

УДК 662.815

НОВАЯ ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ МЕЛКИХ НЕТОВАРНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЯНОГО КОКСА

**М.А. Яблокова, д.т.н, профессор, заведующий кафедрой,
А.В. Соколова, магистрант**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Санкт-Петербург

В современных условиях постоянно повышающегося энергопотребления все большее значение приобретает создание эффективных энергосберегающих процессов и аппаратов, обеспечивающих комплексное использование топливного сырья и материалов с максимальным снижением вредного воздействия на окружающую природную среду.

На нефтеперерабатывающих заводах России и ближнего зарубежья уже накоплено и продолжает накапливаться огромное количество отходов процесса замедленного коксования - мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (частиц с размерами от нескольких микрон до 6-8 мм). Отвалы нефтекоксовой мелочи, не находящей пока рационального применения, занимают значительные территории и загрязняют воздушный бассейн, водные объекты, почву, и тем самым ухудшают качество окружающей среды. Между тем, формованный нефтяной кокс мог бы использоваться в качестве топлива для печей обжига цемента, а после прокаливания совместно с товарными фракциями нефтяного кокса мог бы применяться в качестве бездымного топлива.

За рубежом активно занимаются брикетированием низкосортного углеродного сырья и отходов, в частности, коксовой мелочи, однако информацию об этих технологиях стараются не распространять и достаточно строго охраняют. В целом, брикетные производства рентабельны. Однако все известные на сегодняшний день технологии формования нефтекоксовой мелочи связаны с использованием высоких температур, давлений а, главное, связующих веществ, поэтому требуют применения дорогостоящих и энергоёмких смесителей. В качестве связующих веществ в большинстве случаев используются не отходы, а товарные продукты (например, нефтяной битум), что еще более удорожает получаемые гранулы или брикеты.

Недостатком существующих процессов формования мелочи нефтяного кокса являются также энергозатратные способы нагревания материала до температур прессования.

Наиболее привлекательной является идея формования нефтекоксовой мелочи без связующего.

В архивном авторском свидетельстве СССР № 30673 [1], заявленном Ф.С. Семячковым 15.11.1931 (справка о приоритете № 97724; опубл. 30.06 1933), описан способ брикетирования бурого угля с зернами менее 0,4 мм без вяжущих веществ. Необходимое условие – нагревание сырья без доступа воздуха до температуры 350-450⁰С. При этом из угля выделяются и конденсируются продукты его сухой перегонки (пиролиза), которые и служат связующим. Давление прессования – около 10 МПа. Затем брикеты охлаждают любым известным способом и используют в качестве конечного продукта, либо прокачивают вторично без доступа воздуха при температуре до 1000⁰С с отводом и конденсацией летучих погоннов.

В авторском свидетельстве СССР [2] также описан способ брикетирования мелкого нефтяного кокса без связующего. При этом четко указано, что «целью изобретения является упрощение технологического процесса». Способ включает стадии нагрева нефтекоксовой мелочи фракции 0...8 мм до 460-500⁰С, формования под давлением с получением сырых формовок заданной формы и размеров с последующим прокачиванием в печи при заданной температуре. Недостатком способа является необходимость нагревания нефтекоксовой мелочи до слишком высоких температур (460-500⁰С). При таких температурах сырой нефтяной кокс начинает терять пластичность, и в формовках возникают высокие напряжения, обуславливающие снижение прочности брикетов. Наши собственные исследования, а также данные Шашмурина, Загайнова и Еремина, приведенные в патенте [3], показывают, что оптимальным интервалом температур, в котором эффективен процесс пластификации и формования сырого нефтяного кокса, является диапазон 350-400⁰С.

Недостатком способа формования по патенту [3] является также то, что он позволяет получать достаточно прочные формовки кокса без связующего, только если атомарное соотношение углерода и водорода в исходном материале находится в пределах от 1,3 до 1,7. Как известно, сырой нефтяной кокс, получаемый на установках замедленного коксования, содержит 91-99,5 % углерода и 3,5-4 % водорода [4], то есть атомарное соотношение углерода к водороду в сыром коксе может находиться в пределах от 1,896 до 2,36. Известный способ позволяет формовать кокс такого состава (С:Н > 1,7) только со связующими добавками.

С целью упрощения технологического процесса за счет формования сырого нефтяного кокса без связующих добавок во всем диапазоне атомарных соотношений С:Н, характерном для сырого нефтяного кокса, нами предложено

[5] проводить нагревание мелких фракций нефтяного кокса до температур 350-400⁰С без доступа или при ограниченном доступе кислорода воздуха, в потоке горячих дымовых газов, содержащих не более 2-6% кислорода.

При нагревании мелочи нефтяного кокса в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха процесс пиролиза, начатый, но не законченный в установках замедленного коксования (УЗК), продолжается на поверхности нефтекоксовых частиц. Продуктами пиролиза являются смолистые вещества, которые обволакивают мелкие частички нефтяного кокса и могут в дальнейшем выполнить функцию связующего при формовании.

В предоставленном Атырауским нефтеперерабатывающим заводом технологическом регламенте установки прокалики нефтяного кокса ТР-2-015-006-08 (2014 г.) и ее технологической схеме 697-15-УПНК-00СХ имеется по крайней мере три горячих потока отходящих топочных газов, теплота которых утилизируется не полностью, и может быть направлена на нагревание мелочи нефтяного кокса.

Прокаливание кокса проводится при температуре 950-1300⁰С в барабанной вращающейся печи, обогреваемой топочными газами. Отходящие газы выходят из печи с температурой 800-1250⁰С и, в принципе, могли бы быть использованы для нагревания коксовой мелочи. Однако указанный газовый поток содержит большое количество пыли и летучих веществ, поэтому его направляют через пылеосадительную камеру в печь дожига летучих веществ и остаточной мелкой коксовой пыли. После печи дожига температура отходящих газов составляет 1300⁰С. Часть их можно направить на нагревание коксовой мелочи перед формованием. Однако при столь высокой температуре наиболее мелкие фракции могут выгорать.

В настоящее время дымовые газы из печи дожига направляются в котел-утилизатор для получения пара с давлением 2 МПа. Дымовые газы после охлаждения уходят из котла-утилизатора с температурой 300⁰С в атмосферу через дымовую трубу высотой 120 метров. Это - «бросовое» тепло.

На наш взгляд, наиболее целесообразным техническим решением могло бы стать нагревание нефтекоксовой мелочи в потоке горячих газов, например, в пневмотранспортной трубе. При этом для того, чтобы не происходило выгорание мелких частиц при слишком высоких температурах, можно использовать смесь газов, отходящих из печи дожига (1300⁰С) и из котла-утилизатора (300⁰С), со средней температурой около 500-550⁰С. Объемное соотношение указанных газовых потоков в смеси должно находиться в диапазоне от 0,69 до 0,92 [5]. Такую газовую смесь легко получить с помощью обычного инжектора,

рабочим телом в котором будут служить газ, выходящий из дымососа за котлом-утилизатором.

Пар высокого давления, полученный в котле-утилизаторе, может быть направлен на обогрев полых валков формующей машины или экструдера.

Для проверки возможности утилизации мелочи нефтяного кокса по данной технологии были проведены исследования по формированию мелких фракций сырого нефтяного кокса после нагревания до 350-400⁰С без доступа кислорода воздуха с последующей оценкой качества полученных формовок по стандартным лабораторным методикам.

При исследовании процесса формирования сырого нефтяного кокса в лабораторных условиях было обнаружено, что таблетки, полученные прессованием нефтекоксовой мелочи, нагретой до 350-400⁰С без доступа воздуха, оказывались в 1,5-2 раза прочнее, чем аналогичные формовки, образующиеся при прессовании того же самого материала, нагретого в воздушной среде.

В лабораторных условиях ограничение доступа воздуха достигалось тем, что нагреваемую в муфельной печи пресс-форму, заполненную коксовой мелочью, сверху плотно закрывали металлическим поршнем, хорошо подогнанным к стенкам внутреннего отверстия. Эксперименты показали, что требуемая ГОСТом прочность формовок на ударное разрушение и сжатие достигается при формировании под давлением 40 МПа после нагревания до температуры 350⁰С. Наивысшая прочность на сжатие (2,5 МПа) достигается при формировании под давлением 80 МПа после нагревания до 400⁰С. Однако для обработки формовок во вращающейся печи прокаливания столь высокая прочность на сжатие не требуется.

Повышение температуры прессования до 450-500⁰С ухудшало прочностные характеристики формовок из-за возрастания их хрупкости.

Эксперименты показали, что гранулы с наилучшими прочностными характеристиками могут быть получены формированием под давлением 30-40 МПа из мелочи нефтяного кокса, нагретой до температуры 350-400⁰С без доступа кислорода воздуха.

В промышленных условиях ограничение доступа кислорода воздуха к коксовой мелочи может достигаться тем, что ее нагревание будет проводиться в аппарате с неоднородным псевдооживленным слоем и в вертикальной пневмотранспортной трубе отработанными дымовыми газами из печи прокалики товарного нефтяного кокса, содержание кислорода в которых не превышает 2-5 %.

Предлагаемая технологическая схема процесса подготовки мелочи нефтяного кокса к формированию представлена на рис.1.

Мелкие фракции сырого (непрокаленного) нефтяного кокса с влажностью до 10% подаются шнековым питателем 2 в нижнюю часть цилиндрического аппарата псевдоожиженного слоя 3. Под опорную решетку данного аппарата газодувкой 1 подается газ с температурой около 500⁰С, представляющий собой смесь дымовых газов, отходящих из печи дожигания установки прокалики товарного нефтяного кокса с температурой около 1300⁰С, и газов, выходящих из котла-утилизатора с температурой 300⁰С. Смешение этих двух газовых потоков, обедненных кислородом, осуществляется в эжекторе (на рисунке не показан).

В аппарате псевдоожиженного слоя мелочь нефтяного кокса нагревается сначала до температуры 100⁰С, затем высыхает до нулевой влажности и нагревается до температуры около 180⁰С. Последующее нагревание полидисперсной системы частиц коксовой мелочи до температуры 350-400⁰С осуществляется в вертикальной пневмотранспортной трубе 5 газом, который подается в нее через газораспределительное устройство 4.

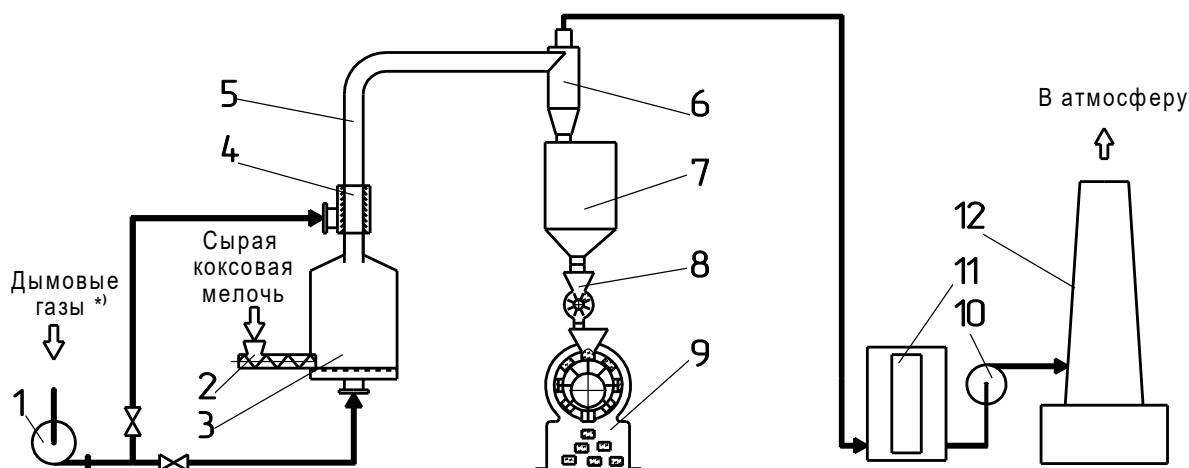


Рисунок 1 - Схема установки формирования мелочи нефтяного кокса
 1, 10 - дымососы; 2 - шнековый питатель; 3- аппарат псевдоожиженного слоя;
 4- газораспределительное устройство; 5- пневмотранспортная труба;
 6- циклон-разгрузитель; 7- теплоизолированный накопительный бункер;
 8- секторный питатель-дозатор; 9 - формовочная машина; 11- электрофильтр;
 12- дымовая труба. *) - смесь дымовых газов, отходящих из печи дожигания УПНК,
 и газов, выходящих из котла-утилизатора.

Габаритные размеры и газодинамические характеристики аппарата с псевдоожиженным слоем и пневмотранспортной трубы 5 рассчитываются по методикам, представленным в работах [6,7].

За 15 секунд пребывания в аппарате наиболее крупные частицы высушиваются и нагревается до 180⁰С. Последующее «догревание» коксовой мелочи до температуры формования (400⁰С) может быть проведено в газотранспортной трубе высотой 7,8 м.

Нагретые частицы нефтекоксовой мелочи отделяются от газового потока в циклоне (или группе циклонов) 6 и поступают в бункер 7 с теплоизолированными боковыми стенками. Оработанный газ удаляется из циклона (группы

циклонов) дымососом 8, проходит окончательную очистку от микронных и субмикронных частичек нефтяного кокса в электрофилт্রে 9, после чего выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу высотой 120 метров (ту же трубу, через которую отводятся газы после котла-утилизатора теплоты дымовых газов УПНК).

Из бункера 7 нагретая до температуры формования коксовая мелочь с помощью питателя-дозатора 8 подается в формовочную машину 9. Тип формовочной машины не обязательно должен быть таким, как показано на рисунке 1. В принципе, могут использоваться любые формовочные машины. Единственное требование: они должны создавать давление 30-40 МПа и выдерживать температуру 400⁰С.

Формованные гранулы или таблетки мелочи нефтяного кокса далее подаются в барабанную вращающуюся печь установки прокаливания нефтяного кокса (УПНК) для совместной обработки с крупными фракциями. Таким образом, мелочь нефтяного кокса из отхода превращается в часть товарного продукта установки замедленного коксования и УПНК.

Список литературы:

1. А.с. 30673 СССР. Способ брикетирования бурого угля / Ф.С. Семячков // Заявл. 15.11.1931; № 97724; опубл. 30.06.1933.

2. А.с. 1798364 СССР, МПК С10L5/06, 5/08. Способ получения формованного кокса / В.Я. Кошкарлов, В.П. Каргопольцев, В.И. Сухоруков и др.; Восточный научно-исследовательский углехимический институт // Заявл. 30.01.1990; № 4786903/26; опубл. 28.02.93. – Бюл. № 8.

3. Пат. 2516661 Российская Федерация, МПК С10В53/08, С10В57/08, С10L5/06, 5/28. Способ получения формованного кокса / П.И. Шашмурин, В.С. Загайнов, А.Я. Еремин; ОАО «ВУХИН» // Заявл.26.09.2012; № 2012141238/05; опубл.20.05.2014. – Бюл. № 14.

4. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс/ Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 80 с.

5. Патент 2660129 РФ, МПК С10В53/08, С10L5/08. Способ формования мелких фракций нефтяного кокса / М.А. Яблокова, Е.А. Пономаренко, Н.В. Георгиевский; СПбГТИ(ТУ) // Заявл. 13.02.2017, № 2017104667; опубл. 05.07.2018. – Бюл. № 19.

6. Газодинамика полидисперсной системы частиц мелочи нефтяного кокса в вертикальной пневмотранспортной трубе /Яблокова М.А. и др. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-2. – С. 212-221.

7. Иваненко, А.Ю. Тепломассоперенос при нагревании и сушке полидисперсной системы пористых частиц в вертикальной пневмотранспортной трубе / А.Ю. Иваненко, М.А. Яблокова, Н.В. Георгиевский // Современные наукоёмкие технологии. – 2018. - №2. – С.47-52.