окислению при 350 – 450°C.

Помимо использования электродного пека в качестве связующего, он применяется для производства пекового кокса в пекококсовых цехах, которые включают отделение пекоподготовки, блоки коксовых печей и отделение охлаждения газа и конденсации смолы.

В отделении пекоподготовки из среднетемпературного готовят высокотемпературный пек обработкой воздухом в каскаде реакторов. Для этого среднетемпературный пек вместе с пековой смолой (из отделения конденсации) подается в первый реактор. Через слой пека при температуре 340 – 380°C барботируется воздух. Пек саморезом перетекает в другой реактор, где продолжается его окисление. Из последнего реактора каскада образовавшийся высокотемпературный пек поступает в приемник, откуда в жидком виде подается в пековые печи на коксование. Отработанный воздух очищается от парогазовых продуктов в скрубберах и конденсаторах. Выход высокотемпературного пека составляет 87 – 92%, расход воздуха 90 – 100 м³/т исходного пека.

Получаемый окислительной конденсацией пек подвергается коксованию в пекококсовых печах, конструктивно схожих с обычными печами коксования угольной шихты. Полезный объем камеры коксования 12 м³, загрузка около 16 – 18 т пека. Так как при коксовании пека выделяется большой объем парогазовых продуктов, загрузка печи жидким пеком осуществляется непрерывно в течение 3 – 5 ч. Период коксования ~18 ч, серийность выдачи печей 2-1.

На большинстве заводов применяют мокрое тушение пекового кокса. При коксовании высокотемпературного пека получают ~67 мас.% пекового кокса, 23 – 28 мас.% смолы и 7 – 8 мас.% газа. Летучие продукты, образующиеся при коксовании пека, как и в обычных коксовых печах, охлаждаются водой в стояке и газосборнике. Газ после сепаратора поступает в холодильники непосредственного действия, орошаемые водой и далее магнетителем передается в газопровод коксового газа. Конденсирующаяся пековая смола пода-

ется в реакторы окисления, где вместе со среднетемпературным пеком подвигается обработке воздухом с получением высокотемпературного пека.

Химическая технология ТПЭ в экологическом отношении одна из наиболее сложных отраслей промышленности. Это обусловлено особенностями и масштабами отрасли.

Первым этапом любого процесса переработки ТПЭ является добыча. Эта ступень производства неизбежно связана с большими капитальными затратами, расходом значительных энергетических и трудовых ресурсов, отчуждением больших земельных территорий, интенсивным разрушением ландшафтов, образованием крупных отвалов пустой породы. При открытой добыче угля на разрезах количество вскрышной породы составляет 2-15 т на 1 т добытого угля. При шахтной добыче на 1 т угля приходится 0,3 т пустой породы, однако большое количество отвалов образуется на стадии строительства шахт. Отвалы часто самопроизвольно возгораются, в результате чего в атмосферу выбрасывается огромное количество оксидов углерода, серы, азота, смол. Горение отвалов способствует загрязнению не только воздушного бассейна, но и почвенных горизонтов и грунтовых вод продуктами окисления — фенолами, серной кислотой, соединениями токсичных элементов — мышьяка, фтора, цинка и т.д.

Вторым этапом переработки ТПЭ является обогащение топлив. Выделение концентрата на современных обогатительных фабриках сопровождается образованием твердых отходов производства, масса которых составляет 35 — 40% от массы исходных углей. Примерно половина хвостов приходится на отходы флотации, отличающиеся мелкодисперсностью и высокой влажностью (до 60 мас. %). В водах углеобогатительных фабрик содержатся значительные количества выщелоченных из углей солей, органические вещества (флотореагенты), угольный шлам. На стадиях рессева и сушки углей выделяется большое количество пыли.

Третьим этапом переработки ТПЭ является подготовка — окончательное дробление, термическая подготовка, классификация, дозирование. На этой стадии образуется значительное количество пыли (до 2,5 кг на 1 т угля).

На четвертом, основном, технологическом этапе образуются разнообразные газообразные, жидкие и твердые отходы. Их количество и состав зависят от специфики технологического процесса и свойств исходного сырья. Например, на коксохимических заводах выбросы в атмосферу составляют 5,7 кг/т кокса, причем около 70% приходится на долю коксового цеха. При мокром тушении кокса выделяется около 0,6 т пара на 1 т кокса, а общий объем образующихся паров и газов составляет более 1000 м^3 на 1 т кокса. Коксование сопряжено с выбросами пыли и газа при загрузке шихты и выгрузке кокса.

При газификации углей неизбежно образование значительных количеств зольных отходов с большим или меньшим содержанием углерода. В

большинстве процессов термической переработки ТПЭ образуются фусы и шламы, количество которых может достигать 10 – 15 мас. %.

Любой процесс переработки топлив неизбежно связан с образованием сточных вод, содержащих значительное количество токсичных веществ – солей, растворенных газов, органических веществ. Все это заставляет тщательно очищать большие объемы сточных вод с использованием физико-химических и биохимических способов очистки.

Остановимся кратко на проблемах защиты окружающей среды на коксохимических предприятиях (КХП).

Как уже указывалось ранее, на КХП образуются различные отходы, количество которых составляет (мас. % от массы сухой шихты):

фенолсодержащие сточные воды	30-40
выбросы в атмосферу (пыль, оксиды азота, серы и т.д.)	0,7-0,8
отходы химических цехов (фусы, кислые смолки и т.д.)	0,3.

Таким образом, в структуре отходов большую часть составляют сточные воды, основными источниками которых являются надсмольная вода отделения конденсации (после аммиачной колонны) – около половины всех стоков, а также часть оборотной воды в отделении конечного охлаждения коксового газа, сепараторные воды, образующиеся при улавливании сырого бензола и переработке смолы. Состав сточных вод сложен и включает фенол и его производные (0,3 – 5,0 г/л), летучий и связанный аммиак (0,05 – 0,6 г/л), сероводород (0,02 – 0,1 г/л), цианид- и тиоцианат-ионы (от следов до 0,6 г/л) и др.

Фенолсодержащие сточные воды нуждаются в тщательной очистке, так как фенолы являются весьма токсичными соединениями, образуют при хлорировании воды хлорфенолы, обладающие неприятным запахом даже при незначительной концентрации, и токсичные диоксины. Кроме того, выделяемые метилфенолы (крезолы) являются ценным химическим сырьем.

Выделение фенолов осуществляется пароциркуляционным и экстракционным способами. В первом случае из надсмольной воды в обесфеноливающем скруббере при 102°С паром выдуваются фенолы, которые далее абсорбируются водным раствором гидроксида натрия из газовой фазы с получением фенолятов натрия. При экстракционном способе выделение фенолов осуществляют их экстракцией органическими растворителями (обычно бензолом) с использованием противоточных экстракторов различной конструкции, с последующей экстракцией фенолов из экстракта водным раствором щелочи. Как пароциркуляционное, так и экстракционное обесфеноливание не позволяет снизить содержание фенолов в воде до санитарных норм или даже приблизиться к ним. Удаление остатков фенолов, а также цианидов, тиоцианатов осуществляют методом биохимической очистки сточных вод при температуре 25 – 30°С, рН 7 – 9 и содержании масел не более 0,05 г/л.

Для биохимической очистки используют либо активный ил, представляющий собой сложный конгломерат бактерий различных видов, либо кул

Вещества, попадающие в атмосферу, отличаются по токсичности, характеризующей предельно допустимой концентрацией (ПДК) и коэффициентом агрессивности (за единицу агрессивности принята агрессивность оксида углерода). В табл. 5.2. приведены характеристики некоторых веществ, выбрасываемых в атмосферу КХП.

Таблица 5.2.

Предельно допустимые концентрации и коэффициенты агрессивности веществ, выбрасываемых в атмосферу КХП

Вещество	ПДК, мг/м ³	Коэффициент агрессивности
Оксид углерода	3	1
Диоксид серы	0,05	22
Сероводород	0,008	55
Оксиды азота в пересчете на NO ₂	0,04	41
Аммиак	0,04	10
Фенол	0,003	310
Водород цианистый	0,01	282
Метилмеркаптан	$9 \cdot 10^{-6}$	2890
3,4-бензпирен	10^{-6}	$12,6 \cdot 10^5$

Из данных табл. 5.2 следует, что наиболее опасны выбросы в атмосферу некоторых полициклических ароматических углеводородов и серосодержащих соединений, в связи с чем в некоторых странах введены специальные стандарты на выбросы канцерогенных веществ (бензпирен, бензол), тяжелых металлов, неорганических (HCN, H₂S, SO₂, NO₂) и органических веществ (углеводороды, фенолы, сероуглерод). Необходимость в уменьшении выбросов в окружающую среду очевидна и бесспорна, однако предприятия не станут использовать инженерные методы охраны природы, если это не будет им выгодно. К сожалению, сама по себе природоохранная деятельность прибыли предприятиям не приносит, за исключением случаев, связанных с утилизацией отходов, уловленных в процессе очистки отходящих газов и сточных вод. Большинство этих веществ является ценным сырьем и может быть использовано в производстве продукции, способствуя тем самым получению дополнительной прибыли. Однако эксплуатация оборудования по улавливанию этих веществ часто требует таких затрат, которые «съедают» всю прибыль от продажи полученной продукции. Поэтому наряду с экологическим воспитанием и образованием важнейшей функцией государства является создание таких условий функционирования предприятий, когда они будут вынуждены заниматься природоохранной деятельностью и будут материально заинтересованы в ее проведении.

Необходимость заниматься природоохранной деятельностью связана с административным механизмом управления, основанным на установлении норм, стандартов, правил природопользования и соответствующих плановых заданий предприятиям по охране окружающей среды. При их невыполнении должно быть наказание – от выговора до тюремного заключения, снятия с работы, выплаты штрафов предприятием и его руководством. Такое положение было характерно в России до конца 80-х годов. Однако такой путь дорог и малоэффективен, так как требует большого количества проверяющих и постоянного контроля.

Гораздо эффективнее путь экономического стимулирования, когда с помощью различных рычагов государство делает выгодным для предприятий соблюдать природоохранное законодательство, чем нарушать его. Отметим, что как «чистое» администрирование, не связанное с материальной заинтересованностью, не может заставить предприятия постоянно и эффективно заниматься природоохранной деятельностью, так и одни только экономические методы, не подкрепленные прямым принуждением, в наиболее важных экологических вопросах, не всегда обеспечивают нужный уровень охраны окружающей среды.

Материальное стимулирование предполагает применение мер поощрения и наказания. К мерам материального поощрения относятся:

- установление налоговых льгот (сумма прибыли, с которой взимается налог, уменьшается на величину, полностью или частично соответствующую природоохранным затратам);
- освобождение от налогообложения природоохранного оборудования;
- применение поощрительных цен и надбавок на экологически чистую продукцию;
- применение льготного кредитования предприятий; эффективно осуществляющих охрану окружающей среды.

К мерам материального наказания относятся:

- введение добавочного налогообложения экологически опасной продукции (то есть такой продукции, производство или потребление которой опасно для здоровья людей и окружающей среды);
- штрафы за экологические нарушения.

Природоохранная деятельность требует очень больших средств. Стоимость природоохранного оборудования может составлять 30% и более от стоимости всего оборудования. В России все затраты на природоохранную деятельность составляют менее 1% валового национального продукта, что совершенно недостаточно. Так, сумма ущерба выше суммы природоохранных затрат в 10 раз. Для резкого снижения ущерба, наносимого окружающей среде, необходимо вкладывать ежегодно до 300 млрд руб., что для нынешней экономики весьма сложно, но необходимо.

На современной стадии развития промышленности невозможно идти по пути сохранения неизменной технологии и решать экологические пробле-

мы только за счет простого увеличения объемов очистных сооружений. Необходимо создавать новые процессы, эксплуатировать предприятия в режимах, обладающих высокой степенью совершенства. Главной задачей становится создание малоотходных технологий, отличающихся образованием малого количества отходов и выбросов.

К инженерным можно отнести следующие критерии совершенства:

- доступность сырья. По этому показателю, например, производство формованного кокса обладает преимуществом перед слоевым коксованием;

- возможность создания установок большой единичной мощности. По этому критерию коксование в суперреакторах объемом до 250 м³ более совершенный процесс, чем коксование в многокамерных печах обычного объема;

- простота управления, регулирования и возможность автоматизированного управления процессом. Чем совершеннее инженерное решение, тем легче управлять процессом, тем легче получить продукцию заданного качества. Именно поэтому трубчатые печи более совершенные агрегаты, чем трудно управляемые перегонные кубы;

- надежность и безаварийность эксплуатации. Каким бы совершенным ни был аппарат, как бы легко он не управлялся, но если из-за недостаточной надежности неизбежны частые остановки и переналадки, то все достоинства теряют значение. Кроме того, частые внеплановые ремонты связаны с большими затратами ручного труда и делают эксплуатацию установок особенно тяжелой;

- высокий уровень механизации основных и вспомогательных операций, в особенности при больших единичных мощностях установок;

- высокие селективность и выход целевых продуктов. Чем выше селективность, тем меньше затраты на разделение продуктов, легче управление технологическим узлом. По этому критерию биохимическая переработка углей с получением биостимуляторов более совершенный процесс, чем химическая модификация торфов и бурых углей;

- коррозионная безопасность – необходимое условие надежности и безаварийности технологии;

- простота ремонтов, запуска и остановки аппарата. Установка должна устойчиво работать в рабочем и переходном режимах. Самый совершенный процесс будет бесперспективным, если отступление от рабочего режима глупо и надолго нарушает технологию;

- малооперационность. Например, увеличение единичной мощности суперреактора коксования приводит к уменьшению количества операций по открыванию дверей люков, уменьшается площадь поверхностей, требующих чистки от отложений;

- возможность утилизации вторичных энергоресурсов позволяет значительно улучшить параметры технологического процесса, сократить энергоем-

кость. Например, сухое тушение кокса более совершенный процесс, чем мокрое тушение;

- наличие резервов интенсификации. Любой процесс не может быть абсолютно совершенным. В ходе эксплуатации появляются предложения, улучшающие процесс. Поэтому и технология, и конструкция аппаратов, и их компоновка должны быть рассчитаны с учетом возможных изменений;

- привлекательность для обслуживающего персонала. Этот критерий оказывает решающее влияние на комплектацию обслуживающего персонала, стабильность коллектива.

К экологическим следует отнести следующие критерии совершенства:

- минимальный ущерб природным ресурсам при получении необходимого сырья, полупродуктов и изготовлении оборудования;

- ограниченное количество твердых, жидких и газообразных отходов;

- возможность квалифицированного использования отходов;

- возможность замыкания в технологических циклах жидких и газовых потоков;

- ограниченное потребление воды и энергии, использование вторичных энергоресурсов и водных ресурсов;

- комплексная переработка сырья. Примером такого процесса является высокотемпературное коксование углей, низкотемпературная переработка торфов и бурых углей, выделение галлия, германия, радионуклидов из отходов переработки ТПЭ и др.;

- использование малотоксичного или нетоксичного сырья, низкая токсичность отходов.

Высокий уровень инженерно-экологического совершенства обеспечивает высокие экономические показатели технологии, к которым относятся:

- низкие удельные капитальные затраты, расходные коэффициенты сырья и энергии;

- высокую производительность труда;

- высокое качество и универсальность продукции с большим уровнем цен. В этом отношении, например, выгоднее получать жидкий аммиак, а не сульфат аммония, не продавать каменноугольную смолу, а подвергать ее ректификации с получением ценных продуктов;

- существенное сокращение промышленных аридных (непригодных к обитанию) зон, переработка отвалов, отходов, например, в процессах окусковывания и газификации ТПЭ;

- использование комбинированных химико-технологических систем в переработке ТПЭ позволяет повысить экологическую чистоту, сократить или исключить многотоннажные отходы производства, загрязняющие окружающую среду. Например, в процессах полукоксования углей и сланцев экологически и энергетически целесообразным является использование жидких продуктов для производства энергетических газов.

Рассмотренные в первой главе технологии переработки ТПЭ предусматривают использование как их химического, так и энергетического потенциала. Особенностью всех технологий является их многотоннажность, широкий ассортимент получаемых продуктов. Как отмечено ранее, от добычи топлива до получения целевых продуктов совершенствование всех процессов учитывает, как правило, сочетание различных технологий, комплексную переработку ТПЭ. Например, при добыче и обогащении углей целевыми продуктами являются сортовой уголь и окускованные энергетические, бытовые топлива. Комплексная переработка, включающая процессы газификации, синтеза Фишера-Тропша, различные химические процессы, позволяет не только повысить уровень механизации непрерывных процессов, но и перейти к более лобильным и переменным процессам переработки жидких и газообразных продуктов, получаемых из угля. Именно этим обуславливается высокая рентабельность получения синтетического жидкого топлива и химических продуктов из углей в ЮАР и Малайзии.

При увеличении объемов добычи угля и сокращении доли производства из него металлургического кокса наиболее перспективным является энергетическое использование углей с заменой энергетического потенциала нефти. Вследствие этого наиболее интенсивно развивается технология процессов, сочетающих перевод угля в наиболее экологически чистое газообразное топливо и включение в процесс энергетического оборудования – паро- и газовых турбин, производящих электроэнергию. Это позволяет достичь более высокого уровня совершенства рассматриваемых технологий.

Оценивая возможности получения жидких моторных топлив и химических соединений из угля и сланцев взамен использования нефтяного сырья, большинство зарубежных и отечественных аналитиков считает, что решающее значение будет иметь соотношение цен на нефть, уголь и газ.

Переход, очевидно, будет осуществляться в два этапа. Первый этап – углубленная переработка нефти и нефтяных остатков; второй – получение синтетической нефти из углей, себестоимость которой по оценкам Международного энергетического конгресса будет составлять 90% от цены природной нефти.

6. Газификация твердых природных энергоносителей

В сложившейся структуре потребления твердых природных энергоносителей 75-80% добываемого угля направляются на производство энергии прямым сжиганием на электростанциях и для отопления; 15-20% специальных углей и шихт требует металлургическая промышленность и лишь около 5% - химическая промышленность. За последние 10 лет потребление ТПЭ в энергетике снизилось с 30% до 18%, при этом неуклонно возрастает доля природного газа.

Ближайшие годы явились важным этапом изменения структуры энергопроизводства в нашей стране в направлении снижения доли нефти и угля и замены их на газ, где это экономически оправдано. К тому же добыча, транспортировка ТПЭ на современном этапе требует значительно больших усилий и затрат в силу того, что основная часть их удалена от центров энергопотребления и располагается в суровых климатических условиях. Интенсификация процессов добычи и переработки ТПЭ приводит к возрастанию количества мелких классов. Обостряются проблемы переработки низкосортных углей, в первую очередь высокосернистых.

Однако проблема предотвращения вредных выбросов тепловых электростанций в окружающую среду требует не только увеличения темпов перевода электростанций на газ, но и внедрения многоступенчатого сжигания топлива с их предварительной газификацией в первой ступени. Этот метод позволяет комплексно снизить более чем в 10 раз выбросы окислов серы и азота, CO_2 и H_2S , а летучей золы - на 99%, в том числе тяжелых и редких металлов.

Газификация - это процесс превращения ТПЭ в смесь горючих газов газифицирующими агентами (преимущественно окислителями) при высоких температурах. Основная цель процесса наиболее полно перевести органическую массу в так называемые восстановительные газы - CO , H_2 и CH_4 .

В СССР в 50-е годы было установлено 2500 газогенераторов, работавших на угле и сланце. Приоритетность добычи и потребления нефти и газа, преимущество их транспортировки привели к резкому сокращению переработки углей газификацией, уменьшению до десятков газогенераторных станций.

Практически все ТПЭ, многие органические материалы, в том числе и отходы производств (некоторые с предварительной подготовкой) могут служить сырьем для процесса газификации. Принципиально к сырью газификации нет особых требований и сырьевая база на перспективу неограничена, а программу развития технологии газификации по современным оценкам можно считать уникально долгосрочной.

В настоящее время в России и в странах СНГ определились 3 основных направления использования газификации:

- газификация низкосортных, в первую очередь, сернистых углей и

сжигание очищенных газов на тепловых электростанциях;

- производство заменителей природного газа, используемого как в промышленном, энергетическом, так и бытовом секторах народного хозяйства;
- газификация с целью получения синтез-газа (смеси CO и H₂), водорода и других восстановительных газов для химической промышленности.

6.1. Физико-химические основы процесса

В основе процесса газификации ТПЭ лежат реакции преимущественно углерода с газами. Процесс газификации ТПЭ состоит из основных трех стадий: термической деструкции органической массы с образованием летучих и кокса, горения кокса и его взаимодействия с газифицирующими агентами, в роли которых выступают кислород, воздух, водяной пар, диоксид углерода и их смеси. Минеральные составляющие ТПЭ в высокотемпературном процессе переходят в шлак.

Ниже приведены тепловые эффекты некоторых реакций, протекающих в процессе газификации ТПЭ (кДж/моль).

1. $2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-110,0
2. $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5
3. $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172,5
4. $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,3
5. $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+89,7
6. $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87,4
7. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-570,7
8. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-484,6
9. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803,5
10. $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-43,0
11. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-208,7
12. $2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,2

Параллельно основным (1-4) может протекать и ряд вторичных реакций (5-12), существенно изменяющих состав продуктов.

Реакции образования важных целевых продуктов - CO и H₂ являются эндотермическими и с повышением температуры вероятность образования этих продуктов увеличивается, что наглядно демонстрируют известные кривые Будуара (рис. 6.1).

Описание процесса сложно вследствие его неизотермичности и зависимости скорости от размера частиц сырья, их свойств, сложного определения области протекания реакции (диффузионной или кинетической).

Следует отметить, что строгого общего описания кинетики процесса на данный момент не существует. Важно отметить, что основные принципы

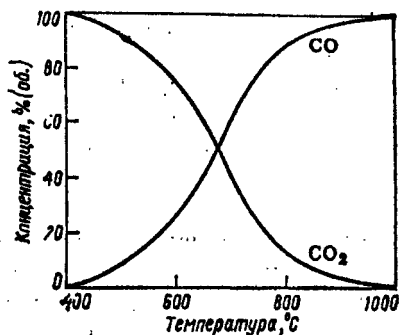


Рис. 6.1. Кривые Будуара

описания топахимических реакций позволяют рассчитать прогнозируемый состав продуктов реакции, задаваясь составом сырья, температурой и давлением процесса. Часто состав реакционной смеси определяется не кинетикой, а термодинамикой-равновесием.

Процессы газификации делятся:

- по подводу тепла на авто- и аллотермические и могут осуществляться при атмосферном или повышенном давлении;
- по типу газифицирующего

агента - воздушные, кислородные, воздушно-кислородные, паровоздушные, парокислородные и пр.;

- по способу выведения золы на твердофазные и жидкофазные способы удаления золы.

Наибольшее значение имеют в настоящее время два принципа классификации процессов газификации:

1. По состоянию слоя топлива в газогенераторе (основном аппарате процесса газификации): стационарный или слабо продвигающийся, псевдоожженный и пылевидный;

2. По назначению процесса: для получения заменителя природного газа (SNG), обогащенного метаном; для получения синтез газа, имеющего в составе преимущественно CO и H₂ в различных соотношениях.

Каждый из этих двух принципов классификации, естественно, характеризуется дополнительно и по выше указанным показателям, существенно увеличивая варианты конструирования газогенераторов и проектирования технологии газификации в целом.

Выбор технологии газификации таким образом основывается на составе сырья, его свойствах, крупности частиц и определяется также подводом тепла, давлением, газифицирующим агентом, типом выведения зольной части.

При паровоздушном дутье получают «воздушный газ» - с высоким содержанием N₂ и CO. Газификация паром приводит к получению «водяного газа», содержащего CO и H₂, наиболее приближенного к получению синтез-газа. Введение кислорода (парокислородное дутье) снижает содержание CO₂ в сравнении с воздушным газом - «оксисодяной газ». Наиболее сложный состав имеет «полуводяной газ» при паровоздушном дутье, который как правило, используют как заменитель природного газа.

6.2. Газификация в плотном слое топлива

Наиболее распространен и до сегоднешнего дня находится в эксплуатации модифицированный способ газификации стационарного (слабодвижущегося) слоя сырья различными газифицирующими агентами под давлением.

Газификация в плотном слое топлива при атмосферном давлении в настоящее время практически утратила свое значение.

Газификация крупнозернистого (кускового) топлива в плотном слое при повышенном давлении осуществляется в газогенераторе Лурги (рис. 6.2).

Газогенератор Лурги представляет собой колонный аппарат с рубашкой водяного охлаждения. Исходный уголь из бункера (2) периодически загружают в шахту (7) газогенератора, снабженную водяной рубашкой (12). При помощи охлаждаемого вращающегося распределителя угля (5) и перемешивающего устройства (6) топливо равномерно распределяется по сечению аппарата. Парокислородное дутье подают под вращающуюся колосниковую решетку (11), на которой находится слой золы. Этот слой способствует равномерному распределению газифицирующего агента. При вращении колосниковой решетки избыточное количество золы с помощью ножей (8) сбрасывают в бункер (14). Образующийся в аппарате газ проходит скруббер (10), где предварительно очищается от угольной пыли и смолы (в случае необходимости смолу можно возвратить в шахту газогенератора (7)). Вращение распределителя (5) и колосниковой решетки (11) осуществляется от приводов (4 и 9).

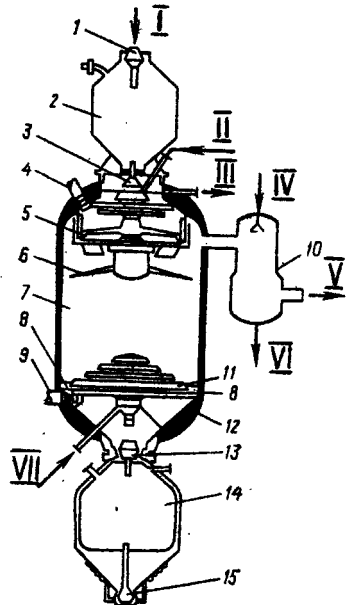


Рис. 6.2. Газогенератор Лурги: 1, 3, 13, 15-затворы; 2, 14-бункеры; 4, 9-приводы; 5-распределитель угля; 6-перемешивающее устройство; 7-шахта газогенератора; 8-ножи; 10-скруббер; 11-колосниковая решетка; 12-водяная рубашка. I-уголь; II-смола; III-пар; IV-вода; V-газ; VI-смола+вода; VII-дутье.

В шахте газогенератора поддерживают давление 3 МПа, поэтому, чтобы обеспечить безопасную загрузку топлива и выгрузку золы, каждый из бункеров (2) и (14) снабжают двумя конусообразными затворами (1, 3, 13 и 5).

При загрузке топлива в бункер (2) затвор (1) открыт, а затвор (3) закрыт. Для передачи топлива в шахту затвор (1) закрывают, по обводной газовой линии соединяют бункер с шахтой газогенератора для выравнивания давления и открывают затвор (3). Перед следующей загрузкой топлива в бункер (2) закрывают затвор (3), сбрасывают газ в линию низкого давления, продувают бункер азотом или водяным паром, а затем открывают затвор (1). Аналогично осуществляют выгрузку золы из бункера (14). Типичный газогенератор Лурги имеет диаметр 4-5 м, высоту 7-8 м (без бункеров) и производительность по углю 600-1000 т в сутки.

В зоне горения выделяется тепло, необходимое для проведения непосредственного процесса газификации угля, уже прошедшего зону термического разложения. Образовавшийся сырой газ содержащий некоторое количество паров смолы выходя из генератора, подсушивает уголь, на котором частично конденсируется и смола. Далее газ охлаждается водой, промывается в скруббере-холодильнике (10) водой и поступает на конверсию. В этом газогенераторе достаточно четко можно выделить четыре зоны: горения, газификации, термического разложения (пиролиза) и подсушки. В других случаях такое деление на зоны не всегда возможно. Степень конверсии водяного пара составляет всего 30-40%.

Применение способа ограничено определенными требованиями к сырью:

- это размер куска - 50-30 мм, соотношение максимального и минимального размера частиц не более 2:1.
- спекаемость сырья - отрицательный показатель для данного процесса, так как угли начинают переходить в пластическое состояние, препятствуя движению газов;
- при температуре ниже температуры шлакования золы возможна газификация углей с содержанием золы не более 15%, особенно при твердом ее удалении;

К недостаткам процесса следует отнести и необходимость извлечения из газа образующихся в зоне термического разложения продуктов. Выходящая из газогенератора парогазовая смесь требует дальнейшей очистки.

Перспективы совершенствования процесса Лурги сосредоточены в основном на создании аппарата с жидким шлакоудалением, в подъеме температуры в зоне газификации и в обеспечении последующей каталитической конверсии сырого газа.

6.3. Газификация в псевдооживленном слое

Газификация в псевдооживленном слое топлива, получила бурное развитие с 20-х годов XX века. Во время второй мировой войны Германия получала синтетическое жидкое топливо большей частью из синтез-газа, производимого в процессах газификации по способу Винклера. До настоящего времени в мире существует примерно 50 агрегатов, работающих по данному принципу. Разработаны и отечественные газогенераторы, имевшие промышленный опыт газификации ангренских и сулюктинских углей с получением газа для синтеза аммиака.

Удельная производительность процесса газификации бурых углей в газогенераторах с кипящем слоем при атмосферном давлении достигает 2500-3000 кг/(м³ч), производительность одного агрегата 20-45 т/ч.

Требования к сырью в данном процессе менее жесткие чем в процессе Лурги - возможна газификация высокозольных (до 40%) и спекающихся углей. Однако предпочтительно использовать угли с достаточно высокой реакционной способностью - бурые угли, реакционноспособные каменные угли, буроугольный кокс и полукокс с размером частиц <10 мм. Интенсивное перемешивание твердых частиц в псевдооживленном слое приводит к практически изотермическому режиму, что облегчает регулирование температуры в реакторе.

Газогенератор рассматриваемого типа (рис. 6.3) работает при атмосферном давлении и имеет диаметр 5,5 м, высоту 23 м и производительность до 1100 т угля в сутки (или 3000 м³ газа на 1 м² сечения шахты в час). Дробленый и подсушенный уголь из бункера (1) шнеком (4) подают на распределительную решетку (6). С помощью первичного паровоздушного дутья, подаваемого под решетку, топливо переводится в псевдооживленное состояние и газифицируется в шахте (2).

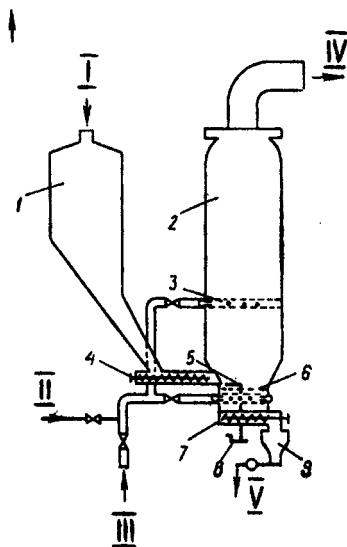


Рис. 6.3. Газогенератор Винклера: 1, 9-бункера; 2-шахта; 3-фурмы вторичного дутья; 4, 7-шнеки; 5-скребок; 6-распределительная решетка; 8-привод; I-уголь; II-пар; III-воздух; IV-газ

Вторичное дутье через фурмы (3) вводят непосредственно в псевдоожженный слой, чтобы повысить степень использования углерода угля и газифицировать смолистые вещества, выделяющиеся в нижних слоях реакционной зоны.

Твердый остаток - зола - удаляется в сухом виде, поэтому температуру в аппарате поддерживают не выше 1100°C (ниже температуры плавления золы).

Часть золы ($\approx 70\%$) уносится из аппарата газовым потоком и затем выделяется в выносном мультициклоне, а оставшееся количество золы через отверстия распределительной решетки 6 сыпается в нижнюю часть газогенератора, откуда шнеком (7) транспортируется в бункер (9). Для ускорения эвакуации частиц золы с поверхности решетки служит водоохлаждаемый вращающийся скребок (5), работающий от привода (8).

Бункер сырья (1) имеет размеры, близкие к газогенератору. Полукокс или дробленый и подсушенный уголь из бункера шнеком подают на распределительную решетку. Паро-воздушным дутьем в шахте создается псевдоожженный слой, где и протекает процесс газификации. Термическое разложение, горение и газификация совмещаются в реакционной зоне, золу выводят снизу сужающейся футерованной части шахты.

Газ выводится из верха аппарата (2) в котел-утилизатор, проходит мультициклон, конденсатор-холодильник и каплеуловитель.

Степень превращения угля достигает 90% , что выше, чем для процесса Лурги.

К недостаткам газогенератора Винклера следует отнести:

- необходимость очистки газа от большого количества пыли;
- невысокую температуру газификации;
- большие размеры газогенератора и его металлоемкость;
- высокое содержание углерода в золе (до 5%) при сухом золоудалении.

Развитие технологии газификации в псевдоожженном слое направлено на:

- повышение температуры процесса за счет повышения температуры плавления золы введением, например, инертных добавок;
- разработку установок с псевдоожженным слоем при повышенном (до 5 МПа) давлении.

6.4. Газификация пылевидного топлива в потоке

Единственным среди способов газификации пылевидного топлива, который опробован в промышленном масштабе в настоящее время, является способ газификации Копперс-Тоцек. В мире работает 20 таких промышленных установок, проектируются и строятся новые.

В способе Копперс-Тоцек в качестве сырья используются практически любые угли, твердые или жидкие углеродосодержащие материалы и топлива.

Процесс газификации пылевидного или жидкого углеродсодержащего сырья кислородом и водяным паром осуществляется при атмосферном или повышенном давлении при 1400-1500⁰С. Твердое сырье должно быть измельчено до частиц менее 0,1 мм. Иногда в зависимости от вида сырья к нему добавляют частицы более крупного размера. Желательно, чтобы содержание золы в топливе не превышало 40%.

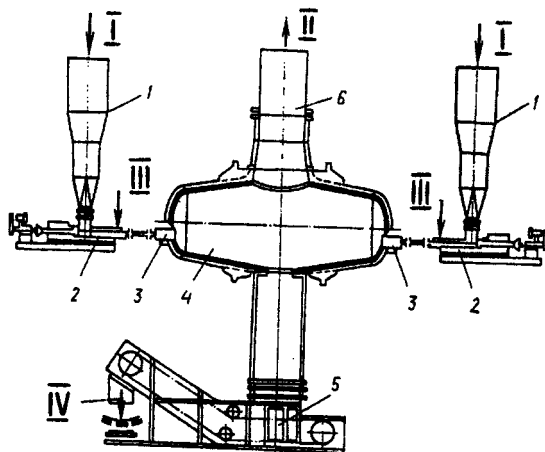


Рис. 6.4. Газогенератор Копперс-Тоцека; 1-расходные бункера; 2-шнеки; 3-форсунки; 4-реакционная камера; 5-камера охлаждения и гранулирования шлака; 6-газослив; I-уголь; II-генераторный газ; III-кислород и пар; IV-шлак

Газогенератор представляет собой горизонтальную камеру (рис. 6.4), футерованную высокотермостойким материалом. При производительности по углю 50 т/ч газогенератор Копперс-Тоцека имеет диаметр 3-3,5 м, длину около 7,5 м и объем около 28 м³. Пылевидный уголь потоком азота (или дымовых газов) подают в расходные бункеры (1), затем шнеками (2) он направляется в форсунки (3) и поступает в горизонтальную реакционную камеру (4). В форсунках реактора топливо смешивается с кислородом и водяным паром. Подача пара организована так, что он обволакивает угольно-кислородный факел, тем самым предохраняя футеровку камеры от шлакования. Зола в жидком виде выводится в камеру (5), где охлаждается и удаляется в виде гранулированного шлака.

Интенсивная циркуляция внутри реакционной камеры (4) приводит к

установлению равномерного распределения температуры.

Температура газификации составляет 1500-1600⁰С. Вследствии этого достигается высокая степень превращения углерода, образуется газ с высоким содержанием СО.

Газообразные продукты отводят через газослив (6). Затем они попадают в котел-утилизатор, где вырабатывается пар высокого давления (до 10 МПа). В рубашке реакционной камеры (4), образуется пар низкого давления.

После котла-утилизатора газ охлаждается и очищается от частичек пыли (золы) в скруббере-холодильнике. Поскольку получаемый в газогенераторе Копперс-Тоцека газ идет почти исключительно на синтез аммиака и синтез Фишера-Тропша, его дополнительно очищают от пыли до содержания менее 10 мг/м³.

Одной из особенностей способа является полное совмещение в одной зоне не только термического разложения, горения и газификации, но и сушки. Продукты горения и разложения (СО₂ и Н₂О) принимают участие в процессе газификации в восстановительной зоне факела.

Таблица 6.1

Основные показатели современных методов газификации твердых топлив

Показатель	Метод Лурги	Метод Виклер	Метод Копперс-Тоцек
Производительность газогенератора			
по сухому углю, т/ч	40-75	20-35	до 40
по газу, м ³ /ч	75000	60000	50000
Коэффициент использования углерода, %	90	85	89
КПД газификации, %	75-85	65-85	65-85
Температура, ⁰ С			
в зоне реакции	750-1100	820-1100	1300-1700
газа на выходе	260-430	900-950	1100-1200
Время пребывания топлива в газогенераторе, с	5000	100-500	≈1
Расход			
угля, кг на 1000 м ³ сухого газа	650-800	610-750	560-660
кислорода, м ³ на 1000 м ³ (СО+Н ₂)	210-250	300-350	400-500
Выход сухого газа, м ³ на 1 т угля	1200-1500	1350-1650	1500-1800
Теплота сгорания газа, МДж/м ³	11-16	7,5-9,4	10,3-11,7
Состав сухого газа, об. %			
СО+Н ₂ S	25-31	17-22	10-13
СО	17-25	31-35	50-60
Н ₂	40-42	32-43	29-34
СН ₄	9-10	0,5-1	0,1
Н ₂	0,5-1	1-19	1-2

К недостаткам процесса следует отнести:

- более высокий расход кислорода в сравнении с другими методами газификации;

- затраты на тонкое измельчение топлива;

- необходимость бесперебойной подачи топлива, так как в противном случае из-за малого времени пребывания в реакционной зоне могут возникнуть взрывоопасные смеси при избытке O_2 ;

- большой унос пыли и очистка от нее продуктов реакции.

Перспективное развитие процесса состоит в следующем:

- разработке вариантов способа при давлении выше 1,5 МПа.

- газификация тяжелых нефтяных фракций и композиций сырья при создании универсальных, регулируемых форсуночных устройствах;

- совершенствование процессов очистки сырого газа от пыли.

- повышение термического КПД с 70-80% до 90% за счет усовершенствования утилизации тепла.

Основные показатели рассмотренных методов газификации твердых топлив приведены в табл. 6.1.

Анализ сравнительных показателей процесса свидетельствует о перспективности развития высокопроизводительных газогенераторов для получения синтез-газа и возможно аппаратов для производства заменителя природного газа.

6.5. Модификация процессов газификации

Наблюдается тенденция к созданию многоступенчатых и комбинированных процессов переработки топлив. Приведем ряд таких наиболее изученных процессов.

Развитие автотермических процессов газификации направлено в основном на использование пылевидного топлива. Это, например, процессы:

- Тексако;

- Руммель-Отто;

- Рургаз.

Процесс Тексако (США) - газификация водоугольной суспензии в потоке под давлением O_2 . Этот процесс в связи с развитием технологии транспортировки и переработки водо- или спирто-угольных суспензий привлек к себе внимание. Сырьем для этого процесса может служить уголь любой стадии углефикации. Основное требование к углю - это устойчивость водоугольной суспензии.

Измельченный уголь смешивают с водой в соотношении уголь:вода = 1:10 и насосами высокого давления через специальные форсунки подают в реакционное пространство газогенератора, куда подается также кислород. Температура процесса выше температуры шлакования ($1100-1500^{\circ}C$), вследствие этого зола выводится из генератора в жидком виде, охлаждается и гра-

нулируется. Сырой газ после очистки имеет соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 > 1$. Этот процесс имеет опытно-конструкторский уровень разработки.

Процесс Руммель-Отто (Германия) основан на газификации пылевидного топлива газифицирующим и транспортирующим агентом - CO_2 , подаваемым тангенциально к поверхности реактора в нижнюю его треть, куда также подается O_2 (рис. 6.5).

При интенсивной тангенциальной подаче сырья на футерованных охлаждаемых стенках газогенератора (1) шлак приходит во вращение и истекает вниз. Непрореагировавшие частицы угля дополнительно газифицируются, прилипая к слою шлака. Несмотря на это унос пыли и золы составляет значительный процент и установка имеет дополнительный циклон и систему возврата твердых частиц в реактор.

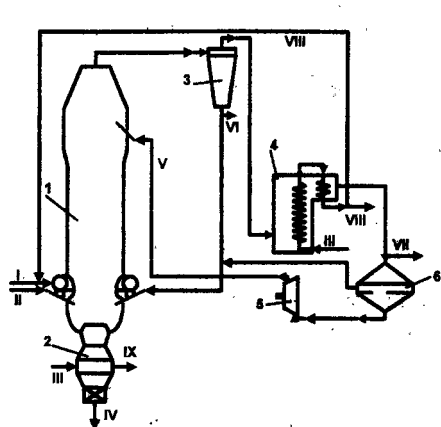


Рис. 6.5. Газогенератор Руммель-Отто: 1-газогенератор; 2-шлакоудалитель; 3-циклон; 4-котел-утилизатор; 5-компрессор; 6-фильтр; I-кислород; II-уголь+ CO_2 ; III-вода; IV-шлак; V-холодный газ; VI-твердые вещества; VII-газ; VIII-пар

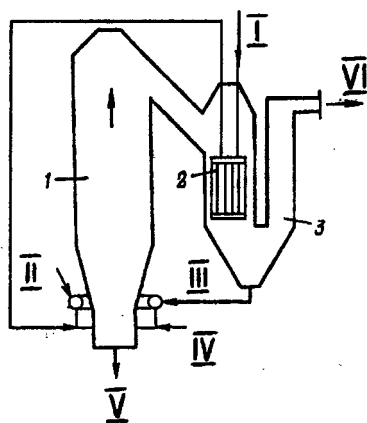


Рис. 6.6. Циклонный газогенератор Рургаз: 1-генератор; 2-подогреватель воздуха; 3-пылеотделитель; I-нагретый воздух; II-уголь; III-пыль; IV-воздух; V-шлак; VI-газ на очистку

Принципиальных требований к сырью нет. Процесс ведут практически при атмосферном давлении, но для промышленной реализации предполагается повышение давления до 2,5 МПа. Первая опробованная промышленная установка производительностью 1600 м³/ч по газу сейчас демонтирована. Технология находится на стадии опытно-конструкторской разработки.

Способ Рургаз является еще одной попыткой конструкторов устрани- унос твердых частиц при газификации угольной пыли (рис. 6.6).

Уголь и подогретый газифицирующий агент тангенциально вводят не- сколькими форсунками в нижнюю часть газогенератора (1). Через другие форсунки возвращают не полностью прореагировавшую пыль. Температу- процесса выше температуры шлакования и шлак выводится снизу реактора.

Несмотря на высокую температуру процесса (1500°C), установка име- пылеотделитель (3) для отделения и возврата унесенной угольной пыли в р- актор. Промышленные газогенераторы производительностью по сырому га- 16 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ имели диаметр 2 м и высоту 24.5 м. Вследствии сильной эроз- стенок камеры после небольшого промышленного пробега они остановлен- Процесс также находится на стадии опытно-конструкторской доработки.

Новые отечественные разработки также не вышли из стадии опытно- конструкторских работ. К ним относятся:

- газификация пылевидного топлива под давлением;
- газификация мелкозернистого топлива под давлением.

Однако накоплен большой опыт конструкторских и технологическ- решений. Работали опытно-промышленные (г. Щекино) и промышленные (Сланцы) газогенераторы, показавшие реальную перспективу внедрения ра- работанных технологий газификации.

6.6. Способы газификации с теплоносителем

Аллотермические способы газификации создавались преимущественн- с целью снижения доли CO_2 , образующегося при горении. Подвод тепла аллотермических процессах производится с помощью теплоносителя - газ- образного или твердого, с передачей тепла через стенку реактора - камерн- способ, за счет камер горения, тепла атомного реактора, электроннагрев- энергии плазмы.

Помимо снижения концентрации CO_2 в сыром газе аллотермическ- способы имеют ряд других преимуществ - снижается расход кислорода, ув- личиваются возможности регенерации тепла, а следовательно повышаетс- энергетический КПД газификации угля

Разработан способ подвода тепла циркуляцией газа и водяного пар- нагретых в регенераторах. Сырьем является брикетированное топливо. Ст- ционарный слой разделен на зоны полукоксования и газификации. В реакто- вмонтированы кольцевые каналы циркуляции газифицирующего агента, г- зов полукоксования, генераторного газа и дымовых газов.

Недостатки способа: небольшая производительность, сложная систем- регенерации тепла (два регенератора на один аппарат) - не позволяют спос- бу выйти за рамки опытных исследований.

Однако на его основе был создан способ газификации угольных брик- тов Копперс с циркуляцией газа

Газогенератор состоит из четырех камер. Брикеты поступают сверху аппарата, в среднюю зону поступает подогретый воздух. Эту зону правильнее считать зоной полукоксования. Образующийся полукокк нагревается до высокой температуры и превращается в кокс. Кокс затем сжигается и газифицируется в отдельно вынесенном генераторе, куда поступает противотоком воздух. Генераторы тепла также представляют собой отдельно вынесенные шахтные топки. Они обогреваются газом, получаемым из кокса.

Газы полукоксования после отделения смолы смешивают с технологическим паром и дополнительно газифицируются в высокотемпературной зоне газогенератора. Это приводит к тому, что продукт приближается по составу к синтез-газу. Часть образовавшегося газа подается на циркуляцию в зону полукоксования.

Достоинством способа являются большая производительность установки по газу - $32000 \text{ м}^3/\text{ч}$ и возможность получения газов разного состава.

Способ прошел заводские полупромышленные испытания, но вследствие необходимости использования высокопрочных буроугольных брикетов установки были остановлены.

В способе газификации сланцев, разработанном в СССР, также используется газообразный теплоноситель. Зоны полукоксования и зоны газификации также четко разграничены. Производительность по сланцу составляла 42 т/ч . Газификацию проводят на воздушном дутье (или частично паровоздушном). По экономическим соображениям газогенератор был также остановлен.

Среди аллотермических процессов газификации наиболее распространены процессы с твердым теплоносителем. При газификации угольной пыли по способу «Лурги-Рургаз» используют нагретые дымовыми газами гранулы оксида алюминия. Сырьем служат преимущественно бурый уголь, буроугольный кокс или торф. Теплоноситель и сырье движутся противотоком, в качестве «дутья» используют водяной пар.

Недостатком этого способа являются низкая температура процесса и поэтому необходимость использования реакционноспособного сырья.

Способ «Коалкон» фирмы Баттель-УСС, проработанный на небольшой опытной установке, основан на использовании в качестве теплоносителя гранул золы.

Газификация осуществляется в псевдооживленном слое перегретым паром, под давлением от $0,7$ до $7,0 \text{ МПа}$. Гранулы золы нагреваются при сжигании кокса, выводимого из верхней части газогенератора.

Зола выводится при температуре $1100-1150^\circ\text{C}$. Для обеспечения агломерации часть золы охлаждается и выводится из процесса. Сырой газ содержит до $5 \text{ об. } \% \text{ углеводородов}$.

Преимуществом способа являются возможность получения синтез-газа и использование дымовых газов сжигаемого в топке-регенераторе кокса в других целях. Следует отметить, что разработанный способ газификации сланцев с использованием в качестве твердого теплоносителя золы успешно

опробован на опытной установке производительностью около 2 т сланца в час. Способы «Лурги-Пургаз» и «Коалкон» характеризуются невысокой 60-70% конверсией топлива и требуют очистки сырого газа от унесенной пыли.

В другом случае в качестве нагретого теплоносителя используется доломит, обеспечивающий дополнительное тепло в зоне газификации за счет его реакции с CO_2 :



В качестве сырья могут использоваться как буроугольный кокс, так и непосредственно бурый уголь.

Доломит нагревается за счет горения углерода, захваченного золой, выводимой из газогенератора. Газогенератор и регенератор работают в режиме псевдооживления. Температура процесса в зоне реакции 800-850 °С не обеспечивает полноты газификации углерода сырья, поэтому дополнительно газифицируют водяным паром с образованием CO , H_2 и CH_4 . Давление в газогенераторе поддерживается от 1 до 2 МПа.

К достоинствам процесса следует отнести возможность связывания H_2S доломитом.

Недостатком способа является использование реакционноспособного топлива.

6.7. Способы с внешним подводом тепла

Эти способы из-за необходимости совмещения со специальными источниками тепла не столь активно разрабатываются фирмами и имеют малый опыт эксплуатации.

Здесь, по-видимому, следует остановиться на способах с использованием тепла атомного реактора и энергии плазмы.

Получению синтез-газа и метана газификацией угля с использованием **тепла атомного реактора** посвящено большое количество исследований и проектных разработок. Хотя до сих пор разработка способа находится на стадиях лабораторных и стендовых испытаний.

Высокотемпературный атомный реактор требует отвода тепла циркулирующим гелием. Естественно, совмещение отвода большого количества тепла от атомного реактора и использование его в газогенераторах представляется на первый взгляд весьма рациональным.

Однако в действительности многочисленные исследования определили ряд существенных проблем:

- совмещение процессов ухудшает показатели каждого из процессов;
- температура выходящего из высокотемпературного атомного реактора гелия должна быть не ниже 950 °С, а это требует изменения режима работы самого атомного реактора;

- возникают проблемы передачи тепла из активной зоны атомного реактора к газогенератору, подбора материалов для теплообменников.

Плазмохимический способ - интенсивно развивающийся новый способ, ставший возможным благодаря развитию технологии производства промышленных плазмотронов.

Газификация в плазме - относится к селективным методам газификации. Первоначально, в силу высоких энергоемкости процесса и стоимости плазмотронов, способных обеспечить промышленные масштабы производства. Этот способ использовался для получения водорода - экологически чистого топлива. Промышленные установки плазмохимического получения водорода показали стабильность работы оборудования и характеризовались высокой экологической чистотой.

Установки плазменной газификации углей работают при атмосферном давлении. Реакторы мощностью 10-15 т/ч по сырому углю совмещены с плазмотронами мощностью не менее 300 кВт. Целью процесса является преимущественно получение синтез-газа. Плазмообразующим газом в процессе газификации является перегретый водяной пар (бескислородная газификация). В зависимости от сырья и условий концентрация H_2 в газе составляет 30-60%, что безусловно важно для получения синтез-газа. Условия плазмохимической переработки приводят к очень узкому (селективному) составу сырого газа.

Плазмохимические реакторы-газификаторы могут работать параллельно в одном аппарате с выдачей газа в общую камеру, которая с последующими газоходами служит для охлаждения и очистки сырого газа. При этом единичная мощность установки существенно возрастает.

В нашей стране созданы установки лабораторного масштаба и разработан проект опытной установки производительностью 15 т/ч по углю.

Недостатком технологии являются использование электроэнергии, высокая стоимость оборудования и трудности стабильного, длительного поддержания технологического режима на угольном неоднородном по составу сырье.

Достоинством этого способа являются высокая удельная производительность, использование небольших земельных участков, узкий состав сырого газа.

Перспективные разработки ведутся как за рубежом, так и у нас в стране.

6.8. Каталитическая газификация

Катализаторы могут воздействовать не только на скорость процессов термической деструкции, горения, взаимодействия углерода с газифицирующими агентами, но и на вторичные процессы в газовой фазе.

Катализаторы вводятся в реакционную систему несколькими способами. Катализаторы наносят на поверхность топлива при использовании их в

виде растворов или смешивают с топливом, если они используются в виде порошка.

Установлен ряд эффективных каталитических систем - это соли щелочных и щелочноземельных металлов; оксиды кальция, железа, цинка, магния; металлы - Fe, Ni, Co. Примером могут служить добавки карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов при паровой газификации каменного угля, заметно снизившие температуру (с 1000°C до 700°C) и давление (с 7 МПа до 3,5 МПа). Промышленных примеров весьма мало, поскольку фирмы не публикуют данные о составе каталитических добавок.

По экспериментальным данным особо эффективно введение катализаторов в процессе с псевдоожиженным слоем, когда они меняют не только состав сырых газов, но снижают унос пыли.

К недостаткам процессов каталитической газификации следует отнести дополнительные затраты на регенерацию катализаторов, плохую изученность механизма их действия.

6.9. Подземная газификация

При росте добычи угля часто небольшие пласты и пропластки бывает невыгодно разрабатывать. Некоторые залежи как бурых, так и каменных углей по причинам их отдаленности или сложности горно-геологических условий не разрабатываются вовсе.

Высказанная Д.И. Менделеевым еще в 1888 г. идея подземной газификации получила свое интенсивное развитие в 1940-х годах. В СССР, США, Франции до сих пор проводятся исследования и опытно-промышленные испытания новых разработок. Отечественные разработки не только имели приоритетность, но и велись в более широких масштабах.

Подземная газификация в принципе повторяет идею генераторной газификации в плотном слое с четким разделением зон горения, газификации, подсушивания и термодеструкции. Целью является получение топливного газа.

Особое значение при осуществлении процесса имеют геологические особенности угольной залежи, вмещающих пород, мощность, глубина залегания и расположение пласта - горизонтальное, наклонное или вертикальное.

Имеется несколько вариантов осуществления процесса:

1. Шахтный способ с бурением скважин (рис. 6.7);
2. Бесшахтный способ, основан на естественной (или искусственно созданной) проницаемости пласта.
3. Шурфовой способ.

Шахтный способ состоит в бурении 2-х вертикальных скважин на расстоянии 50-100 м друг от друга и горизонтального штрека (4), соединяющего скважины. В одну из скважин (1) подают кислород или воздух обогащенный кислородом и поджигают уголь. Горизонтальный штрек - реакционная зона, по которой движется очаг горения (3). Продукты термодеструкции, газификации и горения отбирают в другой скважине (1). Однако метод требует комплекса наземного оборудования для подготовки дутья, конденсации паров, охлаждения, очистки и, как правило, обогащения получаемого газа до $Q=3500-4500$ кДж/м³.

Шахтный способ имеет ряд особенностей. Стоимость бурения скважин достаточно велика, но чем больше расстояние между скважинами, тем больше угля необходимо сжечь для получения того же объема газа. Проведение процесса в глубинных слоях (более 100 м) требует специальной подготовки пласта угля.

Как правило, применяют оконтуривание пласта скважинами - способ, аналогичный нефтедобычи. Часть скважин служит для подачи дутья, часть для сбора газа, а часть для регулирования процесса. Определенную сложность составляет необходимость соединения скважин подземным каналом для создания напора дутья. На малой глубине это соединение может быть осуществлено через шахтные колодцы и галереи соединительным трубопроводом. Однако возможна замена этого соединения способом «обратного» (встречного) горения.

Бесшахтный способ основан на целенаправленном создании трещин для подачи дутья и отбора газа. Это достигается, например, путем гидравлического разрушения пласта, электродроблением, прожиганием пластов.

Шурфовой способ является разновидностью шахтного способа, но отличается созданием искривленных по отношению к пласту шурфов путем наклонного бурения. Вертикальные дополнительные скважины небольшого диаметра служат для отвода газа из газопроницаемого пласта.

Составы сырого газа весьма разнообразны не только вследствие разновидности углей, но и в зависимости от скорости процесса, температуры в зонах газификации, скорости подачи дутья, влияния подземных вод (паро-

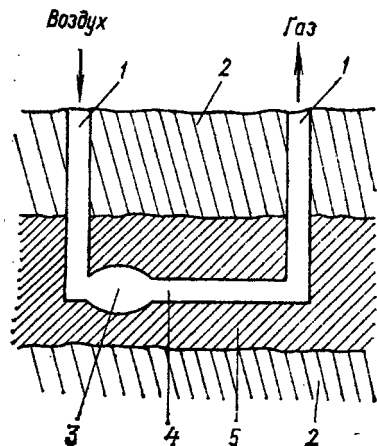


Рис. 6.7. Схема подземной газификации: 1-вертикальные скважины; 2-порода; 3-очаг горения; 4-горизонтальный штрек; 5-угольный пласт

воздушный вариант), каталитического влияния минеральных составляющих и вмещающих пород.

В промышленных масштабах способ имеет единичные эксплуатационные примеры в России и США.

К недостаткам способа, подземной газификации, следует отнести не только индивидуальность каждой технологической разработки из-за геологических особенностей, но и высокую неконкурентноспособную в настоящее время стоимость получаемого газа, низкие КПД использования теплотворной способности углей.

Перспективные разработки направлены на решение указанных проблем и необходимы из-за большого запаса сырья для данного процесса. Они будут востребованы при сокращении добычи природного газа, запасы которого более ограничены, чем угля.

6.10. Многоступенчатые процессы газификации

Уже разработка аллотермических способов газификации угля, как второго поколения процессов, наметила тенденции разложения его на стадии. Например, осуществляют разделение стадий термической деструкции, полуккования, и газификации полуккокса или кокса.

К многоступенчатым процессам следует отнести:

- двухступенчатый процесс с псевдооживленным слоем реагентов при высоком давлении - способ Синтан (рис. 6.8);
- процесс гидрогазификации водородсодержащим газом углемасляной пасты - способ Хайгаз (рис. 6.9).

Процесс Синтан. Измельченный до 0,25 мм сухой уголь через шлюз (1) подают во вспомогательный аппарат с псевдооживленным слоем (2), куда вводят парокислородное дутье. Там при 400°C и 7 МПа уголь подвергается частичному термическому разложению и окислению. Благодаря этому снижается его способность к спеканию. Обработанный таким образом уголь вместе с газообразными продуктами и непрореагировавшим водяным паром вводят в верхнюю часть газогенератора (3), где он частично газифицируется в падающем слое при $590-790^{\circ}\text{C}$, а затем реагирует с кислородом и паром в нижней части генератора при $950-1000^{\circ}\text{C}$ и 7 МПа. Непрореагировавший кокс и золу выводят из нижней части газогенератора, предварительно охладив водой. Газообразные продукты отбирают из верхней части через встроенный циклон. Далее горячий газ проходит через скрубберы (4 и 5). Где он охлаждается и от него отделяется смола и пыль. Газогенератор производительностью 70 т угля в сутки имеет высоту 30 м и диаметр 1,5 м. Типичный состав сырого газа об. %: 16,7 CO, 27,8 H₂, 29 CO₂, 0,8 C_nH_m, 24,5 CH₄, 1,3 прочие. Теплота сгорания газа 16 МДж/нм³. В рассматриваемом способе газификации подвергается не весь углерод топлива, а лишь $\approx 65\%$.

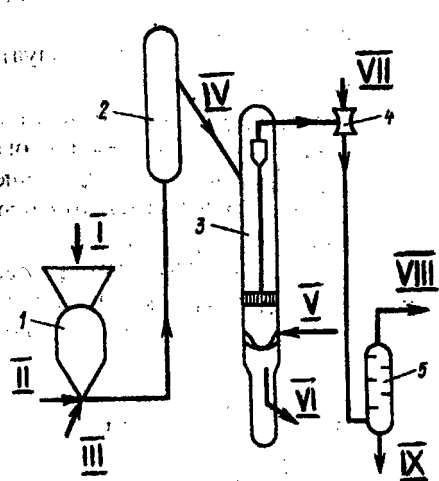


Рис. 6.9. Схема способа Синтан: 1-шлюз для угля; 2-аппарат для предварительной обработки угля; 3-газогенератор; 4-скруббер с соплом вентури; 5-скруббер с насадкой; I-уголь; II-пар; III-кислород; IV-полукокс+газ; V-пар+кислород; VI-кокс+зола; VII-вода; VIII-газ; IX-смола с пылью.

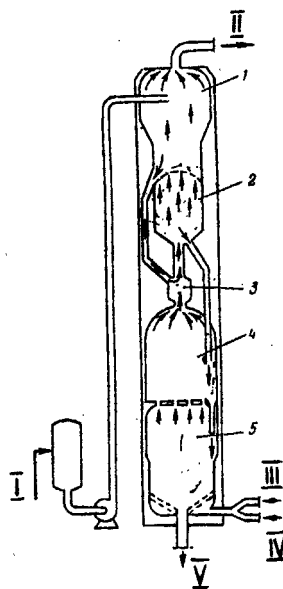


Рис. 6.10. Способ Хайгаз: 1-зона испарения масла; 2-зона разделения; 3-первая ступень гидрогазификации; 4-вторая ступень гидрогазификации; 5-зона газификации водяным паром и кислородом; I-паста; II-сырой газ; III-пар; IV-кислород; V-остаточный кокс

Способ Хайгаз (рис. 6.10) осуществляют при 7-10 МПа. Уголь предварительно измельчают до 0,15-1,6 мм, высушивают и замешивают с легким ароматизированным углеводородным маслом в пасту, пригодную для перекачивания насосом. Пасту подают в верхнюю часть газогенератора, где масло испаряется за счет тепла горячего газа, поднимающегося снизу. Затем масло конденсируют, извлекают из газового потока и возвращают в процесс. Высушенные частицы угля по обводной трубе опускаются в первую ступень гидрогазификации, где при 650°C уголь подвергается термическому разло-

жению и частичной газификации (20% угля). Газифицирующий агент - водородсодержащие газообразные продукты, поднимающиеся из второй ступени гидрогазификации. Непрореагировавший полукокк частично возвращают в первую ступень гидрогазификации для уменьшения спекаемости свежего угля. Остальное количество полукокка по обводной трубе направляют на вторую ступень гидрогазификации, где процесс протекает при 925-960⁰С. Во второй ступени 30% исходного угля реагирует с водородсодержащим газом и водяным паром, поднимающимися из нижней части аппарата. В этой зоне осуществляется окончательная газификация кокса на парокислородном дутье. Все ступени работают по принципу псевдоожиженного слоя. Реактор производительностью 70 т угля в сутки имеет диаметр 1,7 м и высоту 39 м. Получаемый газ содержит об. % 23,8 CO, 30,2 H₂, 24,5 CO₂ и 18,7 CH₄. Его теплота сгорания 15 МДж/м³.

Остановимся еще на одном примере многоступенчатого процесса - процессе Когаз.

Он протекает в ступени 4 (рис. 6.11) в псевдоожиженном слое. Подвод тепла осуществляется за счет тепла части твердых остатков предыдущих ступеней (полукоккса-кокса), нагретых в отдельной ступени за счет тепла сжигаемых пылевидных остатков.

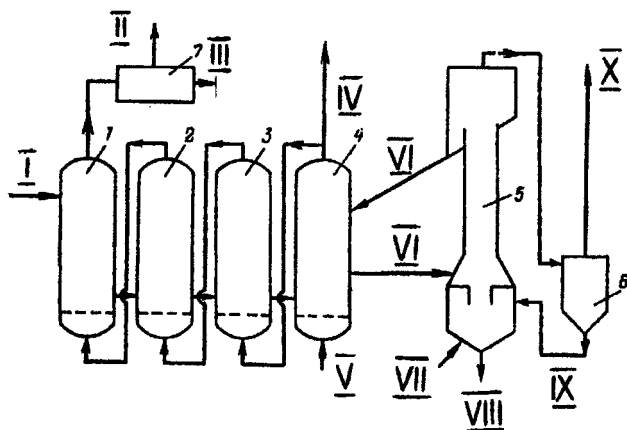


Рис. 6.11. Схема способа Когаз: 1, 2, 3, 4,-ступени полукоксования; 5-аппарат для сжигания полукоккса; 6, 7-сепараторы; I-уголь; II-газ полукоксования; III-сырой газ; IV-водяной газ; V-пар; VI-полукокк; VII-воздух; VIII-шлак; IX-пыль; X-дымовой газ

В качестве дутья используется водяной пар, транспортирующим агентом и дополнительным теплоносителем является водяной газ. Для поддержания заданной температуры процесса в зону газификации иногда вводят горячие керамические гранулы. К сырью не предъявляют особых требований.

Уголь поступает сверху аппарата 1 ступени, затем в низ аппаратов 2-й и 3-й ступеней, где подвергается процессу термической деструкции - полукоксованию и коксованию, остаток подается на газификацию. Продукты термической деструкции выводятся с верха колонны 1-й ступени.

Преимуществом многоступенчатого процесса является возможность получения разнообразных продуктов - водяного газа, сырого газа на основе газов полукоксования, а также полукокса (кокса), который может быть выведен на одной из ступеней процесса. Полупромышленная установка имела производительность 2 т угля/ч. При этом была достигнута почти полная конверсия угля. Термический КПД - 86%.

Недостатком технологии является значительная металлоемкость, которая может быть нивелирована высокой производительностью установки в целом.

6.11. Совмещение процессов газификации

Эта технология основана на соединении газогенератора с газовой и паровой турбинами.

Процесс газификации воздухом (или воздухом, обогащенным кислородом) под давлением в псевдоожиженном слое не предъявляет дополнительных требований к сырью. Сырой газ охлаждается в котле-утилизаторе, где производится пар, очищается от пыли, окислов серы и азота. Затем он направляется в газовую турбину. Полученный пар направляется в паровую турбину.

Таким образом, следует отметить, что процессы газификации в настоящее время имеют очень высокий уровень технологической разработки и эксплуатации, вариабельны в технологиях получения синтез-газа и топливного газа. Очистка сырого газа даже при высоких давлениях и температурах обеспечивает требования экологии сегодняшнего дня. Совмещение процессов газификации с производством электроэнергии, синтезом жидких топлив и спиртов, производством метана и водорода приводит к созданию безотходной технологии переработки угля.

Для обеспечения конкурентоспособности современных процессов газификации угля огромную роль играет положение на мировом энергетическом рынке. Уголь как энергетическое сырье и сырье для химической промышленности будет становиться все более конкурентоспособным по отношению к нефти и газу по мере роста на них цен на мировом рынке.

7. Синтезы на основе оксида углерода и водорода.

Синтезы на основе оксидов углерода и водорода дают возможность получать широкую гамму продуктов: углеводороды, спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны. Потребность народного хозяйства в этих продуктах исчисляется сотнями тысяч и миллионами тонн в год. В связи с ограниченностью мировых запасов нефти эти синтезы в последние годы приобретают все более важное значение.

В настоящее время химия и технология процессов на основе оксидов углерода и водорода развиваются по двум основным направлениям:

- создание новых, высокоселективных и активных катализаторов для синтеза индивидуальных химических соединений и высококачественных моторных топлив;
- совершенствование технологии превращения оксидов углерода и водорода на уже созданных катализаторах.

В табл. 7.1 приведена краткая характеристика некоторых процессов переработки синтез-газа в химические продукты.

Таблица 7.1

Состав продуктов и условия проведения некоторых процессов на основе синтез-газа

Процесс	Катализатор	Промотор	Температура, °C	Давление, МПа	Продукт
Синтез метана	Ni	ThO ₂ , MgO	250-500	0,1	Метан
Синтез высших углеводородов	Co, Ni	ThO ₂ , ZrO ₂ , MgO	150-200	0,1-1	Смесь парафинов и олефинов C ₁ -C ₁₀₀
Синтез высших углеводородов и кислородсодержащих соединений	Fe	Cu, NaOH, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	200-230	0,1-3	Парафины и олефины в смеси с кислородсодержащими продуктами
Синтез парафинов	Co	TiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , MgO	190-200	1	Преимущественно твердые парафины с t _{пл.} 70-100°C
Изосинтез	ThO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	400-450	10	Парафины, олефины преимущественно изостроения, ароматические углеводороды
Синтез метанола	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO	-	200-400	5-30	
Синтез высших спиртов	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al ₂ O ₃ , NaOH	180-220 390-490	1-3 15-25	Метанол Метанол и высшие спирты

Основными промышленными процессами, в которых используется синтез-газ как исходное сырье, являются производства метанола, высших углеводородов, аммиака и высших спиртов методом оксосинтеза. В настоящее время в проектах стремятся предусматривать на одном предприятии комплексную переработку синтез-газа с получением не только жидкого топлива, но и сжиженного газа, непредельных углеводородов, кислородсодержащих соединений и твердых парафинов. Направление синтеза и выход желаемых продуктов определяются экономическими факторами, подбором катализаторов, составом синтез-газа и выбором рабочих условий.

7.1. Синтез углеводородов аппаратурно-технологическое оформление процесса

В середине прошлого века было положено начало промышленного использования СО. В 1902 г. впервые был синтезирован метан из СО и Н₂.

В 1913 г. на Баденской анилиновой фабрике (Германия) была осуществлена реакция оксида углерода с водородом в присутствии оксидов кобальта и осмия, активированных щелочью. В 1923 г. Ф. Фишер и Г. Тропш установили, что эту реакцию катализируют также стальные стружки, пропитанные щелочью. В 1934 г. была построена первая опытная установка производительностью по углеводородам 1000 т в год, но промышленное производство углеводородов из СО и Н₂ началось лишь в 1938 г.

В конце 40-х - начале 50-х годов в связи с бурным развитием нефтедобычи интерес к синтезу углеводородов из СО и Н₂ как к способу получения моторных топлив резко упал. По существу, единственно применяемым оставался процесс, введенный в эксплуатацию в 1956 г. в Сасолбурге (ЮАР). Он включает разделение воздуха, газификацию бурого угля с получением смеси СО+Н₂, очистку синтез-газа и его подачу под давлением в реактор со стационарным или псевдооживленным слоем катализатора. В 1981 г. осуществлен пуск модернизированного производства с годовой мощностью более 2 млн. т валового продукта.

В начале 70-х годов с началом топливно-энергетического кризиса и в связи с проблемами сырья для химической и нефтехимической промышленности в ряде стран вновь начали проводить интенсивные исследования синтеза Фишера-Тропша. Основной задачей этих исследований является разработка более высокоселективных катализаторов, дающих высокий выход углеводородов изостроения и углеводородов с температурой плавления 75-80°С - церезинов. Особое место занимает разработка катализаторов для синтеза олефинов.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ относится к типу гетерогенно-каталитических реакций и осуществляется преимущественно на осажденных никелевых, кобальтовых и железных катализаторах или на плавленном железном катализаторе. Синтез-газ, поступающий на установку, должен быть обя-

зательно очищен от сернистых соединений (допускается не более 0,2 г серы на 100 м³ газа). В процессе синтеза наряду с различными углеводородами побочно образуются кислородсодержащие соединения - главным образом низкомолекулярные водорастворимые алифатические спирты, альдегиды, монокарбоновые кислоты. Количество этих веществ зависит от состава катализатора и условий проведения процесса.

Реакция синтеза углеводородов из СО и Н₂ экзотермична. Для технологических расчетов в среднем можно принять, что на 1 кг образующихся жидких продуктов выделяется примерно 17 МДж тепла. При проведении процесса в адиабатических условиях выделение такого количества тепла приведет к повышению температуры до 1500⁰С. Это недопустимо, так как катализаторы синтеза могут работать только при значительно более низких температурах: никелевые и кобальтовые катализаторы при 170-205⁰С, железные при 200-325⁰С, рутениевые при 160-225⁰С.

Синтез углеводородов можно проводить при атмосферном и повышенном давлении. В присутствии никелевых катализаторов процесс нельзя проводить при давлениях, намного превышающих атмосферное. Это связано с тем, что с ростом давления резко усиливается образование легколетучих карбониллов никеля, обладающих очень высокой токсичностью и коррозионной активностью. В присутствии кобальтовых и железных катализаторов давление может быть повышено до 2 МПа. Рутений при атмосферном давлении обладает невысокой активностью и лишь при давлении более 10 МПа его удельная производительность достигает такой же величины, как у кобальтовых и железных катализаторов при 0,1-2 МПа.

При прохождении синтез-газа через катализатор взаимодействие СО и Н₂ наиболее энергично протекает в верхних слоях - уже здесь достигается значительная глубина превращения СО. Нижние слои катализатора остаются при этом «недогруженными» по газу. Исходя из этого синтез проводят в несколько ступеней с выделением продуктов синтеза после каждой ступени. При этом в последующих ступенях степень превращения будет снижаться за счет обогащения синтез-газа инертными примесями, но будет достигнута значительная экономия в объеме реактора и увеличится длительность работы катализатора.

Все катализаторы, применяемые для синтеза углеводородов из СО и Н₂, весьма чувствительны к сернистым соединениям, галогенам, тяжелым металлам и смолистым веществам, поэтому для нормальной работы необходима тщательная очистка синтез-газа. Особенно это относится к газу, получаемому газификацией твердых топлив.

Очистку синтез-газа от механических примесей и смол проводят при помощи дезинтеграторов и электрофильтров.

Дезинтегратор - высокопроизводительный динамический газопромыватель, в котором сочетаются действие центробежной силы и мокрое осаждение и создается дополнительный напор для дальнейшего транспортирования

газа. Содержание механических примесей в газе после дезинтегратора $0,02-0,04 \text{ г/м}^3$.

Окончательная очистка газа от механических примесей проводится в электрофильтрах. На заводах синтеза из CO и H_2 преимущественное распространение получили пластинчатые электрофильтры с вертикальным или горизонтальным движением газа через электрическое поле. Содержание взвешенных частиц в газе после электрофильтра составляет не более $0,001 \text{ г/м}^3$.

Очищенный от пыли и смол синтез-газ направляют на дальнейшую обработку. В настоящее время вместо ранее применяемого комбинирования различных абсорбционных и адсорбционных процессов (грубая очистка, тонкая очистка при повышенной температуре, очистка в колоннах с активным углем) используется очистка холодным метанолом, которая позволяет в одну ступень отделить газ от примесей, отравляющих катализатор, а также избавиться от избытка диоксида углерода.

7.2. Синтез в газовой фазе

Технологическая схема синтеза углеводородов при атмосферном давлении в газовой фазе представлена на рис. 7.1. Очищенный синтез-газ нагревается в подогревателе (2) и поступает в реактор (1). После реактора парогазовая смесь охлаждается в оросительном холодильнике 4 оборотной водой. При охлаждении выделяется конденсатное масло, которое в смеси с водой выводится снизу холодильника. После отделения масла газовая смесь проходит установку адсорбции (5), где активным углем извлекают газовый бензин и газоль (смесь углеводородов C_1-C_6 с небольшим количеством CO , CO_2 , N_2 , H_2). Адсорбер периодически продувается паром получаемым с сепараторе (3). Парогазовая смесь направляется на разделение. Синтез-газ после адсорбера (5) проходит подогреватель (6) и поступает в реактор второй ступени (7). Далее процесс аналогичен первой ступени.

Реактор синтеза представляет собой цилиндрический аппарат с проходящими через него трубками, по которым циркулирует охлаждающая вода. Катализатор засыпан в пространство между трубками. Температура на входе в реактор 170°C , на выходе $190-195^\circ\text{C}$.

Конечными продуктами синтеза при атмосферном давлении являются углеводородный газ, бензин, компоненты дизельного топлива, парафиновый гач (фракция $320-380^\circ\text{C}$) и твердые парафины.

Отличительными особенностями синтеза при среднем давлении являются меньший выход бензина, а также высокая концентрация парафина и кислородсодержащих соединений, в состав которых входят жирные кислоты, корродирующие конденсационную аппаратуру. Поэтому в отличие от процесса при атмосферном давлении продукты синтеза, пройдя парафиноотделитель, поступают вначале на нейтрализацию, а затем на конденсацию.

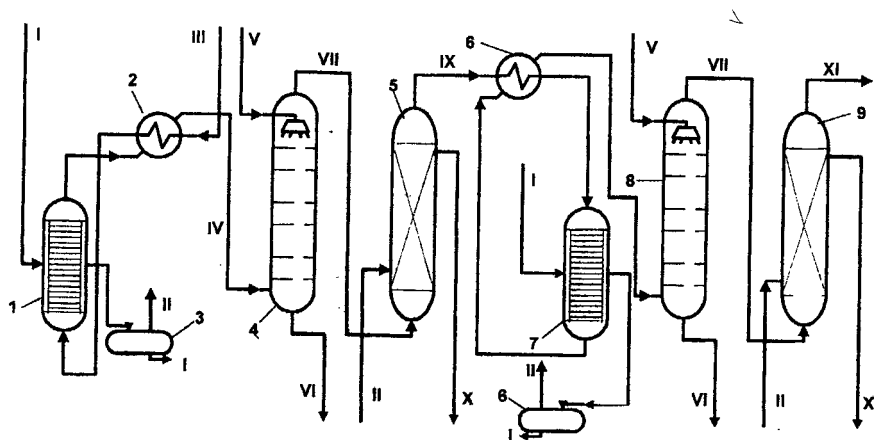


Рис. 7.1. Схема двухступенчатого синтеза углеводородов при атмосферном давлении: 1-реактор первой ступени; 2, 6-подогреватели газа; 3-сепараторы; 4, 8-оросительные холодильники; 5, 9-угольные адсорберы; 7-реактор второй ступени; I-охлаждающая вода; II-пар; III-синтез-газ; IV-газовая смесь; V-вода оборотная; VI-вода и конденсатное масло; VII-синтез-газ, газоль, бензин; VIII-пар; IX-синтез-газ на вторую ступень; X-парогазовая смесь; XI-остаточный газ

Принципиальная схема синтеза углеводородов в газовой фазе при среднем давлении (0,7-1,2 МПа) в три ступени приведена на рис. 7.2. Синтез-газ после соответствующей очистки компрессором (1) подают в реактор (2). Продукты синтеза, получаемые на первой ступени, проходят парафиноотделитель (5), установленный на газовом коллекторе для отделения основной массы парафина и части тяжелого масла, и направляют в нейтрализатор (7) и конденсатор (8). Нейтрализацию проводят карбонатом натрия в насадочных или колпачковых колоннах. Конденсаторы - кожухотрубные аппараты. Масло и щелочной раствор из нейтрализаторов, а также масло из конденсаторов направляются на сепарацию, где раствор щелочи отделяется от масла. Масло отделяется и направляется на переработку, а раствор щелочи вновь возвращается на орошение. Через определенное время раствор щелочи заменяют свежим.

Остаточный газ вместе с легким бензином и газообразными продуктами синтеза (C_1-C_4) через подогреватель (10), поступает в реактор второй ступени (11). Образующиеся продукты вновь проходят парафиноотделитель (5) и направляются на конденсацию и нейтрализацию. Остаточный газ после второй ступени поступает на третью ступень (12). Продукты с третьей ступе-

ни, пройдя парафиноотделитель (5), нейтрализатор (7) и конденсатор (8), направляются в масляный абсорбер (13), а остаточный газ после сброса давления собирается в газгольдере (9).

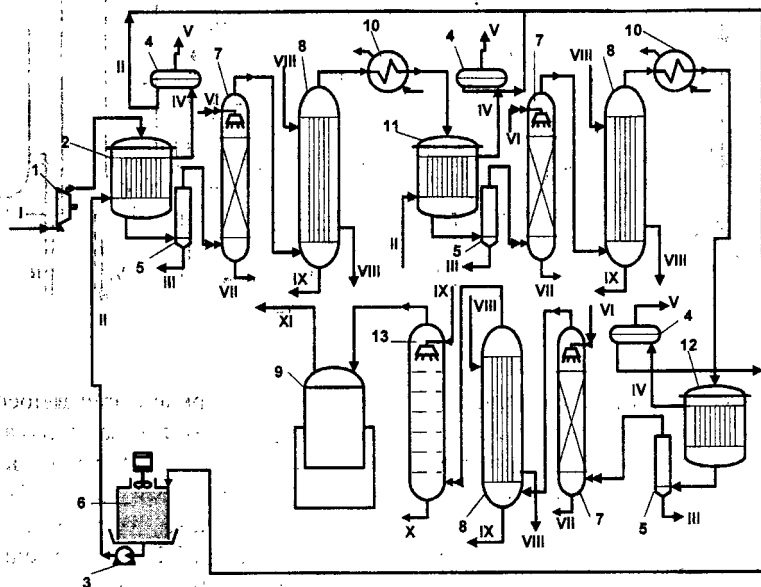


Рис. 7.2. Схема трехступенчатого синтеза углеводородов при среднем давлении в газовой фазе: 1-компрессор; 2-реактор первой ступени; 3-насос циркуляционной воды; 4-сепараторы; 5-парафиноотделитель; 6-градирня; 7-нейтрализаторы; 8-конденсаторы; 9-газгольдер; 10-подогреватели газа; 11-реактор второй ступени; 12-реактор третьей ступени; 13-абсорбер; I-синтез газ; II-охлаждающая вода; III-парафин и тяжелое масло; IV-парогазовая смесь; V-пар; VI-щелочной раствор; VII-масло и щелочной раствор; VIII-теплоноситель; IX-свежее масло; X-насыщенное масло; XI-остаточный газ

После конденсации жидких продуктов с третьей ступени синтеза в газе содержится газового бензина $50-60 \text{ г/м}^3$, а газа (C_3+C_4) $66-70 \text{ г/м}^3$. При масляной абсорбции извлекается до 99% бензина и до 87% углеводородов (C_3+C_4). Насыщенное поглотительное масло после десорбции вновь возвращается в цикл. В результате десорбции получают легкий бензин и углеводороды C_3+C_4 .

Газ собирается в газгольдере (9) и поступает на отмывку от CO_2 , затем

компримируется и направляется совместно с легким бензином на стабилизацию. Стабилизация - процесс удаления из бензина углеводородных газов и непредельных углеводородов. Отделившийся после компримирования неконденсируемый газ направляется в газгольдер. После стабилизации получают углеводороды C_3+C_4 и стабильный бензин. Стабильный бензин промывают щелочью и водой, после чего он поступает на склад готовой продукции.

Поглотительное масло, получаемое при дистилляции продуктов синтеза, применяется для улавливания бензина и газов в абсорберах. Это масло после десорбции периодически регенерируют, подвергая разгонке.

В результате дистилляции конденсатного масла получают тяжелый бензин, дизельное масло и остаток, состоящий в основном из парафина. Тяжелый бензин после промывки щелочью и водой поступает на смешение с легким бензином или после соответствующей обработки может выпускаться как растворитель. Дизельное масло выпускается как высокоцетановая присадка к дизельному топливу или как сырье для производства моющих средств. Парафиновый гач, собранный в парафиноотделителях, смешивают с остатком от разгонки конденсатного масла и продуктами, полученными при экстракции катализатора и подают на вакуум-дистилляцию с получением масла, мягкого и твердого парафина. Мягкий и твердый парафины после соответствующей очистки выпускают как товарные продукты. Реакционная вода после первой и второй ступени поступает на дистилляцию для выделения спиртового концентрата, отправляемого на дальнейшую переработку. Примерный материальный баланс первичных продуктов синтеза углеводородов представлен на рис. 7.3.

Синтез углеводородов под давлением можно проводить и с рециркуляцией газа. В этом случае исходный газ представляет собой смесь свежего синтез-газа с остаточным газом (рециркулятом) после отделения от него газового бензина и газаля. При синтезе с рециркуляцией газа при соответствующей температуре достигается большая нагрузка по газу с меньшим образованием метана; повышается выход продукта на 1 м^3 газа, улучшается теплоотвод; удлиняется срок службы катализатора; облегчается и ускоряется запуск реактора на свежем катализаторе, в синтезе с одним реактором удается получить такие же выходы продуктов, как и при двухступенчатом синтезе. Таким образом, применение рециркуляции позволяет заменить трехступенчатый синтез на двухступенчатый. В этом случае процесс можно осуществлять следующим образом: на первой ступени - с рециркуляцией газа, а на второй - с прямым проходом газа.

В зависимости от применяемого катализатора и условий проведения синтеза меняется и состав продуктов. Обычно жидкие и твердые углеводороды состоят главным образом из парафиновых и олефиновых углеводородов нормального строения.

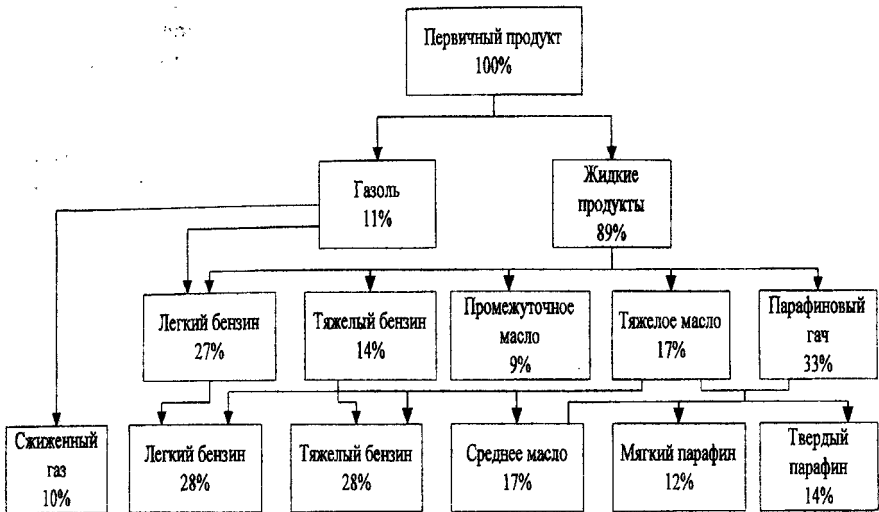


Рис. 7.3. Примерный материальный баланс первичных продуктов синтеза углеводородов

Содержание изопарафинов достигает 5-16 мас. %, причем они представлены в основном монометилзамещенными. При синтезе на железных катализаторах содержание олефинов выше, чем на кобальтовых. В случае применения железомедных катализаторов в синтезе при атмосферном давлении в значительных количествах образуются олефины с двойной связью у второго углеродного атома.

При синтезе на стационарном слое плавящегося железного катализатора при 320-330°C, 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 270 ч⁻¹ суммарная глубина его превращения достигает 80% при одноступенчатом процессе и 92-93% при двухступенчатом.

Содержание олефинов в бензиновой фракции достигает 70 мас. %, а в дизельном топливе 50 мас. %. В состав хлоросодержащих соединений, выделенных из реакционной воды, входят мас. % ацетальдегид-10, ацетон -5, этанол -55, н-пропанол -20, н-бутанол и высшие спирты - 10.

Данные о работе промышленных установок по синтезу углеводородов из CO и H₂ в газовой фазе на стационарном катализаторе показывают, что существующие установки различаются давлением (атмосферное или среднее), катализаторами (кобальтовые, железные, железомедные), числом ступеней (одна или несколько), наличием или отсутствием рециркуляции, производительностью по исходному газу, составом и выходом продуктов, а также использованием различных технологических приемов регенерации ката-

лизатора для обеспечения постоянной его производительности в течение работы (регенерация или экстракция). Все эти показатели вместе свидетельствуют о большой гибкости процесса, которая особенно проявляется в случае применения железных катализаторов.

7.3. Синтез в жидкой фазе

В первые годы промышленной эксплуатации установок синтеза на стационарном катализаторе в газовой фазе выявился ряд их существенных недостатков, к которым в первую очередь относятся:

- плохой отвод реакционного тепла, обусловленный малой теплопроводностью катализатора. Следствием этого явилась необходимость создания большой поверхности теплообмена, что приводило к небольшой удельной производительности реактора;
- сложность загрузки и выгрузки катализатора, так как восстановленный катализатор пирофорен;
- невозможность существенно менять состав продуктов.

Многие из этих недостатков можно устранить, если проводить синтез в жидкой фазе. В 1953 г. была пущена установка мощностью 11,5 т углеводородов в сутки. При синтезе в жидкой фазе на железном катализаторе можно перерабатывать газ с высоким содержанием CO при глубине его превращения до 90% и получать при этом продукты, более чем на 80% состоящие из олефинов. Синтез в жидкой фазе на газе, обогащенном CO , позволяет существенно снизить метанообразование (за счет низкого парциального давления водорода) и полностью исключить местные перегревы.

На рис. 7.4 показан реактор для синтеза углеводородов из CO и H_2 в жидкой фазе.

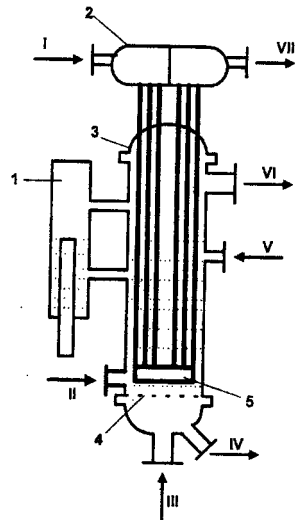


Рис. 7.4. Реактор синтеза углеводородов в жидкой фазе: 1- регулятор уровня; 2-паросборник; 3-реактор; 4-газораспределительная решетка; 5-трубчатый холодильник; I-вода; II-низкокипящие первичные продукты; III-синтез-газ; IV-жидкая фаза, отработанный катализатор; V-свежий катализатор; VI-реакционный-газ; VII-пар.

В реакторе такого типа превращение газа протекает на измельченном железном катализаторе, суспендированном в жидкости. Наиболее подходящей жидкой средой является фракция синтетических углеводородов с высокой температурой кипения (парафиновый гач или твердый парафин).

Реактор представляет собой барботажную колонну диаметром 1,5 м с реакционным объемом 10 м^3 . Внутри колонны находятся охлаждающие трубки, соединенные с паросборником. В результате утилизации реакционного тепла получают водяной пар с давлением более 5 МПа. Регулируя давление в паросборнике, можно поддерживать температуру синтеза в заданных пределах. Перепад температуры по высоте реактора практически отсутствует вследствие принудительного перемешивания катализаторной суспензии и хорошего теплоотвода. Для отвода тепла, выделяющегося на 1000 м^3 превращенного газа, требуемая поверхность теплообмена составляет всего 50 м^2 . Загрузку и выгрузку катализаторной суспензии осуществляют с помощью насосов.

Технологическая схема синтеза углеводородов в жидкой фазе приведена на рис. 7.5. Синтез-газ, очищенный от сернистых соединений, компрессором (1) сжимают до 1,2 МПа и после прохождения им теплообменника (2), где он нагревается за счет тепла остаточного газа, через распределительное устройство подают в реактор (3). Из остаточного газа, отходящего с верха реактора, путем теплообмена с исходным газом выделяют высококипящие продукты синтеза и часть испарившейся жидкой среды. Эти продукты собирают в емкости (5). Низкокипящие жидкие продукты синтеза и образующиеся пары воды, пройдя водяной холодильник (4), где происходит конденсация и охлаждение продуктов до 30°C , также поступают в емкости (5). Разделение первичных продуктов синтеза и воды происходит в аппаратах (6). Остаточный газ после охлаждения направляют на установку (10), где его промывают маслом под давлением или пропускают через активный уголь для отделения CO_2 . Эту операцию проводят в том случае, если остаточный газ возвращают на циркуляцию или направляют на вторую ступень синтеза.

Высококипящие первичные продукты синтеза не выносятся с остаточным газом - их выделяют из суспензии, которую на специальном фильтре (8), работающем под давлением, отделяют от катализатора, возвращаемого в реактор.

Оксидный железный осажденный катализатор, тонко измельченный в жидкой среде до размеров 5-50 мкм, поступает в аппарат (11). Перед пуском реактор заполняют жидкой средой, включают обогрев и подают синтез-газ ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1,5$). В этих условиях начинается формирование катализатора, которое продолжается несколько часов. После начала синтеза выключают обогрев и регулируют температуру, отбирая водяной пар из паросборника с таким расчетом, чтобы степень превращения исходного синтез-газа не превышала 90%.

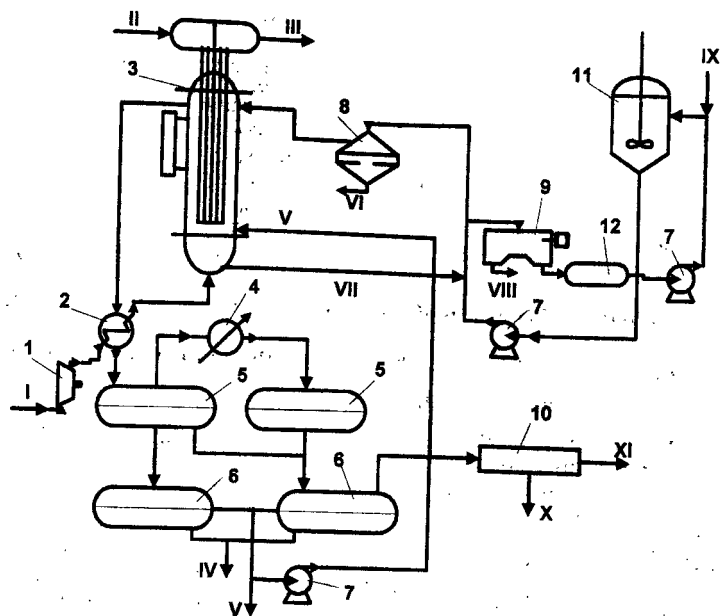


Рис.7.5. Схема синтеза углеводородов в жидкой фазе: 1-компрессор; 2-теплообменник; 3-реактор; 4-конденсатор; 5-продуктовые емкости; 6-разделительные емкости; 7-насосы; 8-фильтр; 9-центрифуга; 10-установка для выделения CO_2 ; 11-аппарат для приготовления суспензии катализатора; 12-емкость для масла; I-очищенный газ; II-вода; III-водяной пар; IV-вода; V-низкокипящие первичные продукты; VI-высококипящие первичные продукты; VII-жидкая фаза и оработанный катализатор; VIII- оработанный катализатор; IX- свежий катализатор; X-остаточный газ; XI- CO_2

Основные показатели синтеза углеводородов в жидкой фазе приведены в табл. 7.2. Из таблицы видно, что синтез в таких условиях в присутствии железного катализатора приводит к образованию главным образом углеводородов бензиновой фракции.

Синтез углеводородов в жидкой фазе, кроме того, обладает гибкостью: меняя условия проведения процесса и состав исходного синтез-газа, можно получать продукты различного состава.

Таблица 7.2.
Состав продуктов жидкофазного синтеза.

Продукты	Доля, мас. %	Продукты	Доля, мас. %
Метан+этан	3,2	Фракции °С	
Этилен	3,6	40-180	53,6
Углеводороды C ₃	22,6	180-220	4,0
Углеводороды C ₄	5,1	220-320	6,0
		>320	1,9

7.4. Характеристика и основные направления использования продуктов синтеза

Товарными продуктами синтеза из CO и H₂ являются газоль, бензин, дизельное топливо, парафин, церезин и остаточный газ, а в случае синтеза под давлением и в присутствии железных катализаторов - спирты и другие кислородсодержащие продукты, выделяемые из реакционной воды.

Газоль служит сырьем для производства сжиженных газов, полимербензина, спиртов, изооктана. В состав газоля, получаемого при атмосферном давлении, наряду с углеводородными газами входят оксид и диоксид углерода, азот и водород.

Жидкие продукты синтеза применяются в качестве моторного топлива (главным образом дизельного), а также представляют большой интерес как сырье для химической промышленности.

Получаемый при обычном процессе синтеза бензин имеет низкое октановое число, так как содержит в основном парафиновые углеводороды нормального строения. Поэтому в настоящее время бензиновые фракции представляют интерес только как сырье для различных процессов. Каталитическим риформингом этих фракций может быть получен катализат с 50-60 мас. % ароматических углеводородов. Бензиновые фракции можно подвергать пиролизу с целью получения этилена, а четкой ректификацией предварительно гидрированных фракций можно получать индивидуальные парафины C₅-C₁₄ нормального строения высокой чистоты.

Масляные фракции, получаемые на стадиях конденсации и нейтрализации продуктов синтеза, представляют собой главным образом смеси парафиновых углеводородов с незначительным содержанием олефинов и различаются в основном физическими характеристиками.

В дальнейшем эти фракции подвергают разгонке. Фракцию 180-320°С используют как высокоцетановую добавку (цетановое число 70-90) к дизельным топливам, а также для производства высококачественных смазочных масел путем их хлорирования и последующей конденсации с ароматическими углеводородами. Сульфированием или сульфохлорированием этой фракции можно получать алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты.

При перегонке высококипящих продуктов синтеза с водяным паром в вакууме получают мягкий и плиточный парафин (фракция 320-460⁰С) и твердый парафин-церезин. Фракцию 320-380⁰С (парафиновый гач) можно использовать в двух направлениях. Из нее выделяют парафиновые углеводороды с температурой плавления 50-52⁰С, являющиеся сырьем для производства синтетических жирных кислот, а при термическом или каталитическом крекинге гача получают олефины, при ректификации которых отбирают несколько фракций.

1. Фракция 40-140⁰С содержит 80-90 мас. % α -олефинов, которые используют в качестве сырья для оксосинтеза, и небольшое количество цис-изомеров β -олефинов.

2. Фракции 140-180 и 240-280⁰С используют как сырье в производстве вторичных алкилсульфатов - синтетических моющих средств.

3. Фракция 180-240⁰С применяется для производства алкиларилсульфонатов (алкилбензолы с боковой цепью из 9-12 атомов углерода).

В зависимости от условий проведения процесса и применяемого катализатора соотношение между жидкими углеводородами и реакционной водой колеблется в очень широких пределах - от 1 : 0,4 до 1 : 2,6. В воде наряду с нейтральными кислородсодержащими веществами содержатся и кислоты. В жирных кислотах, выделенных из содового раствора, подаваемого на скрубберы для промывки синтез-газа, обычно содержатся муравьиная, уксусная, пропионовая и другие карбоновые кислоты с числом углеродных атомов до 16.

Из реакционной воды путем дистилляции получают спиртовой концентрат, из которого затем выделяют спирты.

В зависимости от технологических параметров процесса, проводимого на стационарном слое катализатора в газовой фазе, первичные продукты синтеза можно направить на выработку:

- только автомобильного бензина;
- автомобильного бензина и дизельного топлива;
- автомобильного бензина, дизельного топлива и сжиженного газа;

После очистки метанолом остаточный газ состоит в основном из CO, H₂ и CH₄; содержание CO₂ и N₂ весьма незначительно. Основные пути его использования:

- в качестве отопительного газа (теплота сгорания от 17000 до 21000 кДж/м³);
- как циркуляционный газ или для подачи на вторую ступень синтеза;
- для парокислородной конверсии - в результате конверсии метана, содержащегося в остаточном газе, можно получить синтез-газ с высоким содержанием водорода.

7.5. Перспективы развития процесса Фишера-Тропша

Первые промышленные установки синтеза Фишера-Тропша были оборудованы пластинчатыми реакторами, работавшими при атмосферном давлении на кобальтовых катализаторах. В процессе работы катализатор постепенно терял активность вследствие отложения на нем высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Поэтому реактор периодически останавливали и экстрагировали парафины с катализатора бензиновой или дизельной фракцией. Срок службы катализатора составлял 3-6 мес. Таким образом, этот процесс как с технической, так и с экономической стороны являлся неудовлетворительным.

Переход на средние давления 0,7-1,2 МПа и применение реакторов типа «труба в трубе» позволили существенно улучшить показатели процесса. Основной положительный эффект заключался в том, что образующимися жидкими углеводородами, выкипающими в интервале 180-320°С, непрерывно экстрагировали вещества, отлагающиеся на катализаторе.

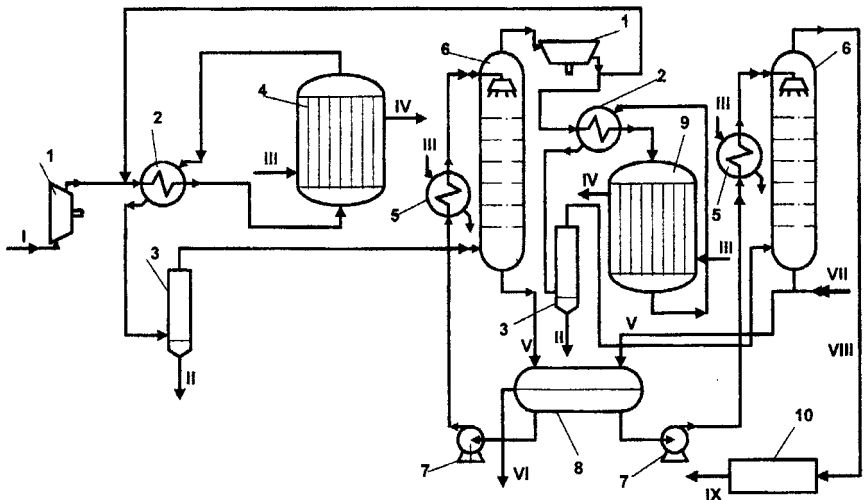


Рис. 7.6. Схема синтеза углеводородов при среднем давлении с рециркуляцией остаточного газа: 1-компрессор; 2-теплообменник; 3-парафиноотделители; 4, 9-реакторы; 5-холодильники масла; 6-оросительные холодильники-конденсаторы; 7-насосы; 8-отстойник; 10-установка очистки газа активным углем; I-очищенный синтез-газ; II-парафин; III-вода; IV-пар; V-щелочь + масло; VI-масло; VII-свежая щелочь; VIII-остаточный газ; IX-циркулирующий газ

Это позволяло вести синтез без остановок на регенерацию.

В настоящее время осуществляется переход к способу с возвращением остаточного газа (после выделения из него основной части продуктов синтеза) на рециркуляцию (рис. 7.6).

Применение рециркуляции дает возможность увеличить скорость газового потока и улучшить теплоотвод. Метанообразование уменьшается, а степень превращения реагентов и производительность реактора увеличиваются примерно в 1,5 раза.

Очищенный и компримированный синтез-газ подогревается парогазовой смесью в теплообменнике (1) и поступает в три параллельно работающих реактора первой ступени (4). Один из реакторов является резервным. После теплообменника парогазовая смесь поступает в оросительный холодильник-конденсатор (6), где охлаждается и нейтрализуется раствором щелочи. Снизу конденсатора выводится масло, а остаток синтез-газа сжимается и делится на два потока. Один подается в реакторы второй ступени (9). Другой возвращается на первую. Остаточный газ после второй ступени очищается активированным углем в установке (10) и возвращается в цикл.

Исследование теплоотвода в ректорах привело к созданию многотрубного реактора (рис. 7.7), по производительности в 25-30 раз превышающего реактор типа «труба в трубе». В одном реакторе находятся 2052 трубы с общим объемом катализатора 40 м³. Охлаждающая поверхность равна всего 230 м² на 1000 м³ превращенного синтез-газа, что составляет лишь 5% от охлаждающей поверхности пластинчатых реакторов и 7% от той же величины для реакторов «труба в трубе». Установка для синтеза углеводородов в газовой фазе на стационарном катализаторе, оборудованная реакторами такого типа, эксплуатируется в Сасолбурге (ЮАР).

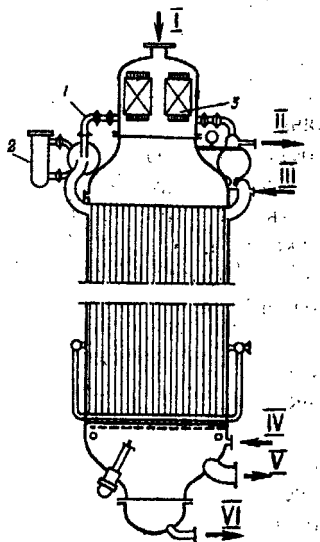


Рис. 7.7. Многотрубный реактор: 1-труба вывода конденсата; 2-регулятор подачи воды; 3-подогреватель газа; I-синтез-газ; II-пар; III-вода; IV-CO₂; V-газообразные продукты реакции; VI-парафин.

Практический интерес может представить также полочный адиабатический, с промежуточным охлаждением реактор, разработанный фирмой Лурги (рис. 7.8). В схеме предусмотрены охлаждение рециркулирующего горячего газа и последующее его смешение с холодным рециркулирующим газом. Соединяя последовательно большое число катализаторных слоев, можно в принципе построить полочный реактор любого размера. Преимуществом такого реактора является возможность повышения температуры синтеза от ступени к ступени. При этом компенсируется снижение скорости реакции за счет уменьшения концентрации реагентов.

Синтез-газ сжатый в компрессоре (7) подается в смесители (4), где смешивается с горячим циркуляционным газом и поступает в реактор 6 на полки со слоями катализатора. Продукты реакции выводятся из нижней части реактора и пройдя насос (5) делятся на два потока: один попадает в конденсатор (2) и сборник (1), а второй после подогревателя (3) возвращается в реактор.

Еще одной технической новинкой при разработке высокопроизводительного синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу явился синтез в потоке взвешенного порошкообразного катализатора (рис. 7.9). Температура синтез-газа на входе в реактор составляет примерно 160°C , давление 2,2 МПа. В синтез-газ вводят поток катализатора, нагретого до 350°C . В восходящем потоке газа и катализатора происходит быстрое выравнивание температуры, которая в ходе синтеза повышается.

Газ после нагрева в печи (1) смешивается с катализатором и по подъемной трубе транспортируется в реактор (5). В реактор вмонтированы два холодильника для отвода выделяющегося тепла. Газ и катализатор движутся

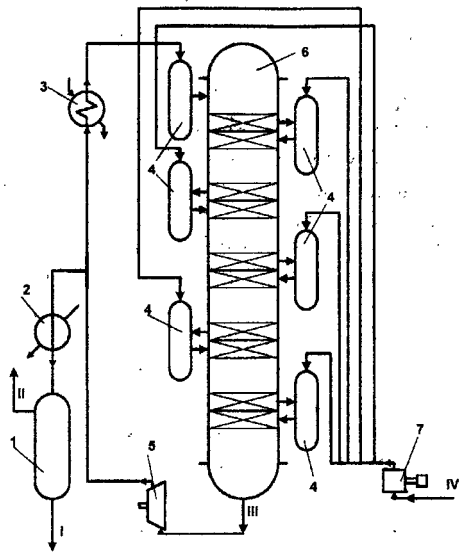


Рис. 7.8. Схема синтеза углеводородов в полочном реакторе: 1-сборник; 2-конденсатор; 3-подогреватель; 4-смесители; 5-насос горячего циркуляционного газа; 6- реактор; 7-компрессор синтез-газа; I-вода + масло; II-отходящий газ; III-парогазовая смесь; IV-синтез-газ

прямотоком по трубкам холодильников. За счет утилизации тепла получают пар высокого давления. Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят с верха через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор (3). Газ последовательно проходит два циклона (4) для отделения порошкообразного катализатора. Катализатор заполняет стояк и нижнюю часть сепаратора.

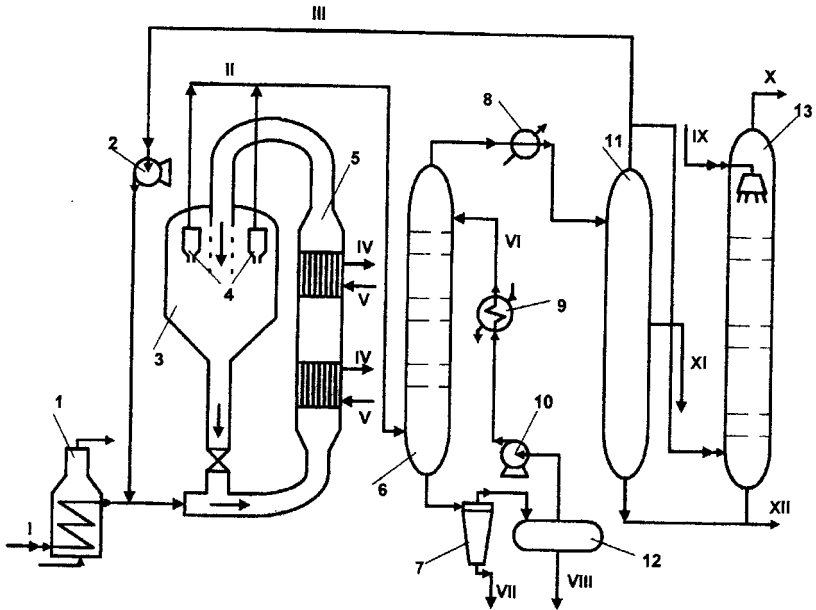


Рис. 7.9. Схема синтеза углеводородов в потоке взвешенного порошкообразного катализатора: 1-печь; 2-насос; 3-колонна-сепаратор; 4-циклоны; 5-реактор; 6-колонна-сепаратор; 7-циклон; 8-конденсатор; 9-холодильник масла; 10-насос масла; 11-сепарационная колонна; 12-сборник масла; 13-колонна для промывки газа; I-синтез-газ; II-реакционные газы; III-циркулирующий газ; IV-пар; V-вода; VI-масло; VII-катализаторный шлам; VIII-масло балансовое количество; IX-промывная вода; X-остаточный газ; XI-бензин; XII-вода и водорастворимые продукты

Продукты синтеза выводятся с верха колонны и поступают в колонну (6) для промывки маслом. Из нижней части колонны выводятся катализаторный шлам и тяжелое масло. Балансовое количество масла выводится на пе-

переработку, а остаток возвращается в колонну. Парогазовая смесь выходит с верха колонны 6 и после конденсатора (8) поступает в сепарационную колонну (11). Синтез-газ выходит с верха колонны и возвращается в реактор (5). Снизу выводится вода и водорастворимые продукты. Из средней части выводится бензин.

Часть газа, циркулирующего в системе, для удаления CO_2 промывается в колонне (13) содовым раствором.

Говоря о перспективах развития синтеза углеводородов из CO и H_2 , необходимо подчеркнуть большое практическое значение создания таких катализаторов, в присутствии которых наряду с алифатическими углеводородами нормального строения образуются ароматические и циклопарафиновые углеводороды, а также изопарафины.

Весьма актуальным направлением в области синтеза из CO и H_2 является разработка катализаторов прямого синтеза низших олефинов - этилена, пропилена, бутенов, представляющих собой основное сырье для химической и нефтехимической промышленности.

С точки зрения производства синтетического топлива очень важен и перспективен синтез кислородсодержащих соединений и в первую очередь метанола.

7.6. Синтез метанола

Результаты первых опытов по каталитическому гидрированию оксида углерода показали, что в продуктах реакции (особенно в водном слое) наряду с углеводородами присутствуют различные кислородсодержащие соединения.

В присутствии подщелоченных оксидов кобальта или осмия при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и $10\text{--}20$ МПа из CO и H_2 получают главным образом жидкий продукт, представляющий собой смесь спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с небольшой примесью углеводородов.

Фишер и Тропп разработали процесс синтол, который осуществляли при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ и $10\text{--}15$ МПа в присутствии подщелоченного оксида двухвалентного железа. Продукт реакции - смесь спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и других органических соединений.

Открытие катализаторов на основе оксидов цинка и хрома явилось значительным шагом в разработке избирательного синтеза метанола из оксида углерода и водорода. Высокие выходы метанола удалось впервые получить в присутствии этих катализаторов при сравнительно высоких давлениях. Вскоре выяснилось, что модифицирование этих катализаторов добавкой солей или оксидов щелочных металлов приводит к образованию жидких продуктов, состоящих главным образом из алифатических спиртов. С этого момента дальнейшее развитие промышленного синтеза кислородсодержащих соединений из CO и H_2 в основном пошло по двум направлениям: синтез высших

алифатических спиртов и синтез метанола.

Процессы получения высших спиртов можно разбить на три группы:

- синтез на катализаторах, аналогичных применяемым в синтезе Фишера - Тропша;
- синтез метанола на модифицированных катализаторах;
- синтез из оксида углерода, водорода и олефинов (оксосинтез).

7.7. Промышленное оформление процесса синтеза метанола

Сейчас пути использования метанола в качестве сырья можно подразделить на традиционные (например для получения формальдегида, растворителей, метилгалогенидов и хлороформа, метиламинов, метилметакрилата, диметилтерефталата и прочих) и новые, в частности для получения уксусной кислоты карбонилированием метанола и производство белка.

В настоящее время на большинстве заводов метанол получают на оксидных цинк-хромовых катализаторах, а также на цинк-медных катализаторах, позволяющих проводить процесс в более мягких условиях.

На цинк-хромовых катализаторах процесс осуществляют при 360-380°C, 25-32 МПа и объемной скорости циркулирующего газа, содержащего 10-20% СО (СО: Н₂ от 1:5 до 1:10), равной 100-600 ч⁻¹. Часто синтез метанола совмещают с процессами деструктивной гидрогенизации и синтезом аммиака, что улучшает технико-экономические показатели процесса. Активность цинк-хромового катализатора зависит от способа его приготовления, соотношения Сг : Zn и способа предварительной обработки, в процессе которой формируется активная структура. Содержание оксида хрома в этих катализаторах составляет 20-30%. Наличие в катализаторе трудновосстановимого оксида хрома препятствует спеканию оксида цинка и образованию шпинели, в результате чего активность и селективность катализаторов длительное время остаются высокими.

Тепловой эффект реакции увеличивается с повышением давления, а влияние температуры наиболее заметно в интервале 10-30 МПа. В промышленных условиях синтез метанола протекает в присутствии инертных газов (N₂, Ar, CH₄) и СО₂.

В последние годы промышленное применение получили медь-цинк-хромовые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия и восстановленные при 140-180°C. Эти катализаторы обладают высокой удельной производительностью при 260-280°C и 4-5 МПа. Обязательна очистка выходящего из газогенератора синтез-газа от соединений серы и других примесей, являющихся ядами для катализатора, используемого на стадии синтеза.

В настоящее время в мире построено 25 заводов по производству аммиака и метанола, использующих синтез-газ из угля вместо традиционного сырья - природного газа или нефти. Производительность этих предприятий составляет до 1000 т метанола в сутки. При этом большие капитальные вло-

жения компенсируются низкими затратами на сырье и высоким термическим КПД.

Современный способ синтеза метанола основан на процессе, в котором реализована многослойная загрузка катализатора в реакторе, а охлаждение протекает за счет секционного ввода холодного газа (рис. 7.10).

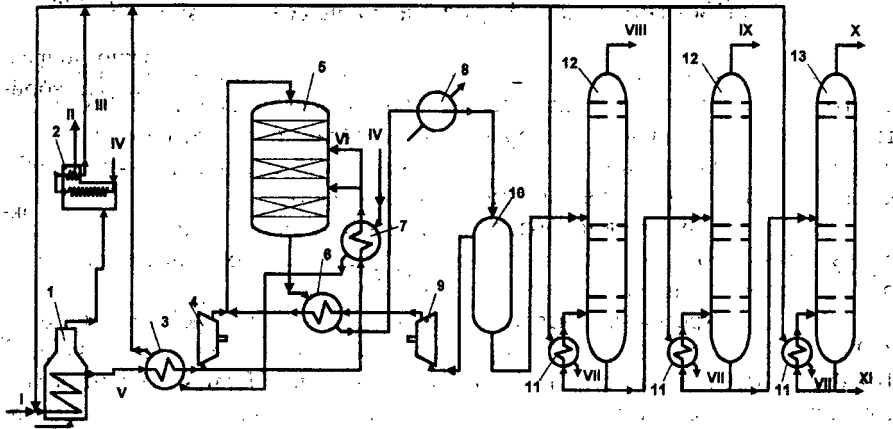


Рис. 7.10. Схема синтеза метанола в шахтном реакторе: 1-печь; 2-котел-утилизатор; 3-бойлер; 4-компрессоры; 5-реактор; 6, 7-теплообменники; 8-конденсатор; 9-циркуляционный компрессор; 10-сепаратор; 11-кипяильники; 12-отгонные колонны; 13-колонна получения товарного метанола; I-углеводородное сырье; II-дымовые газы; III-пар; IV-вода; V-горячий синтез-газ; VI-холодный синтез-газ; VII-конденсат; VIII-остаточный газ; IX-легкие продукты; X-товарный метанол; XI-высшие спирты

Жидкое углеродное сырье после каталитической или абсорбционной очистки от сернистых примесей смешиваются с водяным паром. Смесь поступает в печь пиролиза (1). Горячий синтез-газ ($\approx 800^{\circ}\text{C}$) охлаждается в теплообменнике (3) и сжимается компрессором (4). Часть сжатого газа дополнительно охлаждается в теплообменнике (7) и поступает в реактор (5) для охлаждения реакционной смеси. Из реактора смесь, пройдя теплообменник (6) и конденсатор (8), поступает в сепаратор (10), где отделяется непрореагировавший газ. Затем, пройдя две отгонные колонны (12), в которой отделяют остаточный газ и легкие продукты (формальдегид, ацетальдегид), метанол с примесью высших спиртов подается ректификационную колонну (13), где

получают товарный метанол и кубовый остаток, содержащий высшие спирты.

Тепло отходящих газов используют для получения технологического пара. В процессе можно использовать синтез-газ, полученный неполным окислением угля или тяжелых нефтяных остатков в присутствии пара. Этот газ содержит в основном H_2 , CO и небольшое количество CO_2 . После очистки от сернистых соединений состав газа регулируют таким образом, чтобы получить оптимальное соотношение H_2 : $(CO+CO_2)$, и газ вводят в реактор синтеза без дополнительного компримирования.

Синтез ведут над медьсодержащим катализатором при $200-300^{\circ}C$ и 5-10 МПа. Срок службы катализатора 3-4 года. В реакторе катализатор расположен несколькими слоями на распределительных решетках (рис. 7.11). Распределительные трубы сконструированы таким образом, что они не мешают загрузке и выгрузке катализатора.

Реакционную смесь охлаждают холодным синтез-газом в нескольких точках по высоте реактора. Процесс характеризуется высокой эффективностью утилизации выделяющегося тепла.

Новым направлением в синтезе метанола является использование псевдоожиженного катализатора по технологии фирмы Лурги. Преимущество этого способа заключается в существенном уменьшении количества рециркулирующего газа и повышении концентрации метанола в реакционных газах.

По этому способу метанол получают при 5 МПа, а в качестве исходного сырья для получения синтез-газа используют метан, тяжелые нефтяные остатки, уголь.

На рис. 7.12 представлена схема процесса, исходным сырьем для которого служат нефтяные остатки.

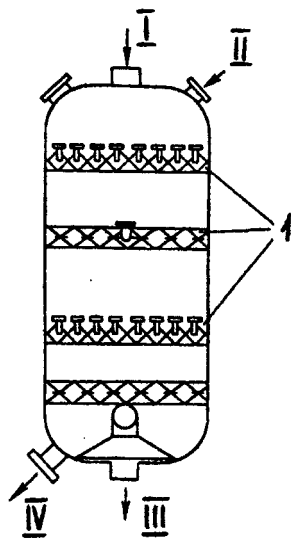


Рис. 7.11. Шахтный реактор для синтеза метанола: 1-распределительные решетки; I-синтез-газ; II-свежий катализатор; III-продукты реакции; IV-отработанный катализатор

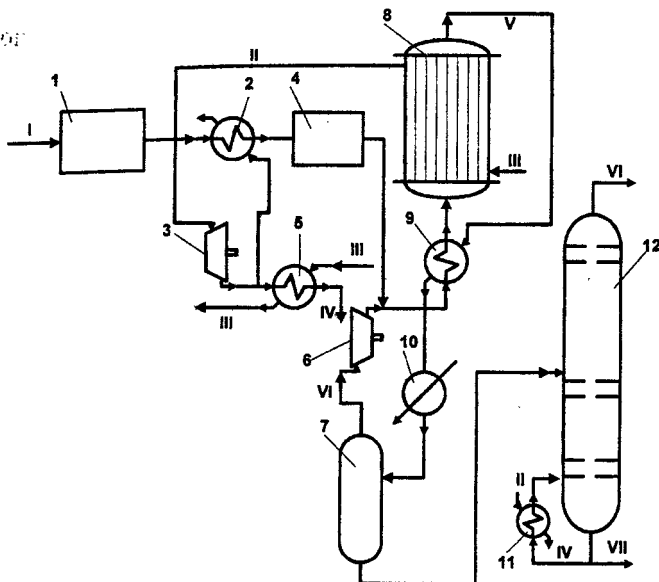


Рис. 7.12. Схема синтеза метанола по способу фирмы Лурги: 1-реактор газификации; 2, 5, 9-теплообменники; 3-турбина; 4-установка очистки синтез-газа; 6-компрессор; 7-сепаратор; 8-реактор синтеза метанола; 10-конденсатор; 11-кипятильник; 12-колонна ректификации метанола; I-углеводородное сырье; II-пар; III-вода; IV-конденсат; V-продукты реакции; VI-метанол; VII-кубовый остаток

Окисление углеводородного сырья ведут в реакторе (1) в присутствии водяного пара при $1400-1450^{\circ}\text{C}$ и $5,5-6$ МПа и получают смесь H_2 и CO (1:1) с примесью CO_2 , CH_4 и сажи. Тепло отходящих газов используют для получения пара высокого давления в теплообменнике (2). Синтез-газ отмыывают от сажи, очищают от сернистых соединений в блоке очистки (4). Под давлением $5-5,5$ МПа газ подогревают в теплообменнике (9) и без дополнительного компримирования вводят в реактор синтеза (8). Синтез метанола ведут при $250-260^{\circ}\text{C}$; при этом на 1 кг метанола получают $1,4$ кг пара высокого давления. Выходящую из реактора газовую смесь охлаждают и конденсируют. Метанол-сырец отделяют в сепараторе (7), а непрореагировавший синтез-газ компримируют и возвращают в реактор (8) на синтез. Часть газа используют для очистки исходного сырья от соединений серы или в качестве топливного газа. Товарный метанол получают в ректификационной колонне (12)

Создание новых технологических процессов по переработке метанола в высокооктановый бензин, этанол, уксусную кислоту и другие продукты вызывает повышенный спрос на это сырье. Другое направление потребления метанола - использование в качестве топлива.

Решение проблемы топлива для двигателей внутреннего сгорания путем использования метанола рассматривается с нескольких точек зрения:

- метанол - заменитель бензина;
- метанол - добавка к бензинам;
- метанол - сырье для производства высокоэффективных антидетонаторов: метил-трет-бутилового и метил-трет-пентилового эфиров.

Проблема использования спиртов в качестве моторного топлива не нова. Применение спиртовых смесей наряду с уменьшением вредных выбросов позволяет уменьшать расход высокооктановых добавок к бензину для улучшения его антидетонационных показателей.

7.8. Применение метанола

Пригодность жидкого топлива для двигателей внутреннего сгорания определяется прежде всего его физико-химическими свойствами.

Метанол по ряду важных характеристик превосходит лучшие сорта углеводородных топлив. Однако он обладает и рядом недостатков: высокой гидрофильностью, токсичностью, агрессивностью по отношению к некоторым металлам и пластикам. Использование чистого метанола в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания потребует существенной реконструкции автомобилей. Исследования показали, что КПД имеющихся «метанольных» двигателей на 20% выше, чем КПД традиционных. Причины более высокого КПД и вызванного этим уменьшенного расхода топлива можно объяснить более высокой степенью сжатия (1 : 13), более полным сжиганием топлива, более высокой скоростью сгорания.

При добавлении небольших количеств метанола (2-7%) к бензину не потребуется реконструкции двигателя. Добавление метанола к топливу приводит к уменьшению вредных выбросов в атмосферу, а октановое число такой смеси с увеличением содержания метанола повышается. Поскольку теплота сгорания метанола почти вдвое меньше, чем у бензина, то можно было бы ожидать, что и объемный расход смешанного горючего возрастет в соответствии с этой разностью. Но, как показали исследования, эти предположения не подтвердились. При добавлении метанола в количестве до 5% не наблюдается увеличения расхода смешанного топлива по сравнению с расходом чистого бензина. При подмешивании 15 об. % метанола увеличение расхода топлива равно 4-5%.

Кроме прямого использования метанола в качестве горючего или как компонента моторного топлива, все больший интерес приобретает метанол как исходное сырье для производства высокоэффективных антидетонаторов -

метил-трет-бутилового и метил-трет-пентилового эфиров. Добавление 5-15 мас. % этих эфиров даст возможность практически отказаться от подмешивания к бензинам тетраэтилсвинца.

Синтез метил-трет-бутилового эфира осуществляют с высокой селективностью путем взаимодействия метанола и изобутена в присутствии кислых катализаторов. В настоящее время метил-трет-бутиловый эфир рассматривается как один из наиболее вероятных неуглеводородных компонентов бензина. Значительному распространению производства этого антидетонатора будет способствовать использование бутенов, образующихся вследствие перехода на пиролиз тяжелого нефтяного сырья. Это приводит к повышенному выходу бутенов, которые не могут быть полностью использованы в процессе алкилирования из-за дефицита изобутана. Выход изобутана в процессе каталитического крекинга заметно уменьшился в связи с переходом к крекингу в лифт-реакторе.

Открытие высококремнеземных цеолитов дало возможность разработать метод превращения метанола в углеводороды. Преимущества этого процесса заключаются в его высокой селективности. Получаемый бензин имеет высокое октановое число. Применяемые типы катализаторов ограничивают число атомов углерода в получаемых углеводородах до 11, т. е. производится только бензин. В качестве сырья можно применять обводненный метанол без предварительной очистки. В процессе реакции на катализаторе происходит отложение углерода и его время от времени необходимо выжигать.

В настоящее время прорабатываются три схемы получения бензина из метанола.

1. Двухступенчатое превращение - на первой стадии из метанола получают диметиловый эфир, а на второй - диметиловый эфир на цеолитном катализаторе превращают в углеводороды. Из-за выделения большого количества тепла в системе требуется значительное количество циркуляционного газа, чтобы ограничить рост температуры до определенной величины.

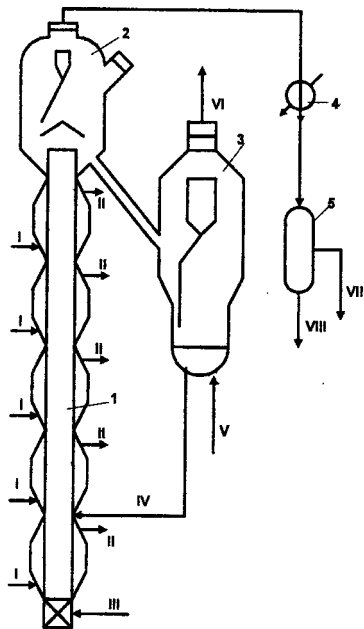
2. Превращение метанола в псевдоожиженном слое катализатора.

3. Одноступенчатое превращение метанола в бензин в трубчатом лифт-реакторе. По этой схеме тепло, выделяющееся при реакции, используется для получения пара.

Одноступенчатый процесс является наиболее отработанным. В настоящее время работает несколько полупромышленных установок. Схема реакторного блока такой установки представлена на рис. 7.13.

Процесс протекает в две стадии: сначала метанол дегидратируется до равновесного состояния в смесь диметилового эфира и воды (при этом выделяется 20% суммарного тепла реакции), а затем полученная смесь вместе с непрореагировавшим метанолом превращается в бензин.

Рис. 7.13. Реакторный узел синтеза бензина из метанола: 1-реактор; 2-сепаратор; 3-регенератор; 4-холодильник; 5-фазоразделитель; I-охлаждающая вода; II-пар; III-пары метанола; IV-катализатор; V-воздух; VI-дымовые газы; VII-бензин; VIII-вода.



Пары метанола смешиваются в лифт-реакторе 1 с горячим микросферическим катализатором поступающим из регенератора 3. Затем смесь парогазовых продуктов и катализатора поступает в сепаратор 2, отделившийся катализатор ссыпается в регенератор 3, где происходит выжигание кокса. Парогазовая смесь конденсируется в холодильнике 4 и попадает в фазоразделитель 5, в котором происходит отделение бензина от реакционной воды. Тепло реакции снимается водой подаваемой в многосекционную рубашку реактора 3.

Условия проведения процесса и выход продуктов превращения метанола приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3
Выход продуктов превращения метанола

Параметры	
Температура, °С:	
на входе в реактор	378
на выходе из реактора	438
Давление, МПа	2
Кратность циркуляции	9
Объемная скорость подачи метанола, ч ⁻¹	2
Выход % масс. на сырье:	
метанол и диметилловый эфир	<0,1
углеводороды	43,4
вода	56,0
СО и СО ₂	0,3
кокс	0,2

Метанол в количестве 43,4 мас. % превращается в углеводороды; ос-

тальные 56 мас. % составляет вода. Образование CO, CO₂ и кокса незначительное. Получаемый бензин является не только высокооктановым (октановое число 93 и.м.), но и высококачественным: он состоит на 51% из высоко разветвленных парафинов, 13% разветвленных олефинов, 8% циклопарафиновых и 28% ароматических углеводородов. Наряду с проектами превращения метанола в бензин в последние годы обсуждается возможность использования метанола в качестве топлива или добавок к топливу для крупных энергетических установок. Один из факторов, определяющих перспективность использования метанола в качестве котельного топлива, является значительное уменьшение загрязнения атмосферы по сравнению с другими видами топлива.

При современной конъюнктуре сжиженный природный газ является более экономичным сырьем, чем метанол. Однако с учетом возможного повышения стоимости природного газа и совершенствования технологии производства метанола его использование в качестве топлива для промышленной энергетики может стать реальной возможностью уже в ближайшем будущем.

8. Ожижение твердых природных энергоносителей

Гидрогенизация различных горючих веществ - твердых топлив, тяжелых нефтепродуктов, смол - является многоступенчатым процессом, включающим гидрирование исходного сырья и последующий крекинг сырья под давлением водорода. Поскольку молекулярный водород сам по себе мало активен, процесс осуществляют в присутствии катализаторов, при нагревании и высоких давлениях. Наличие указанных факторов и использование растворителя значительно облегчают переработку твердых топлив, представляющих собой высокополимерные вещества. На первой (начальной) стадии происходит растворение органической массы угля (ОМУ). Полученный угольный раствор является исходным сырьем для гидрогенизации. Проводимая в дальнейшем переработка угольного раствора аналогична осуществляемой при гидрогенизации тяжелых нефтепродуктов и смол. При этом получается преимущественно смесь насыщенных водородом соединений с меньшей молекулярной массой, чем у исходного топлива. В зависимости от условий проведения процесса и глубины превращения органической массы угля методом гидрогенизации можно получать высококачественные моторные топлива (бензины, дизельные, реактивные, котельные), сырье для химической промышленности (ароматические углеводороды, фенолы, азотистые основания), а также газы, содержащие водород и преимущественно насыщенные углеводороды C₁-C₄.

Большое значение для протекания процесса и его технологического оформления имеет характер органической массы исходного угля. Сапропелитовые образования по сравнению с гумусовыми более предпочтительны

для гидрогенизации, поскольку первые в присутствии растворителя и катализатора при повышенном давлении водорода и температуре 380-400⁰С легко деполимеризуются, а полученный раствор хорошо гидрируется при 430⁰С. В этом случае при 380-400⁰С процессы растворения и гидрогенизации протекают практически одновременно. В указанных условиях значительная часть органической массы гумусовых углей не растворяется, а диспергируется.

При деструктивной гидрогенизации твердых и жидких топлив преимущественно протекают реакции гидрирования, крекинга и в меньшей степени - реакции изомеризации, циклизации, полимеризации и конденсации. Органическая масса твердых топлив состоит в основном из ароматических конденсированных систем с разной степенью насыщенности водородом. Кислород, азот и сера тоже могут входить в эти соединения (связи С—О, С—N, С—S), поэтому у используемых катализаторов должны преобладать функции гидрирования соединений, содержащих S, N и O, а также олефинов, образующихся при крекинге исходного сырья.

8.1. Влияние различных факторов на процесс деструктивной гидрогенизации

На скорость процесса деструктивной гидрогенизации твердых топлив, тяжелых высококипящих нефтяных остатков и смол заметно влияют интенсивность перемешивания реакционной массы, давление, температура.

Давление. В процессах гидрогенизации вне зависимости от характера перерабатываемого сырья значительную роль играет парциальное давление водорода, которое с учетом давления паров и газов, полученных в процессе гидрогенизации, на 5-8 МПа ниже общего давления в системе. Повышение давления водорода сдвигает обратимые реакции гидрирования, несмотря на то что они протекают при относительно высоких температурах (440-480⁰С), в сторону образования соединений, наиболее насыщенных водородом. Это обстоятельство используют на практике с целью обогащения водородом исходного сырья, для гидрирования высокомолекулярных соединений, а также веществ, содержащих серу, кислород и азот. При повышенном давлении водорода уменьшается образование продуктов уплотнения. В конечном итоге давление водорода в системе, влияющее на глубину превращения исходного сырья, нужно определять с учетом химического состава исходного сырья, активности катализатора, продолжительности его работы и стоимости, а также принимая во внимание характер получаемых продуктов.

По мере повышения давления водорода возрастают его расход, выход бензина и глубина превращения сырья. Одновременно, что чрезвычайно важно, уменьшается выход карбонидов.

Бурые и каменные угли, для которых соотношение (100Н):С равно 6,5:1 и содержание летучих веществ не ниже 37% на горючую массу, перерабатывают при давлении от 20 до 70 МПа. Правильный выбор давления дает

возможность получить высокую степень ожигения исходного сырья и установить допустимое содержание асфальтенов (6-8%) в затирочном масле, используемом для приготовления угольной пасты.

Жидкофазная и газофазная гидрогенизации относятся к гетерогенным реакциям, поскольку протекающие процессы осуществляются в присутствии катализаторов на их поверхности. Скорость гидрирования в жидкой фазе определяется концентрацией водорода в затирочном масле и временем, необходимым для диффузии водорода к катализатору. Положительным фактором является то, что растворимость водорода в тяжелом масле возрастает с температурой, благодаря чему увеличивается скорость гидрогенизации. Скорость гидрогенизации достигает предела, обусловленного определенным давлением водорода, при котором устанавливается полное насыщение им поверхности катализатора. Дальнейшее повышение давления нецелесообразно, поскольку оно не сказывается на скорости реакции.

Температура. В процессах деструктивной гидрогенизации скорость протекающих реакций возрастает по мере повышения температуры. При этом могут изменяться и направление реакций, и состав конечных продуктов. На первом этапе очень важно правильно выбрать температурный режим растворения исходного топлива и скорость его нагрева, которые могут иметь различные значения для различных твердых топлив. В большинстве случаев конечная температура растворения, обеспечивающая минимальное набухание топлива и максимальное растворение, составляет 370-420⁰С. По мере роста температуры уголь подвергается деполимеризации, что ускоряет процесс его растворения.

Влияние температуры на селективность процесса гидрогенизации каменного угля при рабочем давлении водорода 20 МПа показано в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Параметры процесса гидрогенизации каменного угля при различных температурах

Температура, ⁰ С	Выход жидкого продукта, мас. % на ОМУ	Твердый остаток, мас. % на ОМУ	Содержание асфальтенов в жидком продукте, мас. %	Плотность гидрогенизата, г/см ³	Выход фракций н.к.-300 ⁰ С, мас. %
370	82,0	14,0	55,0	1,086	5,0
390	90,0	8,0	35,0	1,072	9,0
400	91,0	4,0	26,0	1,062	16,0
420	88,0	4,0	18,0	1,035	36,0
460	70,0	4,0	9,5	1,000	45,5

Видно, что селективность жидкого гидрогенизата достигает максимума при 400⁰С, а затем по мере дальнейшего повышения температуры он несколько снижается. При этом содержание асфальтенов в жидких продуктах

резко уменьшается. О селективности процесса в интервале $400-460^{\circ}\text{C}$ можно также судить по уменьшению плотности гидрогенизата и увеличению в нем доли фракции, выкипающей до 300°C . Таким образом, по мере роста температуры возрастает глубина реакций расщепления.

Приведенные в табл. 8.1 данные отражают общие, типичные зависимости, присущие и другим видам твердых горючих ископаемых, применяемых при деструктивной гидрогенизации.

Выбор температурных режимов при деструктивной гидрогенизации зависит от состава исходного сырья. Например, битуминозные бурые угли, нефтяные фракции и смолы полукоксования целесообразно перерабатывать при $440-475^{\circ}\text{C}$, а каменные угли при $470-480^{\circ}\text{C}$.

Продолжительность реакции. Время пребывания продуктов в реакционной зоне влияет на селективность целевых продуктов и производительность аппаратуры. По мере увеличения длительности нагрева при постоянной температуре возрастает глубина разложения (рис. 8.1).

Приведенные на рис. 8.1 зависимости селективности бензиновых и керосиновых фракций имеют максимумы. Это подтверждает, что в процессе гидрогенизации протекают последовательно-параллельные реакции разложения сырья. На первой стадии (≈ 60 мин) наблюдается невысокая степень разложения с преимущественным образованием продуктов средней молекулярной массы (керосин). По мере углубления процесса возрастает выход бензина и газа при одновременном снижении выхода керосина.

Необходимо учитывать, что с разной скоростью протекают два процесса - термическое растворение топлива и гидрогенизация растворенного вещества.

Катализаторы. Важную роль в процессе деструктивной гидрогенизации играют катализаторы, способствующие увеличению степени превращения угля в жидкие

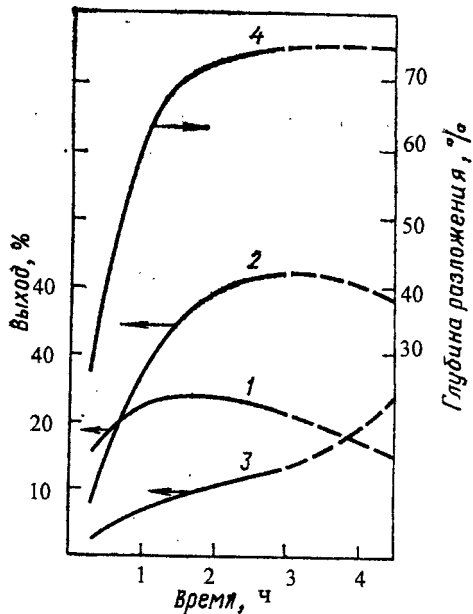


Рис. 8.1. Зависимость выхода продуктов гидрогенизации угля и глубины его разложения от продолжительности процесса нагрева: 1-выход керосина; 2-выход бензина; 3-выход газа; 4-глубина разложения

продукты. В процессах гидрогенизации в большинстве случаев используется сырье, содержащее серу, поэтому применяют катализаторы, стойкие к сере. К их числу в первую очередь следует отнести оксиды и сульфиды молибдена и вольфрама, которые очень часто наносят на носитель. Но такие дорогие катализаторы применять нецелесообразно, поскольку их регенерация затруднена, а также потому, что в этом случае наиболее медленной стадией становится диффузия водорода к катализатору. Обычно на этой стадии применяют дешевые и недефицитные катализаторы - зачастую одноразового использования. Как показала промышленная практика, при использовании малоактивных железных катализаторов для достижения высокой степени превращения большинства каменных углей, тяжелых жидких нефтепродуктов и смол необходимо работать при давлении 70 МПа. В случае переработки топлив, легко поддающихся гидрогенизации, давление может быть снижено до 20-30 МПа.

8.2. Аппаратурно-технологическое оформление процесса гидрогенизации угля

Исходное сырье и его подготовка. На основе твердых топлив могут быть получены продукты разного состава. При коксовании и полукоксовании в основном получается твердый остаток (кокс, полукокс) и в значительно меньших количествах - смолы и газ. В отличие от указанных процессов при гидрогенизации можно перевести значительную часть органической массы твердого топлива в жидкие и газообразные продукты (табл. 8.2). Как видно из приведенных данных, в процессе гидрогенизации выход жидких продуктов максимален. В них практически отсутствуют смолистые вещества, благодаря чему значительно упрощается их дальнейшая переработка.

Таблица 8.2

Выход продуктов при термической переработке и гидрогенизации углей в жидкой фазе

Продукт	Выход продуктов, % на ОМУ			
	каменный уголь		бурый уголь	
	полукоксование	гидрогенизация	полукоксование	гидрогенизация
Кокс	78,0	10,0	52,0	6,0
Масло:				
легкое ($\leq 215^{\circ}\text{C}$)	1,0	15,0	4,0	12,0
среднее ($215-325^{\circ}\text{C}$)	-	28,0	-	41,0
тяжелое ($325-450^{\circ}\text{C}$)	-	23,0	-	7,0
Смола	9,0	1,0	19,0	1,0
Газ	12,0	23,0	25,0	26,0
Расход водорода, мас. % на ОМУ	-	9,0		7,0

К твердым горючим ископаемым, используемым в этих процессах, предъявляются следующие требования: содержание золы для каменных углей не более 5-5,5%, для бурых углей 10-15%, соотношение количеств углерода и водорода в ОМУ не выше 16-17%, выход летучих веществ не менее 35-36% на органическую массу, влажность до 10-12%. Если зольность превышает указанные значения, уголь необходимо обогащать. Ограничения по содержанию золы обусловлены непроизводительной загрузкой оборудования инертной массой, а также повышенной эрозией трубопроводов и аппаратуры.

Основная задача гидрогенизации при переработке твердых топлив, тяжелого углеводородного и другого органического сырья в моторные топлива - обеспечение процесса гидрогенизации недостающим водородом, поэтому была установлена взаимосвязь между соотношением $100\text{H}:\text{C}$ в горючем и выходом жидких продуктов (рис. 8.2).

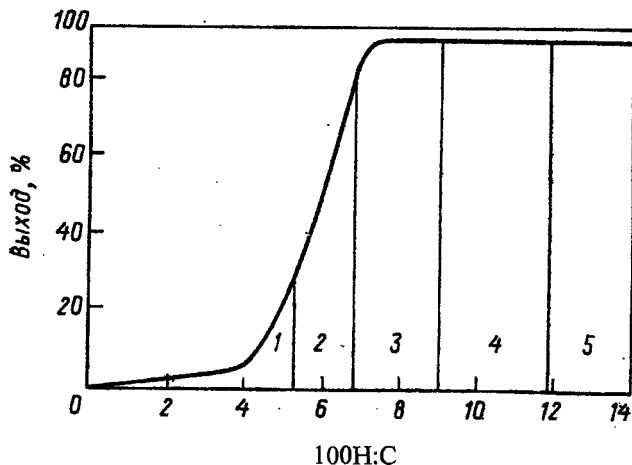


Рис. 8.2. Зависимость выхода жидких продуктов от соотношения $100\text{H}:\text{C}$ в топливе: 1-каменные угли тощие; 2-каменные угли; 3-каменные угли; 4-богхеды, липтобиолиты; 5-нефтяное сырье.

Анализ приведенных на рисунке данных позволяет разделить все горючие ископаемые на следующие пять групп.

1. Нефтяное сырье ($100\text{H}:\text{C} > 12$).
2. Богхеды, липтобиолиты ($100\text{H}:\text{C} = 9-12$, содержание летучих веществ 50% на горючую массу).
3. Каменные угли ($100\text{H}:\text{C} = 6,5-9$, $\geq 37\%$ летучих веществ).
4. Каменные угли ($100\text{H}:\text{C} = 5,4-6,5$, 18-37% летучих веществ).

5. Каменные угли тощие (100Н:С<5,4, <18% горючих веществ).

Для практического использования в условиях разработанных технологических процессов (при 20-30 МПа и 460-475⁰С, при 65-70 МПа и 470-490⁰С) пригодны лишь горючие ископаемые первых трех групп. Очевидно, при дальнейшем повышении давления до 100 МПа и более можно вовлечь в процесс деструктивной гидрогенизации угли 4 и 5 групп. Пользуясь приведенной классификацией, можно определить примерный расход водорода для получения того или иного целевого продукта. Так, например, при получении бензина, в котором 100Н:С=17-18, теоретический расход водорода составит: для нефтяного сырья 6 мас. %, для сырья 2 группы 6-9 мас. %, для сырья 3 группы 9-11,5 мас. %.

Для углей, подвергаемых деструктивной гидрогенизации, большое значение имеют петрографический состав и степень возможного набухания при приготовлении паст. Это требование обусловлено необходимостью обеспечить подвижность пасты и возможность ее транспортирования по трубопроводам и теплообменной аппаратуре.

На рис. 8.3 представлена схема процесса подготовки угля и приготовления пасты. Рядовой уголь, поступающий на заводской склад, передается в приемные бункера, а затем в дробильное отделение, в котором измельчается до частиц размером 20-30 мм. Из дробильного отделения уголь поступает в промежуточный бункер, а затем направляется на второе дробление, причем к нему из соответствующих емкостей добавляют катализаторы - сульфат железа (1,2-1,8% от массы угля) и оксид железа (1,8-2,5% от массы угля). Иногда для лучшего распределения сульфат железа вводят в виде концентрированного (35%-го) раствора. Второе дробление (до зерен менее 1 мм) осуществляется молотковыми дробилками. После второго дробления полученную смесь направляют в сушильное отделение.

Сушилки обогревают циркуля-

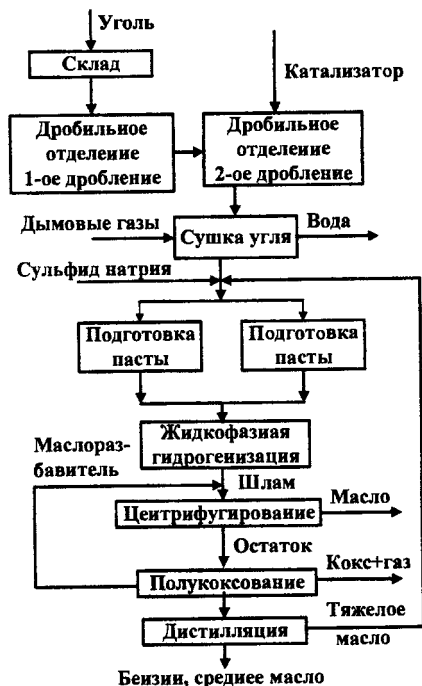


Рис. 8.3. Схема подготовки угля и приготовления угольной пасты

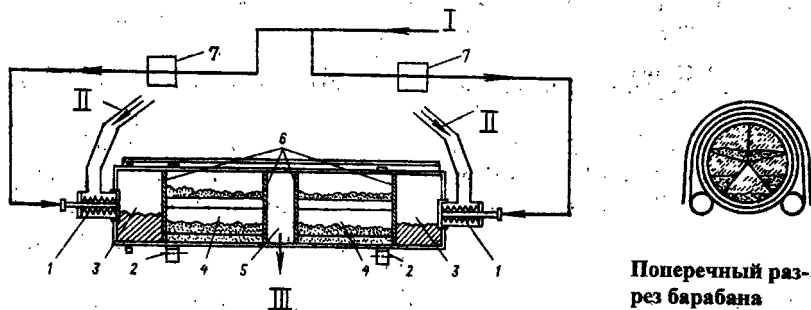
ционными дымовыми газами, вводимыми в систему при 450°C , а уходящими при 125°C . Влажность угля при сушке снижается с 8-10% до 2-3%. Применяемые сушилки выполнены из заключенных в изолированный корпус горизонтально расположенных на вращающемся валу полок, по которым сверху вниз пересыпается уголь в смеси с катализатором. Прямоток с помощью газодувки вводят теплоноситель - циркулирующие дымовые газы, получаемые в специальной топочной камере, в которой сгорает отопительный газ. Подсушенный уголь в потоке диоксида углерода пневмонасосами подают в бункера отделения окончательного размола и приготовления пасты. Инертный газ проходит на обеспыливающие устройства и вновь возвращается в цикл.

Перед узлом приготовления пасты находятся вибрационные сита, дающие возможность разделить уголь на фракции - 1 мм и + 1 мм. Последняя фракция после дополнительного размола вновь поступает на вибрационные сита и направляется в бункер, где хранится уголь для приготовления пасты с зерном размером менее 1 мм.

Пасту готовят во вращающихся шаровых пастовых мельницах, в которые вместе с измельченным углём и катализатором вводят затирочное масло.

В ряде случаев с целью дополнительного осернения катализатора или нейтрализации хлора, содержащегося в золе, перед вводом угля в пастовую мельницу к нему добавляют 0,3% сульфида натрия.

Пастовая мельница (рис.8.4) представляет собой горизонтально расположенный и вращающийся на опорных катках металлический цилиндр длиной 10 м и диаметром 2,2 м.



Поперечный разрез барабана

Рис. 8.4. Пастовая мельница: 1-шнеки; 2-опорные ролики; 3, 4, 5-отсеки; 6-перегородки; 7-расходомеры; I-затирочное масло; II-уголь; III-паста

Корпус аппарата обогревается паром и находится в изолированном кожухе. Температуру в мельнице поддерживают на уровне 100-120⁰С. Уголь вводят в аппарат с двух сторон через торцевые стенки барабана шнеками (1), а через их полые валы поступает затирочное масло. С помощью двигателя, соединенного с редуктором и зубчатым венцом, расположенным на барабане, происходит вращение мельницы с частотой 20 об/мин. Мельница заполнена стальными шарами и цилиндрами, способствующими дополнительному дроблению угля.

Барабан имеет пять отделений, разделенных перегородками (6), со специальными прорезями. В отсеках (3) размещены стальные пары (диаметром 34, 40 и 50 мм), которые позволяют интенсивно смешивать уголь с затирочным маслом. Отсеки (4) загружены стальными цилиндрами диаметром 18 мм и длиной 20 мм. Вся эта масса размещена в пяти отделениях (см. разрез рис. I.47), образованных перегородками (6), расположенными в виде пятиконечной звезды. Средний отсек (5) имеет штуцер для отбора готовой пасты, которую собирают в емкость, расположенную под мельницей. Емкость снабжена паровым обогревом и мешалкой. Температура пасты поддерживается 100⁰С. Производительность мельницы по пасте составляет 55-60 м³/ч, по каменному и бурому углю - соответственно 20-25 и 40 т/ч. Продолжительность помола составляет в среднем 40 мин.

Практика работы промышленных установок показала, что вследствие неодинакового набухания топлив, о чем было указано выше, целесообразно готовить пасту двух видов - густую с 50-53% твердых веществ и жидкую с 40-42% твердых веществ. Последнюю готовят, разбавляя густую пасту затирочным маслом в турбосмесителе, снабженном мешалкой. Применение одного вида пасты с усредненными показателями оказалось нецелесообразным вследствие ее набухания и трудностей при транспортировании.

8.3. Термическое растворение твердых горючих ископаемых

Растворение осуществляют в различных органических веществах при атмосферном или повышенном давлении. Количество веществ, переходящих в раствор, в значительной мере зависит от природы твердого топлива, свойств растворителя и параметров процесса. Выход экстрагированных веществ, как правило, возрастает с повышением температуры кипения растворителя и при работе под давлением. В ряде случаев процесс осуществляют под давлением водорода. При выборе температуры следует исходить из того, что она должна быть ниже критической температуры кипения растворителя в условиях проведения процесса.

Растворение угля является процессом деполимеризации его органической массы под действием растворителя и температуры. В ряде случаев на процесс растворения может оказывать каталитическое влияние минеральная часть угля. Процесс деполимеризации при 315-350⁰С сопровождается отщеп-

лением оксида и диоксида углерода, а при более высоких температурах - отщеплением метана.

В условиях термического растворения некоторые растворители могут подвергаться дегидрированию с выделением водорода, который в момент выделения гидрирует угольный раствор, способствуя углублению экстракции. К таким растворителям следует отнести тетралин, который при дегидрировании образует нафталин и водород. Растворимость угля с повышением давления водорода возрастает вследствие частичного гидрирования.

Процесс может быть осуществлен с непосредственным использованием полученного раствора как целевого продукта или в варианте с его последующей гидрогенизацией. Наиболее благоприятным сырьем для термического растворения являются сланцы и низкометаморфизованные горючие ископаемые - молодые каменные и бурые угли. Большинство процессов термического растворения осуществляют при давлении 2-15 МПа и продолжительности реакции от 20 до 60 мин, степени измельчения угля 0,2 - 0,3 мм для обеспечения хорошего контакта частиц с растворителем и предотвращения расслоения пасты. После отделения от экстракта твердой фазы, содержащей нерастворимый остаток твердого топлива и зольную часть, полученный раствор подвергают дистилляции. При этом отгоняют растворитель, остаток подвергают ректификации с получением в качестве целевых продуктов фракций с различной температурой кипения.

Процесс термического растворения включает следующие основные стадии:

- подготовку твердого топлива (обогащение, сушка, измельчение), приготовление пасты (смешение твердого топлива с растворителем);
- термическое растворение, охлаждение полученных продуктов, отделение газов;
- разделение жидких и твердых продуктов (фильтрованием);
- дистилляцию жидких продуктов с отбором циркулирующего растворителя.

Материальный баланс термического растворения бурого и каменного угля приведен в табл. 8.3.

Таблица 8.3
Материальный баланс термического растворения угля

Показатели	Бурый уголь	Каменный уголь
Расход водорода	1,3	1,0
Выход, мас. % на ОМУ: экстракт $t_{кип}$ до 330°C	57,7	52,7
газ	6,0	4,3
реакционная вода	3,0	2,0
нерастворившийся твердый остаток	32,0	40,0

В зависимости от вида исходного твердого топлива, растворителя и ус-

ловий проведения процесса методом термического растворения твердых горючих ископаемых получают продукты, которые можно использовать в различных областях: экстракт - как сырье для гидрогенизации, связующее для брикетирования, сырье для получения электродного кокса, в дорожном строительстве, как компонент пластических масс, твердый остаток - котельное топливо, присадка к коксовой шихте, сырье для газификации.

8.4. Жидкофазная стадия деструктивной гидрогенизации

Современные установки гидрогенизации твердых топлив и различных жидких продуктов в большинстве случаев представлены в вариантах многостадийного процесса, включающего узлы:

- подготовки сырья, приготовления катализаторов;
- жидкофазной гидрогенизации и переработки шлама;
- предварительного гидрирования и расщепления;
- дистилляции продуктов, разделения газов и их переработки;
- производства водорода.

Основным процессом в этом комплексе является жидкофазная гидрогенизация, назначение которой заключается в превращении высокомолекулярных соединений, содержащихся в твердых топливах, под действием давления водорода, температуры и катализаторов в средние масла, пригодные для последующей переработки в газовой фазе.

В зависимости от параметров и условий процесса жидкофазную гидрогенизацию можно осуществлять в жестких режимах деструкции или в более мягких условиях деполимеризации. В первом случае в результате расщепления углеводородных цепей получают бензин, средние и тяжелые масла, а также газ. Во втором случае происходит деполимеризация угля в присутствии водорода, который вводят извне или получают за счет дегидрирования растворителя. Конечным продуктом процесса является битум с высоким содержанием асфальтенов.

Наибольшее распространение в промышленности получил трехступенчатый метод деструктивной гидрогенизации. Температура, при которой проводят жидкофазную гидрогенизацию (350-490°C), зависит от природы перерабатываемого сырья, катализаторов, давления и получаемых продуктов.

Технологическая схема жидкофазной гидрогенизации каменноугольной пасты приведена на рис. 8.5.

При подобном оформлении процесса за счет вводимого водорода и образующихся легкокипящих компонентов происходит интенсивное перемешивание пасты, благодаря чему затрудняется ее выпадение в осадок в нижней части колонны. Кроме того, в этих условиях облегчается диффузия водорода.

Обычно в одном блоке последовательно устанавливают четыре реакционные колонны.

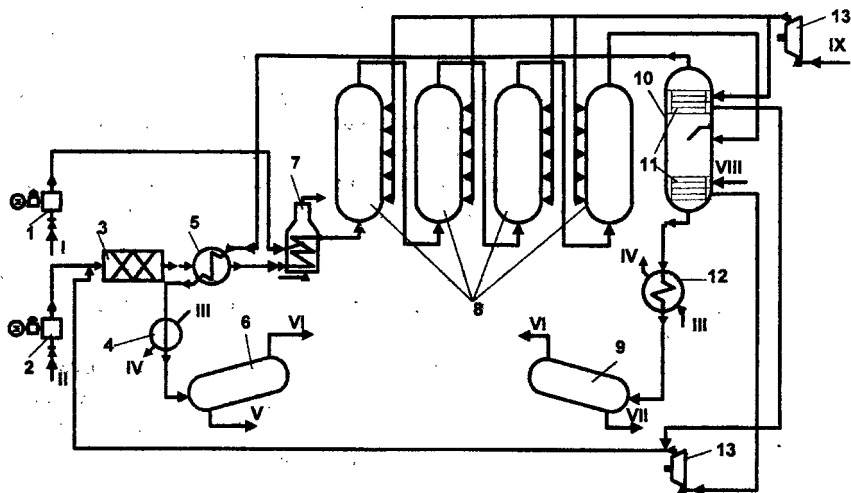


Рис. 8.5. Схема жидкофазной гидрогенизации каменноугольной пасты: 1, 2-пастовые насосы; 3-смеситель; 4-холодильник; 5, 12-теплообменники; 6, 9-холодный сепаратор; 7-печь; 8-реакционные колонны; 10-горячий сепаратор; 11-подогреватели газа; 13-компрессоры; I-густая паста; II-жидкая паста; III-вода; IV-пар; V-гидрюр; VI-газ на промывку; VII-шлам; VIII-циркулирующий газ; IX-водород

Исходную подогретую жидкую пасту специальным насосом (2) вводят в смеситель (3). Насос (2) представляет собой горизонтально расположенный цилиндр из двух секций с вмонтированным внутрь подвижным плунжером. Жидкая паста попеременно засасывается в клапанные коробки, затем через нагнетательный клапан подается в трубопровод высокого давления. Воду для гидравлического привода насоса вводят при 6 МПа, а выводят из цикла при 0,08-0,1 МПа. Производительность насоса 10-20 м³ пасты в час. Ее можно регулировать счетчиком числа ходов. Для подачи пасты можно использовать и трехплунжерные насосы с паровым или электроприводом.

В теплообменнике (5) жидкая паста, смешанная с циркуляционным газом, проходит вверх в межтрубном пространстве и нагревается от 100 до 300-350⁰С за счет газообразных продуктов, отбираемых из горячего сепаратора 10 и циркулирующих по трубкам сверху вниз.

После теплообменника (5) жидкая паста поступает в секцию U-образных труб высокого давления печи 7, в которых нагревается до 370⁰С. Густая паста поступает в пастовую секцию печи при 90-100⁰С и нагревается до 370⁰С. Затем два потока - густая паста и жидкая - проходят смеси-

вающую секцию печи, в которой нагреваются до 430-450°C.

Трубчатая печь (7) выполнена из вертикально расположенных труб, соединенных в змеевик и подвешенных в топочной камере. Вертикальное расположение труб способствует лучшему перемешиванию водорода и пасты. С целью увеличения поверхности нагрева на трубы наваривают ребра. Нагревательные секции печи обогреваются смесью продуктов горения и циркулирующими дымовыми газами. Горячие дымовые газы проходят горизонтальным потоком, т. е. перпендикулярно к расположению труб. Отдельные секции печи могут иметь электрообогрев. Пройдя трубчатую печь, смесь паст и циркуляционный газ направляются снизу вверх в вертикально расположенные реакционные колонны высокого давления (8), в которых и осуществляется гидрогенизация.

Процесс гидрогенизации протекает с выделением тепла, поэтому в реакционных колоннах поддерживается температура 470-485°C, т. е. на 20-35°C выше, чем на выходе из трубчатой печи. Во избежание дальнейшего подъема температуры в систему подают холодный циркулирующий водород. Основное количество тепла выделяется в первой колонне, в которую на разные по высоте горизонты вводят от 20 до 60% циркулирующего газа. В остальные колонны соответственно вводят меньшее количество холодного газа.

Из последней колонны (8) смесь продуктов процесса гидрогенизации, состоящая из жидкой, твердой и газовой фаз, поступает в горячий сепаратор (10). Нижняя часть горячего сепаратора выполнена в виде сужающегося конуса, благодаря чему облегчается эвакуация шлама из реакционной зоны. Постоянный уровень продукта в сепараторе поддерживается специальными приборами. Жидкий гидрогенизат так называемый гидрюр вводится в среднюю часть аппарата при температуре на 15-25°C меньшей, чем в реакционных колоннах, этим предотвращается возможное коксование. Снижение температуры достигается за счет введения в последнюю колонну и в нижнюю часть сепаратора дополнительного количества холодного водорода, а также устройством в сепараторе теплообменных змеевиков. Подогретый в этих змеевиках водород совместно с газом, подогретым в газовом теплообменнике, смешивается с жидкой пастой, и вся композиция направляется в трубчатую печь.

Шлам из нижней части горячего сепаратора (10) проходит нижнюю часть подогревателя газа (11), в котором отдает свое тепло части циркуляционного газа, и поступает в теплообменник (12). Охлажденный шлам подвергают двухступенчатому дросселированию и собирают в сепаратор (9), откуда он поступает на переработку. Парогазовая смесь, отбираемая из верхней части сепаратора (10), проходит через верхнюю часть подогревателя газа (11), подогревая водород, затем теплообменник (5) отдавая тепло пасте. При этом смесь охлаждается до 160°C, причем происходит частичная конденсация более тяжелых жидких продуктов. Окончательное охлаждение смеси до 40-50°C осуществляется в холодильнике (4) высокого давления (типа труба в

трубе), в котором парогазовая смесь проходит по внутренним трубам, а вода противотоком по наружным.

Для отделения сконденсировавшихся жидких продуктов от газов имеется холодный сепаратор 6 представляющий собой полый сосуд, расположенный под углом 8-12°. При таком расположении обеспечивается большая поверхность для отделения газов, наличие свободного объема для их сбора и свободный сток жидких продуктов из системы.

Отбираемый из продуктового сепаратора газ после отмывки от углеводородов в качестве циркуляционного вместе со свежим водородом вновь вводят в цикл. Смесь жидких продуктов направляют на ступенчатое дросселирование с 70 до 2-3 МПа и с 2-3 до 0,1 МПа. При первом сбросе давления смеси выделяется растворенный в нем так называемый бедный газ, а при втором - богатый. Эти газы отводят в газгольдеры, откуда они поступают на соответствующую переработку.

Полученные таким образом жидкие продукты после первой ступени гидрогенизации направляют на дистилляцию.

8.5. Дистилляционная установка жидкофазной гидрогенизации

Дистилляционная установка для разделения жидких продуктов, полученных при жидкофазной гидрогенизации твердых топлив, предназначена главным образом для получения широкой фракции (конец кипения 325 или 350°С), направляемой на дальнейшее гидрирование, и тяжелой фракции (начало кипения 350°С), возвращаемой в цикл для приготовления угольной пасты. При работе на жидком сырье могут быть использованы два варианта. При первом варианте применяются отдельные установки для дистилляции исходного сырья с получением фракций, выкипающих до 320-340°С, и для переработки гидрируемого на жидкофазной ступени. В этом случае отделяемые от сырья и гидрируемые широкие фракции направляют для совместной переработки на вторую, газофазную ступень гидрогенизации. Вторым вариантом (наиболее распространенным) оформлен таким образом, что на одной установке перерабатывают смесь свежего сырья и гидрируемого.

Схема дистилляционной установки для перегонки продукта жидкофазной гидрогенизации приведена на рис. 8.6. В схеме предусмотрено использование тепловых потоков для предварительного подогрева исходного сырья.

Исходное сырье насосом (1) последовательно подают через теплообменники: пародистилляционный (4), среднего масла (7) и тяжелых остатков (9). В этих аппаратах сырье нагревается до 190°С и поступает, затем в трубчатую печь (11). В большинстве случаев используется конвекционно-радиантная система печей, в которой сырье нагревается до 320°С, а на выходе из змеевиков имеет давление 0,7-0,9 МПа.

Перед вводом сырья в ректификационную колонну (13) сбрасывают давление до 0,03-0,05 МПа, в результате чего происходит интенсивное испарение сырья и охлаждение до 280-285°С. Ректификация протекает в присут-

ствии водяного пара, вводимого в нижнюю часть колонны. Из верхней части колонны отбирают пары бензина и воды, которые последовательно проходят теплообменник (4) и холодильник (5). Полученный бензин в сепараторе (6) отделяют от воды и направляют в складскую емкость (8), а некоторую его часть насосом (10) возвращают на орошение верхней части колонны (13).

Среднее масло, содержащее небольшое количество бензина, в зависимости подвергают дополнительной переработке во вспомогательной колонне (15). Масло при 200°C подают в верхнюю часть колонны. Опускаясь вниз, оно встречается с водяным паром, вводимым в нижнюю часть аппарата. Отогнанные легкие фракции возвращают в основную колонну (13). Отбензиненное среднее масло при 170°C выходит из колонны (15) и горячим насосом (12) прокачивается через теплообменник (7) и холодильник (3) и собирается в промежуточные емкости (на схеме не показаны). Раздельный отбор бензина и среднего масла позволяет снизить расход тепла на процесс и обеспечивает более легкое отстаивание бензина от воды.

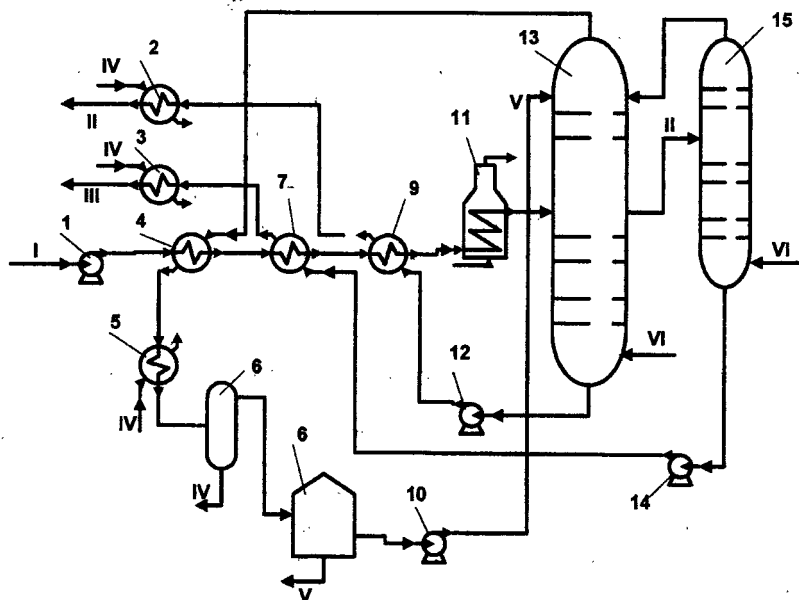


Рис. 8.6. Схема дистилляционной установки жидкофазной гидрогенизации: 1, 10-насосы; 2, 3, 5-холодильники; 4, 7, 9-теплообменники; 6-сепаратор; 8-емкость; 12, 14-горячие насосы; 11-печь; 13, 15-ректификационные колонны; I-гидриур; II-среднее масло; III-тяжелое масло; IV-вода; V-бензин; VI-пар

Из нижней части колонны (15) отбирают тяжелое масло при 280-285⁰С, которое горячим насосом (14) прокачивают через теплообменник (9) и холодильник (2) и собирают в промежуточные емкости.

Таким образом, на дистилляционных установках получают среднее масло для последующих ступеней гидрогенизации и тяжелое масло, возвращаемое в цикл для приготовления угольной пасты.

8.6. Газофазная стадия деструктивной гидрогенизации

В отличие от первой ступени гидрогенизации, где использован катализатор в виде суспензии, при осуществлении всей газофазной стадии применяются стационарные катализаторы.

Сырьем для этих процессов служит широкая фракция, получаемая при жидкофазной гидрогенизации ТПЭ. Широкая фракция, полученная при гидрогенизации твердых топлив, содержит значительные количества непредельных и ароматических соединений и иногда до 10-12% фенолов. В ряде случаев наряду с широкой фракцией на дальнейшую переработку в газовой фазе направляют бензин, который не является конечным целевым продуктом.

Несмотря на то, что при гидрогенизации твердых топлив большая часть водорода (до 75%) расходуется на первой (жидкофазной) стадии, основные процессы, осуществляемые с целью получения высококачественных бензинов, протекают, как правило, в газовой фазе. Газофазную гидрогенизацию в промышленной практике проводят в две стадии - предварительное гидрирование и расщепление (бензинирование). На каждой ступени используют свой катализатор. При предварительном гидрировании сырье обогащается водородом и освобождается от кислородсодержащих, сернистых и особенно азотсодержащих соединений, являющихся ядом для многих катализаторов. При этом происходит отщепление сероводорода, воды и аммиака. Кроме того, имеющиеся в сырье ароматические углеводороды превращаются в шестичленные нафтены, а олефины - в предельные углеводороды.

Для осуществления всех этих процессов применяют катализаторы, обладающие одновременно гидрирующей и расщепляющей способностью, например, содержащие сульфид молибдена или сульфид вольфрама. Значительное распространение получил комбинированный катализатор - смесь 25-27% WS₂, 3-5% NiS и 70% Al₂O₃. Недостатком этого катализатора является сравнительно небольшой срок службы (1-1,5 года) и то, что он не может быть использован на стадии бензинирования из-за малой активности при переработке высококипящих фракций.

Предварительное гидрирование проводят в зависимости от активности катализатора в интервале температур от 355⁰С (начальный период работы) до 445⁰С (конечный период) и при давлении 20-30 МПа. При переработке средних масел весьма эффективен чистый сульфид вольфрама. Он активен, имеет большой срок службы (3-4 года) и может успешно применяться в фазе рас-

щепления.

Сырье, поступающее на предварительное гидрирование, не должно содержать механических примесей и должно иметь четкий конец кипения. В первом случае может происходить забивание катализатора, а во втором из-за наличия высококипящих соединений может снижаться активность катализатора и уменьшаться срок его службы. Кроме того, в исходном сырье должно содержаться не менее 0,3-0,4% серы во избежание ее потерь из катализатора, находящегося в восстановительной среде водорода. В случае пониженного содержания серы исходное сырье подвергают осернению сероводородом в поглотительных колоннах.

Важно следить за тем, чтобы концентрация CO в циркуляционном газе не превышала 0,1 об. %, В противном случае интенсивно протекает реакция метанирования и выделяется значительное количество тепла, что приводит к местным перегревам. Вследствие этого печь необходима лишь для запуска установки и компенсации возможных неполадок в системе.

На рис. 8.7 приведена схема блока предварительного гидрирования.

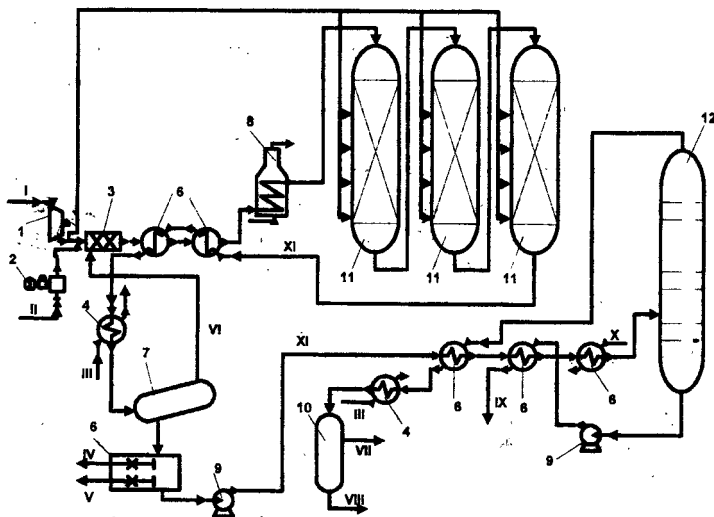


Рис. 8.7. Блок предварительного гидрирования: 1-компрессор; 2-сырьевой насос; 3-смеситель; 4-холодильник; 5-узел сброса давления; 6-теплообменники; 7, 10-сепараторы; 8-печь; 9-насосы; 11-реакционные колонны; 12-ректификационная колонна; I-водород; II-сырье; III-вода; IV-бедный газ; V-богатый газ; VI-циркуляционный газ; VII-бензин; VIII-фенольная вода; IX-среднее масло; X-пар; XI-гидриур

Исходное сырье насосом высокого давления (2) подают в два теплообменника (6) трубчатого типа. Перед поступлением в блок сырье смешивают с водородом. После теплообменников 6 парогазовая смесь поступает в трубчатую печь (8), которая может быть выполнена с газовым или электрическим обогревом. Смесь после печи направляют последовательно, сверху вниз в реакционные колонны (11).

Продукты реакции из последней реакционной колонны последовательно проходят по трубчатые теплообменники (6), отдавая свое тепло исходному сырью, холодильнику (4) и наклонный продуктовый сепаратор (7). В последнем, как и на жидкофазной стадии, циркуляционный газ отделяется от гидрира, который направляют на ступенчатое дросселирование в узел (5). При этом получают бедный и богатый газы и фенольную воду. Очищенный гидрир насосом (9) прокачивают через теплообменники (6) и направляют на ректификацию в колонну (3). Там выделяют бензин (конец кипения 160-200°C), среднее масло и некоторое количество газов. Отбираемые из верхней части колонны пары бензина и воды после теплообменника (6) и холодильника (4) конденсируют и направляют для разделения в сепаратор (10).

Полученное среднее масло (конец кипения 300-325°C) является исходным сырьем для последующей фазы бензинирования или может использоваться в качестве дизельного топлива.

8.6. Бензинирование (газофазное расщепление)

Основная масса бензина (60-65%) при трехступенчатой гидрогенизации получается на стадии бензинирования. Катализатором является сульфид вольфрама WS_2 в количестве 10%, нанесенный на алюмосиликат. Достоинства этого катализатора - небольшое газообразование при высокой расщепляющей способности и повышенное изомеризирующее действие, особенно сильно проявляемое на низших углеводородах. Так, например, фракция бутанов содержит до 70% изобутана, а получаемый бензин имеет достаточно высокое октановое число. Сильным ядом для катализатора являются азотистые основания, например первичные и вторичные амины, однако при наличии предварительного гидрирования эти соединения расщепляются.

К сырью, поступающему на бензинирование, предъявляют следующие требования:

- содержание азота не более 3-5 мг/л;
- содержание фенолов не более 0,02 мас. %;
- содержание серы 0,2-0,3 мас. %.

При работе на обессеренном сырье активность катализатора падает, но может быть вновь восстановлена при доведении содержания серы до нормы. С этой целью изходящее сырье направляют в башню для насыщения серой или сероводородом.

В отличие от предварительного гидрирования, где полное насыщение

странство теплообменника (6). Перед вводом в теплообменник сырье смешивают со свежим циркуляционным газом. Смесь нагревают за счет парогазового потока, выходящего из реакционных колонн (11) и проходящего противотоком по трубкам теплообменника (6). Температура в колоннах немного повышается по ходу сырья. После теплообменников сырье поступает в трубчатую печь (8) с ребристыми вертикальными трубами, а затем в реакционные колонны (11). Продукты реакции, отдав свое тепло в теплообменниках (6), проходят холодильник (4) и холодный наклонный сепаратор (7) высокого давления. Отделившийся газ подают на промывку водой под давлением в промыватель (12). Жидкие продукты из сепаратора (7) дросселируют в две ступени (узел 5) до 3 МПа. При этом выделяются бедный и богатый газы, а жидкие продукты насосом (9) направляют на ректификационную колонну (13). Из ректификационной колонны (13) отбирают газ, бензин и среднее масло, которое возвращается на разложение. В сепараторе (10) бензин отделяется от газа и воды. Бензины, полученные на обеих ступенях, промывают щелочью и водой, а также стабилизируют для отделения оставшихся растворенных газов.

Для технологических расчетов можно принять удельную производительность реакционного объема, равную $1 \text{ т}/(\text{м}^3 \text{ ч})$, соотношение между сырьем и рециркулятом 70:30, расходы циркуляционного газа и исходного газа соответственно 350-800 и $150-300 \text{ м}^3$ на 1 м^3 сырья. Выход бензина от исходного сырья составляет в среднем 8,5%.

Имеется возможность отказаться от блока предварительного гидрирования, если проводить разложение при 70 МПа. В этом случае на специально подобранных катализаторах можно получить бензин в 3-4 раза более ароматизированный, чем при 30 МПа.

Таблица 8.4
Параметры гидрогенизации среднего масла

Параметр	В условиях ароматизации	В условиях гидрирования
Число ступеней	1	2
Реакционный объем, м^3	218,3	308,0
Расход водорода, т/ч	2,92	5,32
Выход бензина, т/ч	82,45	81,05
Характеристика бензина:		
выкипает до 100°C , %	48	57
конец кипения, $^\circ \text{C}$	165	155
содержание ароматических углеводородов, %	48	5
Газообразование, т/ч:		
метан	4,65	1,04
этан	3,71	1,28
пропан	4,73	4,60
бутан	3,12	13,02

В табл. 8.4 приведены сравнительные данные по газофазной гидрогенизации среднего масла в бензин при 70 МПа (в условиях ароматизации) и при 30 МПа (в условиях гидрирования).

8.7. Переработка шлама

Переработка шлама (остатка гидрогенизации) является наиболее громоздким и энергоемким узлом в технологической схеме термического растворения или гидрогенизации твердых горючих ископаемых. В существующих промышленных вариантах шлам, образующийся при жидкофазной гидрогенизации угля и содержащий до 25% твердых веществ, отводят с низа горячего сепаратора, дросселируют и направляют на переработку. При этом получается «шламовый» газ (60-70 м³ на 1 т шлама), который в большинстве случаев используют в смеси с бедным газом для отопления.

Шламы после гидрогенизации ТПЭ перерабатывают в две ступени:

- центрифугирование;
- полуюксование остатка после центрифугирования.

Отбираемые в обоих случаях масла возвращают в рабочий цикл в качестве затирочного масла, баланс которого сохраняется постоянным. Производительность установок по переработке шламов, выводимых из цикла при жидкофазной гидрогенизации ТПЭ, непосредственно зависит от принятых технологических схем. Последние могут существовать в трех вариантах:

- с замкнутым балансом по тяжелому маслу;
- с недостатком тяжелого масла, компенсация которого происходит за счет введения в систему смолы или нефтепродуктов;
- с избытком тяжелого масла.

Примерный состав шлама, получаемого при гидрогенизации малозольного каменного угля, таков:

- твердые вещества 20-25 мас. %;
- зола в твердых веществах 40-50 мас. %;
- асфальтены в масле 14-17 мас. %;
- фракции, выкипающие до 325 °С, 2-5 мас. %.

При 118 Па начало кипения шлама 160°С и 55-58% выкипает до 325°С.

Технологическая схема и аппаратное оформление узла переработки шлама показаны на рис. 8.9. Каждый блок жидкофазной гидрогенизации после горячего сепаратора имеет свою емкость для сброса давления и счетчики для замера количества получаемого шлама. После сброса давления шлам поступает в резервуар смешения (1), снабженный мешалкой, туда же вводят подогретое до 190-200°С тяжелое масло, выделяемое из нижней части дистиляционной колонны, перерабатывающей гидриур, получаемый при жидкофазной гидрогенизации. Количество вводимого масла, обеспечивающее нормальную работу центрифуги, определяется по концентрации твердых веществ в шламе, равной 12-16 мас. %. При разбавлении шлама тяжелым

маслом в шламе снижается содержание асфальтенов, что способствует уменьшению коксообразования при дальнейшей переработке остатка после центрифугирования в установках полукоксования. Из резервуара (1) смесь насосом (2) подают на шламовую центрифугу (3), при температуре 190°C и давлении 0,1 МПа, где она делится на масло (70%) с 6-9 мас. % твердых веществ, выводимое из верхней части центрифуги, и остаток (30%) с 35-40 мас. % твердых веществ. Масло, отделяемое в центрифуге направляют на приготовление пасты, а остаток - на полукоксование. Для нормальной работы печи полукоксования (5) необходимо, чтобы остаток после центрифугирования содержал небольшие количества асфальтенов. В противном случае наблюдается интенсивное коксообразование.

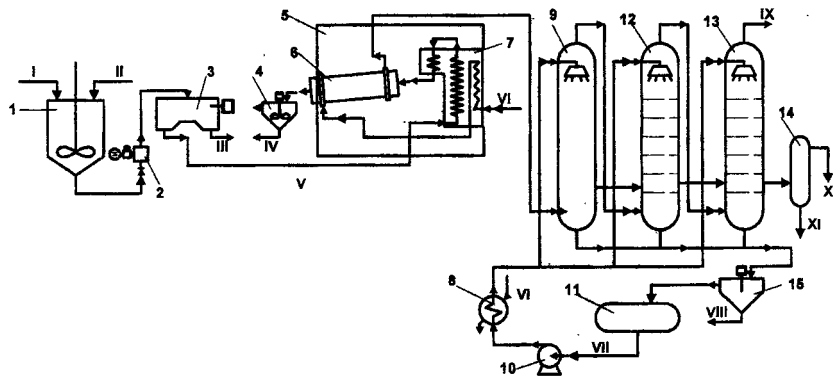


Рис. 8.9. Схема узла переработки шлама: 1-резервуар смешения; 2-сырьевой насос; 3-центрифуга; 4, 15-от-стойники; 5-печь; 6-вращающийся барабан; 7-узел перегрева пара и подогрева остатка после центрифугирования; 8-холодильник; 9-пылеотделитель; 10-насос; 11-промежуточная емкость; 12, 13-конденсационные скрубберы; 14-сепаратор; I-шлам; II-тяжелое масло; III-тяжелое масло; IV-полукок; V-остаток на полукоксование; VI-вода; VII, X-масло на дистилляцию; VIII-полукоксовая пыль; IX-первичный газ; X-смола; XI-фенольная вода

Полукоксование осуществляют во вращающихся барабанных печах. В топочной камере расположен вращающийся барабан (6) и змеевики (7) для перегрева пара и для подогрева остатка после центрифугирования. Остаток после центрифугирования в подогревателе (7) нагревают до 320°C и выводят на полукоксование. Зона змеевиков отделена от барабана огнеупорным перекрытием. Отопительный газ вводят в горелки, расположенные в подовой час-

ти обеих зон. Наружная температура корпуса барабана 530°C , внутренняя 450°C . Корпус вращающегося барабана через проемы в боковых кладках печи соединен с атмосферой. Твердый остаток содержит 40-70% золы, 1-2% масла и может быть использован в топочных камерах или в газогенераторах.

Поскольку барабан имеет небольшой уклон ($\approx 2^{\circ}$), полукокс постепенно перемещается вниз и попадает в специальный гидравлический затвор с отстойником (4), откуда эвакуируется из системы.

Парогазовая смесь, образующаяся при полукоксовании, поступает в пылеотделитель (9), орошаемый маслом, а затем на двухступенчатую конденсацию в скрубберы (12 и 13). Последние представляют собой оросительные холодильники, работающие с циркуляцией жидкого продукта.

Отбираемое из нижней части пылеотделителя масло с небольшим количеством твердой фазы, пройдя промежуточную емкость (11), частично насосом (10) подается через холодильник (8) на орошение пылеотделителя (9) и на орошение скрубберов. Второй поток масла перекачивается на дистилляцию.

В скрубберах (12 и 13) конденсируются жидкие продукты, а полученный первичный газ в количестве $50-60 \text{ м}^3$ на 1 т загрузки направляют на сжигание.

Значительная часть жидких продуктов вместе с фенольной водой разделяется в сепараторе (14) на два потока - фенольную воду и масло. Масло направляется на дистилляцию.

Тяжелые продукты дистилляции подаются на приготовление угольной пасты для жидкофазной гидрогенизации и на разжижение шлама, получаемого после сброса давления из горячего сепаратора. Таким образом, в качестве затирочного масла используются три потока:

- продукт, отбираемый из верхней части центрифуги;
- тяжелые фракции полукоксования;
- тяжелое масло с установки дистилляции.

Основные недостатки вращающихся печей для переработки шламов это громоздкость установки, небольшая производительность и низкий выход жидких продуктов. С целью увеличения выхода последних и для предотвращения забивания и залипания печей в остаток после центрифугирования вводят серу, сульфид натрия и карбонат натрия в соотношении 1:1:0,9 или едкий натр и сульфид натрия в соотношении 1:0,6. Одновременно наблюдалось увеличение выхода масел и содержания в них фракций, выкипающих до 300°C .

Из-за отмеченных выше недостатков вращающихся печей были приняты попытки к разработке новых вариантов переработки шламов и остатков от центрифугирования. К числу этих разработок следует отнести термическую переработку шлама на подвижных насадках и экстракцию шлама органическими растворителями.

8.8. Очистка циркуляционного газа

При жидкофазной гидрогенизации твердых топлив образуется 15-18 мас. % газа, а при переработке смол и нефтепродуктов его получается 8-10 мас. %. В газах содержатся водород, оксид углерода, сероводород, аммиак и насыщенные углеводороды, преимущественно C_1-C_4 . Кроме того, с техническим водородом вносится некоторое количество метана, а также CO_2 и CO , несмотря на то, что последние отмываются между соответствующими ступенями высокого давления. Часть газов (20-30%) выводят в растворенном виде со шламом и гидриром, а остальной поток, содержащий значительное количество примесей, можно вернуть на циркуляцию лишь после соответствующей обработки. Для этого циркуляционный газ, выходящий из блоков высокого давления, промывают маслом, фракцией гидриора 150-250 $^{\circ}C$. Промыватель - аппарат высокого давления, заполненный металлическими кольцами Рашига, расположенными на специальной решетке. Нижняя часть аппарата свободна от насадки и снабжена устройством для наблюдения за уровнем жидкости. Производительность одного аппарата, работающего при 70 МПа, составляет 70 тыс. m^3 газа в час при расходе 35-40 m^3 промывного масла. Энергию отбираемого сжатого масла используют в специальной детандер-машине. Схема промывки циркуляционного газа приведена на рис. 8.10.

Циркуляционный газ, отбираемый из холодного сепаратора при 60 $^{\circ}C$, поступает в холодильник (1), в котором охлаждается до 35 $^{\circ}C$. При этом происходит конденсация паров воды и увлекаемых газом жидких продуктов гидрогенизации, которые собираются в емкости (2), работающей при высоком давлении. Жидкие продукты выводят из емкости за счет непрерывно-

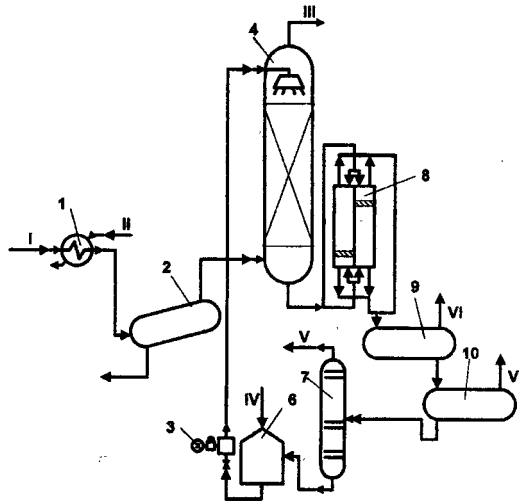


Рис. 8.10. Схема промывки циркуляционного газа: 1-холодильник; 2, 6-емкости; 3-насос; 4-промывная колонна; 6, 9, 10-сепараторы; 8-турбодетандеры; I-газ; II-вода; III-газ на циркуляцию; IV-свежее масло; V-богатый газ; VI-бедный газ

го дросселирования. Газ вводят в нижнюю часть промывной колонны (4), куда сверху противотоком под давлением поступает свежее масло. Соотношение газа и масла регулируют с помощью дроссельных вентилях, а качество промывки газа - путем замера его плотности до и после промывки. При нормальной работе разность плотностей составляет 0,05-0,16 кг/м³.

Отбираемое из колонны (4) масло с поглощенными газами дросселируется в турбодетандере (7) и поступает в сепаратор (9), работающий при давлении до 5 МПа. В этом сепараторе отделяется бедный газ, направляемый в соответствующую сеть, а давление масла уменьшается до 0,1 МПа и оно поступает в сепаратор (10) для выделения богатого газа. Для окончательного извлечения последнего промывное масло направляют в сепаратор (7), который может работать и при разрежении. Сепаратор снабжен несколькими переливными тарелками. Отделяемый богатый газ поступает в свой цикл, а регенерированное масло - в емкость (6), откуда его насосом (3) возвращают на орошение промывной колонны (4).

Срок работы промывного масла в значительной мере зависит от правильной эксплуатации всех узлов гидрогенизации. Необходимо следить за своевременным удалением воды из циркуляционного газа, предотвращать попадание в газ твердой фазы - шлама и т. д. Загрязненное масло периодически выводят из цикла и заменяют свежим.

В ряде случаев может быть включен в рабочий цикл турбодетандер (8), предназначенный для использования энергии сжатого масла, выходящего из нижней части промывной колонны. Турбодетандер работает на перепаде давления от 70 до 4,5 МПа.

В очищенном циркуляционном газе возрастает концентрация водорода, снижается содержание углеводородов и уменьшается число атомов углерода в них.

3.9. Водная промывка циркуляционного газа газофазной гидрогенизации

Бедный газ, получаемый на каждой ступени гидрогенизации, имеет свою систему циркуляции, а выводимая из цикла часть газа может быть использована в качестве топлива или для производства водорода.

Специфика очистки газов, циркулирующих в газовой фазе, в отличие от жидкофазной стадии заключается в отсутствии масляной промывки и наличии водной промывки на стадии бензинирования. Отсутствие масляной промывки объясняется тем, что при сравнительно небольшом газообразовании необходимая концентрация водорода в системе поддерживается за счет растворения газов в жидких продуктах гидрирования. В случае необходимости не исключена возможность возврата в цикл дополнительного количества гидрирующего агента (для растворения избыточного количества газа) или введения свежего водорода вместо сбрасываемого циркуляционного газа. Наличие водной промывки на стадии бензинирования обусловлено необходимостью

поглощения из циркуляционного газа аммиака, который является ядом для применяемых катализаторов.

Схема водной промывки циркуляционного газа показана на рис. 8.11. Чистый водный конденсат, пройдя закрытую градирню (2), насосом высокого давления подается на орошение промывателей (10), работающих под давлением. Циркуляционный газ из коллектора поступает в промыватели снизу и возвращается в цикл очищенного газа.

Отработанная вода, содержащая наряду с аммиаком, некоторое количество углеводородных газов и бензин поступает в сепаратор (3). В сепараторе происходит расслаивание, бензин отделяется от воды и поглощенных газов.

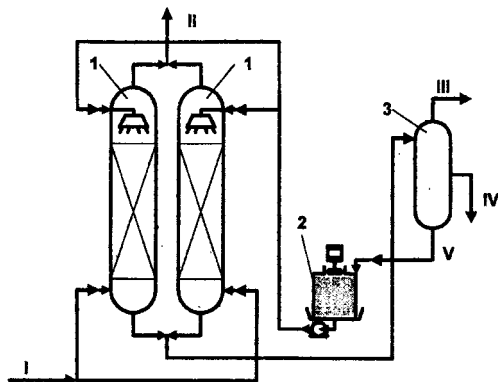


Рис. 8.11. Схема водной промывки газа: 1-промыватели; 2-градирня; 3-сепаратор; I-газ; II-промытый газ; III-углеводородные газы; IV-бензин; V-вода

8.10. Газы деструктивной гидрогенизации и пути их переработки

Заводы гидрогенизации производят значительные количества газов, содержащих в основном парафиновые углеводороды - метан, этан, пропан, бутаны, а также пентаны. Кроме того, в газах содержатся оксиды углерода, сероводород и аммиак. Некоторое количество этих примесей (оксиды углерода, азот) поступает в систему с техническим водородом.

Все перечисленные газы при повышенном давлении хорошо растворяются в жидких продуктах гидрогенизации, поэтому при сепарации газожидкостной смеси, выходящей из реактора, только часть из них остается в газе вместе с водородом и поступает в цикл циркуляционного газа, предварительно подвергаясь масляной промывке под давлением. Масляная промывка, необходимая при жидкофазной гидрогенизации, в случае образования максимального количества газа дает возможность удалить углеводородные газы, накапливающиеся в циркуляционном газе, и за счет этого поддерживать необходимое парциальное давление водорода. Очищенный водород поступает на циркуляцию, а газы, растворенные в масле, выделяются при дросселировании. При 22,5 МПа парциальное давление водорода поддерживают на уровне 17-18 МПа, а при 70 МПа - от 57 до 60 МПа. Снижение парциального

давления водорода приводит к серьезному нарушению нормального хода всего процесса.

В продуктах гидрогенизации и промывочном масле растворяется также значительное количество водорода - 30-35% от его расхода. При сбросе давления до 2,5-4 МПа выделяются преимущественно газы, обладающие меньшей растворимостью (водород, азот, оксид углерода, метан), бедный газ, а затем при давлении до 0,1-0,3 МПа - газы, обладающие большей растворимостью (этан, пропан, бутаны, сероводород, диоксид углерода), богатый газ. Состав бедного и богатого газов представлены в табл. 8.5. В газы гидрогенизации попадает также некоторое количество легких жидких углеводородов, которые при дальнейшей переработке выделяются в виде газового бензина. Поточная схема переработки газов гидрогенизации приведена на рис. 8.12.

Таблица 8.5

Состав бедного и богатого газов, образующихся на разных стадиях гидрогенизации (мас.%)

Компонент	Жидкофазная гидрогенизация					Предварительное гидрирование		Бензинирование	
	Бедный газ		Богатый газ			Бедный газ	Богатый газ	Бедный газ	Богатый газ
	Из угля	После промывки газа	Из угля	Из шлама	После промывки газа				
CO ₂	3,30	0,96	10,40	0,40	0,70	0,10	0,10	0,10	0,10
H ₂ S	0,10	0,10	0,80	-	0,50	-	0,30	0,50	0,90
NH ₃	0,40	-	14,40	0,30	-	0,20	0,60	-	-
CO	2,20	2,50	0,30	2,20	2,50	0,30	0,20	0,80	0,10
H ₂	52,70	53,00	8,30	70,00	7,60	68,30	23,70	72,40	11,20
N ₂	5,60	8,20	1,30	8,40	1,70	16,90	9,80	14,10	4,30
CH ₄	34,80	22,40	8,70	18,30	16,30	13,90	16,50	12,00	3,90
C ₂ H ₆		9,20	9,30		26,50		11,60		4,30
C ₂ H ₄		-	0,10		-		-		-
C ₃ H ₈		2,60	16,20		28,00		17,20		-
C ₃ H ₆		-	0,30		-		10,40		-
изо-C ₄ H ₁₀		0,70	3,30		4,20		5,40		21,70
н-C ₄ H ₁₀		-	9,40				33,70		
Σ C ₄ H ₈		-	0,80				8,90		
C ₃ H ₁₂		0,40	16,30		0,40		-		-
изо-C ₄ H ₁₀ ⁺		-	-		-		-		-
н-C ₄ H ₈	-	-	-	-	-				
изо-C ₄ H ₁₀ ⁺	-	-	-	-	-				
изо-C ₄ H ₈	-	-	-	-	-				

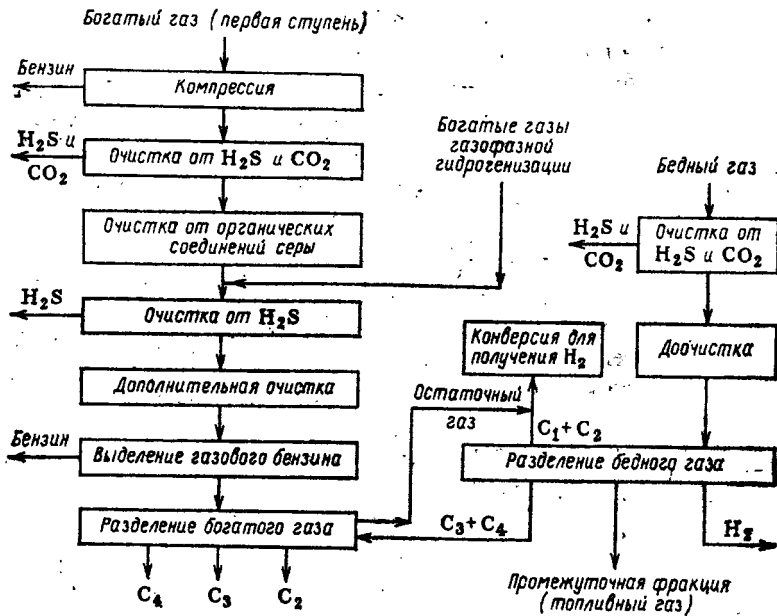


Рис. 8.12. Принципиальная схема переработки газов гидрогенизации

Схема переработки бедного и богатого газов включает узел очистки от органических соединений серы. Очистка от сероводорода осуществляется в специальных абсорберах, в которых поток газа, вводимый снизу, орошается щелочными растворами. В качестве последних могут быть использованы калиевая соль метилаланина или калиевая соль диметилгликоля. Первая служит для абсорбции сероводорода, а вторая для абсорбции сероводорода и диоксида углерода. Для этих процессов также могут быть использованы этаноламины. Поглощение происходит при $20-30^{\circ}C$, а регенерация алкацидного раствора при $105-110^{\circ}C$. При этом выделяются сероводород и диоксид углерода, которые, пройдя систему охлаждения, частично растворяются в воде и направляются на переработку совместно со сточными водами. Нерастворившуюся основную часть газа, содержащую H_2S и CO_2 , направляют на установки получения свободной серы. Один объем щелочного раствора может абсорбировать до 50 объемов сероводорода. Расход щелочного раствора на 1000 м^3 газа в среднем равен $1,2 \text{ м}^3$, причем в очищенном газе содержание сероводорода составляет $0,001 \text{ г/м}^3$.

Из богатого газа перед очисткой от сероводорода выделяют газовый бензин при $0,25 \text{ МПа}$ и охлаждении. Полученный газовый бензин, в свою очередь, очищают от сероводорода и смешивают с бензином, получаемым на

стадии предварительного гидрирования.

После ~~перечисленных~~ операций богатый газ первой ступени, если в этом имеется необходимость, подвергают каталитической очистке от органических соединений серы, а выделяемый при этом сероводород отмывают щелочными растворами совместно с поступающими на установку богатыми газами газофазной гидрогенизации. Затем смесь богатых газов со всех ступеней гидрогенизации направляют на доочистку щелочью, компримирование, охлаждение и выделение газового бензина.

После этого богатый газ поступает на установки разделения методом глубокого охлаждения. В этом случае при ректификации отбирают фракции C_2 , C_3 , C_4 и остаточный газ, состоящий в основном из метана и некоторого количества примесей C_2 и C_3 . Фракция C_4 и пропан используются как топливо (жидкий газ) или как сырье для химической промышленности, а этан - в производстве этилена.

На заводах гидрогенизации остаточный газ используется как отопительный или вместе с бедным газом как сырье для производства водорода методами конверсии или глубокого охлаждения.

Рекомендательный список литературы

1. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учеб. пособие/ РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2000. 195 с.
2. Макаров Г.Н. и др. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986. 496 с.
3. Артюшин С.П. Обогащение углей. М.: Недра, 1975. 382 с.
4. Чистяков А.Н. и др. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. СПб.: Синтез, 1996. 362 с.
5. Лейбович Р.Е. и др. Технология коксохимического производства. М.: Металлургия, 1966. 464 с.
6. Белькевич П.И. и др. Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 128 с.
7. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.
8. Шиллинг Г.Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. М.: Недра, 1986. 175 с.
9. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. М.: Недра, 1992. 128 с.

Учебное издание

ГАВРИЛОВ Юрий Владимирович
СИНИЦИН Сергей Александрович
КОРОЛЕВА Наталия Владиславовна

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н.А. Заходякина*

Лицензия ЛР №020714 от 02.02.98 г.

Подписано в печать 7.09.2001 г. Формат 60x84 1/16. Бумага ZOOM.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 150 экз.
Заказ 94.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Издательский центр.
Адрес университета: 125047 Москва, Миусская пл., 9.