

УДК 662.533

**А. В. Голубев, Е. И. Збыковский, А. И. Збыковский, А. В. Дюбанов**  
(Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет»)

### ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОКСОВОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ АЦЕТИЛЕНА

*В работе рассматривается вариант технологии получения ацетилена из коксового газа на коксохимических предприятиях методом плазмохимической переработки. Приводится материальный и тепловой баланс процесса плазмохимической переработки коксового газа.*

**Ключевые слова:** коксовый газ, плазмохимическая технология, ацетилен, материальный баланс, тепловой баланс.

*У роботі розглядається варіант технології здобуття ацетилену з коксового газу на коксохімічних підприємствах методом плазмохімічної переробки. Наводиться матеріальний і тепловий баланс процесу плазмохімічної переробки коксового газу.*

**Ключові слова:** коксовий газ, плазмохімічна технологія, ацетилен, матеріальний баланс, тепловий баланс.

Прямой коксовый газ является сложной многокомпонентной системой, что делает весьма затруднительным его глубокую очистку с целью использования для различных химических синтезов. Более того, традиционная схема улавливания и переработки химических продуктов коксования становится все менее привлекательной.

В связи с этим в настоящее время отмечается мировая тенденция по отказу от традиционной технологии с улавливанием химических продуктов коксования. Прорабатываются различные альтернативные решения по организации технологии предприятий по производству кокса. Наиболее перспективными вариантами считается производство кокса с побочными продуктами в виде электроэнергии или синтез-газа, получаемого по различным технологическим схемам. Синтез-газ в дальнейшем предлагается использовать либо как сырье для химических синтезов (производство метанола, формальдегида, заменителей бензина и т. д.), либо в качестве восстановителя для металлургии.

На наш, взгляд интересным вариантом переработки неочищенного коксового газа является плазмохими-

ческая технология. Плазмохимическая переработка углеводородсодержащего сырья (природный газ, сжиженный нефтяной газ, легкие и тяжелые нефтяные фракции и др.), а точнее – переработка в электрической дуге с получением ацетилена, является давно освоенной на крупных промышленных установках [1]. Производительность одного из заводов на начало 90-х составляло 100 тыс т/год. Разрабатываются и апробируются в промышленном масштабе различные варианты плазмохимической переработки угля [2] и некоторых видов отходов [1]. При переработки органических видов сырья в качестве целевых продуктов могут быть получены: синтез-газ с широким варьированием отношения  $H_2/CO$ , ацетилен, дициан, синильная кислота. Побочными продуктами плазмохимического процесса могут быть в зависимости от вида сырья и технологических параметров: водород, этилен, сажа, бутadiен, бензол, монооксид углерода, высшие ацетилены и др.

Несомненными достоинствами плазмохимической технологии являются: высокая селективность, малая чувствительность к качеству исходного сырья, очень высокая удельная производительность и как следствие

малые габариты основного оборудования, возможность полной автоматизации, экологическая безопасность.

Недостатками плазмохимической технологии являются, прежде всего: высокий расход электроэнергии, преимущественное использование в применявшихся промышленных процессах постоянно возрастающих в цене нефтяного сырья и природного газа, трудность организации крупнотоннажного процесса для гетерогенных систем в случае угольного или другого твердого сырья.

Таким образом, организация плазмохимического процесса целесообразна при наличии дешевой электроэнергии и подходящего под конкретные технико-экономические критерии сырья.

На коксохимическом предприятии имеются многочисленные возможности получения дешевой электроэнергии как из вторичных источников (прежде всего тепло раскаленного кокса), так и из первичных (коксовый газ, промпродукт обогащения угля, материал шламовых отстойников). Передача электроэнергии в центральную распределительную систему осуществляется по достаточно низким отпускным ценам, что снижает привлекательность производства электроэнергии с целью продажи на сторону. Подобная ситуация является не только украинской особенностью: при строительстве новых батарей в Швельгерне (Германия) это послужило одной из причин отказа от сухого тушения кокса [3].

При плазмохимической переработки коксового газа в зависимости от целевого продукта может применяться прямой коксовый газ до конденсации водяных паров (не прошедший первичное охлаждение) – при получении синтез-газа или коксовый газ с малым содержанием водяных паров – при получении ацетилена или синильной кислоты.

Из возможных продуктов переработки неочищенного коксового газа

в плазме наиболее рациональным представляется получение ацетилена. На основе ацетилена может быть получено большинство крупнотоннажных продуктов органического синтеза. В течении многих лет он являлся основным исходным сырьем для получения таких веществ, как винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил, ацетальдегид. Однако, начиная с 1960-х гг.,  $C_2H_2$  был вытеснен менее технологически пригодными, но более дешевыми этиленом и пропиленом, получаемых при пиролизе нефтяных фракций.

Следует отметить, что в середине прошлого века прорабатывался вариант производства ацетилена из коксового газа путем его сжигания в специальных аппаратах с недостатком кислорода [4]. Однако, вследствие применения дорогостоящего кислорода, для получения которого необходимо сложное, громоздкое и дорогое оборудование, а также развития нефтехимии и газохимии эти работы были свернуты.

В себестоимости ацетилена основные статьи составляют сырье и электроэнергия. Стоимость сырья зависит от конкретных условий. Степень его превращения для нефтяного сырья в зависимости от происхождения и типа установки составляет 0,6–0,8. Энергозатраты для промышленных установок по переработки природного газа составляют ~10 кВт·ч электроэнергии.

Предварительные проработки показывают возможность получения на базе коксового газа продуктов с высокой добавленной стоимостью.

При определенных условиях (наличие большого избытка коксового газа, близко расположенного конечного потребителя, высокие цены на природный газ и нефтяное сырье) может быть выгодно производство синтез-газа.

Далее проведены расчеты материального баланса процесса плазмохимической переработки для коксового газа, прошедшего только через отделение конденсации. Этот

расчет не увязан с термодинамическими характеристиками протекающих реакций, так как его целью не является точное определение выхода продукта. Проведение точной подобной оценки на основании теоретических термодинамических и кинетических расчетов для нового вида сырья – коксового газа – и в условиях отсутствия экспериментальных данных по влиянию конструктивного оформления на процесс весьма затруднительно. Поэтому целью расчета является на основании аналогии с промышленными и опытно-промышленными плазмохимическими процессами переработки углеводородов обосновать возможность и целесообразность плазмохимической переработки коксового газа с получением ацетилена.

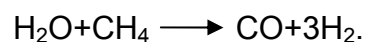
Для расчета принимались следующие исходные данные.

Состав сухого коксового газа, % об.:  $H_2$  — 60,  $CH_4$  — 25,  $C_mH_n$  — 2,5 ( $m=2,17$ ,  $n=4,34$  [5]),  $CO$  — 5,7,  $N_2$  — 3,3,  $CO_2=2,4$ . Принимаем, что на каждый  $нм^3$  сухого коксового газа приходится 30 г бензольных углеводородов, имеющих следующий состав, % масс.: бензол — 81,4, толуол — 13,1, ксилолы — 1,4. Остальные вещества, находящиеся в коксовом газе: водяные пары —  $0,0235 \frac{нм^3}{нм^3 \text{ сухого газа}}$ , аммиак —  $7 \frac{г}{нм^3}$ , синильная кислота —  $2 \frac{г}{нм^3}$ , сероводород —  $15 \frac{г}{нм^3}$ .

Расчет теоретически возможного выхода ацетилена производился, исходя из предположения, что весь углерод органических соединений за исключением расходуемого на побочные реакции с веществами, входящими в состав коксового газа, переходит в образующийся  $C_2H_2$ :

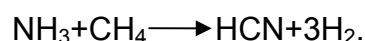
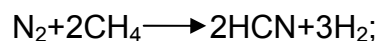


При температурах реакции образования ацетилена будут протекать реакции восстановления  $CO_2$  и  $H_2O$  за счет углеводородов коксового газа,:



Эти реакции при температурах процесса протекают практически необратимо.

Другими побочными реакциями является образование синильной кислоты из азота и аммиака:



С определенным приближением – полнота побочных реакций зависит от аппаратного оформления и технологического режима – считаем, что эти реакции протекают количественно. Расчет фактических выходов целевых и побочных продуктов произведем, исходя из данных по эксплуатации промышленных и опытно-промышленных установок для плазмохимической переработки углеводородного сырья (табл. 1).

Для плазмохимической переработки возможно использование:

- электродуговых реакторов — нагрев сырья осуществляется непосредственно в электрической дуге. Этот процесс давно освоен промышленностью и применяется для получения ацетилена из природного газа;

- плазменных реакторов – реакция осуществляется в струе плазмы, которая одновременно является реакционной средой и высокотемпературным теплоносителем. Для получения плазмы применяется различные конструкции плазмотронов.

Получение ацетилена в электродуговых реакторах имеет существенные недостатки: высокое содержание гомологов ацетилена в смеси и низкая степень конверсии сырья. Эти показатели могут быть существенно улучшены при проведении реакции в струе плазмы. Опытные промышленные плазменные реакторы показывают, что для них характерны более высокие энергетический КПД и степень превращения сырья, чем для электродуговых реакторов.

Таблица 1. Теоретический материальный баланс плазмохимической переработки коксового газа

Приход			Расход			
Название статьи	Моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Название статьи	Моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Объемная доля в смеси
1. Сухой коксовый газ:			1. Углерод-содержащие компоненты:			
- Н <sub>2</sub>	26,785	53,5	- ацетилен	5,19	137	0,084
- СН <sub>4</sub>	11,161	179,0	- СО	5,74	163	0,093
- С <sub>m</sub> Н <sub>n</sub>	1,120	34,0	- HCN	3,20	87	0,052
- СО	2,545	71,3				
- СО <sub>2</sub>	1,071	47,1				
- N <sub>2</sub>	1,473	41,2				
2. Бензольные углеводороды:			2. Водород	47,05	96	0,764
- бензол;	0,313	24,4				
- толуол;	0,043	3,9				
- ксилолы	0,004	0,4				
3. Синильная кислота	0,074	2	3. Сероводород	0,441	15	0,007
4. Водяные пары	1,050	18,9	Итого	61,62	498	1,000
5. Аммиак	0,176	7				
6. Сероводород	0,441	15				
Итого		498				

Для укрупненных плазменных реакторов (>1 МВт) при неоптимальном подборе режима работы и размеров реакционных зон характерно значительное содержание сажи, некоторое увеличение энергозатрат и снижение степени превращения [1].

Для случая переработки коксового газа в электродуговых реакторах материальный баланс можно рассчитать, исходя из данных по переработке углеводородного сырья в промышленных процессах получения ацетилена. В [1] приводятся данные по переработке природного газа на одной из промышленных установок. Расход сырья составляет 2,53 кг на кг получаемого ацетилена, степень конверсии 0,79, закалка производится углеводородами. При ориентировочных расчетах считаем, что побочные реакции образования HCN и CO протекают количественно. Однако следует иметь в виду, что, например, реакции газификации при оптимальных условиях образования ацетилена проте-

кают далеко не полностью. Это же касается и образование синильной кислоты из азотсодержащих компонентов коксового газа. Но при предварительном анализе возможности плазмохимической переработки коксового газа с получением ацетилена целесообразным является рассмотрение наиболее пессимистического варианта.

При расчетах считали, что углеводороды, образующиеся в результате побочных реакций, представлены в основном гомологами ацетилена и этиленом. Их молекулярную массу принимали равной средней молекулярной массе между этиленом и бутином. Аналогично рассчитывалось среднее содержание водорода в образующихся побочных углеводородах.

Как видно из табл. 2, в получаемой смеси при количественном протекании побочных реакций возможно большое содержание HCN и CO. Однако в реальных условиях такое их

высокое содержание является маловероятным в силу кинетических и термодинамических особенностей процесса. Тем не менее их образование в больших количествах при использовании в качестве сырья коксового газа, содержащего относительно

высокие количества водяных паров,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ , является неизбежным. В связи с этим встает вопрос о влиянии на дальнейший процесс выделения и очистки ацетилена этих компонентов и возможностях их полезного использования.

**Таблица 2.** Материальный баланс плазмохимической переработки коксового газа

Приход			Расход			
Название статьи	моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Название статьи	моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Объемная доля в смеси
1. Сухой коксовый газ:			1. Непрореагировавшие исходные углеродсодержащие вещества:			
- $\text{H}_2$	26,785	53,5	- $\text{CH}_4$	2,344	37,5	0,04
- $\text{CH}_4$	11,161	179,0	- бензол	0,065	5,1	0,001
- $\text{C}_m\text{H}_n$	1,120	34,0	- $\text{C}_m\text{H}_n$	0,235	7,1	0,004
- $\text{CO}$	2,545	71,3				
- $\text{CO}_2$	1,071	47,1	2. Углеродсодержащие продукты реакции:			
- $\text{N}_2$	1,473	41,2	- ацетилен	2,423	63	0,041
			- $\text{CO}$	5,740	163	0,098
			- $\text{HCN}$	3,200	87	0,055
			- гомологи ацетилена, этилен и др. примеси	0,843	33,7	0,014
2. Бензолные углеводороды:			3. Водород	43,300	86,6	0,739
- бензол;	0,313	24,4				
- толуол;	0,043	3,9	4. Сероводород	0,441	15	0,008
- ксилолы	0,004	0,4	Итого	58,591	498	1,000
3. Синильная кислота	0,074	2				
4. Водяные пары	1,050	18,9				
5. Аммиак	0,176	7				
6. Сероводород	0,441	15				
Итого		498				

$\text{CO}$  сколь-либо существенного влияния на дальнейшую переработку газа пиролиза вряд ли будет оказывать, его использование в качестве топлива в смеси с другими компонентами получаемого газа не должно встретить серьезных затруднений.

$\text{HCN}$  является сильным корродирующим агентом, чрезвычайно токсичным, хорошая его растворимость в воде и во многих органических растворителях отрицательно влияет на выделение и очистку ацетилена, его сжигание в больших количествах в смеси с другими компонентами пиро-

газа в обычных горелках приведет к образованию окислов азота в огромных количествах. Таким образом, выделение  $\text{HCN}$  из образующейся смеси является неизбежным.

С другой стороны, синильная кислота является сырьем для производства крупнотоннажного мономера акрилонитрила, аминокислот, гербицидов, трилона А (комплексобразующего вещества, используемого для производства моющих средств). Акрилонитрил без труда получается при взаимодействии синильной кислоты и ацетилена, что делает привлекатель-

ным создание единого производственного цикла для получения акрилонитрила из продуктов плазмохимической переработки коксового газа.

При отсутствии возможности экономически выгодного способа использования HCN, выделенная синильная кислота может быть направлена в коксовый газ, идущий на плазмохимическую переработку. Этот прием позволяет исключить возможность образования HCN из компонентов коксового газа, так как количество HCN содержащегося в продуктивном газе не может быть выше равновесного, определяемого термодинамическими условиями. Наличие HCN в исходной смеси в количестве близком к равновесному термодинамически исключает возможность образования дополнительных его количеств. Таким образом, есть возможность использовать дополнительные объемы углеводородов коксового газа, которые затрачивались бы на взаимодействие с азотсодержащими компонентами, для получения ацетилена.

Оценим энергетический потенциал получаемого пирогаза с точки зрения получения из него электроэнергии. Считаем, что в результате дальнейшей переработки ацетилен, HCN, CO, гомологи ацетилена выделяются из газо-паровой смеси. При этом на  $1 \text{ м}^3$  сухого коксового газа в результате переработке образуется смесь газов, низшая теплота сгорания которых составляет 14,5 МДж. При КПД паросилового цикла 0,33 из этого количества теплоты может быть выработано 4,8 МДж или 1,3 кВт·ч электроэнергии. Кроме того возможно получение электроэнергии за счет физического тепла отходящих газов. Расход электроэнергии при получении 1 кг ацетилена на базе природного газа на промышленных установках составляет ~10 кВт·ч [1]. Расход электроэнергии на получение из смеси природного газа и азота 1 кг HCN в оптимальных условиях составляет ~14 кВт·ч [1]. Таким образом, определенная часть затрачиваемой на про-

цесс электроэнергии может быть регенерирована за счет теплоты сгорания продуктового газа.

Приведенные тепловые расчеты проведены для варианта количественного протекания побочных реакций азот- и кислородсодержащих веществ. При протекании этих реакций не количественно энергетические характеристики процесса улучшаются.

Следует отметить высокое содержание  $\text{CO}_2$  (9,5% масс.) и  $\text{H}_2\text{S}$  (3% масс.) в исходном газе, что делает целесообразным предварительную очистку газа от, так называемых, кислых компонентов, что повысит энергоэффективность и выход ацетилена. Также целесообразным является осушка газа. Процессы глубоких сушки и очистки от содержащихся в большом количестве  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  давно освоены в промышленном масштабе при переработки природного газа. Исходя из предпосылок, приведенных выше можно оценить увеличение выхода ацетилена от этих мероприятий на 35% масс. Однако процессы сушки и очистки увеличат стоимость подготовки коксового газа к переработке.

Еще одним резервом улучшение показателей процесса является использование вместо электродуговых реакторов плазменных реакторов.

Если использовать рецикл синильной кислоты, глубокую очистку от кислых компонентов и осушку коксового газа, плазменные реакторы, то на основании аналогии с промышленными и опытно-промышленными процессами плазмохимической переработки углеводородов представляется возможным получить выход ацетилена ~100 г/( $\text{м}^3$  сухого коксового газа).

Таким образом, вариантом использования коксового газа является его плазмохимическая переработка с получением ацетилена. Этот технологический процесс представляется технически осуществимым и экономически рентабельным. Но для его внедрения требуется большой объем исследований и, прежде всего, на экспериментальных установках.

## Список использованной литературы

1. Пархоменко В. Д. Плазмохимическая технология. Низкотемпературная плазма. Т. 4. / В. Д. Пархоменко, П. И. Сорока, Ю. И. Краснокутский. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. — 392 с.
2. Жуков М. Ф. Плазмохимическая переработка угля / М. Ф. Жуков, Р. А. Калинин, А. А. Левицкий, Л. С. Полак. — М.: Наука, 1990. — 200 с.
3. Нойвирт Р., Шустер Д. Современная технология коксования Углекимический журнал. — 2004. — № 3-4. — С. 31-39.
4. Литвиненко М. С. Получение ацетилена из коксового газа. Кокс и химия. — 1960. — № 2. — С. 34-39.
5. Ханин И. М., Обуховский Я. М., Юшин В. В., Яремчук В. А. Методы расчета материального и теплового баланса коксовых печей — М.: «Металлургия», 1972. — 160 с. — (2-е изд).

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Голубев А. В., Збыковский Е. И., Збыковский А. И., Дюбанов А. В., 2012

УДК 662.7:552.57

Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, И.В. Ветров, Г.Н. Бутузов (ДонНТУ)

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕТРАДИЦИОННЫХ КОКСОВЫХ ШИХТ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ ДОНБАССА

*В работе изучен состав, пластометрические и прочностные характеристики нетрадиционных коксовых шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и сернистых компонентов. Установлено, что высокосернистый жирный уголь может запечь до 50% слабоспекающегося газового угля. Предложены добавки органических веществ (отходов), повышающих эффективность процессов спекания и обессеривания при коксовании.*

**Ключевые слова:** коксование, шихты, сернистые угли, добавки.

*У роботі вивчений склад, пластометричні й міцнісні характеристики нетрадиційних коксових шихт із підвищеним вмістом слабо спікливих й сірчистих компонентів. Встановлено, що високосірчисте жирне вугілля може запекти до 50% газового вугілля. Запропоновано добавки органічних речовин (відходів), що підвищують ефективність процесів спікання й знесірчення при коксуванні.*

**Ключові слова:** коксування, шихти, сірчисте вугілля, добавки.

**Введение.** Базовыми компонентами коксовой шихты являются наиболее дефицитные и дорогие угли марок Ж и К с низким содержанием серы. Именно эти угли являются источником жидких нелетучих продуктов, необходимых для образования пластической массы. Однако, на долю коксующихся углей приходится только 19% от общего количества балансовых запасов стран СНГ [1]. Это обстоятельство выдвигает в число первоочередных задач коксохимии задачу поиска путей расширения сырьевой базы коксования.

В странах с развитой коксохимией все больше внимания уделяется разработке новых процессов подготовки и коксования

шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей.

Несмотря на огромную важность этого вопроса, до настоящего времени не разработаны теоретические основы, позволяющие определять оптимальный состав угольных шихт в рамках конкретной сырьевой базы [2]. Это объясняется недостаточной изученностью механизма перехода углей в пластическое состояние и механизма взаимодействия отдельных компонентов шихты. Прогнозированию качества кокса по различным параметрам угольных шихт посвящено очень много исследований. Однако, до последнего времени выбор оптимальных вариан-