

УДК 661.536

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ УЛАВЛИВАНИЯ АММИАКА ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА

Соколова Е.А., студентка гр. ХНб-141, IV курс
Научный руководитель: Тихомирова А.В., к.х.н., доцент
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева»
г. Кемерово

Коксохимическая промышленность является одной из важнейших подотраслей металлургии. Она обеспечивает коксом цветную, черную металлургию и ряд других производств, где необходимы восстановитель и топливо. В то же время она является источником разнообразного химического сырья, сырья для производства технического углерода и углеграфитовых материалов.

Технология улавливания химических продуктов коксования, их очистки и переработки, мероприятия по охране окружающей среды требуют постоянного совершенствования.

Очистка газа коксового газа от аммиака является обязательной, так нормы его допустимого содержания в газе: не более $0,03 \text{ г/нм}^3$, т.е. полнота извлечения аммиака должна составлять 99,7-99,8 % (масс.). Такие требования определяются следующими причинами:

- значительная часть аммиака, остающегося в газе, поглощается водой на стадии конечного охлаждения и десорбируется в атмосферу на градирнях;
- остающийся в газе аммиак при сжигании превращается преимущественно в токсичные и коррозионно-опасные оксиды азота;
- аммиак стабилизирует эмульсии воды и масла при улавливании бензольных углеводородов;
- аммиак с находящимся в газе цианистым водородом резко усиливает коррозию оборудования, образуя хорошо растворимое комплексное соединение – гексацианоферрат-III-аммония - $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [1].

Существует несколько способов очистки коксового газа от аммиака.

1. Улавливание аммиака водой в скрубберах.

Существенными недостатком данного метода является неселективность абсорбента, высокая коррозия оборудования и большой расход воды.

2. Улавливание аммиака по сатураторному методу.

3. Бессатураторный способ улавливания аммиака.

Улавливание аммиака в сатураторном и бессатураторном методах осуществляется растворами серной кислоты с образование сульфата аммония. Однако в сатураторном методе процессы улавливания аммиака и кристалли-

зации сульфата аммония совмещены в одном аппарате, что не позволяет проводить их в наиболее благоприятных условиях. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на работе установки и качестве сульфата аммония. Эта проблема была решена в бессатураторном методе. Однако, для данного метода необходимо большое количество сложного в изготовлении оборудования. Так же аппаратура сильно подвергается коррозии.

4. Очистка коксового газа от аммиака круговым фосфатным способом.

Основой очистки коксового газа от аммиака растворами ортофосфатов аммония является абсорбционно-десорбционный круговой процесс, при котором протекает следующая реакция:



Абсорбция аммиака проводится в абсорбере, в котором из коксового газа, поступающего с $t \approx 60^\circ\text{C}$, раствором моноаммонийфосфата (МАФ) с температурой $40\text{-}45^\circ\text{C}$ селективно абсорбируется аммиак. Получившийся в результате реакции диаммонийфосфат (ДАФ) поступает в регенератор, где происходит обратная реакция распада. После чего МАФ отправляется обратно в абсорбер, а аммиак поступает на утилизацию [2].

Основным недостатком этого метода является рецикл, составляющий 20%.

Преимущества предлагаемой технологии очистки коксового газа по сравнению с известными аналогами заключаются в следующем:

- абсорбция аммиака осуществляется селективно до необходимого содержания аммиака. При этом из газа абсорбируется не более 0,7 % сероводорода и 3,5 % цианистого водорода от ресурсов в газе, а абсорбер единичной мощности до 120 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ по газу имеет минимальные размеры (диаметр 3600 мм);
- пароаммиачная смесь (ПАС) после регенератора минимально загрязнена сероводородом (не более 0,05 $\text{H}_2\text{S}/\text{кг}$ ПАС по практическим данным, полученным при обследовании промышленной установки), что не требует ее очистки от кислых примесей перед реактором уничтожения аммиака сжиганием;
- регенерация раствора диаммонийфосфата проводится в колонне минимальных размеров за счет оптимизации режима барботажа на тарелках аппарата;
- раствор перед регенерацией очищается от взвешенных загрязнений, что обеспечивает длительную эксплуатацию оборудования без очистки от отложений. Применяется высокоэффективный и надежный способ охлаждения регенерированного раствора. В процессе освоения технологии установлено, что принятая конструкция абсорбера обеспечивает полное улавливание аммиака при подаче регенерированного раствора в него с температурой до 70°C ;

- технологический процесс комплектуется технологическим оборудованием, выпускаемым предприятиями Российской Федерации;
- агрегат регулируемого сжигания аммиака в циклонном реакторе из высококонцентрированной пароаммиачной смеси позволяет получить продукты горения с минимальным содержанием оксидов азота и при охлаждении этих газов обеспечить максимальную производительность котла-утилизатора (до 16,5 т/ч перегретого пара давлением 1,0-1,4 МПа). Агрегат сжигания пароаммиачной смеси прост и надежен в эксплуатации, требует минимальных затрат по сравнению с каталитическим уничтожением аммиака;
- выбраны доступные сорта очищенных кислот с гарантированным их получением с предприятий-поставщиков Российской Федерации;
- технология соответствует перспективным требованиям экологической и промышленной безопасности [2].

На рисунке представлена принципиальная технологическая схема улавливания аммиака из коксового газа круговым фосфатным методом.

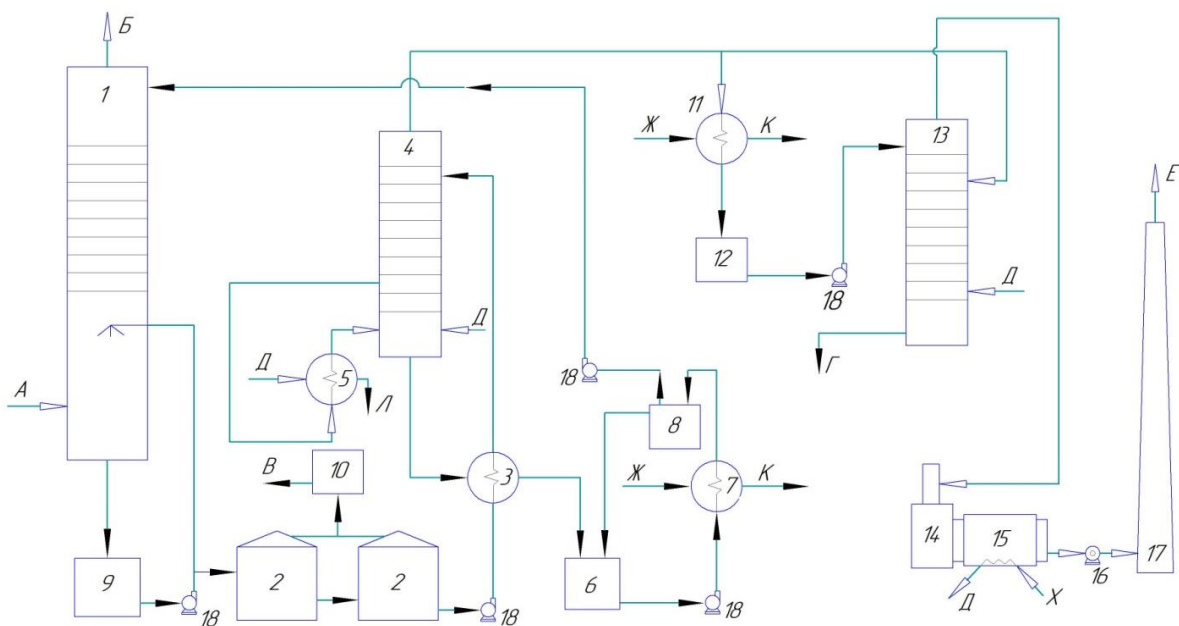


Рис. 1. Технологическая схема очистки коксового газа круговым фосфатным способом с термическим разложением аммиака:

1- абсорбер аммиака; 2- отстойник раствора ДАФ; 3- теплообменник; 4- регенератор; 5- испаритель; 6- промсборник раствора МАФ; 7- холодильник; 8- резервуар раствора МАФ; 9- промсборник раствора ДАФ; 10- промсборник смолы; 11- конденсатор; 12- промсборник водного аммиака; 13- десорбер; 14- печь-реактор; 15- котел-утилизатор; 16- дымосос; 17- дымовая труба; 18- насосное оборудование.

А - прямой коксовый газ; Б - обратный коксовый газ; В - смола в отделение конденсации; Г - вода в сборник воды после аммиачной колонны; Д - водяной

пар; Е - дымовые газы; Ж - охлаждающая вода; К - нагретая вода; Л - конденсат пара; Х - химически очищенная вода.

Несмотря на то, что данная технология является эффективной, тем не менее и её можно усовершенствовать.

Авторы патента «Способ очистки раствора ортофосфатов аммония от смолистых веществ при улавливании аммиака из коксового газа» [3] предлагают очищать раствор ортофосфатов аммония от смолистых веществ при помощи установки в отстойнике ДАФ насадки из коксовой мелочи. Размер частиц мелочи должен быть не менее 10 мм в количестве 70-80% от общего объема при линейной скорости движения раствора через ее сечение 0,001-0,0014 м/с. Изобретение позволяет исключить возможность оседания смолистых веществ на дно аппарата и регенерации насадки, повысить производительность и надежность процесса.

Очистка раствора от смолистых веществ необходима для надежной эксплуатации оборудования. В противном случае при циркуляции раствора ортофосфатов аммония в замкнутом цикле кругового фосфатного метода происходит накапливание смолистых веществ, которые отлагаются в оборудовании. А это значительно снижает эффективность технологических процессов, требует остановок на чистку.

Кроме того, данное усовершенствование позволяет заменить два отстойника раствора ДАФ (позиция 2 технологической схемы) одним аппаратом. Он представляет собой цилиндрический корпус емкостью 30 м³ с конической крышкой. В нижней части аппарата размещена колосниковая решетка, которая сверху покрыта металлической сеткой с размером ячейки 5×5 мм. Поверх сетки насыпают слой коксового орешка размером частиц 10-25 мм в количестве 10-15% от общего объема, затем - слой насадки из коксовой мелочи размером частиц менее 10 мм в количестве 70-80% от общего объема, сверху - снова слой коксового орешка с тем же размером частиц и в том же количестве. Слои коксового орешка предохраняют слой коксовой мелочи от просыпания и размывания.

Очищаемый раствор непрерывно поступает в верхнюю часть аппарата, заполненного раствором, с линейной скоростью 0,001-0,0014 м/с проходит через сечение аппарата и насадки из коксовой мелочи, на которой происходит укрупнение и накапливание частиц смолистых веществ. Затем смолы отрываются и, за счет разности в плотности, всплывают наверх, откуда периодически удаляются и отводятся на дальнейшую переработку.

Очищенный раствор ортофосфатов аммония с содержанием смолистых веществ 0,035-0,040 г/дм³ непрерывно выводят из нижней части аппарата и направляют в регенератор для выделения аммиака.

Предлагаемый способ очистки раствора ортофосфатов аммония обладает следующими преимуществами:

- повышение производительности аппарата за счет повышения эффективности процесса коагуляции частиц смолистых веществ;

- уменьшение количества и размеров аппарата, снижение материалоемкости,
- исключение затрат на приготовление дополнительного количества раствора ортофосфатов аммония,
- повышается надежность процесса, т.к. исключается возможность оседания смолистых веществ на дно аппарата в случае снижения плотности раствора ортофосфатов аммония [3].

Итак, очистка коксового газа от аммиака круговым фосфатным методом является наиболее совершенным из ныне существующих, при этом, схема гибкая и открыта новым технологическим решениям и усовершенствованиям.

Список литературы:

1. Современные технологии в области переработки химических продуктов коксования / ФГУП ВУХИН. Екатеринбург, 2010. – 46 с.
2. Постоянный технологический регламент цеха улавливания продуктов коксования №1. Кокс ТР 05.00-01., 2009.
3. Пат. №2276680 РФ МПК С01В 25/28. Способ очистки раствора ортофосфатов аммония от смолистых веществ при улавливании аммиака из коксового газа / С.С. Сычев, Е.А. Кошелев, В.А. Чимаров, Б.Д. Зубицкий, В.С. Швед. – Заявл. 05.05.2004; опубл. 20.05.2006.