



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Т.Г. Волощук

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ АММИАКА
И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ
ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2018

УДК 66.074(075)
ББК 35.50я7

Рецензенты:

начальник коксохимической лаборатории
АО «Уральская Сталь»
Е.А. Миленина

кандидат технических наук
доцент кафедры технологий металлургии и литейных процессов,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»
Е.В. Сеницкий

Волощук Т.Г.

Извлечение аммиака и пиридиновых оснований из коксового газа
[Электронный ресурс] : учебное пособие / Татьяна Геннадьевна Волощук ;
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им.
Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (2,23 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ
ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем.
требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS
Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ;
мышь. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9967-1370-1

В пособии описана технология улавливания аммиака и пиридиновых оснований из прямого коксового газа, а так же удаления солей аммиака из аммиачной воды в соответствии с программой дисциплины «Извлечение и переработка химических продуктов коксования» ФГБОУ ВО МГТУ им. Г.И. Носова.

Для проверки полученных знаний в пособии представлены тесты.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений направлений 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» с профилем подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

УДК 66.074 (075)
ББК 35.50я7

ISBN 978-5-9967-1370-1

© Волощук Т.Г., 2018

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2018

Содержание

| | |
|---|----|
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| 1. ОБРАЗОВАНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ПРИ КОКСОВАНИИ | 8 |
| 2. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ | 10 |
| 3. ПЕРЕРАБОТКА НАДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ | 14 |
| 3.1. Выход и состав надсмольной воды | 14 |
| 3.2. Физико-химические основы обработки аммиачных вод КХП в дистилляционных колоннах | 16 |
| 3.3. Дистилляция надсмольной воды | 17 |
| 3.4. Влияние конструкции аммиачной колонны на процесс отдувки аммиака из воды | 17 |
| 3.5. Очистка аммиачной воды с применением сепараторной воды пиридинового отделения | 21 |
| 3.6. Очистка аммиачной воды с применением трубчатой печи | 22 |
| 3.7. Переработка надсмольной воды с применением «известкового молока» .. | 24 |
| 3.8. Технологическая схема переработки надсмольной воды с разложением солей связанного аммиака известковым молоком | 24 |
| 3.9. Технология разложения связанного аммиака в аммиачных колоннах с применением в качестве щелочного реагента каустической соды, выпускаемой в виде 40% раствора | 27 |
| 3.10. Выбор и характеристика щелочных реагентов для разложения связанного аммиака | 30 |
| 4. УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ | 33 |
| 4.1. Показатели качества соли | 33 |
| 4.2. Характеристика серной кислоты | 34 |
| 4.3. Способы получения сульфата аммония | 35 |
| 4.4. Физико-химические основы производства сульфата аммония из аммиака коксового газа в сатураторном процессе | 37 |
| 4.4.1. Влияние температуры маточного раствора | 37 |
| 4.4.2. Влияние кислотности маточного раствора | 37 |
| 4.4.3. Перемешивание маточного раствора | 38 |
| 4.4.4. Влияние примесей | 39 |
| 4.5. Сатураторный способ получения сульфата аммония | 40 |
| 4.5.1. Конструкции сатуратора | 42 |
| 4.5.2. Подогреватель газа перед сатуратором | 45 |
| 4.5.3. Ловушка для кислотных брызг (каплеотбойник) | 46 |
| 4.5.4. Кристаллоприемник-классификатор | 47 |
| 4.5.5. Центрифуга | 49 |
| 4.5.6. Сушилки для сульфата аммония | 50 |
| 4.6. Технология получения сульфата аммония по бессатураторному способу .. | 52 |

| | |
|---|----|
| 4.7. Физико-химические основы выделения пиридиновых оснований из коксового газа..... | 55 |
| 4.8. Схемы выделения пиридиновых оснований | 56 |
| 4.8.1.Технология выделения легких пиридиновых оснований из маточного раствора (паровой метод) | 56 |
| 4.8.2.Схема выделения пиридиновых оснований методом отстаивания..... | 57 |
| 5. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТА АММОНИЯ ИЗ АММИАКА КОКСОВОГО ГАЗА | 59 |
| 5.1. Физико-химические основы получения-фосфата аммония из аммиака коксового газа..... | 59 |
| 5.2. Технологическая схема производства фосфата аммония..... | 60 |
| 6. СОВМЕСТНОЕ УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА | 61 |
| 6.1.Схема фирмы «Штиль» с совместного извлечения аммиака и сероводорода из коксового газа с последующим сжиганием аммиака в печах для переработки кислых газов..... | 62 |
| 7. УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА КРУГОВЫМ ФОСФАТНЫМ СПОСОБОМ (КФС)..... | 64 |
| 7.1. Технологическая схема очистки коксового газа с термическим разложением аммиака | 67 |
| 7. ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ | 72 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 81 |

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КХП – коксохимическое производство
ПДК – предельно допустимая концентрация
ПАС – паро-аммиачная смесь
ПГХ – первичный газовый холодильник
БХУ – биохимическая установка
ГОС – городские очистные сооружения
ПВТ – пенно-вихревые тарелки
ДАФ – диаммонийфосфат
МАФ – моноаммонийфосфат

ВВЕДЕНИЕ

Получаемый при коксовании каменных углей коксовый газ содержит значительное количество аммиака: 0,3-0,45 % от массы коксуемой шихты в зависимости от свойств применяемых углей и условий коксования.

Улавливание аммиака из газа считается необходимым условием нормальной работы коксохимического производства и обязательно при использовании газа потребителями.

В настоящее время, необходимость улавливания аммиака из коксового газа обусловлено следующими технологическими факторами:

1) аммиак в присутствии кислорода и водяного пара проявляет коррозионную активность, усиливающуюся при наличии сероводорода и цианистого водорода;

2) аммиак отрицательно воздействует на технологию очистки газа от бензольных углеводородов, ухудшая свойства оборотного поглотительного масла;

3) сжигание газа, содержащего аммиак при избытке воздуха, приводит к значительным выбросам окислов азота действующих на органы дыхания.

Методы очистки газа от аммиака основаны на его способности взаимодействовать с водой, а также водными растворами кислот и их солей. Так называемые круговые способы очистки газа от аммиака предполагают промывку газа водой или раствором кислой соли (например, моноаммонийфосфата) с дальнейшей регенерацией поглотителя методом паровой десорбции аммиака. Некруговые методы очистки предполагают извлечение аммиака водным раствором кислоты с получением в качестве товарного продукта аммонийной соли соответствующей кислоты, например, сульфата аммония.

Вместе с аммиаком серной кислотой из коксового газа могут улавливаться и пиридиновые основания. Причем коксохимическая промышленность является основным поставщиком пиридиновых оснований на рынок. Синтетический путь их получения довольно сложный, многостадийный, требующий значительных экономических затрат.

Пиридиновые основания являются источником ценного сырья для производства широкого спектра продуктов. На основе пиридиновых оснований получены многие эффективные препараты с пестицидными свойствами; стимуляторы роста растений; они находят также широкое применение в производстве ряда фармацевтических препаратов, красителей, синтетических каучуков и т.д. К тому же, пиридиновые основания, относящиеся ко II классу опасности по санитарно-токсикологическому показателю, являются компонентом сточных вод коксохимического предприятия, которые подвергаются биохимической очистке, эффективность которой недостаточна (концентрация пиридина в стоках коксохимических предприятий после такой очистки достигает 20 мг/дм³, при ПДК 0,2 мг/дм³). Кроме того, при сжигании коксового газа, содержащего пиридин, в атмосферу выделяются оксиды азота, загрязняющие окружающую среду. Поэтому

необходимость улавливания пиридиновых оснований из коксового газа является очевидной.

Таким образом, темы связанные с извлечением аммиака и пиридиновых оснований из коксового газа являются актуальными для производства и необходимыми для изучения студентами со специализацией «химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Использование данного пособия позволит студентам анализировать преимущества и недостатки технологии улавливания аммиака и пиридиновых оснований на действующих КХП. Студенты самостоятельно могут закрепить знания, полученные на лекциях и смоделировать технологические процессы на производстве, что в свою очередь будет способствовать развитию логического мышления и более глубокому освоению теоретических положений и их практическому использованию.

1. ОБРАЗОВАНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ПРИ КОКСОВАНИИ

Выход аммиака и пиридиновых оснований мало зависит от выхода летучих веществ углей, а зависит в основном от содержания азота в шихте и связан с его превращениями в результате термической деструкции углей.

В процессе коксования азот угля распределяется в определенном соотношении между летучими продуктами коксования и твердым остатком. В газообразных продуктах он содержится главным образом в виде свободного азота и его окислов (30-35%) и аммиака (10-15%) и в небольшом количестве в виде пиридиновых оснований (0,07-0,1 %). В каменноугольной смоле и надсмольной воде азот угля находится в виде пиридиновых, хинолиновых и других азотосодержащих соединений, цианидов и роданидов (до 4%), и 45 - 60 % азота угля остается в твердом остатке.

Распределение азота между продуктами коксования зависит от температуры коксования и от скорости нагрева (С их увеличением содержание азота в коксе уменьшается и увеличивается в летучих продуктах).

При нагревании различных каменных углей до 500⁰С аммиак не выделяется, а, следовательно, и не образуется при нагреве углей до конечного затвердевания пластической массы. В то же время образование и выделение пиридиновых оснований с первичной смолой при этих температурах идет весьма интенсивно.

Процесс образования аммиака в коксовых печах начинается при температуре в подсводовом пространстве около 500⁰С и интенсивно протекает в интервале температур 650 – 750⁰С. При дальнейшем повышении температуры подсводового пространства образование аммиака замедляется, он начинает постепенно разлагаться и переходить в цианистый водород (HCN) по реакции: $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 = \text{HCN} + 3\text{H}_2$ или разлагаться по реакции: $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Содержание влаги замедляет эти процессы, поэтому, чем выше влажность шихты, тем больше выход аммиака.

Основное количество аммиака при коксовании углей образуется за счет прямого выделения NH_3 при пиролизе азотсодержащихся соединений угля. Для оценки общих ресурсов аммиака и определения величины его выхода от сухой шихты применяют следующую эмпирическую зависимость

$$P_{\text{NH}_3} = K_{\text{NH}_3} N^d, \%$$

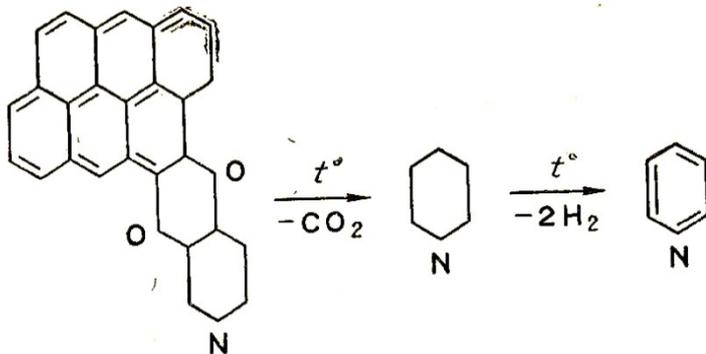
где, N^d - содержание азота в перерабатываемой шихте, % от сухой шихты (принимается равным для донецких углей 1,6 - 1,7%, для кузнецких - 2,0 - 2,2 %);

K_{NH_3} - эмпирический коэффициент, учитывающий степень перехода азота из исходного угля в аммиак и отношение молекулярной массы аммиака к атомной массе азота (ориентировочно составляет 0,17 - 0,18).

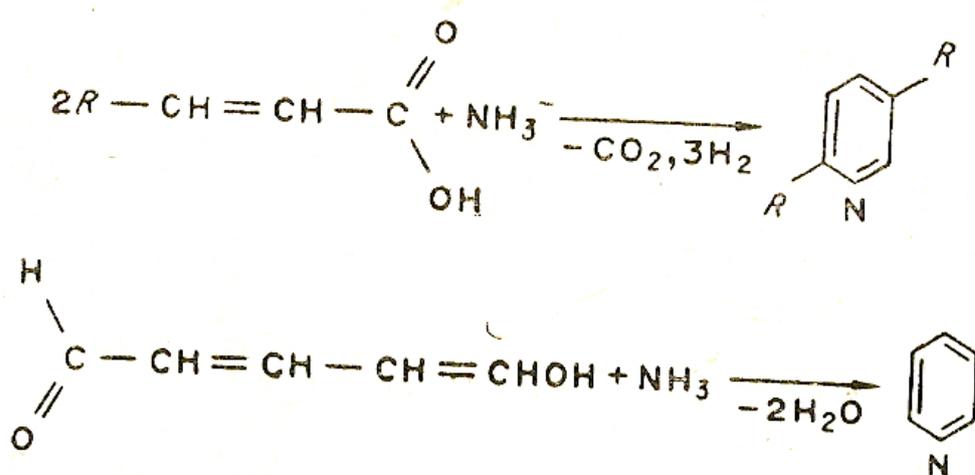
Поскольку аммиак хорошо растворим в воде, причем при понижении температуры растворимость его улучшается, то он частично поглощается

надсмольной водой уже в газосборниках при $T = 70-80^{\circ}\text{C}$. В первичных газовых холодильниках с образовавшимся водяным конденсатом удаляется из газа 10-20% аммиака в летний период и 20-50% в зимний. Остальная часть аммиака (50-70%) поступает с газом в цех улавливания.

Механизм образования пиридина в процессе пиролиза макромолекулы угля можно рассматривать по приведенной ниже схеме:



Пиридиновые основания могут образовываться также из ненасыщенных первичных продуктов деструкции углей при взаимодействии с аммиаком, например:



Примерный состав пиридиновых оснований в коксовом газе (в % вес.)

| | |
|-----------------------------|------|
| Пиридин | 69,0 |
| α -Пиколин | 3,0 |
| β -Пиколин | 3,5 |
| γ -Пиколин | 1,0 |
| γ -Коллидин | 0,6 |
| Анилин | 4,0 |
| Хинолиновые основания | 12,0 |

Пиридиновые основания, выделяемые при коксовании, широко распределяются в продуктах коксования: около 61% в коксовом газе, около 35% в каменноугольной смоле, около 4% в надсмольной воде. Сравнивая данные различных исследователей можно принять выход пиридиновых оснований равным 110-180 г на 1 т каменного угля.

На заводах Кузбасса, угли которых содержат 1,8–3,0% азота, содержание пиридиновых оснований в прямом газе составляет 0,5–0,7 г/м³ против 0,25–0,4 г/м³ на заводах Донбасса, содержащих 1,2–1,8% азота в угле. Выход аммиака при коксовании углей донецкого бассейна составляет 0,25–0,30%, а кузнецких углей до 0,45% на 1 т сухого угля.

2. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Аммиак представляет собой газообразное вещество, его плотность 0,7714 кг/м³. С воздухом аммиак образует взрывоопасную смесь с пределами взрываемости: нижний 14%, верхний 33% (объём.); температура воспламенения аммиака 780°C. Аммиак очень токсичен, имеет резкий запах, ощущаемый при концентрации его в воздухе 40 мг/м³. Предельно допустимая концентрация аммиака в рабочей зоне производственных помещений 20 мг/м³.

Содержание в воздухе в пределах 1,5– 2,7 г/м³ способно вызвать отравление с летальным исходом.

Аммиак коксового газа является источником для получения азотного удобрения (сульфата аммония, фосфата аммония) и основным реагентом для выделения пиридиновых оснований в сульфатно-пиридиновом отделении цеха улавливания.

С развитием производства синтетического аммиака аммиак коксохимический утратил свое значение из-за высокой стоимости и наличия вредных примесей. Поэтому сейчас считается экономически оправданным сжигание извлекаемого из коксового газа аммиака в специальных печах до элементарного азота.

Аммиак хорошо растворяется в воде при низких температурах. Ниже приводится растворимость аммиака в 100 мл воды, частей (по массе):

| | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|-----|-----|
| Температура, °С | 20 | 30 | 40 | 70 | 80 | 90 |
| Растворимость | 53,1 | 44,0 | 30,4 | 10,4 | 6,1 | 2,6 |

Способность газообразного аммиака растворяться в воде даже при 70–80°C обуславливает частичное выделение его надсмольной водой в стояках и газосборниках. При охлаждении газа в первичных холодильниках в образовавшемся водяном конденсате – надсмольной воде – поглощается 10–20% аммиака в летний период и 20–50% в зимнее время (от его ресурсов в газе). Остальная часть аммиака (50–70%) поступает с газом в цех улавливания. Кроме аммиака в конденсате так же растворяются частично CO₂, H₂S, HCN, HCl и другие кислые газы. С ними аммиак образует соответствующие соли.

Под пиридиновыми основаниями подразумевают сложную смесь азотистых гетероциклических соединений ароматического ряда с общей формулой $C_nH_{2n-5}N$.

Пиридиновые основания — это бесцветная с резким запахом жидкость. Пиридиновые основания с плотностью при 20°C равной 923–982 кг/м³ и кипящие в пределах 115–160°C, называют легкими; пиридиновые основания с плотностью 1055–1100 кг/м³ и кипящие в пределах 160–300°C называют тяжелыми.

Пиридиновые основания хорошо растворяются в воде, образуя азеотропную смесь, смоле и в сыром бензоле, обладают повышенной летучестью. Пиридин и его гомологи легко растворяют многие органические и минеральные вещества и поэтому используются как растворитель на заводах резиновой и лакокрасочной промышленности и заводах пластмасс.

На рисунке 1 приведены формулы пиридина и его гомологов.

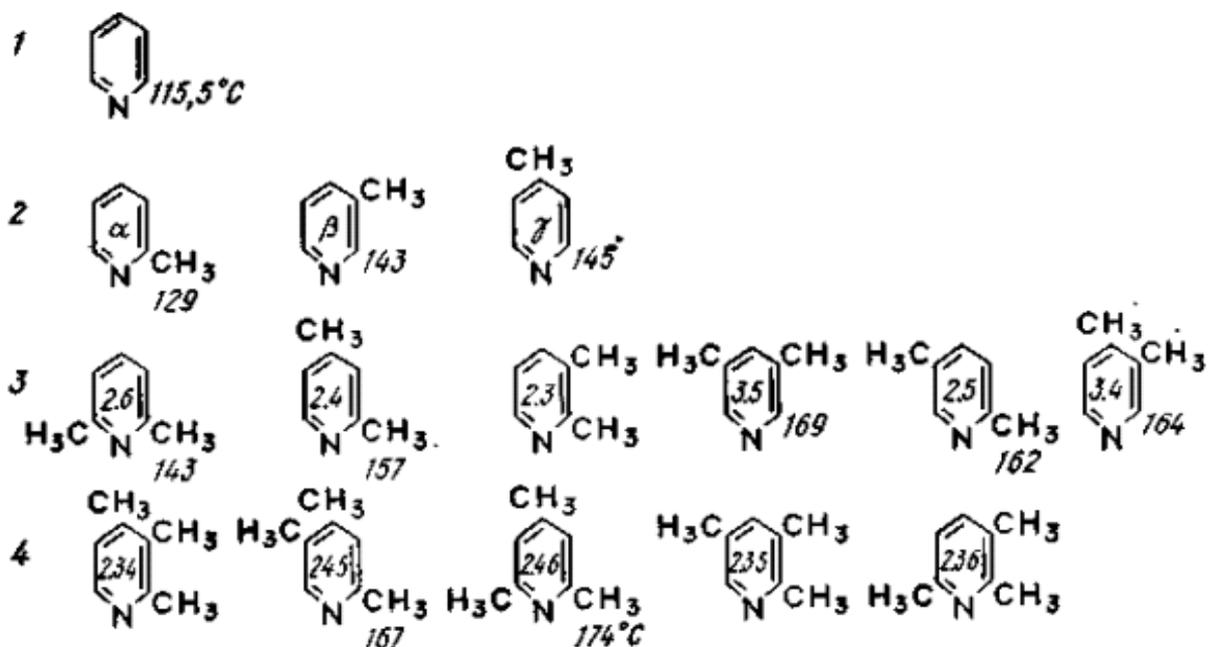


Рис. 1. Пиридин и его гомологи:

1 – пиридин; 2 – пиколины; 3 – лутидины; 4 – коллидины

Пиридин – слабое основание. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридина.

Пиридин проявляет свойства, характерные для третичных аминов образует N-оксиды, соли N-алкилпиридиния.

В то же время пиридин обладает явными ароматическими свойствами. Однако наличие в кольце сопряжения атома азота приводит к серьёзному перераспределению электронной плотности, что приводит к сильному снижению активности пиридина в реакциях электрофильного ароматического замещения по сравнению с бензолом. Гомологи пиридина по свойствам похожи на гомологи бензола.

Пиридин не применяется в медицине в силу своей высокой токсичности, хотя и обладает сильным бактерицидным действием. Однако введением в его молекулу различных функциональных групп можно снизить его токсичность. Это послужило основой для синтеза его многочисленных производных, являющихся ценными лекарственными средствами различного терапевтического действия.

Таблица 1

Состав пиридиновых оснований. Область применения компонентов

| Компонент | Содержание пиридиновых оснований, масс% | Применение |
|-------------|---|--|
| Пиридин | 50 – 70 | Растворитель, сырье для производства ядохимикатов, ПАВ, физиологически-активных соединений, красителей |
| 2- Пиколин | 3 – 12 | Сырье для производства 2-винил-пиридина, специальных каучуков и полимеров, ядохимикатов для сельского хозяйства |
| 3 – Пиридин | 2 – 10 | Сырье для приготовления витаминов, никотиновой кислоты, специфических факторов роста растений |
| 4 - Пиколин | 1 - 4 | Сырье для производства изоникотиновой кислоты и разнообразных антитуберкулезных препаратов на ее основе, производство ядохимикатов для сельского хозяйства |

На базе пиридиновых оснований получают многие весьма ценные препараты с различными пестицидными свойствами. Например, гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды, бактерициды, симуляторы роста растений и многие другие препараты.

Пестициды на основе пиридиновых оснований используют в качестве ядохимикатов против насекомых, при этом насекомые не приобретают устойчивости к препаратам, благодаря чему борьбу с ними можно эффективно продолжать, используя пестициды этого типа. К тому же, они наносят наименьший ущерб здоровью животных.

На основе коксохимического пиридина синтезируют эффективный гербицид и арборицид – пиклорам, который в малых дозах успешно справляется с уничтожением многолетних сорняков. Применяется так же пиридиновый препарат дакстрон – эффективный гербицид сплошного действия,

быстро устраняющий сорняки. Диквота – еще один пиридиновый препарат, применяемый против сорняков, не причиняя при этом вреда ни почве, ни семенам, ни птицам, и ни животным. В качестве избирательных гербицидов используют дипиридилы, которыми обрабатывают растительность перед посевом злаков.

Производные пиридина используют не только для уничтожения нежелательной растительности, но и для того, чтобы ускорить рост полезных растений. Так, в качестве симуляторов роста растений используют соли пиридин-карбоновых кислот, спирты пиридинового ряда и галоидпроизводные. Эти препараты оказывают хорошее ростостимулирующее действие на горохе, озимой пшенице, фасоли, гречихе, смородине и других культурах.

На базе чистого пиридина и пиридина-растворителя разработана технология получения эффективного катионного активного вещества – катапин, который так же является высокоэффективным бактерицидом.

С появлением синтетических каучуков появилась необходимость их защиты от быстрого окисления и старения. Веществами, призванными бороться с данной проблемой являются анилин, пиридин, пиперидин, хинолин, катапин. Последний служит так же ускорителем вулканизации, который не только сокращает время превращения каучука в резину, но и участвует в формировании пространственной структуры каучука, и, таким образом, положительно влияет на свойство получаемых резин.

Большое значение приобрели поверхностно активные вещества на основе пиридина. В дорожном строительстве в качестве добавок к битумно-минеральным материалам. Катапин уменьшает водонабухание и период приготовления материалов, увеличивает прочность покрытия и водоустойчивость, снижает температуру нагрева и продолжительность просушки минеральных материалов. При этом повышается устойчивость покрытия, улучшаются физические и механические свойства.

Промежуточные соединения во многих случаях представляют собой ценное сырье для различных синтезов. Например, альфа- и бета-пиколины используют в виде латексов для улучшения связи синтетических волокон с каучуком, особенно при изготовлении автомобильных шин. Бетта-пиколины используют в качестве сырья для получения никотиновой кислоты, которая широко применяется для приготовления многих медицинских препаратов, в том числе для витаминизации пищевых продуктов и кормов скота.

Наряду с ростом потребления пиридина и пиколина очень большое значение приобрело потребление 2-метил-5-этилпиридина – МЭП. МЭП используется в качестве растворителя для органического синтеза, в качестве добавки к ароматическим углеводородам для повышения экстрактивной емкости, он влияет на стабилизацию каучуков, увеличивая их срок службы, является ускорителем вулканизации, служит материалом для приготовления связывающих веществ, покрытий и пластмасс. Также в больших масштабах потребляется 2-метил-5-винилпиридин – МВП. Его используют в производстве сополимеров для волокон и эластомеров, применяют для приготовления анионообменных смол. На базе МВП получают ценные добавки к маслам,

которые обладают хорошими свойствами ингибирования шламов, хорошими вязкостными показателями, износостойкостью и др.

Пиридиновые основания используются также в других важных областях:

- в медицине (производство медицинских препаратов и витаминов);

- в металлургии (для разделения некоторых металлов, при получении и обработке солей редких металлов);

- в аналитической химии (в качестве катализатора, растворителя, экстрагента при спектрофотометрических определениях многих элементов).

Коксохимическое предприятие является единственным поставщиком большого количества пиридиновых оснований.

3. ПЕРЕРАБОТКА НАДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

3.1. Выход и состав надсмольной воды

При коксовании углей наряду с другими летучими продуктами выделяется большое количество водяных паров как в результате испарения влаги шихты, так и в результате термического разложения кислород- и водородосодержащих соединений угля. При рабочей влажности шихты 8-10% выход водяных паров составляет 110-135 кг на 1 т сухой шихты. При охлаждении коксового газа в первичных холодильниках до 30°C большая часть этих паров (95-120 кг/час) конденсируется с образованием надсмольной воды, а меньшая часть (15 кг/час) уносится с коксовым газом. При загрузке коксовых печей шихтой с применением паровой инжекции количество надсмольной воды возрастает на 8-10%. Надсмольная вода, образующаяся при охлаждении прямого коксового газа, поглощает содержащиеся в нем аммиак, углекислый газ, сероводород, цианистый водород, а также фенолы, пиридиновые основания и другие соединения. Количество растворенных в воде веществ может меняться в широких пределах в зависимости от качества углей и условий коксования, а также от условий и схемы охлаждения коксового газа.

Большинство соединений кислого характера в воде образует с аммиаком соли. Аммиак, связанный в виде непрочных соединений $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN , которые разлагаются при нагревании до температуры 96-98°C с выделением аммиака, углекислого газа, сероводорода и цианистого водорода, принято называть летучим, а аммиак, связанный в виде термически стойких солей NH_4Cl , NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, которые разлагаются только под действием сильных щелочей, называется связанным. Химический состав надсмольной воды характеризуется содержанием в ней аммиака общего и летучего, кислот, оснований и нейтральных примесей (легких масел, нафталина и др.).

Связанный аммиак накапливается преимущественно в надсмольной воде цикла газосборников, что объясняется переходом части сероводорода в окисленные формы – элементарную серу и ее двуокись, которые в присутствии аммиака и цианистого водорода образуют тиосульфат; сульфат, сульфит, роданит аммония. Значительное влияние на скорость накопления солей

связанного аммиака в воде цикла газосборника оказывают хлориды, которые содержатся как в исходном угле, так и в технической воде, используемой при обогащении углей. В условиях пиролиза; углей часть хлоридов разлагается с выделением хлористого водорода, который в газосборнике образует с аммиаком хлорид аммония.

Практикой установлено, что эффективное разделение смолы и воды в цикле газосборника происходит при накоплении аммонийных солей до концентрации не выше 15 г/л в пересчете на аммиак. Обычно концентрацию связанного аммиака в воде цикла газосборника поддерживают на уровне 10 г/л, для чего из этого цикла выводят 25-35 кг воды на 1 т сухой шихты на переработку вместе с избыточной надсмольной водой. Из-за высокой температуры надсмольной воды цикла газосборника содержание летучего аммиака в ней не превышает 0,5-0,6 г/л.

Конденсат, образующийся при охлаждении газа в первичных холодильниках, содержит преимущественно летучий аммиак, концентрация которого зависит от содержания аммиака в коксовом газе и температуры конденсата. В холодильниках с горизонтальными трубами конденсат на выходе имеет более низкую температуру, чем в холодильниках с вертикальными трубами, поэтому он более насыщен аммиаком и другими газами. При охлаждении коксового газа до 25-35°C в газовый конденсат переходит 10-30% общих ресурсов аммиака. При этом содержание связанного аммиака в нем обычно невелико (0,3-0,6 г/л) и обусловлено главным образом уносом брызг воды из газосборника.

Средние данные о составе надсмольной воды цикла газосборника и газового конденсата приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав надсмольной воды цикла газосборника и газового конденсата, г/л

| Компоненты | Вода цикла | Газовый конденсат |
|---|------------|-------------------|
| аммиак летучий | 0,8 - 1,2 | 4 - 10 |
| аммиак связанный | 8 - 12 | 0,3 - 0,6 |
| Cl ⁻ | 14 - 18 | 0,4 - 0,6 |
| CNS ⁻ | 4 - 6 | 0,2 - 0,3 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ | 0,6 - 1,2 | 0,2 - 0,3 |
| SO ₄ ²⁻ | 1 - 2 | 0,6 - 0,8 |
| CN ⁻ | 0,2 - 0,3 | 0,3 - 0,6 |
| диоксид углерода | 0,3 - 0,4 | 3 - 4 |
| сероводород | 0,2 - 0,3 | 2 - 4 |
| фенолы | 0,8 - 1,2 | 1,0 - 1,4 |
| пиридиновые основания | 0,2 - 0,3 | 0,3 - 0,4 |

Состав избыточной надсмольной воды, подаваемой на переработку в аммиачную колонну, зависит в значительной мере от места ее вывода. При

выводе воды на переработку только из цикла газосборника содержание в ней летучего аммиака минимальное, а в коксовом газе после первичных холодильников максимальное. При переработке только газового конденсата содержание в нем летучего аммиака будет максимальным. Следует, однако, подчеркнуть, что последний вариант переработки воды не может быть длительным, так как из-за накопления связанного аммиака в воде цикла газосборников усиливается коррозия трубопроводов и оборудования, ухудшается разделение смолы и воды из-за увеличения плотности последней и возникает необходимость вывода части воды и замены ее газовым конденсатом.

При низком содержании в избыточной надсмольной воде связанного аммиака (менее 1 г/л) его извлечение становится экономически неоправданным и на многих заводах обычно не производится, хотя при последующем использовании полученной сточной воды для тушения кокса содержащийся в ней хлористый аммоний разлагается с выделением соляной кислоты, вызывающей сильную коррозию тушильной установки. В зависимости от того, используется ли на производстве весь содержащийся в воде аммиак или только летучий, применяют различные схемы переработки надсмольной воды.

3.2. Физико-химические основы обработки аммиачных вод КХП в дистиляционных колоннах

В связи с высокими ресурсами аммиака в коксовом газе и избыточной надсмольной воде на всех коксохимических заводах существуют аммиачные отделения, предназначенные для выделения аммиака.

Распределение ресурсов аммиака между газом и надсмольной водой зависит от условий охлаждения газа и выхода надсмольной воды. Обычно в надсмольной воде содержится до 30 % ресурсов аммиака. Если исходить из общепринятого среднего выхода коксового газа 320 м³/т сухой шихты, то содержание аммиака в газе составит около 6,4 г/дм³. Фактическое содержание аммиака в газе после первичных холодильников колеблется в пределах 5,5 - 7 г/м³. Причем, чем больше выход надсмольной воды, тем меньше аммиака содержится в газе. Большое значение имеет температура, до которой происходит охлаждение газа: чем она ниже, тем больше аммиака растворяется в надсмольной воде.

Получаемый при отдувке надсмольной воды аммиак может непосредственно перерабатываться вместе с аммиаком, содержащимся в газе, в сульфат аммония или разлагаться до азота и водорода. Также, очистка аммиачной воды от аммиака необходима для нормальной работы БХУ. Аммиак ядовит для органических бактерий и его содержание в воде поступающей на очистку, не должно превышать 0,1 – 0,13 г/л. Но для полного извлечения аммиака из аммиачной воды требуются значительные капитальные затраты и громоздкая технологическая схема. Поэтому экономичнее извлекать только летучий аммиак, используя при этом более простую технологическую схему и меньшее количество оборудования.

Выделение летучего аммиака, как правило, проводят на тарелках дистилляционных колонн путем нагревания аммиачной воды острым паром до 102 - 105°C сопровождающегося десорбцией аммиака из воды в паровую фазу. При использовании мощных дистилляционных колонн остаточное содержание летучего аммиака в воде может быть снижено до ≈ 20 мг/дм³. Для удаления в аммиачных колоннах связанного аммиака предварительно проводят его превращение в летучий путем обработки сточной воды при температуре 102 - 105°C более сильной щелочью, чем аммиак, например, гидроксидами кальция или натрия, карбонатом или бикарбонатом натрия (кальция) и др. После этого проводят дистилляцию аммиака паром в колоннах.

3.3. Дистилляция надсмольной воды

Для выделения летучего аммиака надсмольную воду подают на питающую тарелку аммиачной дистилляционной колонны, снизу колонны подают острый пар с давлением 5 – 5,6 атм и температурой 260 °С. Поднимаясь по колонне пар барботирует через слой аммиачной воды, нагревая её до кипения (98 – 100 °С), при этом происходит разложение углекислых, сернистых и цианистых солей аммония и выделение аммиака и других газов по реакциям:



Пары, выходящие из колонны имеют температуру 92 – 94 °С. Для снижения температуры аммиачных паров предусмотрена подача флегмы из дефлегматора, служащего одновременно теплообменником нагревающим поступающую воду и охлаждающим пары, выходящие из колонны (рис.2). Аммиачная вода после удаления из нее летучего аммиака через гидрозатвор попадает в бак отдутой воды, и далее на БХУ.

Выделение летучего аммиака может быть достаточно полным при условии осуществления этого процесса в мощной колонне с большим числом тарелок.

3.4. Влияние конструкции аммиачной колонны на процесс отдувки аммиака из воды

Дистилляционные аммиачные колонны, могут изготавливаться с разными по конструкции тарелками. Для этого применяют колпачковые, дырчатые, решетчатые и пенно-вихревые.

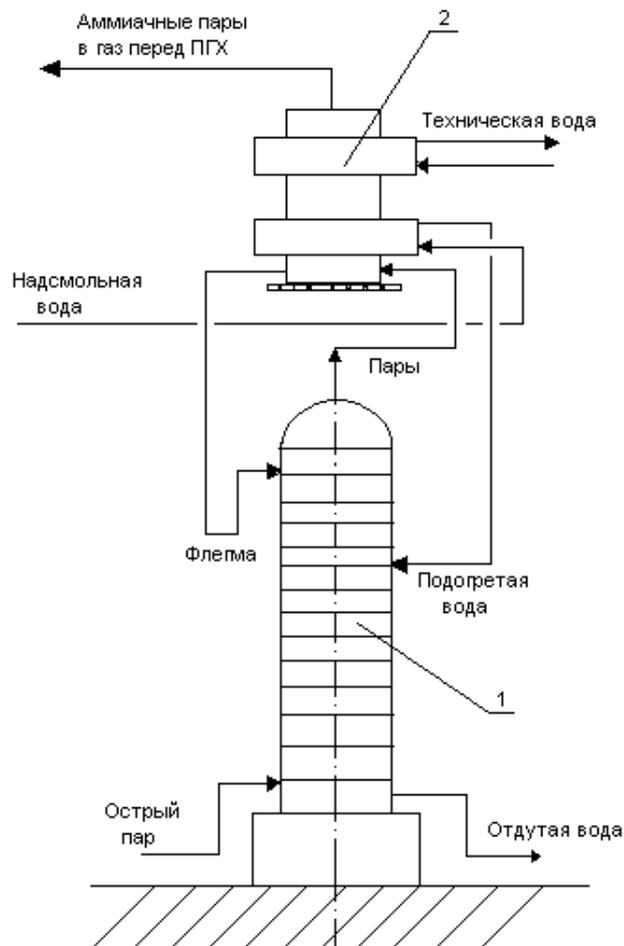


Рис. 2. Схема очистки аммиачной воды от солей летучего аммиака.
1 – аммиачная колонна; 2 – дефлегматор.

Колпачковые тарелки изготавливают с радиальным или диаметральной переливами жидкости. На тарелке с радиальным переливом, жидкость переливается на лежащую ниже тарелку по периферийным сливным трубкам, движется к центру и сливается на следующую тарелку по центральной трубке, затем снова течет к периферии и т.д. (рис. 3 (а)).

Тарелка с диаметральной переливом представляет собой срезанный с двух сторон диск, периметр слива увеличен путем замены сливных трубок сегментообразными отверстиями, ограниченными перегородками, что снижает вспенивание жидкости при ее переливе. (рис. 3 (б))

Эти тарелки имеют два вида колпачков: с прорезями и капсульные.

Колпачковые тарелки устойчиво работают при значительных изменениях нагрузок по газу и жидкости. К их недостаткам следует отнести сложность устройства и высокую стоимость, низкие предельные нагрузки по газу, относительно высокое гидравлическое сопротивление, быстрое забивание смолистыми включениями и трудность очистки.

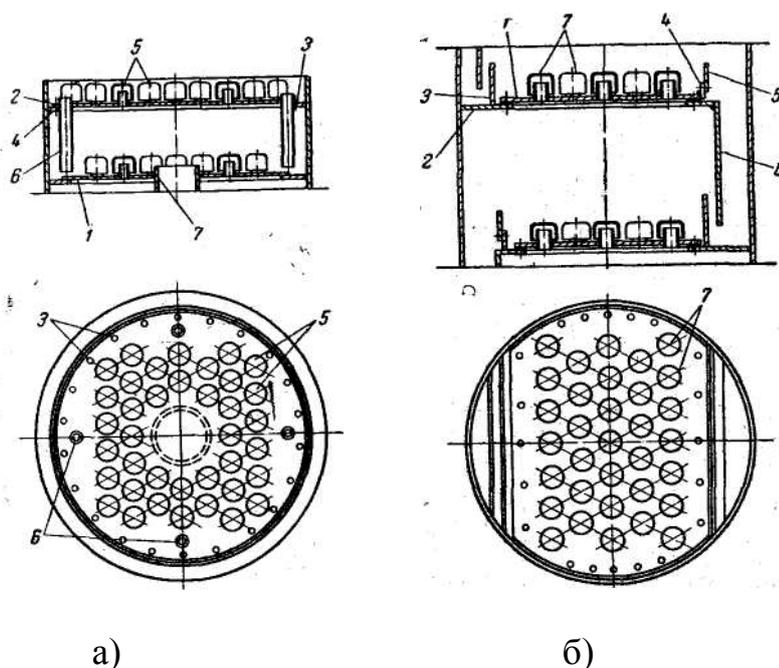


Рис. 3. Колпачковая тарелка с различными переливами жидкости:
 а) радиальный перелив; б) диаметральный перелив

Дырчатые тарелки представляют собой стальную пластину, в которой равномерно по всей поверхности просверлено значительное число отверстий диаметром 4 – 10 мм, отсутствуют переливные устройства и суммарная площадь сечения всех отверстий по отношению к сечению колонны составляет 10 - 25%.

Эти тарелки отличаются от колпачковых большей эффективностью работы, простотой конструкции, низкой стоимостью изготовления и монтажа, меньшим гидравлическим сопротивлением.

Решетчатые тарелки отличаются от дырчатых формой отверстий в виде выштампованных щелей шириной 3 – 8 мм и имеют те же характеристики. (рис 4).

Основной недостаток колонн с дырчатыми и решетчатыми провальными тарелками - небольшой интервал изменения скоростей газа и жидкости, в пределах которого поддерживается устойчивая и эффективная их работа. А также к недостаткам относится склонность к быстрому забиванию щелей смолистыми включениями и необходимость частой чистки, что приводит к появлению дополнительных затрат.

Все недостатки, приведенные выше, можно устранить применением в колонне *пенно-вихревых тарелок* (ПВТ), существенно снижая при этом затраты на обслуживание и капитальный ремонт (рис. 5).

ПВТ набраны из наклонных пластин, приваренных к цилиндрической обечайке на расстоянии около 70 мм одна от другой так, что каждая пластина частично перекрывает смежную в свету, образуя с ней канал для прохода пара и жидкости шириной от 15 мм в центральной части тарелки до 30 мм по её периметру. Такая ширина каналов значительно больше ширины щелей

решетчатых тарелок и, соответственно, снижает их склонность к забиванию смолистыми включениями.

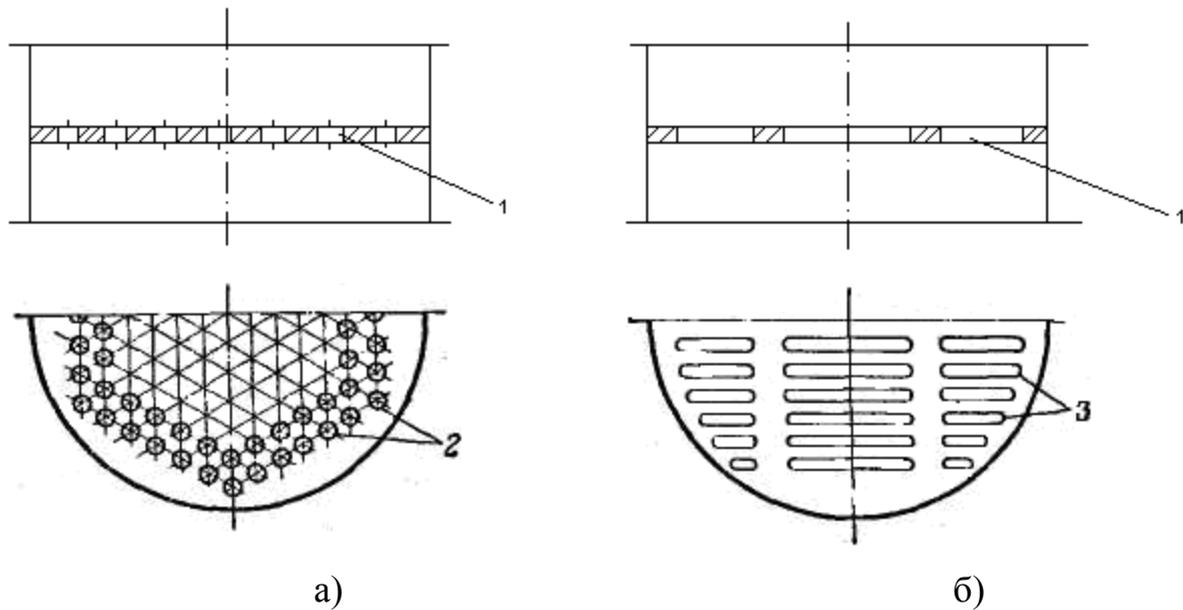


Рис. 4. Провальные тарелки
а – дырчатая; б – решетчатая; 1 – тарелка; 2 – отверстия; 3 – щели.

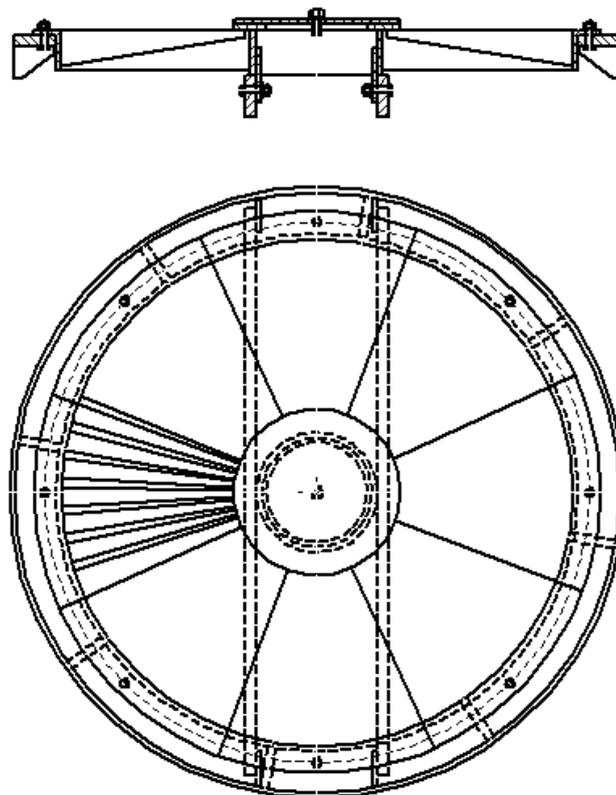


Рис. 5. Пенно-вихровая тарелка (ПВТ)

Применение ПВТ вместо решетчатых тарелок позволяет в 2 раза и более повысить пропускную способность аппарата вследствие того, что живое сечение ПВТ достигает 40 – 45%. Пропорционально пропускной способности

повышается скорость паров, обеспечивая увеличение высоты газожидкостного слоя на тарелке и его газосодержание, в результате чего увеличивается поверхность контакта фаз в слое и соответственно повышается эффективность тарелки.

В свою очередь, удельный расход пара, способный обеспечить заданную степень отгонки, зависит как от эффективности каждой тарелки, так и от суммарного количества тарелок в колонне. Вследствие этого повышение эффективности тарелки позволяет уменьшить их количество в аппарате.

Также применение ПВТ позволяет отказаться от применения дефлегматора или дополнительного орошения колонны, так как в ней сверху устанавливается центральная форсунка для диспергирования воды, подаваемой на очистку, и перераспределительный пакет, который преобразует конический факел распыла в дисперсный поток цилиндрической формы, равномерно заполняющий объем зоны между перераспределителем и верхней тарелкой.

Наряду с увеличением пропускной способности и, соответственно, производительности колонны, такая конструкция обеспечивает также повышение его эффективности, позволяя достичь требуемой степени отгонки аммиака при меньших затратах пара.

3.5. Очистка аммиачной воды с применением сепараторной воды пиридинового отделения

Для увеличения эффективности очистки аммиачной воды от солей летучего аммиака в типовых аммиачных колоннах, может применяться сепараторная вода пиридинового отделения в качестве рефлюкса (рис.6).

Подогретая до температуры 70 – 80 °С аммиачная вода подается вверх аммиачной колонны, снизу подается острый пар. Поднимаясь с тарелки на тарелку, он барботирует через слой аммиачной воды, нагревая ее до кипения, при этом пар увлекает за собой летучий аммиак. Отдутая вода самотеком поступает в бак сточной воды, а оттуда на дальнейшую очистку подается на БХУ.

Выходящие из колонны аммиачные пары поступают в нейтрализатор пиридиновой установки, туда же самотеком поступает маточный раствор из кристаллоприемников. Пароаммиачная смесь барботирует через слой маточного раствора, при этом происходит его нейтрализация и выделение свободных пиридиновых оснований.

Выделившиеся в нейтрализаторе пиридиновые основания поступают вместе с водяными парами и избыточным аммиаком в конденсатор. Неконденсирующиеся газы и пары отводятся из конденсатора в газопровод прямого коксового газа перед первичными газовыми холодильниками.

Образовавшийся в конденсаторе конденсат стекает в сепаратор, где происходит разделение жидкостей по плотности, верхний слой – пиридиновые основания, нижний – водный раствор солей аммония. Полученные пиридиновые основания, через мерник поступают в хранилище пиридина, а сепараторная вода попадает в рефлюксный бак и насосом подается на орошение

аммиачной колонны. За счет подачи рефлюкса снижается температура аммиачных паров, и частично конденсируются водяные пары. На выходе из колонны пары содержат больше аммиака.



Рис. 6. Технологическая схема аммиачно-пиридиновой установки

3.6. Очистка аммиачной воды с применением трубчатой печи

Процесс отгонки летучего аммиака из аммиачной воды осуществляется подачей пара высокого давления в аммиачную дистилляционную колонну. Расход его при этом составляет $0,25\text{—}0,30\text{ т/м}^3$ перерабатываемой воды. При этом количество сточной воды из колонны увеличивается на $25\text{—}30\%$ и составляет $56\text{—}60\text{ м}^3/\text{ч}$ вследствие перехода конденсата пара в сточные воды.

Для исключения перехода «острого» пара в сточные воды может быть применен испаритель, который устанавливают в кубовой части аммиачной колонны. Такая схема исключает его переход в сточные воды, однако расход его в виде «глухого» пара сохраняется (рис. 7).

В данной технологической схеме, приведен принцип отгонки аммиака из аммиачной воды с исключением применения «острого» пара. С этой целью пар, необходимый для отгонки аммиака из воды, генерируется в специально установленной трубчатой печи. Аммиачная сточная вода циркулирует в системе по схеме: аммиачная колонна (кубовая часть) — насос — трубчатая печь — аммиачная колонна.

Такая схема переработки аммиачной воды позволяет полностью отказаться от применения дорогостоящего «острого» пара.

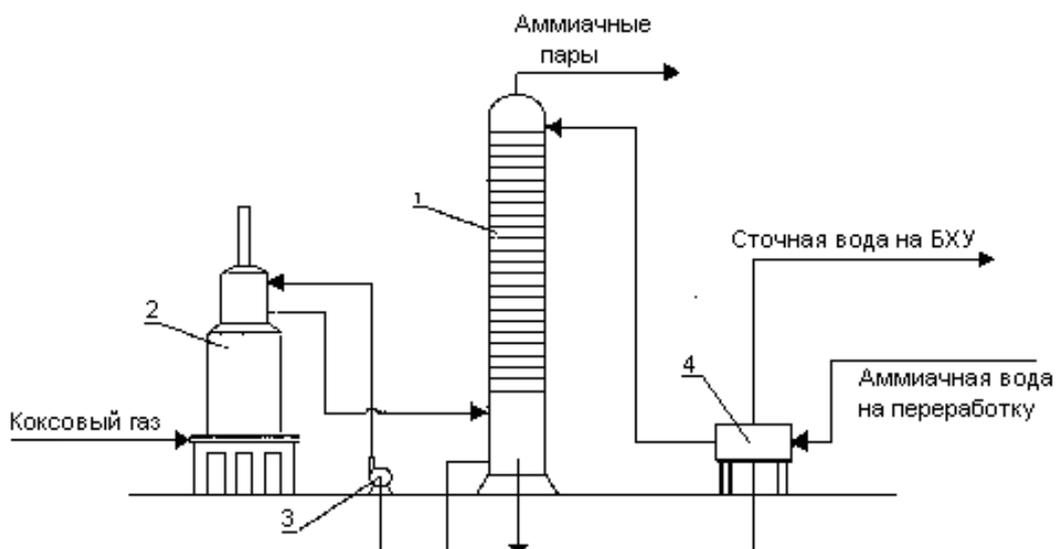


Рис. 7. Схема очистки аммиачной воды в аммиачных колоннах с применением трубчатой печи:

1 – аммиачная колонна; 2 – трубчатая печь; 3 – насос; 4 – теплообменники

Для нагрева сточной воды в кубовой части аммиачной колонны применяют простые и дешевые цилиндрические трубчатые печи со специальным змеевиком.

Принятая принудительная циркуляция в системе: «аммиачная колонна — насос — трубчатая печь — аммиачная колонна» имеет кратность, равную 12,5 (кратность определяется отношением объема циркулирующей воды к ее испаряемой части). В системе нагрева воды в трубчатой печи поддерживается необходимое давление, обеспечивающее перегрев воды. Температура перегрева принимается такой, которая обеспечивает эффективную теплонапряженность для змеевика печи и исключает его коррозию. Нагрев воды происходит без кипения в трубах печи, что исключает разложение солей, образование паровой фазы и снижает коррозионную активность потока.

Перед колоннами давление воды сбрасывается регулирующим клапаном до давления 1,2 атм., соответствующего избыточному давлению в нижней части колонны. Часть перегретой циркулирующей воды при этом испаряется; этого количества паров достаточно для отгонки летучего аммиака в колонне.

Для отгонки летучего аммиака с применением трубчатой печи пригодны аммиачные колонны, требуется лишь небольшая реконструкция кубовой части.

Подготовка аммиачной воды к переработке заключается, как обычно, в очистке ее от смолистых веществ. Для переработки избыточной аммиачной воды в количестве 30—35 м³/ч на аммиачной колонне диаметром 1400 мм требуется установить: трубчатую печь полезной теплопроизводительностью 5106 ккал/ч; насос для циркуляции сточной воды производительностью 100—120 м³/ч (давление до 12 кг/см²). Расход коксового газа на трубчатую печь составляет —1600 м³/ч. При этом экономится около 8 т/ч пара низкого давления и на столько же уменьшается количество сточных вод и потребление свежей воды.

3.7. Переработка надсмольной воды с применением «известкового молока»

Технология очистки включает следующие процессы:

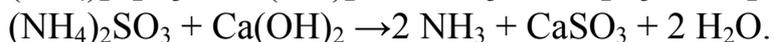
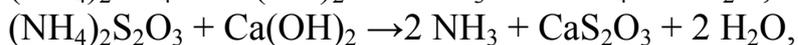
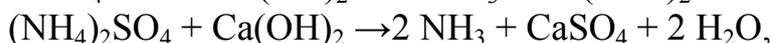
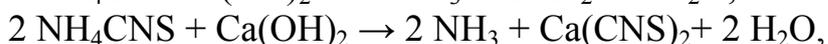
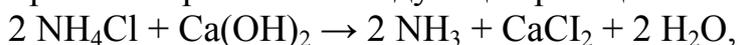
- отгонку летучего аммиака в испарительной колонне;
- обесфеноливание воды паровым методом;
- разложение солей связанного аммиака в реакторе щелочным раствором;
- отгонку выделившегося аммиака в приколонке тарельчатого

типа.

Процесс выделения летучего аммиака из надсмольной воды рассмотрен ранее.

Выделение связанного аммиака осуществляется при обработке надсмольной воды, из которой удален летучий аммиак раствором гашеной извести (известковым молоком).

При этом протекают следующие реакции:



Эти реакции протекают при тщательном перемешивании воды с известковым молоком и нагревании до 102-105°C в специальном реакторе. Нагревание надсмольной воды и перемешивание ее с известковым молоком в реакторе производится острым паром. Образовавшаяся смесь перетекает из реактора в отстойник для осаждения из нее шлама, после чего поступает в приколонку, где окончательно разлагаются соли аммония, а выделившийся аммиак отгоняется паром.

При повышенном содержании в надсмольной воде ионов SO_4^- образующийся при обработке известью гипс отлагается на тарелках приколонки и причиняет серьезные затруднения в работе аппарата. Для более полного выделения шлама из воды до поступления ее в приколонку необходимо поддерживать в реакторе и отстойнике температуру на 10-12°C выше, чем в приколонке. При этой температуре (около 115°C) растворимость гипса резко понижается, и большая часть его выпадает в осадок, который периодически выводится из отстойника.

3.8. Технологическая схема переработки надсмольной воды с разложением солей связанного аммиака известковым молоком

Надсмольная вода подается на одну из верхних тарелок аммиачной испарительной колонны **1**, предварительно подогреваясь аммиачными парами в дефлегматоре **6** до температуры 70-90°C (рис.8). Стекая по тарелкам колонны вниз, вода продувается паром, который нагревает ее до кипения и отдувает летучий аммиак. Снизу колонны вода стекает в сборник (на схеме не показан), из которого насосом **8** подается вверх десорбционной части обесфеноливающего скруббера **5**, заполненного деревянной хордовой насадкой.

Обесфеноленая вода из скруббера поступает самотеком в реактор 3, куда непрерывно вводится известковое молоко, а также острый пар. Из реактора смесь воды и известкового молока поступает в отстойник 4 для отделения шлама, который периодически выпускается в наружный отстойник, и далее в один из работающих приколонок 2, в котором производится отдувка аммиака водяным паром.

Сточная вода из нижней части отводится в специальный отстойник для известкового шлама и далее может быть использована для тушения кокса.

Пароаммиачная смесь из реактора и приколонка в зависимости от содержания в ней аммиака направляется либо под нижнюю тарелку испарительной колонны 1, либо на одну из вышележащих тарелок этой колонны. В последнем случае под нижнюю тарелку испарительной колонны необходимо подавать острый пар.

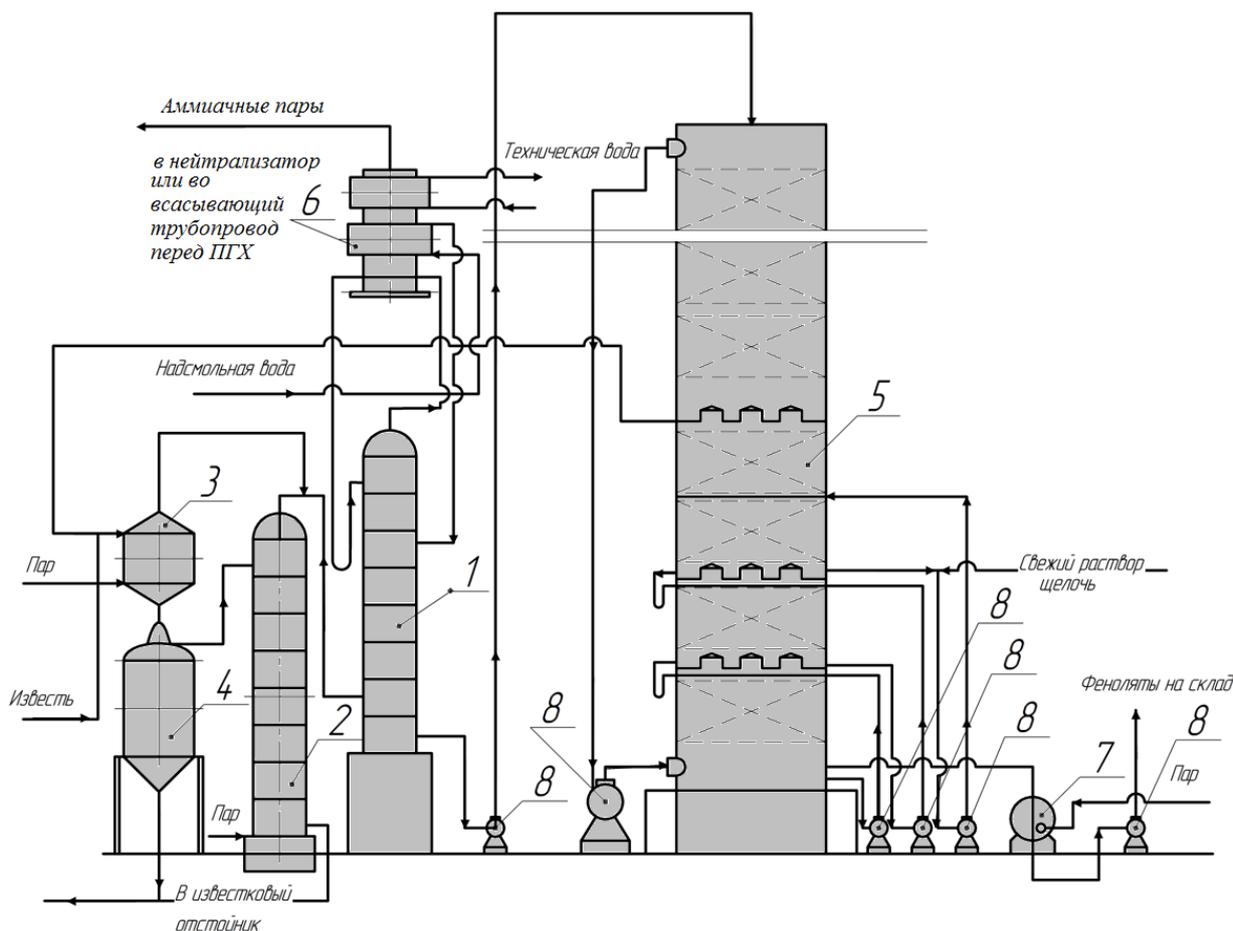


Рис. 8. Схема переработки надсмольной воды с использованием солей связанного аммиака

- 1 - аммиачная колонна; 2 - известковый приколонец; 3 - реактор; 4 – отстойник; 5 - обесфеноливающий скруббер; 6 - дефлегматор; 7 - сборник фенолятов; 8 – насосы

Из колонны 1 пароаммиачная смесь поступает в дефлегматор 6, где охлаждается надсмольной и технической водой от температуры 101-102°C до

94-96°C. При этом значительная часть паров конденсируется, образуя флегму с содержанием аммиака 2-3%, которая стекает на верхнюю тарелку испарительной колонны.

После дефлегматора пароаммиачная смесь с содержанием 14-16% аммиака направляется в сатуратор и в нейтрализатор пиридиновой установки.

Насыщенный фенолами водяной пар из верхней части скруббера подается вентилятором б в нижнюю поглотительную часть, заполненную тремя ярусами металлической спиральной насадки, где происходит поглощение фенолов раствором щелочи. Верхний ярус орошается периодически свежим 8-10%-ым раствором щелочи. Нижний ярус орошается циркулирующим раствором фенолятов, содержащим 50 % связанной щелочи, а средний менее концентрированным раствором фенолятов, содержащим 70-80 % свободной щелочи. Готовые феноляты стекают из скруббера в сборник 7, из которого откачиваются насосом 8 на склад. Необходимая температура в скруббере поддерживается с помощью парового подогревателя, размещенного в нижней части скруббера.

Очищенный от фенолов пар вновь поступает из нижней части в верхнюю через разделительную тарелку. Количество циркулирующего водяного пара составляет 1500-2000 м³ на 1 м³ надсмольной воды.

Основные показатели режима работы установки характеризуются следующими данными:

Температура, °С:

| | |
|-------------------------------|---------|
| исходной надсмольной воды | 40-60 |
| воды после дефлегматора | 80-90 |
| паров после аммиачной колонны | 102 |
| паров после дефлегматора | 94-96 |
| воды после приколонка | 109 |
| воды, подаваемой в скруббер | 100-102 |
| циркулирующего пара | 102-103 |
| щелочи, подаваемой в скруббер | 102-103 |
| циркулирующих фенолятов | 105-115 |

Давление, КПа:

| | |
|----------------------------|-------|
| паров на выходе из колонны | 10-25 |
| внизу колонны | 20-35 |
| пара в скруббере | 9-13 |

Содержание, г/л:

| | |
|---------------------------------|---------|
| аммиака в сточной воде | < 0,5 |
| фенолов в воде перед скруббером | 1,5-2,3 |
| фенолов в воде после скруббера | 0,2-0,3 |

Концентрация, %:

| | |
|--------------------------|------|
| щелочи в свежем растворе | 6-10 |
|--------------------------|------|

фенолов в фенолятах
свободной щелочи в фенолятах

15-18
5-7

Очень важным показателем является давление внизу колонны. Повышение давления свидетельствует о засорении колонны осадками, что приводит к ухудшению качества продукции и снижению производительности колонны.

В нижней части известковой колонны постепенно оседает шлам, состоящий из образовавшихся в результате реакций кальциевых солей и частично из механических примесей, содержащихся в известковом молоке. Шлам периодически выпускают, чтобы он не уплотнился в нижней части колонны. Известковый шлам во взаимодействии со смолой, попадающей в колонну при недостаточном отстаивании аммиачной воды, образует твердые цементоподобные отложения, которые приходится с большим трудом удалять при помощи зубила при специальной чистке колонны. Количество образующегося шлама зависит в значительной степени от качества известкового молока.

От работы дефлегматора зависит концентрация аммиака в продукте, характеризующаяся температурой паров после дефлегматора.

Конструктивно дефлегматор выполняется обычно в виде трубчаток; по трубам проходит охлаждающая вода, а в межтрубное пространство подают аммиачно-водяные пары. Обычные железные трубы выходят из строя вследствие коррозии. Коррозия вызывается действием сернистого, цианистого и особенно роданистого аммония, содержащихся в смеси паров, выделяющихся из колонны.

3.9. Технология разложения связанного аммиака в аммиачных колоннах с применением в качестве щелочного реагента каустической соды, выпускаемой в виде 40% раствора

Технологическая блок-схема обработки избыточной надсмольной воды в аммиачных колоннах приведена на рисунке 9.

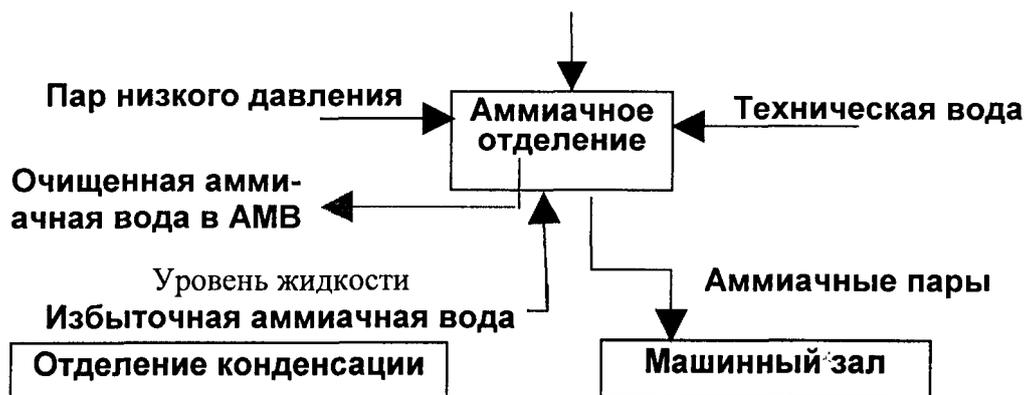


Рис. 9. Технологическая блок-схема обработки избыточной аммиачной воды

При использовании этой технологии остаточное содержание общего аммонийного азота достигает уровня 150 - 200 мг/дм³, в том числе связанного аммиака - в пределах 50 - 100 мг/дм³, практически на классической аммиачной дистилляционной колонне, дополненной емкостью и насосом для дозирования щелочного реагента в очищаемую сточную воду.

Принципиальная технологическая схема работы дистилляционной колонны по обработке избыточной аммиачной воды, включающей процесс разложения связанного аммиака каустической содой, представлена на рисунке 10.

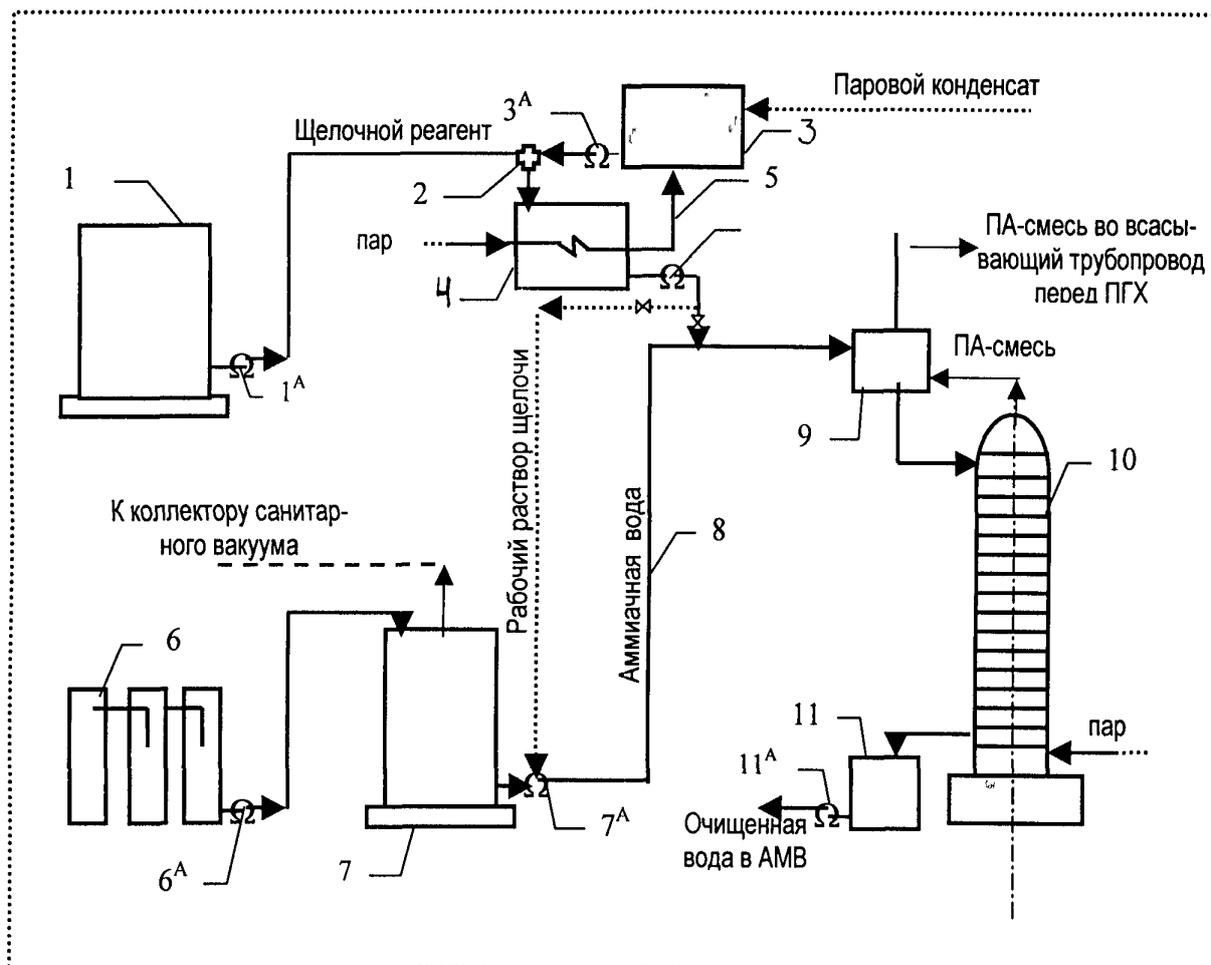


Рис. 10. Принципиальная технологическая схема работы дистилляционной колонны, включающей разложение связанного аммиака:

- 1 - хранилище товарного раствора щелочного реагента; 2 - диафрагмовый смеситель; 3 - сборник конденсата; 4 - сборник рабочего раствора щелочного реагента; 1^А, 3^А, 4^А, 6^А, 7^А, 11^А - насосы; 5 - трубопровод конденсата; 6 - смолоотстойники надсмольной воды; 7 - сборник аммиачных вод; 8 - трубопровод передачи сточной воды; 9 - подогреватель; 10 - аммиачная колонна; 11 - сборник очищенных сточных вод.

Первая стадия. Приготовление рабочего раствора щелочного реагента

Для приготовления рабочего раствора щелочного реагента используются его товарные продукты в виде водных растворов.

Для этого каустическая сода с исходной концентрацией около 40% из хранилища 1 насосом 1^A подаётся через ротаметр в диафрагмовый смеситель 2. Туда же из сборника конденсата 3 насосом 3^A подаётся конденсат в соотношении, заданном автоматическим регулятором. Коррекция соотношения осуществляется сигналом от плотномера, установленного на потоке раствора щёлочи.

Из диафрагмового смесителя 2 раствор щёлочи направляется в сборник 4. Применение конденсата рекомендуется во избежание образования и отложения солей жесткости при работе на технической воде, так как при смешении с аммиаком, содержащимся в надсмольной воде, образуются малорастворимые осадки извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также гипса CaSO_4 . Эти вещества отлагаются в местах смешения рабочего раствора реагента и надсмольной воды, забивая оборудование.

Частичное восполнение потребности конденсата рекомендуется за счет конденсата, образующегося при паровом обогреве сборника 4 и передаваемого по трубопроводу 5 в сборник конденсата 3. В случае необходимости ввиду незначительного расхода допустимо приготовление щелочного раствора на технической воде.

Рекомендуемая концентрация рабочего раствора каустической соды 10 - 20 %. Температура щелочного раствора в сборнике 4, как в процессе приготовления, так и при использовании поддерживается в пределах 65 - 75°C наружным обогревом сборника 4 глухим паром.

Иногда, даже при применении конденсата для приготовления рабочих растворов щелочного реагента возможно образование отложений в местах его подачи в аммиачную воду. В связи с этим необходимо контролировать состояние трубопроводов и насосов и своевременно прочищать их от осадков, состоящих, в основном, из гашеной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), образующейся из бикарбоната кальция, содержащегося в аммиачной воде, и гипса.

Вторая стадия. Дозирование щелочного реагента в аммиачную воду

Известно применение нескольких вариантов подачи щелочного реагента в аммиачную воду:

- дозирование плунжерным насосом-дозатором в трубопровод подачи надсмольной воды в аммиачную колонну (показано на рис. 10);
- дозирование на всас насоса, подающего аммиачную воду в аммиачную колонну (показано на рис. 10 пунктирной линией);
- самотечное дозирование раствора щелочного реагента из напорного бака через ротаметр непосредственно в трубопровод подачи сточной воды в аммиачную колонну.

Таким образом, процесс разложения связанного аммиака в аммиачной колонне в соответствии с рис. 4 может быть представлен следующим описанием.

Избыточная аммиачная вода, прошедшая в отделении конденсации предварительное не менее чем 12-ти часовое отстаивание в смолоотделителях 6 с целью разрушения водосмоляной эмульсии и отделения слоя смолы, насосом

6^A подается в обогреваемый промежуточный сборник аммиачных вод 7, оснащенный воздушником, подсоединенным к общей системе санитарного вакуума (если она имеется).

Далее насосом 7^A сточная вода с температурой около 65 - 70°C подается в трубопровод 8, в который насосом 4^A (или по одному из вышеприведенных способов) регулятором равномерно и постоянно подается рабочий раствор щелочного реагента из сборника 4 из расчета заданного соотношения между расходом сточной воды и щелочным раствором. Обработанная щелочью сточная вода поступает в подогреватель 9 (типовой кожухотрубчатый теплообменник или подогреватель непосредственного действия), где нагревается до температуры 90 - 92°C за счет тепла, отдаваемого пароаммиачной смесью, поступающей в подогреватель 9 с верхней части аммиачной колонны.

Подогретая сточная вода подается на вторую сверху тарелку дистилляционной колонны 10, в нижнюю часть которой подаётся острый пар.

Пароаммиачная смесь (ПАС), отдавшая часть тепла сточной воде, из подогревателя 9 транспортируется в газопровод прямого коксового газа до первичных газовых холодильников (ПГХ). Снижение температуры ПАС в подогревателе уменьшит тепловую нагрузку на ПГХ и в газопровод, куда подаётся ПАС. Очищенная сточная вода из нижней части колонны 10 через регулятор уровня поступает в сборник очищенных сточных вод 11, откуда через пеколовушки насосом 10^A подается на предварительное охлаждение (перед подачей на БХУ).

В этом процессе основными контролируруемыми параметрами являются:

- температура вверху колонны 10, поддерживаемая на уровне 102°C регулятором давления паров на уровне 0,2 кгс/см²;
- температура паров в средней части колонны 10;
- температура воды в нижней части колонны 10, которая должна быть в пределах 103 - 105°C при давлении в нижней части 0,5 кгс/см².

Увеличение объема сточной воды после аммиачных колонн за счет конденсата пара и ввода рабочего раствора щелочного реагента составит не более 10%.

Для эффективного смешения аммиачной воды и щелочного раствора, полноты протекания реакции диспропорционирования между ионами NH₄⁺ и Na⁺ необходимо обеспечить достаточное время контакта и повышенную температуру. С конструктивной точки зрения оптимальным вариантом для полноты разложения связанного аммиака является оснащение аммиачных колонн колпачковыми или пенно-вихревыми тарелками. Провальные тарелки, не обеспечивая высокой степени разложения связанного аммиака, что приводит к неполному его удалению из сточной воды.

3.10. Выбор и характеристика щелочных реагентов для разложения связанного аммиака

Процесс разложения связанного аммиака с образованием свободного и летучего аммиака происходит под действием щелочного реагента. Для этой

цели известно применение целого ряда из них. Наиболее широко применяющимся реагентом в 50-60-ые годы XX века была известь (известковое молоко). Однако в связи с образующимися в процессе обработки сточных вод отложениями гипса (реакция 1) и извести, требующими частых остановок на очистку аммиачных колонн и приколонков, КХП испытывали существенные затруднения в использовании этой технологии.



Наиболее приемлемые для цели разложения связанного аммиака кальцинированная и каустическая сода относились в этот период к числу особо дефицитных и дорогостоящих (реактивных) сырьевых материалов, имеющих стратегическое значение. В связи с этим на большинстве КХП РФ из-за сравнительно невысокой (в пределах 0,5 - 1 г/дм³) концентрации связанного аммиака в избыточной надсмольной воде его разложение практически не применялось. Этой технологии уделялось большое внимание на коксохимических предприятиях Украины, сточные воды которых отличались высокой концентрацией аммиака, обусловленной особенностью сырьевой (угольной) базы.

Исключение стадии разложения связанного аммиака существенно упрощает технологическую схему и снижает затратность обработки избыточных надсмольных вод вследствие исключения эксплуатации приколонков и работы известкового отделения. Однако поступление оставшегося после аммиачных колонн и БХУ аммиака в водоемы и атмосферу при передаче сточных вод, соответственно, на ГОС или тушение кокса во много раз превышает нормативы, создавая неблагоприятную экологическую обстановку.

Так, аммонийный азот, как один из наиболее продуктивных биогенных элементов, способствует развитию водорослей и планктона, что препятствует использованию сточных вод в теплообменной аппаратуре. В случае непосредственной утилизации биохимочищенных сточных вод КХП испарением на башнях мокрого тушения кокса, происходит загрязнение атмосферы близлежащих земель и водоемов не только выбросами аммиака, но и кислот (серной и соляной). Как установлены, эти кислоты образуются при разложении на раскаленном коксе связанного аммиака, содержащегося в сточной воде в виде хлорида и сульфата аммония.

В настоящее время каустическая и кальцинированная сода не являются дефицитными реактивами, хотя и относятся к числу достаточно дорогостоящих продуктов. По сравнению с ними более дешевым сырьем является магниальное молоко, которое может быть приготовлено из товарного продукта «порошок каустический из магнезита». В отличие от гипса, сернокислый магний, образующийся при взаимодействии гидроксида магния с сернокислым аммонием, обладает хорошей растворимостью в воде, которая возрастает с повышением температуры. Так, в 100 г воды при 10°C растворяется 30 г, а при 100°C - 50,4 г.

В свою очередь, из данных, приведенных ниже, видно, что растворимость гипса, наоборот, по достижении температуры 40°C и выше начинает

снижаться, что приводит к образованию отложений и в трубопроводах и в сооружениях БХУ.

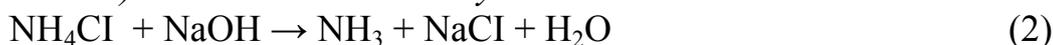
Однако, растворимость в воде исходного гидроксида магния, как и извести, очень низкая: (при 18°C растворяется только 0,0009 г/100 г воды, а при 100°C - 0,004 г/100 г воды). В связи с этим его применение возможно только в виде магниезиального молока, обуславливающего большинство проблем аналогичных работе с известковым молоком. Тем не менее, для снижения затратности дезазотизации на некоторых заводах США магниезиальное молоко применяется как для разложения связанного аммиака, так и в биохимическом процессе НДФ.

| Растворимость CaSO ₄ Температура, °С воды | Растворимость CaSO ₄ г/100 г |
|--|---|
| 10 | 0,192 |
| 20 | 0,206 |
| 40 | 0,212 |
| 50 | 0,180 |
| 60 | 0,143 |
| 75 | 0,114 |
| 100 | 0,067 |
| 120 | 0,058 |

В свою очередь, в большинстве стран мира для разложения связанного аммиака применяется каустическая сода в виде 40% раствора, реже - кальцинированная сода, как отмечалось выше, неудобная в работе из-за порошкообразной консистенции.

Рекомендуемый расход щелочного реагента на процесс разложения связанного аммиака на 10% выше стехиометрического, рассчитанного исходя из реакций 2 - 7:

Реакции разложения основных аммонийных солей (связанного аммиака) сточных вод КХП каустической содой:



Реакции разложения основных аммонийных солей (связанного аммиака) сточных вод КХП кальцинированной содой:



Эти процессы протекают при температуре 102 - 105°C при тщательном перемешивании надсмольной воды с раствором щелочного реагента. Таким образом, с учетом физико-химических свойств реагентов для разложения связанного аммиака рекомендуются на выбор два реагента:

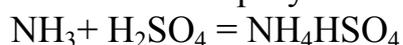
- **сода кальцинированная (Na₂CO₃) техническая** (сухое вещество или лучше раствор). Содержание основного вещества в сухом препарате должно быть не менее 90%;

- **сода каустическая (гидроксид натрия NaOH) техническая** (сухое вещество или раствор). Содержание основного вещества в сухом препарате должно быть не менее 90%.

4.УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Получение (NH₄)₂SO₄ основано на реакции нейтрализации аммиака серной кислотой в сатураторах или абсорберах:

Взаимодействие аммиака с серной кислотой протекает в две стадии. При избытке кислоты образуется кислая соль - бисульфат аммония.



По мере насыщения раствора аммиаком кислая соль переходит в среднюю



Одновременно с основным процессом нейтрализации аммиака происходит и улавливание легких пиридиновых оснований из коксового газа

Пиридиновые основания обладают слабощелочными свойствами. Они связываются с серной кислотой, образуя в зависимости от кислотности раствора кислую или среднюю соль сульфата пиридина:



Обе эти соли находятся в рабочем растворе в растворенном виде.

Раствор сульфата и бисульфата аммония и сульфата и бисульфата пиридина в серной кислоте называется маточным раствором.

4.1. Показатели качества соли

Физические свойства сульфата аммония (NH₄)₂SO₄ представляет собой белые, прозрачные кристаллы формы удлиненного ромба величиной от сотых и десятых долей миллиметра до 6-8 мм и более. Плотность кристаллического (NH₄)₂SO₄ при 20 °С составляет 1,768 г/см³. Насыпная плотность в зависимости от крупности кристаллов и содержания влаги 780-830 кг/м³. (NH₄)₂SO₄ - хорошо растворяется в воде. С повышением температуры растворимость его в воде увеличивается. Химически чистый (NH₄)₂SO₄ содержит 21,237 % N₂ или 25.76 % NH₃.

Важным показателем качества (NH₄)₂SO₄ является размер кристаллов. Мелкая соль с сильно развитой поверхностью хорошо адсорбирует влагу и серную кислоту, что приводит к слеживанию при хранении и срастанию ее в агломераты. Крупная соль меньше слеживается и равномерно распределяется в почве при использовании ее в качестве удобрений.

Используется $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в качестве удобрения, а также для дубления шкур крупного рогатого скота. Важным показателем качества сульфата аммония является размер кристаллов. Мелкий и влажный сульфат с сильно развитой поверхностью хорошо адсорбирует влагу и сильную кислоту, а, следовательно, соль легко уплотняется при хранении в агломераты. Крупная соль меньше слеживается и равномерно распределяется в почвы при использовании в удобрения.

Таблица 3

Требования к качеству продукта «Аммония сульфат коксохимического производства»

| Наименование показателей | Норма для сортов | |
|--|-------------------------------------|----------------|
| | Высший | Первый |
| Внешний вид | Белые или слабоокрашенные кристаллы | Не нормируется |
| Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не более | 21 | 21 |
| Массовая доля воды, %, не более | 0,2 | 0,3 |
| Массовая доля серной кислоты, %, не более | 0,03 | 0,05 |
| Массовая доля нерастворимых примесей, %, не более | 0,02 | 0,05 |
| Рассыпчатость, % | 100 | 100 |

На 1 т сухой шихты производство $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сухого) составляет 11-11,5 кг.

4.2. Характеристика серной кислоты

В химически чистом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 74,24 % приходится на долю серной кислоты.

Используемая серная кислота регламентируется ГОСТом: для высшего и первого сортов используется контактная H_2SO_4 улучшенной марки Б конц. 92,5-94%, второго сорта контактная техническая кислота конц. $\geq 92,5\%$, башенная кислота марки А конц. $\geq 75\%$

Хранение серной кислоты осуществляется в вертикальных хранилищах из углеродистой стали емкостью до 400 м³. Если применяется регенерированная

серная кислота цехов ректификации, то хранилища футеруются кислотоупорной кладкой.

Таблица 4

Характеристика серной кислоты

| Наименование показателей | Нормы для марки контактная | | |
|--|----------------------------|---------------|----------------|
| | Улучшенная | Техническая | |
| Внешний вид | | | 1 сорт |
| Массовая доля моногидрата (H ₂ SO ₄), %, не более | 92,5-94,0 | Не менее 92,5 | Не менее 92,5 |
| Массовая доля железа, %, не более | 0,006 | 0,02 | 0,01 |
| Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более | 0,02 | 0,05 | Не нормируется |

4.3. Способы получения сульфата аммония

Существуют два метода получения сульфата аммония: сатураторный и бессатураторный. Два этих метода отличаются друг от друга тем, что в одном из них хемосорбция аммиака из газа сопровождается образованием пересыщенного раствора с одновременным выделением твердой фазы (сатураторный метод), а в другом при хемосорбции получают ненасыщенный раствор, подвергаемый последующей переработке с получением твердой соли (бессатураторный метод).

Сатураторный метод наиболее распространен, так как надежен, удобен в управлении, сравнительно прост по технологической схеме и экономичен, но данный способ получения сульфата аммония имеет и существенные недостатки:

1. высокое сопротивление газовому потоку при прохождении его через сатуратор в ловушку;
2. недостаточная управляемость процессом кристаллизации, в результате чего получаемый сульфат аммония обладает недостаточно выраженной кристаллической структурой;
3. невозможность вести улавливание аммиака при низких температурах и при минимальной и постоянной кислотности маточного раствора (оптимальная температура маточного раствора 53-55 °С и кислотность 3-3,5 (если улавливается только аммиак) и 4-5 (если кроме аммиака улавливаются и пиридиновые основания);
4. одновременное улавливание из газа аммиака и пиридиновых оснований затрудняет ведение процесса кристаллизации в нужном направлении;

5. периодическое искусственное изменение кислотности ванны сатуратора затрудняет осуществление автоматизации процесса и др.

Дальнейшее совершенствование методов получения сульфата аммония на коксохимических заводах привело к появлению бессатураторного процесса улавливания аммиака из коксового газа в насадочных или безнасадочных (форсуночных) абсорберах.

Бессатураторный процесс получения сульфата аммония может осуществляться по двум принципиально различным схемам: улавливание аммиака пересыщенным, содержащим кристаллы раствором и ненасыщенным раствором с последующим получением в отдельном аппарате кристаллов соли сульфата аммония путем упарки части раствора.

На отечественных коксохимических заводах чаще применяется вторая схема, в которой предусматривается установка двухступенчатого абсорбера для осуществления раздельного улавливания из газа аммиака и пиридиновых оснований и кристаллизация образовавшегося сульфата аммония в отдельном аппарате – испарителе (под вакуумом).

Достоинства бессатураторного метода в сравнении с сатураторным.

1. применение насадочных или форсуночных абсорберов позволяет резко понизить гидравлическое сопротивление системы до 0,500—1 кПа (у сатуратора 5-6 к Па);
2. раздельное улавливание из газа аммиака и пиридиновых оснований обеспечивает низкие их потери с обратным газом;
3. процесс управляем;
4. процесс кристаллизации можно осуществлять периодически и насыщенный раствор может складироваться. При этом не нарушается работа улавливающей установки;
5. повышается концентрация пиридиновых оснований в маточном растворе, идущем в пиридиновое отделение. Концентрация пиридиновых оснований в растворе, равна 100—120 г/л вместо 10—15 г/л в сатураторном процессе. Из газа улавливается 90—95 % содержащихся в нем пиридиновых оснований;
6. орошение абсорберов ведется ненасыщенным маточным раствором, имеющим по сравнению с насыщенным большую упругость водяных паров, что повышает интенсивность испарения из него воды. Кроме того не происходит засоление аппаратуры, что исключает необходимость их промывок;
7. соль сульфата аммония получается лучшего гранулометрического состава.

Недостатки:

1. наличие большого количества аппаратуры и оборудования, что увеличивает капиталовложения;
2. себестоимость сульфата аммония, получаемого данным методом на 15-20% выше, чем по классической сатураторной схеме, из-за большого расхода пара в вакуум-кристаллизаторах, достигающего 2т на 1 т получаемого продукта.

4.4. Физико-химические основы производства сульфата аммония из аммиака коксового газа в сатураторном процессе

4.4.1. Влияние температуры маточного раствора

В основе получения сульфата аммония в сатураторе, лежит реакция нейтрализации аммиака серной кислотой. Реакция эта протекает с огромной скоростью и как всякая реакция нейтрализации, сопровождается выделением тепла. В среднем для расчетов принимают 1180 кДж/кг, что является основным источником тепла в сатураторе.

При правильном режиме работы сатуратора этого тепла должно быть достаточно для выпаривания всей избыточной влаги, которая поступает в сатуратор: с коксовым газом, с серной кислотой, от промывки трубопроводов, солевых насосов и ловушки, соли в центрифугах и сатуратора; это же тепло служит для поднятия температуры маточного раствора. При нехватке тепла в маточном растворе сатуратора происходит накопление воды, что приводит к обводнению раствора и расстройству технологического процесса, так как из разбавленного раствора сульфат аммония не выкристаллизовывается.

Причины попадания избыточной влаги в сатуратор:

- недостаточное охлаждение газа в ПГХ (повышенное содержание в газе паров воды);
- использование слабой серной кислоты.

Образующийся избыток маточного раствора выводится из сатуратора в сборник. Выпаривание избыточной воды при возвращении раствора в сатуратор требует повышения температуры газа и маточного раствора, что связано с увеличением объема газа, сопротивления сатуратора, ухудшением качества соли и затруднением в работе конечного газового холодильника. Вследствие этого обводнение маточного раствора сатуратора рассматривается как авария. Для восстановления необходимого количества тепла газ перед входом в сатуратор подогревается.

Росту кристаллов способствует более низкая температура маточного раствора. Высокая температура способствует образованию большого числа центров кристаллизации, т.е. получению более мелких кристаллов, на поверхности которых адсорбируется влага и кислота, что ухудшает качество сульфата аммония. Это дает основание считать, что для получения крупных кристаллов соли необходимо поддерживать температуру 55-60 °С.

4.4.2. Влияние кислотности маточного раствора

При кислотности раствора 1–2% в растворе преобладает сульфат аммония, который выпадает из перенасыщенного раствора в виде крупных и хороших по форме кристаллов соли. Однако при этом происходит обильное выделение кристаллов, что затрудняет работу солевых насосов, вызывает наращивание кристаллов на стенках сатуратора, в щелях барботажного зонта, приводит к увеличению сопротивления сатуратора газовому потоку, к уносу брызг

маточного раствора в ловушку. Более низкая кислотность маточного раствора приводит к потере аммиака с обратным газом.

С повышением кислотности до 6% и выше резко ухудшается форма кристаллов, и уменьшаются их размеры, образуются сростки кристаллов, что приводит к отложению соли на стенках сатуратора. Мелкие кристаллы забивают сита в центрифуге, плохо отмываются от кислоты и плохо фугуются, а при хранении быстро слеживаются, образуя глыбы и комья. Мелкокристаллическая соль после центрифуг содержит повышенные количества свободной кислоты, влаги. С увеличением кислотности раствора затрудняется поддержание допустимой нормы содержания свободной серной кислоты в товарном сульфате аммония, возрастает расход воды на его промывку в центрифуге, увеличивается время сушки.

Дальнейшее повышение кислотности раствора сатуратора приводит к растворению кристаллов. Средняя соль сульфата аммония переходит в кислую (бисульфат аммония), растворимость, которой значительно выше растворимости сульфата аммония. При кислотности раствора 10-12% соль сульфата аммония полностью растворяется.

Для улавливания пиридиновых оснований оптимальная кислотность составляет 10-12 %. Поэтому если пиридиновые основания в сатураторе улавливаются, то кислотность маточного раствора поддерживают 4-5%, если пиридиновые основания не улавливаются, то кислотность снижают примерно до 3-х %.

Кислотность маточного раствора играет исключительно важную роль в материальном балансе воды сатуратора. В сатураторе требуется соблюдать необходимое балансовое равновесие, т.е. чтобы из маточного раствора испарялось столько же воды, сколько в него поступает. Чем больше кислотность, тем меньше упругость водяных паров и тем больший подогрев требуется ванны сатуратора для предотвращения обводнения раствора.

4.4.3. Перемешивание маточного раствора

Одно из основных условий получения крупнокристаллического сульфата аммония – это интенсивное перемешивание маточного раствора в сатураторе. Крупные кристаллы химически более чисты, чем мелкие.

Интенсификация роста кристаллов соли достигается перемешиванием и циркуляцией маточного раствора и объемной нагрузкой сатуратора по газу. Перемешивание раствора увеличивает время пребывания кристаллов во взвешенном состоянии, что обуславливает большую продолжительность их роста. Интенсивное перемешивание верхних слоев маточного раствора в ванне сатуратора возможно благодаря особой конструкции барботажного зонта. К нижней поверхности барботажного зонта по всей его окружности прикрепляются 50 направляющих лопаток, расположенных под углом к поверхности зонта, в результате коксовый газ, кроме перемешивания раствора при барботаже, приводит его также во вращательное движение. Интенсивное перемешивание в нижней части сатуратора достигается работой

циркуляционного насоса. Существуют различные устройства, обеспечивающие интенсивное перемешивание маточного раствора. Любая конструкция должна обеспечить: достаточное время пребывания кристаллов в пересыщенном растворе; непрерывный обмен абсорбционного слоя у граней кристаллов, т.е. приток к граням кристаллов новых порций пересыщенного раствора; сепарацию кристаллов, т.е. отделение крупных от мелких.

4.4.4. Влияние примесей

На процесс кристаллизации и качество сульфата аммония сильно влияют примеси, имеющиеся в маточном растворе ванны сатуратора. Эти примеси попадают в маточный раствор с коксовым газом, серной кислотой и в результате коррозии аппаратуры и коммуникаций. Содержание этих примесей в маточном растворе может колебаться в широких пределах. Органические примеси – масла, смола, непредельные соединения, поступают в сатуратор с коксовым газом и с отработанной или регенерированной серной кислотой. Эти примеси образуют в сатураторе кислую смолку, покрывающую в виде пленки поверхность маточного раствора ванны, что увеличивает сопротивление прохождению газа.

С серной кислотой в ванну сатуратора могут поступать неорганические примеси в виде соединений мышьяка, кадмия, свинца, хлора, хрома, железа, меди, алюминия и азотной кислоты, которые проявляются по-разному. Содержащиеся в маточном растворе ионы трехвалентного железа, алюминия и анионы хлора препятствуют росту кристаллов соли. Неблагоприятно влияют на крупность соли сульфата аммония цианистые соединения, комплексные цианиды и пиридин- сульфат. Ионы алюминия, кадмия и хрома способствуют образованию кристаллов, которые легко ломаются и образуют мелкие осколки, склонные к слеживанию. В маточном растворе нейтрализатора, имеющем щелочную среду, ионы железа образуют нерастворимую комплексную соль – железистосинеродистый аммоний, представляющую собой шлам с размерами частиц от 6 до 40 мкм. Попадая с обеспиридиненным раствором в сатуратор, шлам обволакивается смолой, поступающей с коксовым газом, и увеличивает плотность кислой смолки. Часть смолки тонет вместе с кристаллами сульфата аммония, парализует их рост и загрязняет соль. Таким образом, наличие в маточном растворе органических и неорганических примесей затрудняет кристаллизацию соли, ухудшает качество сульфата аммония, затрудняет фугование соли в центрифугах, увеличивает влажность сульфата, его кислотность и требует усиленной промывки и длительной сушки товарного продукта. Кроме того, многие примеси придают сульфату аммония специфическую окраску, которая может служить косвенным показателем чистоты товарного продукта. Серый цвет сульфату аммония придают смолистые вещества, черный – сернистые соединения железа, свинца и меди. Роданистые соединения в присутствии железа придают красную или розовую окраску. Цианистые соединения железа придают сульфату аммония цвет от

зеленого до фиолетового. Соединения мышьяка окрашивают соль в желтый цвет, смоляной туман в коричневый.

Часть органических и неорганических примесей выводится из сатуратора с кислой смолкой. Выделение шлама из обеспиридиненного раствора, возвращаемого в сатуратор из пиридинового отделения, может осуществляться коагуляцией 0,04%-ным водным раствором поликриламида с последующим подкислением до 10–12% и отстаиванием. Добавка в сатуратор каменноугольной смолы улучшает удаление неорганических примесей с кислой смолкой; добавка раствора щавелевой кислоты способствует связыванию ионов железа и алюминия в комплексные ионы, которые удаляются с кислой смолкой. Простым и эффективным методом является подкисление обеспиридиненного раствора в закрытом сосуде до концентрации 10%-ной свободной кислоты с последующим отстоем и осветлением. Осветленный раствор возвращается в цикл. Выделяющиеся при подкислении газы (H_2S , HCN , CO_2) отводятся в газопровод коксового газа.

4.5. Сатураторный способ получения сульфата аммония

На рисунке 11 представлена схема процесса получения сульфата аммония сатураторным методом.

Коксовый газ охлаждается до температуры 25 - 30 °С очищается от смолистых примесей (в электрофильтрах или скрубберах Вентури) и подается нагнетателями в перегретом (вследствие сжатия) состоянии в подогреватель 1, затем в центральную газоподводящую трубу (с барботажным зонтом в нижней части) сатуратора 2. При контакте и взаимодействии аммиака с кислотой в кольцевой барботажной зоне создается пресыщение раствора, в результате чего образуются кристаллические зародыши и укрупняются готовые кристаллы. По классическому варианту подачу кислоты осуществляют из напорного бака 3 посредством распределительного кольца с отверстиями или кольцевого желоба, смонтированного на газоподводящей трубе над зонтом. Струйно-скоростной режим истечения газа при выходе из зонта характеризуется интенсивным брызгообразованием (дополнительная поверхность межфазного контакта), в связи с чем, покидающий сатуратор 2 очищенный от аммиака газ направляется в кислотную ловушку 4, где происходит отделение капель, и далее направляется в конечные газовые холодильники при температуре в пределах 55 - 60 °С.

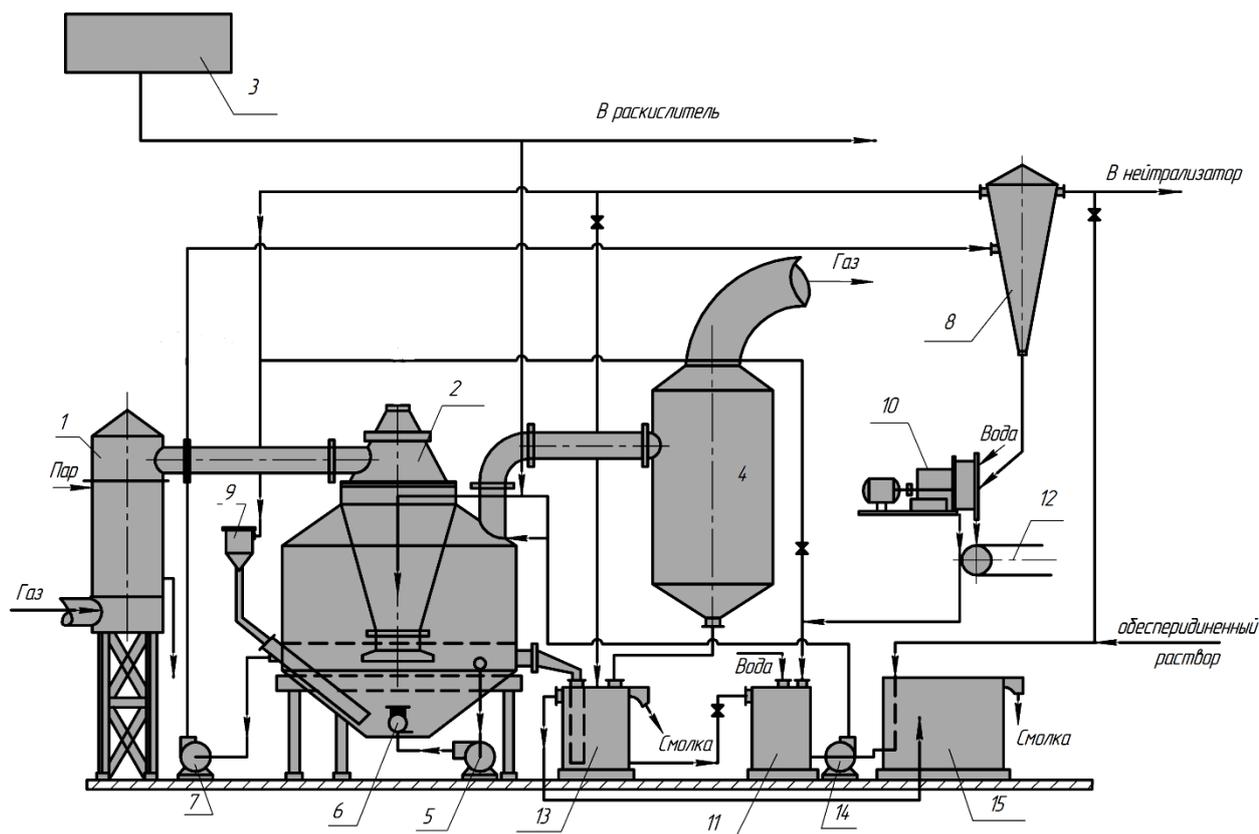


Рис. 11. Сатураторный метод получения сульфата аммония

1 - подогреватель; 2 - сатуратор; 3 - напорный бок серной кислоты; 4 - кислотная ловушка; 5, 14 - насосы циркуляционные; 6 - ажитатор; 7- насос солевой; 8 - кристаллоприемник; 9- кастрюля обратных токов; 10- центрифуга; 11, 15 - сборники маточного раствора, 12 - транспортер; 13- кастрюля циркуляционная

Для создания циркулирующих потоков маточного раствора в объеме ванны сатуратора применяются газовая или жидкостная ажитация. Последняя работает по принципу струйного насоса, при этом применяются насос 5 и ажитатор 6. Процесс очистки газа от аммиака в сатураторе 2 сопровождается также процессами испарения воды из раствора, выделения из него смолистых примесей. Процесс упарки раствора в сатураторе 2 целенаправленно используется для обеспечения водного баланса его растворного цикла и регулируется путем поддержания соответствующей температуры газа после парового подогревателя 1 (не более 70°C). Выделившиеся из газа примеси в виде так называемой кислой смолки, плотность которой ниже плотности раствора, накапливаются в верхней части ванны сатуратора 2 до определенного уровня, зависящего от величины потока раствора на переливе из него.

Кристаллы сульфата аммония поступают в нижнюю часть ванны сатуратора 2 (последующие модификации сатуратора оснащены так называемым солесборником с нижним всасом пульпы), где расположен всасывающий патрубок солевого насоса 7, обеспечивающего непрерывную подачу маточного раствора в кристаллоприемник 8 с возвратом его через

перепив в кастрюлю обратных токов 9. С раствором в кристаллоприемник 8 поступает также твердая соль, осаждающаяся в нижней его части и направляемая далее самотеком в виде сгущенной суспензии в центрифугу 10. В центрифуге 10 кристаллы отделяются от маточного раствора и промываются посредством форсунки небольшим количеством чистой подогретой воды (паровым конденсатом), затем ленточным транспортером 12 направляются в сушилку и далее на склад сульфата аммония. В сульфатных отделениях применяют барабанные, а также камерные сушилки, работающие в режиме кипящего слоя. Температура теплоносителя для сушки сульфата аммония не должна превышать 130 – 150 °С.

Величина потока раствора, поступающего с перелива сатуратора 2 через гидрозатвор в циркуляционную кастрюлю 13, определяется производительностью насоса 14, предназначенного как для подпитки растворного цикла сатуратора из сборника 15, так и для оптимизации гидродинамического режима при выводе кислой смолки из барботажной зоны. Оптимальная величина потока раствора на переливе из сатуратора 2 должна составлять порядка 10- 15 м³/ч, причем, часть этого потока величиной 3 - 4 м³/ч выводится через верхний патрубок кастрюли 13 вместе со смолкой в сборник 15, а остальное количество раствора (содержащего кристаллы) возвращается в сатуратор 2. Дополнительный сборник 11 предназначен для растворения мелкой сопи, поступающей с переливом из сатуратора 2, а также с фугатом после центрифуги 10.

Для получения легких пиридиновых оснований предусмотрен вывод осветленного раствора из кристаллоприемника 8 и возврат обеспиридиненного раствора после раскислителя в сборник 15, а также подача кислоты в раскислитель из напорного бака 3.

4.5.1. Конструкции сатуратора

Сатураторы, применяемые на коксохимических заводах, различаются барботажными устройствами, устройствами ловушки, способом перемешивания, футеровкой и другими конструктивными особенностями. Сатураторы оборудуют перемешивающими устройствами – механическими мешалками, газовыми и жидкостными agitаторами, выносными насосами.

В отечественной коксохимии наибольшее распространение получили сатураторы с центральным барботером (барботажным зонтом) и agitатором (рис. 12).

Корпус сатуратора состоит из цилиндрической обечайки 3, конического днища 5 и крышки 2, на которой установлены центральная газоподводящая труба с входным патрубком 8 и барботажным зонтом 7, а также два патрубка для выхода газа. Внутренние стенки корпуса сатураторов (кроме крышки 2) футерованы кислотостойким материалом, а крышка 2 и зонт 7 с газоподводящей трубой изготавливаются из нержавеющей стали.

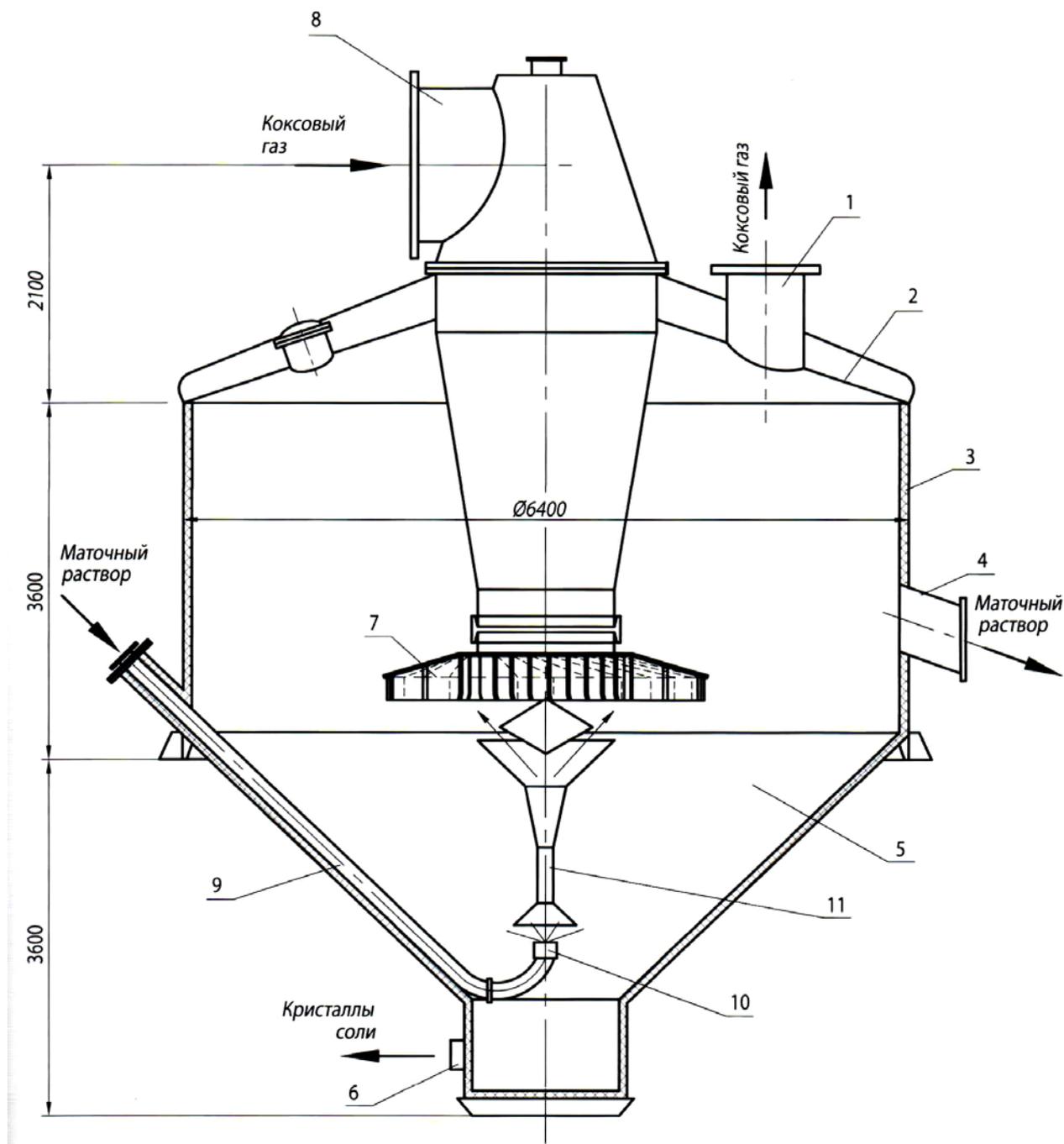


Рис. 12. Схема сатуратора с жидкостным agitатором

1 – патрубки для выхода газа; 2 – крышка; 3 – цилиндрическая обечайка; 4 – штуцер; 5 – коническое днище; 6 – штуцера для вывода суспензии кристаллов; 7 – барботажный зонт; 8 – патрубок для выхода газа; 9 – питающая труба; 10 – сопло; 11 – горловина жидкостного agitатора

На обечайке 3 смонтирован штуцер 4 для поддержания постоянного уровня жидкости путем перелива избытка раствора, а также патрубок для монтажа питающей трубы 9 с соплом 10, обеспечивающие подачу раствора в горловину 11 жидкостного agitатора. В нижней части днища 5 расположены штуцер 6 для вывода суспензии кристаллов из сатуратора. Коксовый газ выходит из-под кромок зонта 7 с высокой скоростью, выбрасывая при этом раствор на стенки цилиндрической части 3 корпуса сатуратора с образованием множества брызг.

В результате контактирования газовой и жидкой фазы аммиак взаимодействует со свободной серной кислотой маточного раствора с образованием сульфата аммония. Так как раствор находится в состоянии пересыщения, то вновь образовавшаяся соль сразу же переходит в твердую фазу. Под воздействием гравитации образовавшиеся кристаллы, в конечном счете, поступают в нижнюю часть конического днища 5 в зону всасывающего патрубка 6.

Ажитатор 11 обеспечивает возврат кристаллов из нижней части днища 5 в реакционную барботажную зону, где имеют место условия для их дальнейшего роста. При этом интенсивное обновление раствора барботажной зоны позволит ограничить спонтанную кристаллизацию. Ажитатор 11 представляет собой струйный насос, в котором высокоскоростная струя рабочей жидкости, поступающей из сопла 10, в результате гидромеханического взаимодействия с подсосываемой жидкостью обеспечивает ее перемещение в горловине 11 с определенной объемной скоростью. При этом производительность струйного насоса по подсосываемой жидкости (интенсивность ажитации) зависит от скорости и расхода рабочей жидкости и его геометрических характеристик.

В качестве рабочей жидкости для струйного насоса используется маточный раствор, выводимый из сатуратора циркуляционным насосом.

Жидкостная ажитация экономически выгодна и проста в использовании. Конструкция барботажного зонта сатуратора в двух проекциях представлена на рисунке 13.

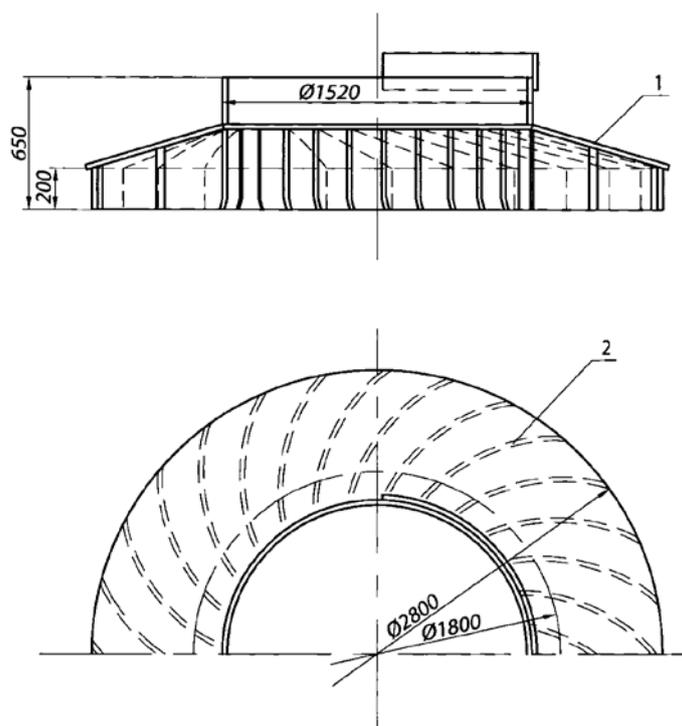


Рис. 13. Схема барботажного зонта
1 – коническая обечайка; 2 – лопатки

Зонт выполнен в виде конической обечайки 1, к которой крепятся сваркой изогнутые пластины (лопатки) 2, обеспечивающие заданную траекторию

газового потока при выходе из зонта с целью создания вращательного движения массы раствора в ванне сатуратора. При монтаже зонта особо важно, чтобы условная плоскость, совмещающаяся с кромками зонта (нижнее основание конуса обечайки 1) была расположена строго горизонтально ниже уровня перелива штуцера 4 (рисунок 2) на расстоянии не менее 200 - 220 мм от него. Этим обеспечивается оптимальная глубина погружения зонта в маточный раствор, определяющая газодинамическое сопротивление сатуратора и уровень потерь аммиака с обратным газом.

На рисунке 14 приведен типовой вариант применения газовой ажитации раствора в ванне сатуратора.

Газовый ажитатор представляет собой конический стакан 1 с расширением в верхней части, внизу которого расположено распределительное кольцо 2 с отверстиями для выхода газа, подаваемого по трубе 3. Для подачи газа в ажитатор применяют компрессор типа 2ГМ4-48/3 производительностью 2 880 м³/ч.

Газовая ажитация потребляет большое количество электроэнергии и сложна в эксплуатации.

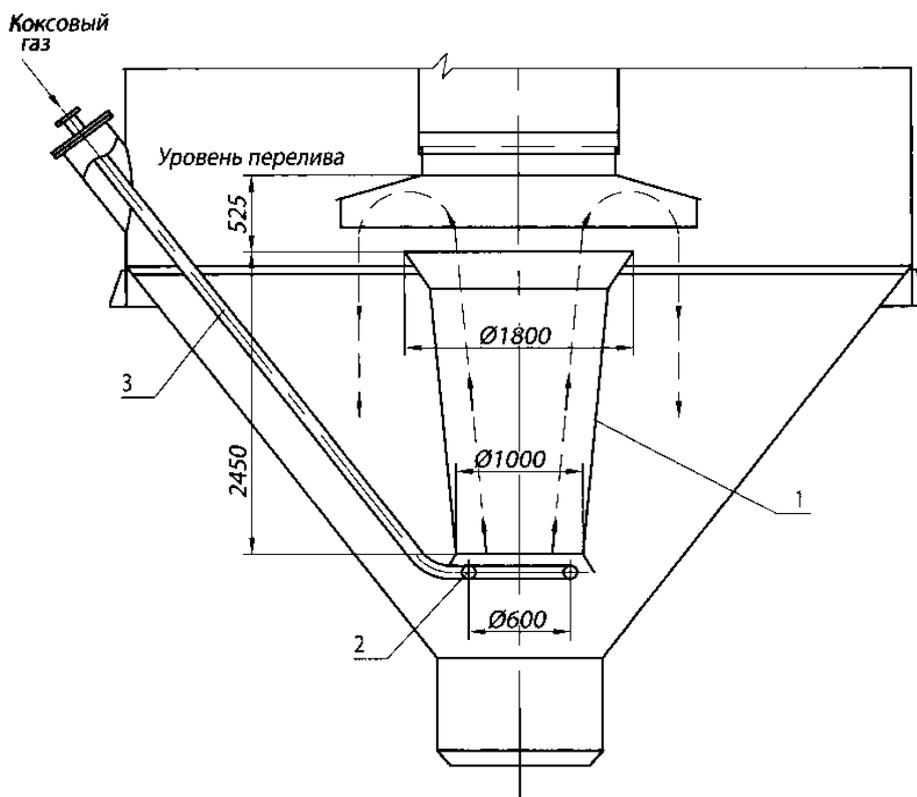


Рис. 14. Газовый ажитатор

1 – конический стакан; 2 – распределительное кольцо; 3 – труба входа газа

4.5.2. Подогреватель газа перед сатуратором

Подогрев коксового газа перед сатураторами до температуры не выше 70 °С. осуществляется глухим паром в подогревателе (рис. 15).

Аппарат цилиндрической формы в кожухотрубчатом исполнении имеет две трубные решетки с фланцами для стыковки с газопроводом. Трубы диаметром 57 x 3,5 мм, по которым перемещается подогреваемый газ, имеют прямой ход, а в межтрубное пространство подается греющий пар. Согласно нормативу, на подогрев 1000 м³/ч газа в подогревателе греющая поверхность составляет 3 м², а расход пара - 14 кг/ч.

4.5.3. Ловушка для кислотных брызг (каплеотбойник)

С целью сокращения потерь маточного раствора, а также предотвращения коррозионного воздействия кислого маточного раствора на аппаратуру газового тракта после сульфатного отделения коксовый газ после сатураторов или абсорберов очищают от капель маточного раствора в специальной аппаратуре - кислотных ловушках.

Ловушка инерционно-ударного типа (рис. 16) представляет собой полый цилиндрический аппарат с коническим днищем, снабженным штуцером для вывода раствора.

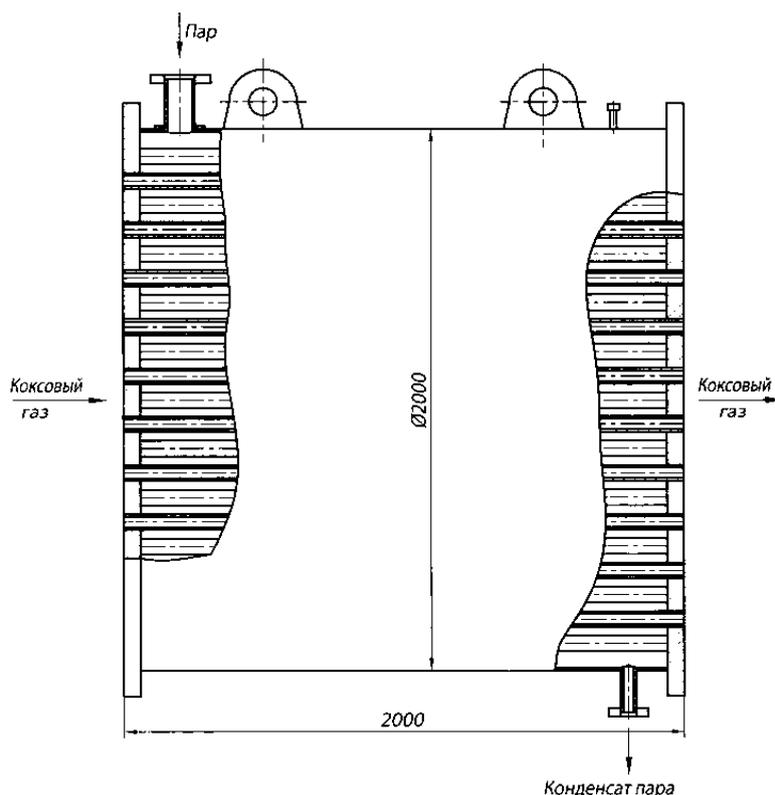


Рис. 15. Подогреватель

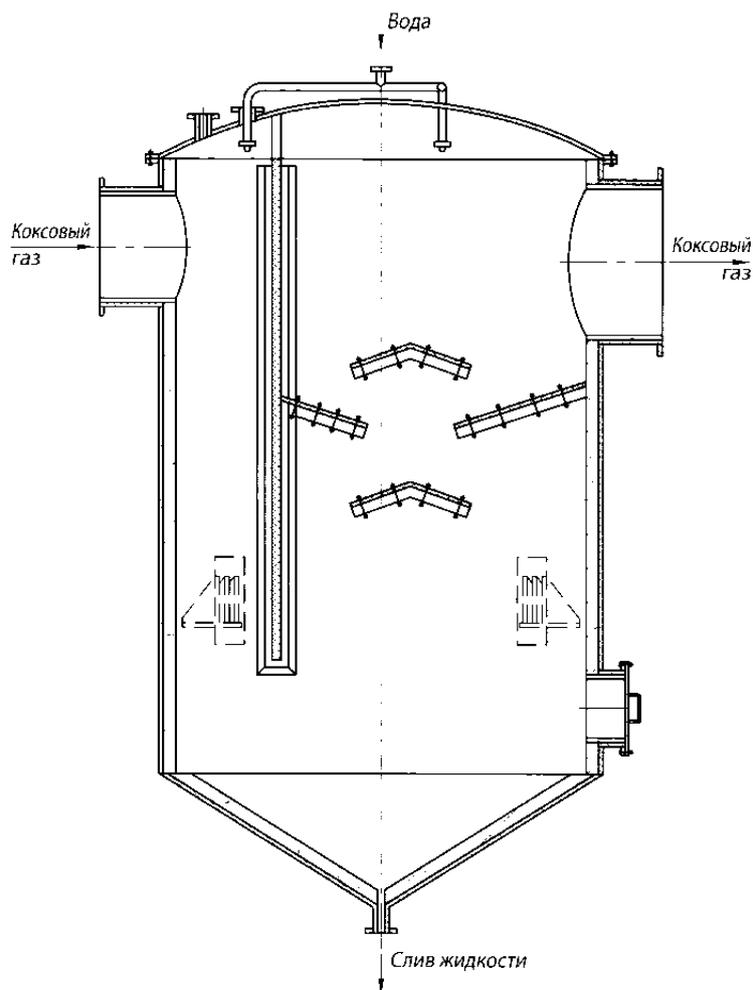


Рис. 16. Ловушка с перегородками

В верхней части цилиндрического корпуса расположены два патрубка для входа газа, а с противоположной стороны – патрубок для выхода газа. Напротив входных патрубков расположена отражательная перегородка со свободной нижней кромкой, образующей зазор со стенками конического днища, а со стороны выходного патрубка – отражательные элементы в виде наклонных полок. Взаимное расположение отражательных элементов (перегородки и полки) обеспечивает резкое изменение направления движения газового потока, освобождая от капель маточного раствора в результате их ударного соприкосновения с поверхностью отражательных элементов и стенок ловушки.

4.5.4. Кристаллоприемник-классификатор

Образующаяся в сатураторе кристаллическая твердая фаза является полидисперсной, содержащей, в том числе фракции наиболее мелкой соли, которая не только осложняет процесс фугования, но и нежелательна в товарном продукте. Кроме того, при непрерывной работе солевого насоса сатуратора и циклическом режиме работы узла фугования и сушки соли, а также с учетом невысокого содержания твердой фазы в суспензии на выдаче солевого насоса,

возникает необходимость сгущения пульпы, подаваемой в центрифугу, а также, по возможности, сепарирования ее от наиболее мелких кристаллов.

Данные функции выполняет кристаллоприемник-классификатор (рис.17), корпус которого состоит из цилиндрической обечайки 5, конического днища 6 с патрубком для сгущенной пульпы и крышки 1, на которой смонтировано сепарирующее (классифицирующее) устройство 2 с коническим отражателем 4, питающей трубой 3 и выходным патрубком 7.

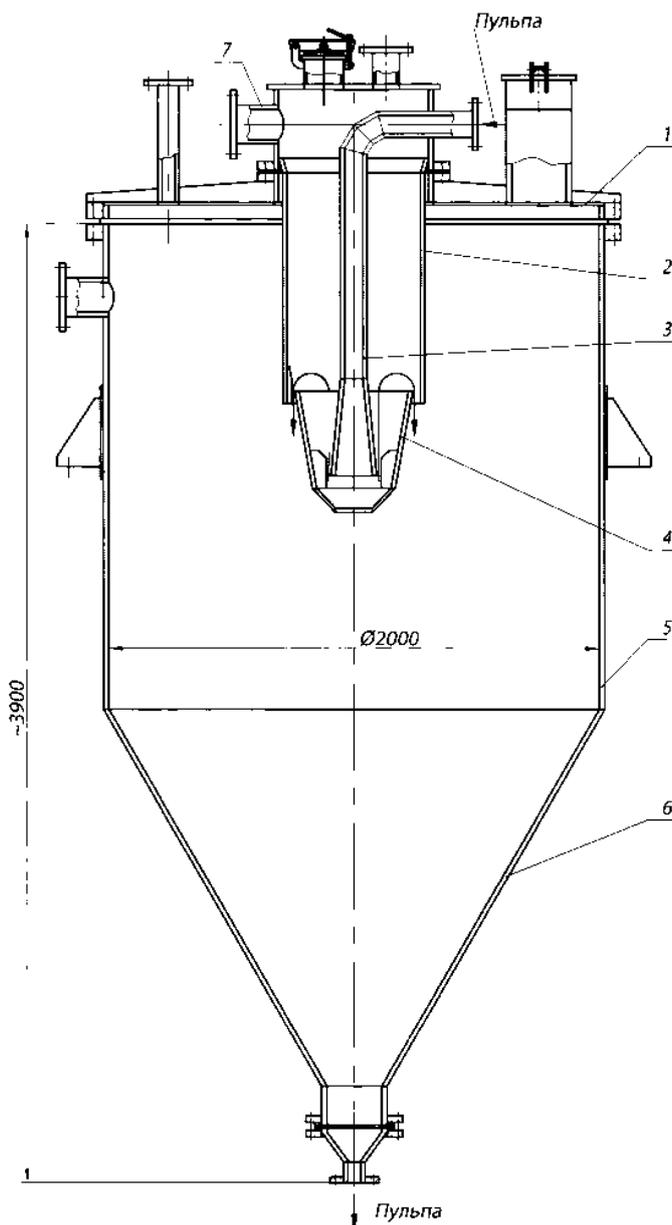


Рис. 17. Кристаллоприемник-классификатор

1 – крышка; 2 – сепаратор (классификатор); 3 – питающая труба; 4 – конический отражатель; 5 – цилиндрическая обечайка; 6 – коническое днище; 7 – выходной патрубок

Пространство сепаратора (классификатора) 2 и кристаллоприемника 5 сообщается благодаря наличию кольцевого зазора между кромками отражателя 4 и стакана 2. При подаче суспензии солевым насосом в питающую трубу 3 в

сечении стакана 2 образуется восходящий поток раствора, выводимого через патрубок 7 обратно в сатуратор вместе со взвешенными наиболее мелкими кристаллами. При выводе сгущенной пульпы в центрифугу через патрубок в днище 6 или при выводе части осветленного раствора через боковой патрубок обечайки 5 в пространство кристаллоприемника из сепаратора 2 через кольцевой зазор будет поступать часть исходного потока суспензии. Она обогащена кристаллами наиболее крупного размера, унос которых восходящим потоком в стакане 2 маловероятен ввиду небольшой его скорости. Отсутствие восходящего потока жидкой среды в нижней части кристаллоприемника обеспечивает осаждение кристаллов с образованием сгущенной пульпы.

4.5.5. Центрифуга

Окончательное выделение продуктовых кристаллов сульфата аммония из растворного цикла сульфатной установки обеспечивается путем фильтрования суспензии через металлическую перфорированную перегородку с последующим отжимом остатков маточного раствора и промывкой осадка горячей технической водой под воздействием центробежного фактора. Для этих целей применяются автоматические горизонтальные центрифуги с пульсирующей выгрузкой осадка типа 1/2 ФГП.

На рисунке 18 приведена конструктивная схема ротора центрифуги.

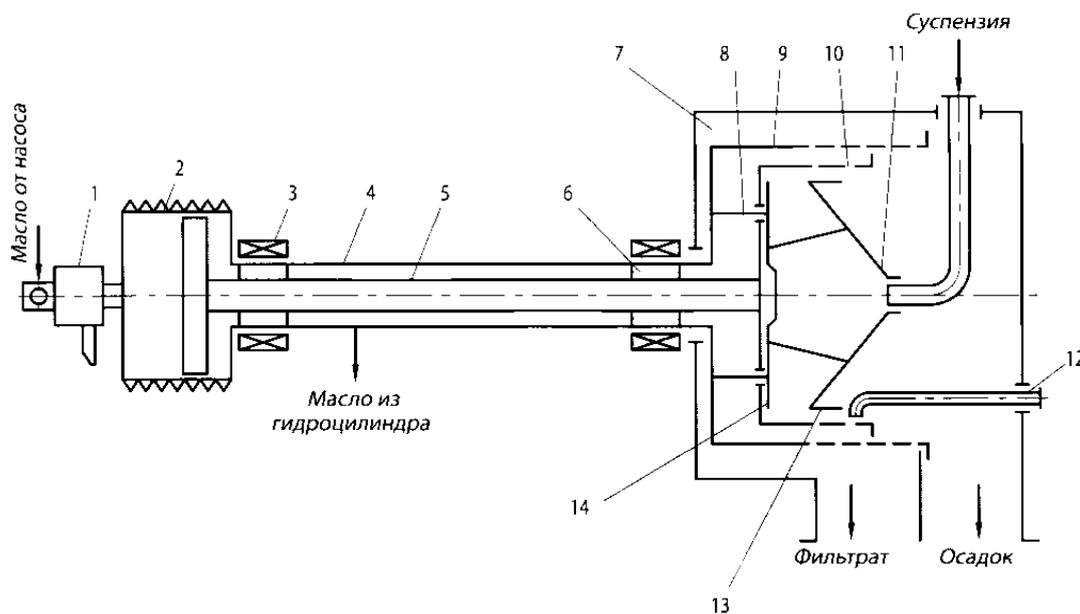


Рис. 18. Конструктивная схема центрифуги типа 1/2 ФГП

1 – устройство для подачи масла; 2 – шкив; 3 – подшипник; 4 – вал; 5 – шток; 6 – втулка; 7 – кожух; 8 – стойка; 9 – перфорированный цилиндр (наружный каскад ротора); 10 – перфорированный цилиндр (внутренний каскад ротора); 11 – приемный конус; 12 – труба для промывки слоя осадка; 13 – сменное кольцо; 14 – выталкивающее кольцо

Полый вал 4 опирается на подшипники 3 и жестко соединен одним концом с полым шкивом 2, а другим - с перфорированным цилиндром 9 (наружный каскад ротора), ко дну которого посредством стоек 8 жестко крепится выталкивающее кольцо 14 с приемным конусом 11. Все указанные элементы конструкции совершают только вращательное движение посредством шкива 2. Полый вал 4 снабжен втулками 6, в отверстиях которых скользяще установлен шток 5, снабженный на одном конце поршнем, перемещающимся в цилиндрической полости шкива 2, а на другом - перфорированным цилиндром 10 (внутренний каскад ротора), который крепится к штоку 5 днищем. Устройство 1 для подачи масла в цилиндрическую полость шкива 2, а также поршень штока 5 представляют собой гидропривод, обеспечивающий возвратно-поступательное перемещение перфорированного цилиндра 10 (вместе со штоком 5) вдоль оси ротора центрифуги. Наряду с этим цилиндр 10 и шток 5 с поршнем, жестко связанные между собой, совершают вращательное движение синхронно вращению перфорированного цилиндра 9 с валом 4 и шкивом 2.

Суспензия из вращающегося приемного конуса 11 поступает в кольцевую пристеночную зону цилиндра 10 (ограниченную кромками кольца 14 и конуса 11), образуя первичный слой кристаллического осадка вследствие фильтрации жидкой фазы сквозь перфорацию цилиндра 10, на стенках которого уже имеется отфильтрованный вторичный слой на участке цилиндрической поверхности между кромками конуса 11 и цилиндра 10. В то же время на перфорированных стенках вращающегося цилиндра 9 также содержится слой кристаллического осадка, ширина которого соответствует расстоянию между кромками цилиндров 9 и 10 по образующей. При перемещении цилиндра 10 влево кольцо 14 подпирает первичный и вторичный слои осадка, вследствие чего часть вторичного слоя под воздействием центробежной силы перемещается со стенок цилиндра 10 на стенки цилиндра 9.

При перемещении цилиндра 10 вправо в кольцевой пристеночной зоне вследствие непрерывной подачи суспензии в конус 11 вновь образуется первичный слой кристаллического осадка, и одновременно кромка цилиндра 10 сталкивает часть вторичного слоя со стенок цилиндра 9, а центробежная сила обеспечивает его срез по кромке ротора центрифуги.

Ротор центрифуги расположен в кожухе 7, в нижней части которого расположены каналы для отдельного вывода фильтрата и влажных кристаллов. Заданная толщина вторичного слоя осадка в цилиндре 10 устанавливается посредством сменного кольца 13. Для промывки слоя осадка предусмотрена труба 12.

4.5.6. Сушилки для сульфата аммония

После отделения маточного раствора в центрифугах кристаллическая соль имеет остаточную влажность около 2 - 4 %. Для доведения данного показателя до уровня нормативных требований (не более 0,2 - 0,3 %) осуществляют сушку сульфата аммония газообразным теплоносителем, в качестве которого

применяется подогретый воздух или разбавленные воздухом продукты сгорания коксового газа. Процесс осуществляется в аппаратах с псевдоожиженным (кипящим) слоем зернистого материала или в аппаратах барабанного типа. На рисунке 19 приведен общий вид сушилки конструкции Гипрококса.

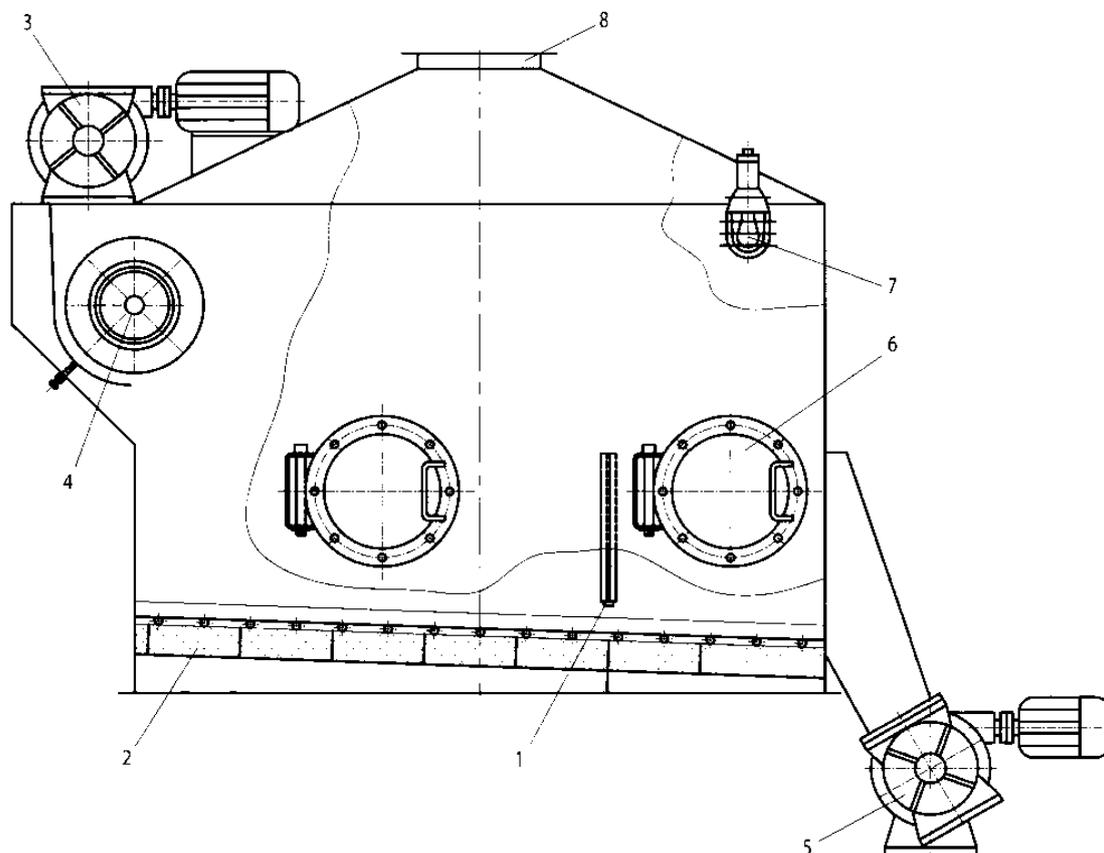


Рис. 19. Сушилка конструкции Гипрококса

1,2 – перегородки; 3 – лопастный затвор-питатель; 4 – цепной разбрасыватель; 5 – разгрузочный затвор; 6 – смотровой люк; 7 – светильник; 8 – патрубок для вывода газов

Сушильная камера имеет прямоугольную форму и состоит из двух секций (сушильная и охлаждающая) со смежной перегородкой 1. Дно сушилки выполнено в виде наклонной проницаемой перегородки 2, состоящей из верхнего и нижнего сита, между которыми находится кварцевая щебенка с кусками размером 15 - 20 мм. Сушильная камера оснащена лопастным затвором-питателем 3, цепным разбрасывателем 4, разгрузочным затвором 5, смотровым люком 6, светильником 7 и патрубком для вывода газов 8. Влажная соль дозируется питателем 3 и посредством разбрасывателя 4 равномерно распределяется по сечению сушильной секции с псевдоожиженным слоем кристаллов, создаваемым в результате подачи газообразного теплоносителя под проницаемую перегородку 2. Работа затвора 5, выводящего кристаллы из псевдоожиженного слоя, а также незначительный наклон перегородки 2 относительно горизонта способствуют перемещению

взвешенных кристаллов из сушильной секции в охлаждающую, что обеспечивает их сушку и охлаждение. Отработанный теплоноситель выводится через патрубок 8 и направляется на очистку от пыли.

На рисунке 20 приведен общий вид барабанной сушилки.

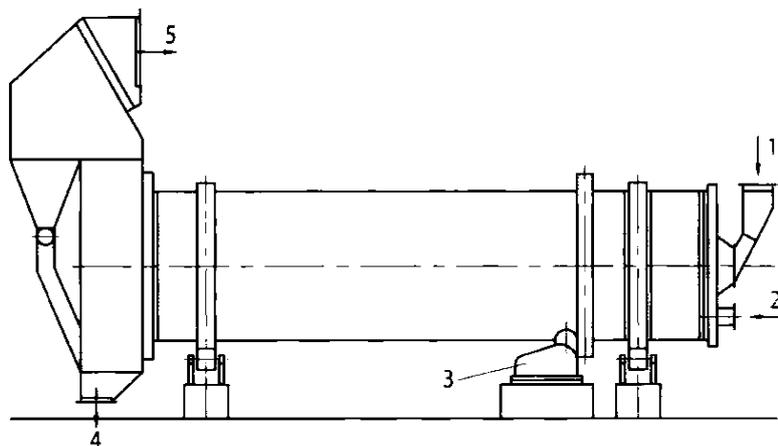


Рис. 20. Барабанная сушилка

1 – подача влажной соли; 2 – вход газообразного теплоносителя; 3 – привод; 4 – выход сухой соли; 5 – выход газообразного теплоносителя

Сушильная камера цилиндрической формы (барабан) опирается на ролики и приводится в движение приводам 3. Позицией 1 показана загрузка влажной соли, позициями 2 и 5 - соответственно подача и вывод газообразного теплоносителя, позицией 4 - вывод сухого продукта. Теплоноситель подается при температуре 130 - 140 °С и выводится при температуре около 70 °С.

С целью снижения расхода пара при производстве сульфата аммония вместо парового подогревателя воздуха, используемого в качестве теплоносителя, применяются топка для сжигания коксового газа с последующим разбавлением продуктов сгорания воздухом до температуры не более 150 °С.

4.6. Технология получения сульфата аммония по бессатураторному способу

Бессатураторный процесс улавливания аммиака из коксового газа производится в форсуночных абсорберах ненасыщенным раствором с последующим получением в отдельном аппарате кристаллов соли сульфата аммония путем упарки части раствора.

В данном случае процесс улавливания аммиака, пиридиновых оснований и кристаллизация соли сульфата аммония происходит в отдельных аппаратах, что позволяет поддерживать для каждого из них наиболее целесообразный режим, а следовательно получение товарных продуктов более высокого качества

Основным аппаратом для абсорбционных процессов (хемосорбции) служит полый абсорбер с восемью форсунками для подачи орошения, состоящий из двух ступеней — нижней и верхней, разделенных между собой горизонтальной

тарелкой. Все форсунки, за исключением верхней, обеспечивают разбрызгивание маточного раствора мелкими каплями, верхняя дает крупные капли для уменьшения уноса жидкости в кислотную ловушку. Абсорбер изготавливается из листовой стали сварной конструкции. Межсекционная тарелка имеет колпачки и систему отбойников, расположенных под тарелкой для задержки увлеченных капель раствора из первой во вторую секцию.

В первой (нижней) ступени осуществляется улавливание большей части содержащегося в газе аммиака ненасыщенным маточным раствором с концентрацией сульфата аммония около 40% и с концентрацией серной кислоты 1,0-1,5 %

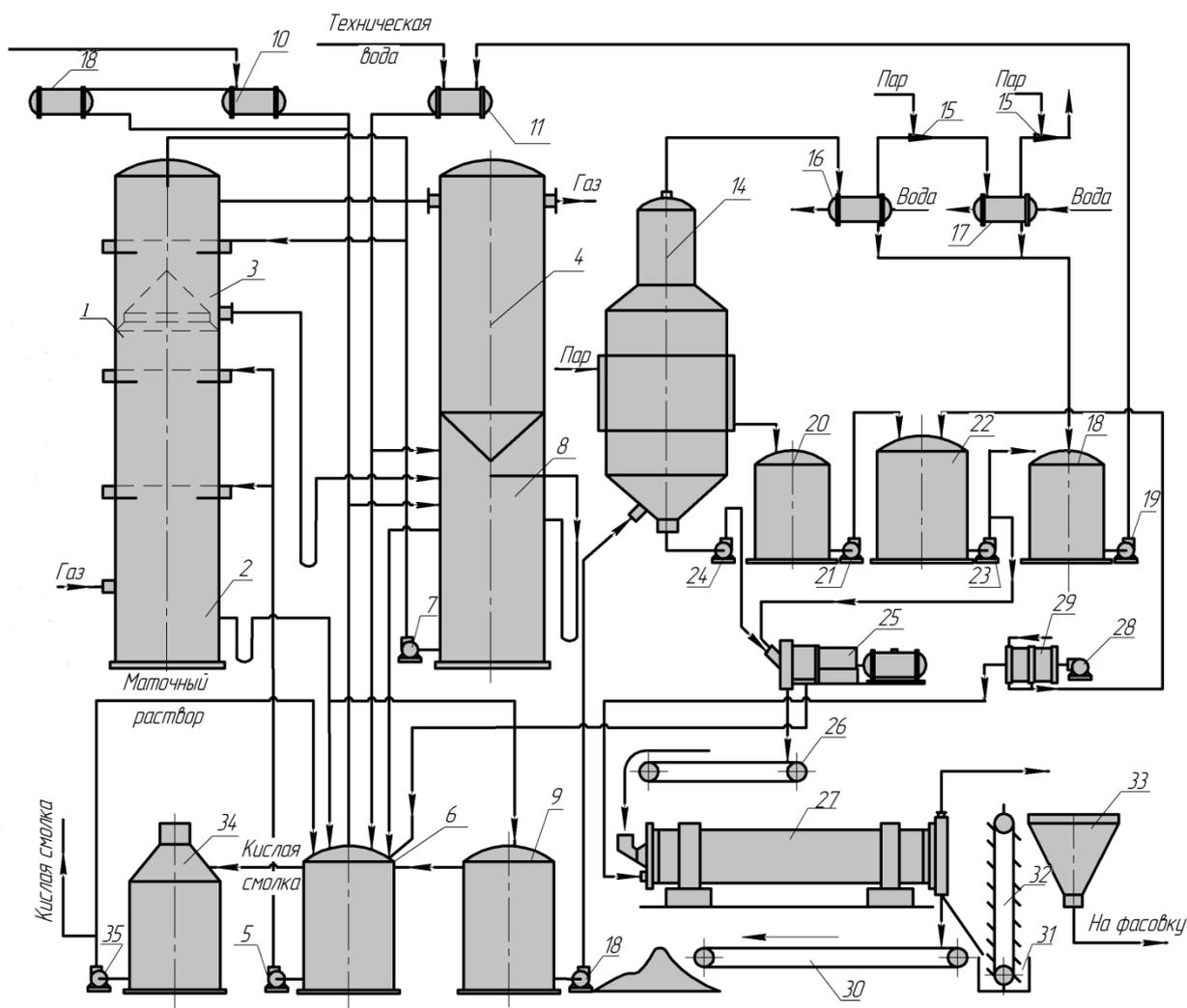


Рис. 21. Схема бессатураторного способа получения сульфата аммония

1 – абсорбер; 2,3- первая и вторая ступени абсорбера; 4 - кислотная ловушка; 5,7, 13, 19,21, 23, 24, 35-насосы; 6, 8. 9-сборники маточного раствора; 10, 11, 12 - напорные баки кислоты и конденсата; 14 - испаритель; 15 - паровые эжекторы; 16, 17 - конденсаторы; 18, 20, 22 - сборники конденсата; 25 - центрифуга; 26, 30 - транспортеры; 27 - сушилка; 28 - вентилятор; 29 - калорифер; 31 - приемная яма; 32 - элеватор; 33 - бункер; 34 - сборник кислой смолки

Во второй ступени поддерживается концентрация серной кислоты 10—12 %, а сульфата аммония — 20— 30 %, что обеспечивает поглощение оставшегося аммиака и создание высокой концентрации пиридина в растворе, выводимом в пиридиновую установку.

Прямой коксовый газ с пароаммиачной смесью аммиачного отделения поступает в нижнюю часть первой секции абсорбера 2, орошаемую ненасыщенным раствором, содержащим 1-1,5% серной кислоты, затем через внутреннюю ловушку — во вторую секцию 3, где орошается раствором, содержащим 12% свободной серной кислоты (рис.21). После абсорбера коксовый газ, очищенный от аммиака и пиридиновых оснований через кислотную ловушку 4 (для улавливания брызг маточного раствора) подается на улавливание бензольных углеводородов.

Циркулирующая жидкость каждой секции абсорбера поступает в свой сборник (из нижней секции в сборник слабой циркуляции 6, из верхней — в сборник крепкой циркуляции 8, откуда насосами 7,5 снова подается на орошение. Избыток раствора из сборника 8 переливается в сборник 6.

Для поддержания заданной кислотности растворов в циркуляционные сборники 6, 8. подается серная кислота и вода из напорных баков 10,11. В напорный бак 10 кислота подается насосом 36 из хранилища 37, а избыток ее переливается в аварийный сборник 12. Количество воды вводимой в цикл автоматически регулируется специальным плотномером.

Очищенный от кислой смолки в сборнике 6 раствор перетекает в сборник 9, из которого насосом 13 подается в коническое днище трубчатого эвапоратора 14. Внутри корпуса которого расположена вертикальная трубчатка, обогреваемая паром низкого давления. В эвапораторе испарение воды и кристаллизация соли осуществляются под вакуумом 9,13 кПа (685 мм рт. ст.). Степень испарения раствора регулируется глубиной применяемого вакуума. Поэтому степень пересыщенности раствора можно регулировать, что позволяет получать соль с кристаллами любой размерности.

Вакуум создается с помощью эжектора 15 в сочетании с поверхностными конденсаторами 16 и 17, предназначенными для конденсации паров, поступающих из испарителя 14.

Неконденсирующиеся газы после эжектора выбрасываются в атмосферу, а конденсат откачивается в сборник кислого конденсата 18, из которого насосом 19 подается в напорный бак 11.

Паровой конденсат из испарителя 14 стекает в бак чистого конденсата 20, откуда подается насосом 21 в сборник 22. Сюда же стекает конденсат из калорифера 29. Часть этого конденсата используется для промывки сульфата аммония в центрифуге, а часть для промывки трубопровода, эвапораторов может передаваться на ТЭЦ.

В трубчатой части испарителя 14 раствор непрерывно циркулирует, поднимаясь по двухдюймовым трубам и переливаясь вниз по двухдюймовым трубам и переливаясь вниз по центральной трубе большего диаметра, благодаря чему мелкие кристаллы поддерживаются во взвешенном состоянии. Из нижней части эвапоратора кристаллическая пульпа, содержащая 50—60 % кристаллов

сульфата аммония, откачивается центробежным насосом 24 в центрифугу непрерывного действия 25. В центрифуге кристаллы сульфата аммония промываются горячим конденсатом пара (70—80 °С) до требуемого содержания кислоты.

Маточный раствор после центрифуги поступает в циркуляционный сборник первой ступени 6, а сульфат аммония — по ленточному транспортеру 26 в барабанную сушилку. Сушка производится воздухом, подаваемым вентилятором 28 через калорифер 29. Сухой сульфат аммония подается транспортером 30 на склад. При необходимости фасовки в мешки он направляется в яму 31, из которой поднимается ковшом элеватором 32 в бункер 33.

Кислая смолка из сборника 6 выводится в сборник 34, откуда подается насосом 35 на утилизацию.

В сборнике 8 маточный раствор содержит 20—30 % сульфата аммония и до 120 г/л пиридиновых оснований, Часть его отводится в пиридиновую установку. После обеспиридинивания раствор возвращается в сборник крепкого раствора 8.

Для предупреждения слеживаемости сульфата аммония, получаемого сатураторным и бессатураторным способами, перед его подачей в сушилку предусматривается обработка соли антислеживающими добавками.

4.7. Физико-химические основы выделения пиридиновых оснований из коксового газа

Пиридиновые основания связываются с серной кислотой, образуя в зависимости от кислотности раствора кислую или среднюю соль сульфата пиридина:



Обе эти соли находятся в рабочем растворе в растворенном виде. Обе соли являются нестойкими и при определенных условиях (например, при повышении температуры раствора) диссоциируют с выделением пиридина в свободном виде.

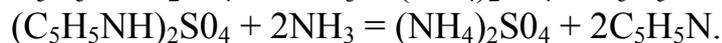
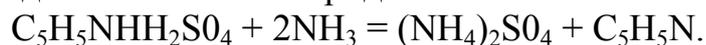
Степень диссоциации кислого сульфата пиридина, тем выше, чем выше концентрация в растворе сульфата аммония и чем выше температура. Средняя соль еще более неустойчива. Поэтому над маточным раствором всегда выделяются пары пиридина, что ведет к его потерям с обратным коксовым газом.

Факторы, определяющие полноту улавливания пиридиновых оснований:

1. кислотность маточного раствора
2. температура
3. содержание в нем пиридиновых оснований.

Чем больше маточного раствора выводится из сатуратора в пиридиновую установку, тем ниже концентрация пиридиновых оснований в маточном растворе, тем меньше их потери с обратным коксовым газом. Но при этом

требуется больше аммиачных паров для нейтрализации маточного раствора и выделения из него пиридиновых оснований по реакциям:



При оптимальном технологическом режиме сатураторного процесса достигается 90% улавливание пиридиновых оснований.

При раздельном улавливании аммиака и оснований по бессатураторной схеме на порядок сокращается расход аммиачных паров в нейтрализаторе, уменьшаются размеры аппаратов пиридиновой установки.

4.8. Схемы выделения пиридиновых оснований

В зависимости от температуры маточного раствора при нейтрализации и способа выделения образующихся пиридиновых оснований различают 2 схемы:

1. паровой метод
2. метод отстаивания

4.8.1. Технология выделения легких пиридиновых оснований из маточного раствора (паровой метод)

Теплота реакции нейтрализации маточного раствора используется для нагревания его до температуры 101-102°C, при которой пиридиновые основания выделяются в парообразном состоянии и отводятся из нейтрализатора вместе с водяными парами, аммиаком, сероводородом, цианистым водородом, CO₂ в конденсатор.

Основной аппарат нейтрализатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, разделенный сферическим днищем на две секции, в каждой из которых установлено по две колпачковые тарелки. Обе секции соединены между собой переточными трубами для паров и маточного раствора.

Маточный раствор из абсорберов подается на верхнюю тарелку, а аммиачные пары - под нижнюю тарелку верхней секции нейтрализатора (рис.22). Нейтрализованный раствор перетекает по трубе в нижнюю секцию аппарата, куда поступают также аммиачные пары из верхней секции. В результате взаимодействия раствора с парами на тарелках пиридиновые основания переходят практически полностью в паровую фазу и выводятся из аппарата через штуцер в конденсатор-холодильник 3. стекает в отстойник 10, где отстаивается от шлама(в основном солей железа, хорошо растворимых в кислой среде), а затем подкисляется серной кислотой в раскислителе 9 до кислотности 10—12 % и возвращается в сатуратор. В конденсаторе 3 пары конденсируются, конденсат охлаждается до 30—35°C протекающей по трубам технической водой.

Конденсат поступает в сепаратор 4, в котором пиридиновые основания - отделяются от водного раствора углекислых и сернистых солей ($\rho=1040-1050 \text{ кг/м}^3$), вследствие разности их плотностей. Верхний слой, представляющий собой сырые пиридиновые основания $\rho=1000 \text{ кг/м}^3$, отводится в приемник 5, а оттуда в хранилище 6.

Сепараторная вода стекает в мерник 7, откуда возвращается насосом 8 в нейтрализатор 2.

Несконденсировавшиеся пары и газы через воздушники отводятся в газопровод перед первичными газовыми холодильниками, с целью уменьшить потери легких пиридиновых оснований

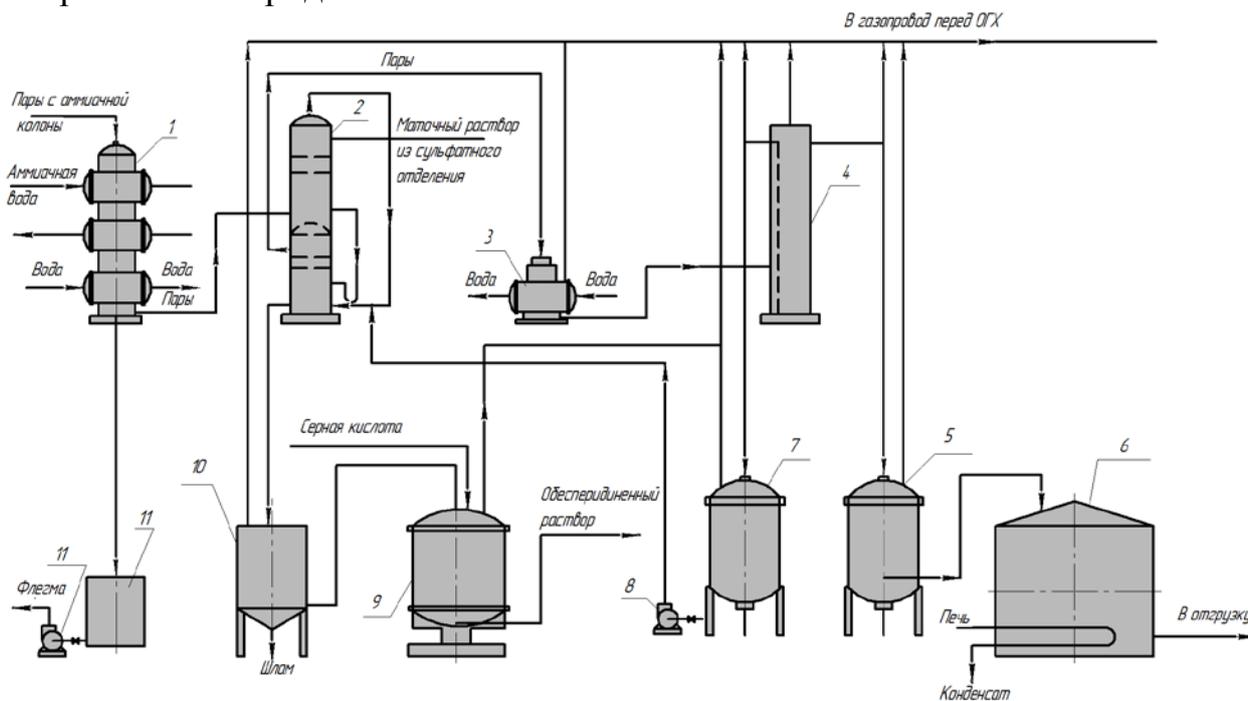


Рис. 22. Схема выделения пиридиновых оснований паровым методом
1- дефлегматор; 2- нейтрализатор; 3 – конденсатор; 4 – сепаратор; 5,7 – мерники пиридиновых оснований и воды; 6 – хранилище пиридиновых оснований; 8.12 – насосы; 9 – раскислитель; 10 – отстойник; 11 – сборник флегмы

Характеристика работы установки

Температура, °С:

| | |
|---|-----------|
| маточного раствора, поступающего в нейтрализатор | 50 — 55 |
| аммиачных паров перед нейтрализатором | 94 — 95 |
| паров после нейтрализатора | 94 — 98 |
| продукта после конденсатора | 30 — 40 |
| Кислотность маточного раствора перед нейтрализатором, % | 4,5 — 5 |
| Щелочность обеспиридиненного раствора при выходе из нейтрализатора, г/л, не более | 0,3 — 0,5 |
| Содержание пиридиновых оснований в стоке из нейтрализатора, г/л | 0,4—0,5 |

4.8.2. Схема выделения пиридиновых оснований методом отстаивания (метод отстаивания)

Согласно этому методу выделяющееся в результате нейтрализации тепло отводится охлаждающей водой, проходящей по змеевикам, при этом температура поддерживается 25-30° С , пиридиновые основания находятся в

жидком виде. Выделение их из маточного раствора производится путем отстаивания в сепараторе.

Второй способ более простой в аппаратном оформлении и позволяет снизить потери наиболее ценных пиридиновых оснований.

Маточный раствор и аммиачные пары взаимодействуют в нейтрализаторе (рис.23). Выделяющееся при этом тепло отводится холодной водой, проходящей по свинцовым змеевикам, размещенным в нейтрализаторе. Смесь маточного раствора и образовавшихся пиридиновых оснований поступает из нейтрализатора в отстойник 2, снабженный змеевиком, для дальнейшего охлаждения смеси и более полного отделения пиридиновых оснований.

Из отстойника пиридиновые основания (верхний слой) поступают в мерник 3, а затем в сборник – хранилище 4. Обеспиридиненный маточный раствор снизу отстойника выводится через регулятор уровня раздела в сульфатное отделение. После очистки от шламов в отстойнике и подкисления в раскислителе он возвращается в сатуратор.

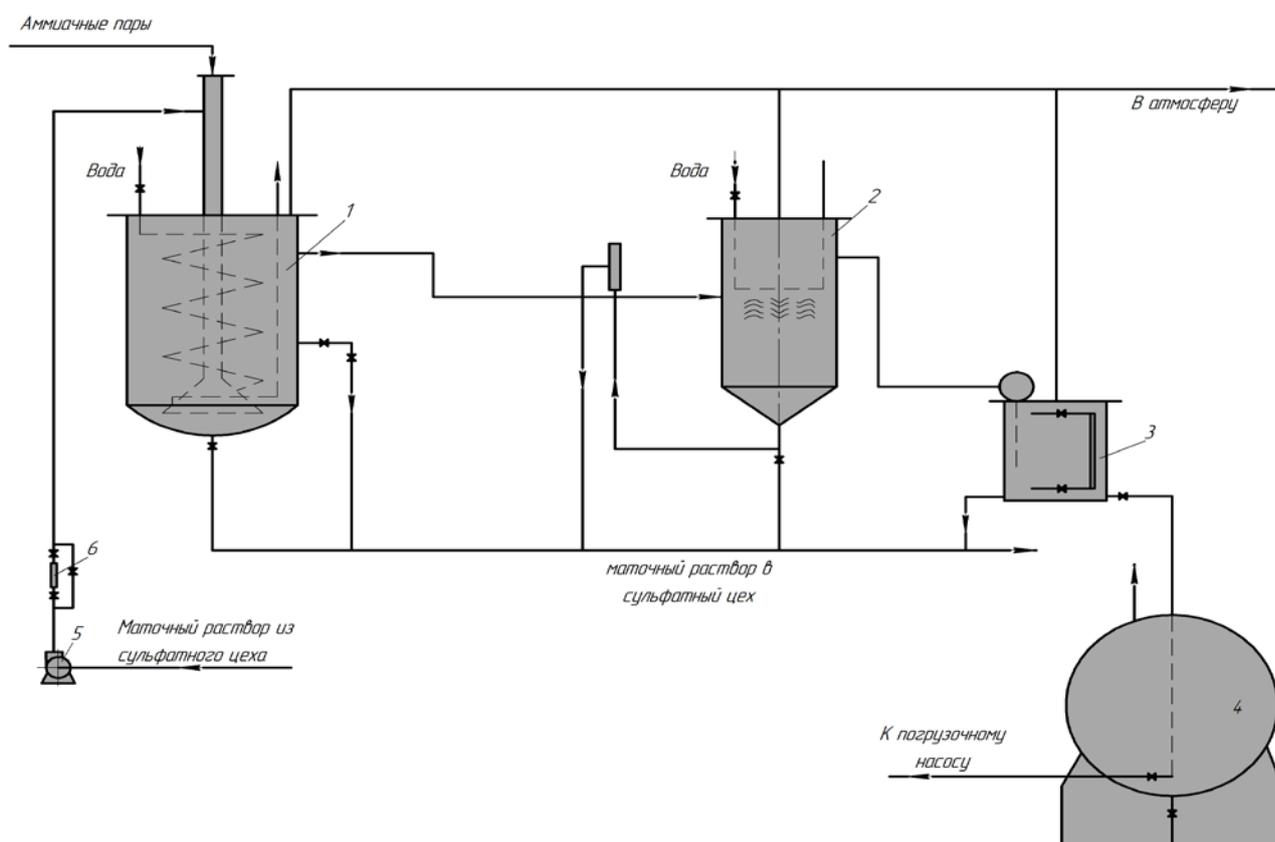


Рис. 23. Схема выделения пиридиновых оснований методом отстаивания
 1 – нейтрализатор; 2 – сепаратор; 3 – приемник; 4 – хранилище пиридиновых оснований; 5 – насос; 6 – ротаметр

Качество сырых пиридиновых оснований

| | |
|--|------|
| Плотность при 20° С , кг/м ³ не более | 1015 |
| Общее содержание воды% не более | 13 |
| Содержание пиридиновых оснований,% не менее | 70 |
| Содержание фенолов% не более | 10 |

| | |
|--|----|
| Выход фракции до температуры 119°C, не менее | 30 |
| Выход фракции 136-131 °С не менее | 13 |

Качество пиридиновых оснований зависит:

1. от концентрации их в маточном растворе. Чем она ниже, тем больше раствора выводится в нейтрализатор, тем больше смолистых веществ поступает в пиридиновые основания, как с маточным раствором, так и с аммиачными парами;
2. от степени очистки коксового газа и надсмольной воды от смолы;
3. от температуры аммиачных паров после дефлегматора аммиачной колонны (с ее увеличением увеличивается количество водяных паров, поступающих в нейтрализатор, что ведет к снижению плотности сепараторной воды, увеличению растворимости в ней пиридиновых оснований, плохому отстаиванию);
4. от количества аммонийных солей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в сепараторной воде. Они увеличивают плотность воды, способствуя отстаиванию более легких пиридиновых оснований. Для поддержания высокой их концентрации сепараторная вода возвращается в нейтрализатор.

5. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТА АММОНИЯ ИЗ АММИАКА КОКСОВОГО ГАЗА

Недостатком сульфата аммония является то, что он содержит лишь 21% веществ, необходимых для сельского хозяйства. Получение нитрата аммония рискованно из-за его взрывоопасности.

Фосфаты аммония - моно- и диаммонийфосфаты сложные удобрения, содержащие азот и фосфор, кроме того, пропитка растворами этих солей придает бумаге и древесине негорючесть. До последнего времени для борьбы с пожарами лесов пользовались вором натриево-кальциевой соли борной кислоты, который является токсичным и вызывает коррозию оборудования. Более эффективным является опрыскивание лесов раствором диаммонийфосфата в воде в соотношении 180 г фосфата на 1 л воды с добавкой сгустителя в количестве 0,5-1,0%, чтобы раствор лучше удерживался на растениях.

5.1. Физико-химические основы получения-фосфата аммония из аммиака коксового газа

Моноаммонийфосфат (МАФ) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ содержит 12,17% азота и 61,71% P_2O_5 , плотность при 20°C 1 800 кг/м³, температура кипения 190°C. Кристаллы МАФ игольчатые. Водные растворы имеют кислую реакцию -насыщенный раствор МАФ имеет pH=3, 1 . Образуется при молярном отношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ меньше 1,5: 1

Диаммонийфосфат (ДАФ) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ содержит 21,2% азота и 53,75% P_2O_5 , плотность при 20°C 1620 кг/м³. Кристаллы ДАФ плоские ромбические. Водные растворы имеют слабощелочную реакцию. Насыщенный раствор ДАФ при 20°C

имеет $pH=8$. Производство его более рационально (меньше фосфорной кислоты) образуется при молярных отношениях $NH_3 : H_3PO_4$ до 2:1, при pH более 5,8. В интервале pH 5,8-6,2 образуются мелкие кристаллы, при $pH > 6,5$ быстро увеличивается потеря аммиака, оптимальное значение pH 6,2-6,5.

Эффективность улавливания аммиака из газа определяется комплексом факторов: кислотностью и вязкостью маточного раствора, температурой процесса, скоростями движения газа и маточного раствора, конструкцией брызгал для орошения газа маточным раствором. Т.к. очень много факторов влияет на процесс, то использовать оборудование сульфатных цехов для производства фосфата нельзя (Очень большие потери аммиака с газом).

5.2. Технологическая схема производства фосфата аммония

Коксовый газ с температурой $60^\circ C$ поступает в два последовательно работающих абсорбера 1 и 2 и после очистки от NH_3 направляется в бензольное отделение (рис.24).

Абсорберы цилиндрические аппараты, орошаемые маточным раствором через 6 форсунок.

Первый абсорбер работает как кристаллизатор при $pH = 6,5-6,7$. Второй абсорбер предназначен для полного улавливания аммиака при $pH=5,4-5,5$. Общая степень улавливания аммиака достигает 99%.

Маточный раствор из абсорберов поступает через гидравлические затворы в переточные ящики 4, из которых после подкисления снова подается насосами 7 на орошение абсорберов.

Необходимая для пополнения цикла фосфорная кислота подается из напорного бака 9. Для поддержания водного баланса абсорберов маточный раствор подогревается в паровых подогревателях 6 до температуры, на $3^\circ C$ превышающей температуру поступающего коксового газа.

Часть маточного раствора из переточных ящиков переливается в циркуляционный сборник 5, из которого после удаления кислой смолки возвращается обратно с помощью насоса 7.

Образовавшиеся крупные кристаллы из переточного ящика первой ступени подаются насосом 7 в кристаллоприемник 10. Из него сгущенная пульпа, содержащая около 40% кристаллов фосфата аммония, поступает на вакуум-фильтр (или центрифугу) 11 (На центрифугах происходит дробление кристаллов). Далее кристаллы идут на сушку. воздухом, нагреваемом в калорифере до температуры не более $80^\circ C$, чтобы не допустить разложения фосфата. Продукт поступает на закрытый склад.

Диаммонийфосфат получают в достаточно крупных кристаллах и высокого качества.

Производительность промышленной двухступенчатой установки для получения фосфата аммония по газу (при содержании аммиака в газе 2.5% о объемных) составляет 90 тыс.м³/час, по фосфату аммония 85 т/сутки.

Поскольку растворы фосфата аммония имеют более высокое pH . чем растворы сульфата аммония, они менее коррозионно опасны. В то же время

фосфорная кислота, в отличие от концентрированной серной кислоты, неспособна пассивировать углеродистую сталь, поэтому для хранения и перевозки фосфорной кислоты нужны емкости, футерованные кислотостойким материалом.

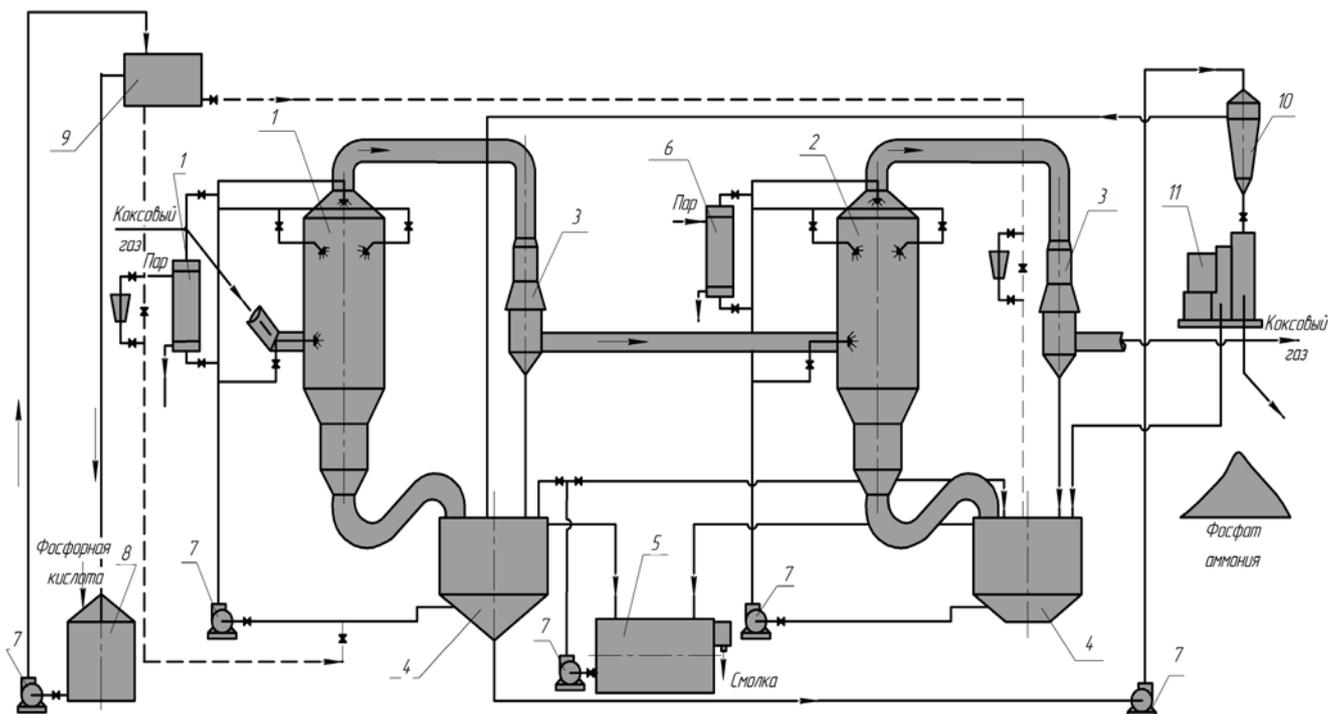


Рис. 24. Схема производства фосфата аммония из аммиака коксового газа: 1,2-абсорберы; 3-ловушка; 4-гидравлические затворы; 5-циркуляционный сборник; 6-подогреватель маточного раствора; 7-насосы; 8-хранилище фосфорной кислоты; 9-напорный бак для кислоты; 10-кристаллоприемник; 11-вакуум-фильтр.

6. СОВМЕСТНОЕ УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА

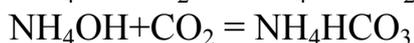
Широко используемый метод, т.к. для улавливания сероводорода используется аммиак, содержащийся в коксовом газе, и отпадает необходимость поставки на коксохимические заводы таких сравнительно дорогих реактивов как этаноламина, сода, поташ и др.

При использовании данного метода улавливается и HCN (от 20-30 до 85-95% в зависимости от принятых концентраций аммиачной воды).

Основными трудностями при использовании данного метода являются

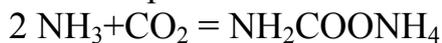
1. большая летучесть аммиака;
2. недостаточная селективность этого поглотителя по отношению к сероводороду в присутствии углекислого газа и цианистого водорода.

В основе аммиачного метода лежат обратимые реакции, протекающие в водных растворах аммиака при поглощении сероводорода и других кислых газов:





При взаимодействии углекислого газа с аммиаком происходит образование также карбаминовокислого аммония;



При равновесных условиях в водных растворах аммиака присутствуют в заметных количествах ионы NH_4^+ , HCO_3^- , NH_2COO^- , HS^- , а также недиссоциированный аммиак.

Степень поглощения сероводорода из газа в аммиачных методах растет:

1. при понижении температуры раствора;
2. при улучшении регенерации раствора;
3. при увеличении соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S}$ в процессе абсорбции (достигается путем рециркуляции аммиака в виде водного раствора или аммиачных паров);
4. при понижении продолжительности контакта раствора с газом в абсорбере;

При продолжительности контакта газа с аммиачной водой менее 5 сек обеспечивается высокая избирательность поглощения сероводорода в присутствии углекислого газа, т.к. сероводород растворяется в 85 раз быстрее, чем углекислый газ.

Сероводород практически мгновенно диссоциирует на ионы HS^- и H^+ , которые быстро реагируют с ионами гидроксила. Поэтому равновесие процесса ионизации поглощенного сероводорода сильно сдвинуто вправо и его концентрация в пограничном слое жидкости очень мала. Двуокись углерода же сначала взаимодействует с водой, образуя угольную кислоту, которая после ионизации реагирует с аммиаком.

5. турбулизации газовой фазы на поверхности контакта.

Все технологические схемы очистки газа аммиачным методом включают:

1. абсорбцию H_2S в секционированных колоннах;
2. регенерацию насыщенного раствора в колоннах нагреванием до температуры кипения при атмосферном или повышенном давлении.

Необходимое тепло подводится с острым или глухим паром, подаваемым в змеевики в нижней части колонны или в выносимые термосифонные кипятильники.

3. Насыщенный раствор подается в среднюю часть регенератора. В верхней части производится абсорбция аммиака из паров с помощью холодного раствора, подаваемого наверх колонны. При правильном температурном режиме выходящий из колонны кислый газ почти не содержит аммиака, а выходящий снизу колонны регенерированный раствор содержит почти весь аммиак, присутствующий в исходном растворе, и 0,5- 1,0 г/л сероводорода

6.1. Схема фирмы «Штиль» с совместного извлечения аммиака и сероводорода из коксового газа с последующим сжиганием аммиака в печах для переработки кислых газов

В этом варианте поглотительный раствор после сероводородного

абсорбера 1 подают насосом через теплообменники 7 в раскислитель 5, в котором кислые газы отдуваются вместе с аммиаком (избыточным) и после дефлегматора 6 передаются на переработку (рис.25).

Часть регенерированного раствора из раскислителя поступает в аммиачную колонну 3 для полной отдувки аммиака, а остальная часть - на промывку газа в сероводородный абсорбер, оборудованный форсунками в нижней полый части и несколькими ярусами насадки в верхней части.

В аммиачном абсорбере 2 газ промывается умягченной водой. Образующаяся при этом аммиачная вода используется для орошения газа на выходе из сероводородного абсорбера 1. Таким образом, практически весь аммиак коксового газа проходит дважды через сероводородный абсорбер.

Необходимый для работы аммиачной колонны 3 острый пар подается в ее нижнюю часть через эжектор 9. С помощью него создается разрежение в эвапораторе 4, необходимое для полной отдувки аммиака из воды. Часть этой воды подается через теплообменник 7 в аммиачный абсорбер 2, а избыток отводится в систему очистки сточных вод.

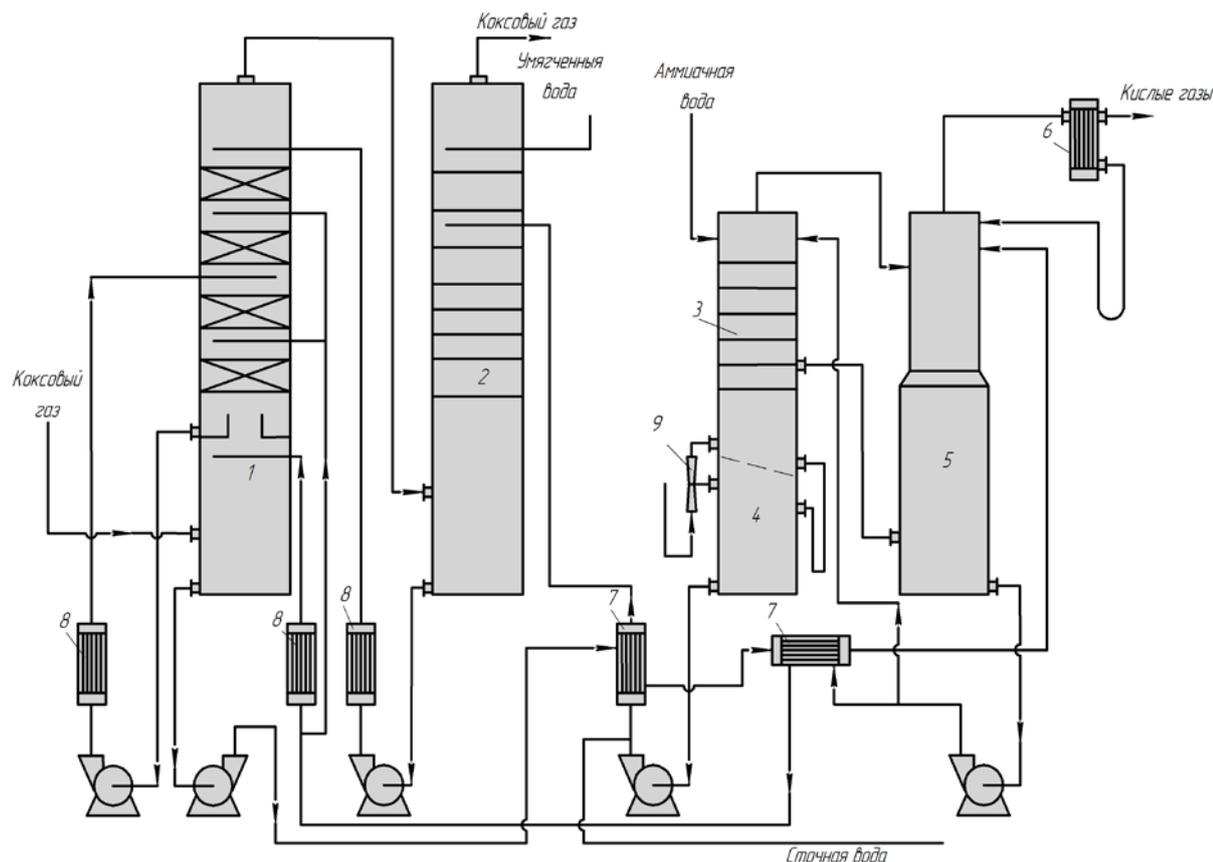


Рис. 25.Схема совместного извлечения аммиака и сероводорода из коксового газа методом фирмы «Штиль»:

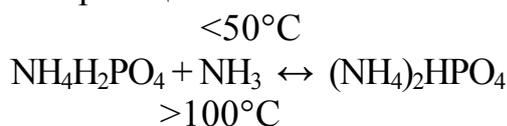
1 и 2 - абсорберы: 1 - сероводородный, 2 - аммиачный; 3 - аммиачная колонна; 4 - сборник-эвапоратор; 5 - раскислитель; 6 - конденсатор; 7 - теплообменники; 8 - холодильники; 9 – эжектор

Особенностью этой схемы является вывод из раскислителя цианистого

водорода благодаря повышению температуры отводимых паров, что одновременно улучшает отдувку и других кислых газов из раствора. Такая технология обеспечивает очистку газа от сероводорода с 8 до 0,5-0,7 г/м³. Однако количество сточных вод в результате применения острого пара и умягченной воды на стадии абсорбции аммиака увеличивается в 1,6-1,8 раза по сравнению с извлечением аммиака серной кислотой.

7. УЛАВЛИВАНИЕ АММИАКА КРУГОВЫМ ФОСФАТНЫМ СПОСОБОМ (КФС)

Химизм кругового процесса извлечения аммиака раствором ортофосфатов аммония описывается обратимой реакцией:



Аммиак селективно абсорбируется раствором ортофосфатов аммония (содержащем 75% моно- и 25% диаммонийфосфата на входе в абсорбер). Раствор диаммонийфосфата после абсорбера очищается от взвешенных примесей и далее подается в регенератор. Из нагретого до 150-170⁰С раствора при давлении 0,6-0,8 МПа десорбируется гидролизированный аммиак по реакциям: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Десорбция аммиака предпочтительна при повышенной температуре, так как при этом возрастает степень гидролиза диаммонийфосфата и снижается расход пара на регенерацию раствора.

Аммиак, десорбируемый из раствора в регенераторе, сжигается в реакторе циклонного типа. Тепло продуктов сжигания утилизируется в котле-утилизаторе с получением пара среднего давления. Полученный перегретый пар используется здесь же в технологии очистки газа от аммиака (при регенерации раствора ДАФ). Небольшой избыток пара передается в сеть завода. В эксплуатационном режиме отделение очистки газа от аммиака работает без внешнего паропотребления.

При промывке коксового газа раствором фосфатов аммония в нижней полый части абсорбера газ охлаждается, насыщается водяными парами и одновременно очищается от смолистых и твердых примесей. Твердые примеси коксового газа при отстаивании оседают и образуют с нижним слоем раствора суспензию. Последующее выделение из суспензии раствора и подача его в регенератор позволяет сократить потери раствора фосфатов аммония на очистку коксового газа, благодаря чему в верхней тарельчатой части абсорбера увеличивается эффективность очистки газа от аммиака.

Преимуществами предлагаемой технологии очистки газа по сравнению с известными аналогами заключается в следующем:

1) абсорбция аммиака осуществляется селективно регенерированным раствором с температурой 70 0С в тарельчатом аппарате до остаточного содержания аммиака в газе $\leq 0,03$ г/м³. Из газа абсорбируется не более 0,7 %

сероводорода и 3,5 % цианистого водорода от ресурсов в газе. Высокая селективность абсорбции аммиака в рассматриваемой технологии выгодно отличает ее от технологических процессов улавливания аммиака водой, в которых из газа вместе с аммиаком улавливается до 40-50% сероводорода, содержащегося в коксовом газе. Пароаммиачная смесь (ПАС) после регенератора минимально загрязнена сероводородом ($\leq 0,05$ г H_2S /кг ПАС), что не требует ее очистки от кислых примесей перед реактором уничтожения аммиака сжиганием;

2) регенерация раствора диаммонийфосфата проводится в колонне минимальных размеров (диаметр 1800 мм, высота 19 м) за счет оптимизации режима барботажа на тарелках аппарата. Содержащиеся в растворе ортофосфатов аммония сероводород и цианистый водород практически полностью отгоняются из раствора, диоксид углерода - на 60+80 % и переходят в дистиллят (аммиачную воду);

3) раствор перед регенерацией очищается от взвешенных загрязнений, что обеспечивает длительную эксплуатацию оборудования без очистки от отложений;

4) исходным сырьем для кругового фосфатного процесса очистки газа от аммиака является ортофосфорная кислота, расход которой зависит только от технологических потерь солевого раствора в круговом процессе (брызговынос из абсорбера аммиака и регенератора раствора, потери при очистке растворов от взвешенных в них примесей). Потери кислоты являются минимальными (до 100 т/год в цехе мощностью 100 тыс. nm^3 /ч очищаемого газа). Аммиакоемкость растворов в 3-4 раза превышает таковую при абсорбции аммиака водой;

5) 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 паропроизводительность котла-утилизатора (до 16,5 т/ч перегретого пара давлением 1,0-1,4 МПа). Агрегат сжигания ПАС прост и надежен в эксплуатации, требует минимальных затрат по сравнению с каталитическим уничтожением аммиака;

6) технология оснащена АСУ ТП, управляется из диспетчерского пункта двумя операторами, соответствует перспективным требованиям по экологической и промышленной безопасности;

7) технологический процесс комплектуется технологическим оборудованием, выпускаемым предприятиями Российской Федерации.

Оптимальные технологические параметры

Наибольший эффект при промывке газа в нижней части абсорбера достигается при соблюдении указанного режима: удельный расход раствора 1,0-1,2 л/м³ газа, плотность раствора 1,195-1,210 кг/л, мольное отношение аммиака к фосфорной кислоте 1,50-1,55.

- **удельный расход раствора 1,0-1,2 л/м³ газа.** При удельном расходе раствора, подаваемого в нижнюю часть абсорбера, менее 1,0 л/м³ в газе, поступающем на тарелки абсорбера, возрастает содержание взвешенных веществ и смолы. Эти вещества отлагаются на тарелках, снижая эффективность

и надежность очистки газа. При удельном расходе более $1,2 \text{ л/м}^3$ увеличивается содержание сероводорода в растворе на выходе из абсорбера, что увеличивает коррозионную активность раствора, снижает надежность эксплуатации регенератора и усложняет дальнейшую переработку аммиачных паров.

- **плотность раствора 1,195-1,210 кг/л.** При плотности раствора в отстойнике менее 1,195 кг/л ухудшается отстой раствора от смолы, в регенератор подается загрязненный смолой раствор, что снижает надежность технологического оборудования регенерации из-за отложений смолы.

При плотности раствора более 1,210 кг/л его концентрация возрастает до состояния пересыщения и в контуре циркуляции раствора появляются кристаллы фосфатов аммония, забивающие аппаратуру.

- **мольное отношение аммиака к фосфорной кислоте 1,50-1,55.** При мольном отношении аммиака к фосфорной кислоте менее 1,50 возрастает расход раствора в контуре "абсорбер-отстойник-регенератор" и увеличиваются капиталовложения и эксплуатационные затраты на установку. При мольном отношении аммиака к фосфорной кислоте выше 1,55 снижается селективность абсорбции аммиака и увеличивается содержание сероводорода в растворе, выводимом из абсорбера.

Увеличение концентрации фосфатного аниона в растворе существенно уменьшает скорость абсорбции кислых компонентов. Применение двухходовых пластинчатых тарелок или тарелок провального типа в абсорберах позволяет многократно по сравнению с равновесными уменьшить поглощение кислых компонентов, что показано в таблице 5 .

Таблица 5

Влияние типа тарелок и условий их работы на селективность поглощения аммиака

| Показатели | Тип тарелок | |
|--|--------------------------|-------------|
| | Двухходовые пластинчатые | провальные |
| Число тарелок в абсорбере | 9 | 7 |
| Конечное мольное отношение $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ | 1.78 – 1.88 | 1.87 – 2.11 |
| Содержание соли в расчете на H_3PO_4 , кг/м^3 | 238 – 318 | 317 – 370 |
| Скорость газа в аппарате, м/с | 3.2 – 6.0 | 1.47 – 2.43 |
| Отношения равновесных к экспериментально определенным концентрациям | | |
| CO_2 | 50 – 120 | 6.0 – 6.5 |
| H_2S | 24 – 94 | 13 – 15 |
| HCN | 1.6 – 3.9 | ----- |

Емкости для хранения фосфорной кислоты, используемой для пополнения механических потерь раствора, изготавливаются из той же стали, но и могут быть выполнены из углеродистой стали, но зафутерованы кислотостойкими материалами.

7.1. Технологическая схема очистки коксового газа с термическим разложением аммиака

Коксовый газ, охлажденный в первичных газовых холодильниках с горизонтальными трубами, очищенный от нафталина и аэрозолей смолы в электрофилтрах, подается двумя технологическими потоками в отделение очистки от аммиака (рис.26).

Коксовый газ с температурой 60-65⁰С в количестве ~100 тыс. нм³/ч поступает в двухступенчатый абсорбер аммиака. В нижней (форсуночной) части, орошаемой циркулирующим раствором ортофосфатов аммония, газ доочищается от аэрозолей смолы, охлаждается до температуры $\leq 42^{\circ}\text{C}$ и увлажняется до состояния насыщения. Насыщение газа водяными парами является обязательным для повышения эффективности массообмена в верхней ступени абсорбера и обеспечения длительной работы пластинчатых тарелок без отложений на них соли из пересыщенного поглотительного раствора.

Раствор ортофосфатов аммония (преимущественно диаммонийфосфата ДАФ) из нижней части абсорбера (1) стекает через гидрозатвор в отстойник раствора ДАФ I ступени и далее поступает в отстойник раствора ДАФ II ступени (2), где очищается от уловленных из газа примесей смолы. Смола, всплывающая на поверхность ортофосфатного раствора, периодически по графику выводится в механизированные осветлители отделения конденсации или на установку утилизации химических отходов коксохимпроизводства.

Насыщенный влагой газ поступает в верхнюю (тарельчатую) часть абсорбера, где в капельном режиме контакта фаз раствором моноаммонийфосфата (МАФ) абсорбируется аммиак до остаточного содержания $\leq 0,03 \text{ г/нм}^3$.

Из абсорбера коксовый газ поступает в ловушку циклонного типа (с тангенциальным входом газа и выходом через вертикально расположенный патрубок, вокруг которого газовый поток совершает вихревой путь) для удаления мельчайших капель поглотительного раствора, унесенных из абсорбера. Раствор из нижней части ловушки самотеком выводится в отстойник раствора ДАФ.

Далее коксовый газ обрабатывается по технологии, включающей конечное охлаждение и извлечение бензольных углеводородов каменноугольным поглотительным маслом.

Отстоявшийся раствор ДАФ подается насосом через теплообменники (3), где нагревается за счет регенерированного раствора МАФ, в регенератор (4), в котором из раствора при температуре 150-170⁰С и давлении 0,6-0,8 МПа водяным паром десорбируется аммиак. Регенератор оснащен кипятильником(5). В кипятильник и куб регенератора подается перегретый пар. Соотношение расхода острого и глухого пара регулируется для поддержания постоянной концентрации раствора ортофосфатов в абсорбционно-десорбционном цикле.

Регенерированный раствор МАФ с мольным соотношением аммиака к фосфорной кислоте 1,25-1,28 из регенератора поступает в теплообменники (3),

нагревает раствор ДАФ, охлаждается до температуры 80-90 °С и насосом прокачивается через холодильники (7), из которых после охлаждения до 40-45 °С стекает в отстойник (8), из которого избыток раствора через перелив перетекает в промборник (6). Из резервуара (8) раствор МАФ подается насосом на верхнюю тарелку абсорбера (1). Раствор из нижней тарелки стекает в слой циркулирующего раствора нижней полый секции абсорбера с форсуночным орошением. Раствор из абсорбера через гидрозатвор перетекает в промборник (9), из которого насосом подается на циркуляцию через форсунки нижней секции абсорбера. В промборнике (9) автоматически поддерживается постоянный уровень откачкой избытка раствора ДАФ из нагнетательной линии циркуляционного насоса в первый по ходу раствора отстойник (2). После отстоя от примесей смолы и угольных частиц раствор ДАФ насосом подается в теплообменники (3) и затем при температуре 110-120 °С вводится на верхнюю тарелку регенератора (4).

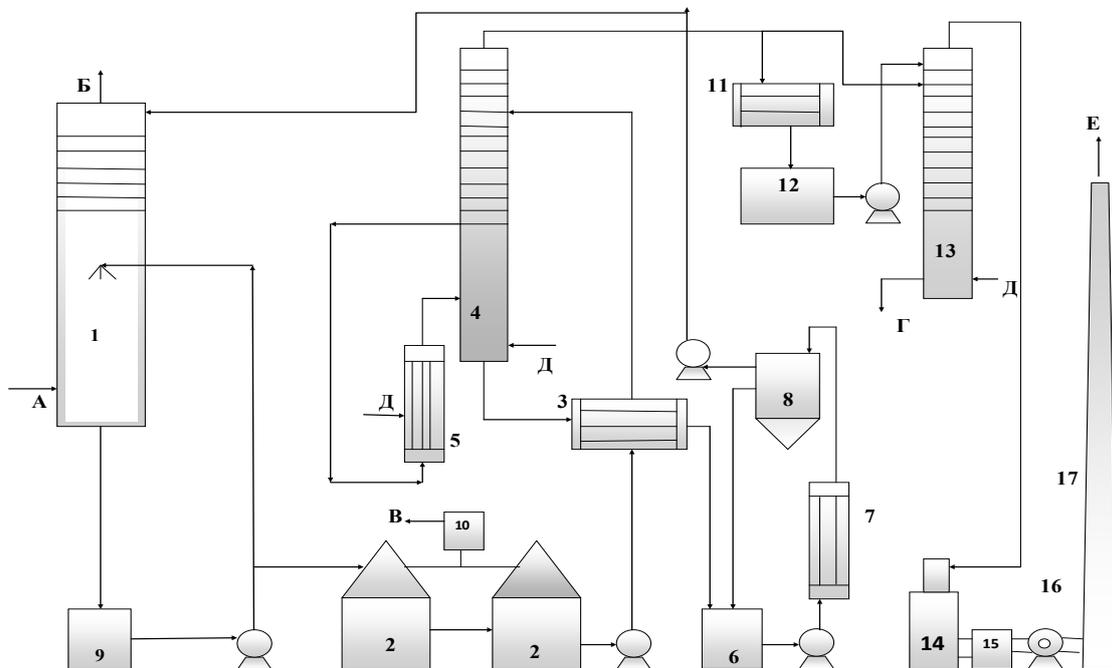


Рис. 26. Схема улавливания аммиака из коксового газа круговым фосфатным способом

1- абсорбер аммиака, 2- отстойники раствора ДАФ, 3- теплообменники, 4- регенератор, 5- испаритель, 6- промборник раствора МАФ, 7- холодильники, 8- резервуар раствора МАФ, 9- промборник раствора ДАФ, 10- промборник смолы, 11- конденсатор, 12- промборник водного аммиака, 13- десорбер, 14- печь-реактор, 15- котел-утилизатор, 16- дымосос, 17-дымовая труба. А- прямой коксовый газ, Б- обратный коксовый газ, В- смола в отделение конденсации, Г- вода в сборники воды после аммиачных колонн, Д- пар, Е- дымовые газы

Пароаммиачная смесь (ПАС) из регенератора, содержащая 15-20% аммиака, охлаждается технической водой в конденсаторе. Аммиачный конденсат стекает в промборник (12), из которого насосом подается на верхнюю тарелку

десорбера (13) установки сжигания аммиака. В куб десорбера подается острый пар. В десорбере из аммиачного конденсата паром отгоняется аммиак с образованием высококонцентрированной пароаммиачной смеси (содержание NH_3 в ПАС составляет 40-50 % масс.).

Несконденсировавшиеся пары из конденсатора ПАС поступают в ротоклон, где промываются раствором МАФ. Ротоклон соединен с коллекторной системой отсоса газовыделений из емкостей в газопровод прямого коксового газа перед первичными газовыми холодильниками.

Вода из десорбера с содержанием летучего аммиака 0,10-0,15 г/дм³ передается в цикл конечных газовых холодильников или в сток избыточной надсмольной воды после аммиачных колонн (на биохимическую очистку).

ПАС из десорбера поступает в печь-реактор термического разрушения и сжигания аммиака (14). В верхней части печи-реактора расположены горелки для сжигания коксового газа. Коксовый газ сжигается при смешении с воздухом и при температуре до 1450 °С, продукты горения в вихревом потоке поступают в зону подачи пароаммиачной смеси. При нагреве пароаммиачной смеси продуктами горения коксового газа до температуры 800-1000 °С аммиак в основном термически разрушается на азот и водород. Часть аммиака и водород при подаче воздуха в зону ниже ввода ПАС сжигаются при температуре на выходе из печи не выше 1150 °С. Продукты горения после реактора проходят через котел-утилизатор (15), охлаждаются до 140-160 °С и дымососом (16) подаются в дымовую трубу (17).

В котле-утилизаторе получают перегретый пар среднего давления (1,2-1,4 МПа, температура 230-250 °С).

Питание котла-утилизатора осуществляется химочищенной деаэрированной водой.

Процесс сжигания ПАС непрерывный, автоматизированный.

Необходимая температура дымовых газов перед котлом-утилизатором поддерживается расходом коксового газа и воздуха в горелки камер сгорания ПАС и коксового газа.

Тепловая мощность реактора определяется расходом ПАС и коксового газа.

Полученный перегретый пар среднего давления используется в технологии очистки газа от аммиака (регенерация раствора ДАФ). Небольшой избыток пара передается в сеть завода. В эксплуатационном режиме отделение очистки газа от аммиака работает без внешнего паропотребления.

Таблица 6

Технологические показатели процесса

| Наименование показателей | Единица измерения | Величина |
|--|------------------------|----------|
| Абсорбция аммиака из коксового газа | | |
| Количество очищаемого коксового газа | Тыс.нм ³ /ч | 85-95 |
| Гидравлическое сопротивление абсорбера | кПа | 4,5 |
| Температура газа | °С | |
| -на входе в нижнюю секцию абсорбера | | 60-65 |
| -на входе в верхнюю секцию абсорбера | | 38-42 |

| | | |
|---|---------------------------|----------------------------|
| -на выходе из абсорбера | | 45-50 |
| Температура раствора МАФ на входе в абсорбер | $^{\circ}\text{C}$ | 45-50 |
| Содержание аммиака в газе -на входе в абсорбер -на выходе из абсорбера | $\text{г}/\text{нм}^3$ | $\leq 13,0$ $\leq 0,03$ |
| Удельный расход раствора -на верхнюю тарелку абсорбера -в циркуляционном контуре первой ступени абсорбера | $\text{дм}^3/\text{нм}^3$ | $\leq 0,4$ 1,0-1,5 |
| Мольное соотношение $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ -раствор МАФ -раствор ДАФ | | 1,25-1,30 1,80-1,85 |
| Отстой раствора диаммонийфосфата | | |
| Время отстоя | ч | ≥ 4 |
| Температура раствора в отстойниках | $^{\circ}\text{C}$ | 45-50 |
| Отвод смолы с поверхности раствора в промсорник смолы | периодичность | 1раз в 2 недели по графику |
| Регенерация поглотительного раствора ортофосфатов аммония | | |
| Расход раствора на входе в регенератор | $\text{м}^3/\text{ч}$ | 35 |
| Давление в регенераторе | МПа | 0,6-0,8 |
| Температура растворов ортофосфатов аммония -на входе в регенератор -на выходе из регенератора | $^{\circ}\text{C}$ | 115-125 150-175 |
| Температура раствора МАФ -на входе в теплообменник растворов МАФ-ДАФ -на выходе из теплообменника растворов МАФ-ДАФ -на выходе из холодильника | $^{\circ}\text{C}$ | 150-175 80-100 50 |
| Температура раствора ДАФ - на входе в теплообменник растворов МАФ-ДАФ - на выходе из теплообменника растворов МАФ-ДАФ | $^{\circ}\text{C}$ | 45-50 115-125 |
| Расход «острого» водяного пара на регенерацию | т/ч | 7,3-8,2 |
| Расход «глухого» пара в кипятильник | т/ч | 4,5-5,0 |

| | | |
|--|--------------------------------|-----------------------------|
| регенератора | | |
| Расход технической воды в холодильник МАФ | м ³ /ч | 100-130 |
| Конденсация ПАС | | |
| Температура ПАС на выходе из регенератора | °С | 150-160 |
| Расход ПАС из регенератора (в конденсатор) | кг/ч | 6800-7600 |
| Расход Пас из конденсатора в ротоклон | кг/ч | 110-135 |
| Концентрация аммиака в ПАС -на входе в конденсатор -на входе в ротоклон | % масс. | 15 90 |
| Температура аммиачного конденсата на выходе из конденсатора | °С | 35 |
| Температура технической воды -на входе в теплообменную аппаратуру -на выходе | °С | 26 ≤42 |
| Расход технической воды на конденсацию ПАС | м ³ /ч | 260-340 |
| Концентрирование пароаммиачной смеси | | |
| Расход аммиачного конденсата в десорбер (C _{NH3} =15% масс.) | кг/ч | 6800-7600 |
| Расход пара на десорбцию аммиака из конденсата | т/ч | 1,0 |
| Давление в кубе десорбера | МПа | 0,025-0,05 |
| Температура ПАС на выходе из десорбера | °С | 90-95 |
| Концентрация аммиака в ПАС на выходе из десорбера | % масс. | 40-50 |
| Концентрация летучего аммиака в кубовой жидкости на выходе из десорбера | г/дм ³ | ≤0,15 |
| Термическое уничтожение аммиака | | |
| Пароаммиачная смесь (ПАС) -расход в камеру сгорания ПАС -состав аммиак вода | м ³ /ч % масс. | 2000-2500 40-50 50-60 |
| Коксовый газ -расход суммарный -давление -температура газа на входе в реактор (после подогревателя) | м ³ /ч кПа °С | 1900 8-10 60 |

| | | |
|--|--------------------------------|--|
| Воздух -расход суммарный в реактор -давление | м ³ /ч кПа | (20-24)*10 ³ 5-6 |
| Продукты сгорания -расход после реактора -температура на выходе из реактора -температура на выходе из котла | нм ³ /ч °С °С | (20-26)*10 ³ 1200 150-200 |
| Разрежение на выходе из реактора | Па | 30-100 |
| Пар -количество вырабатываемого пара -давление -температура | т/ч МПа °С | 16-16,5 1,0-1,3 230-250 |
| Питательная вода -расход -давление | т/ч МПа | 17-18 1,0-1,6 |
| Техническая вода -расход в барботер котла -температура | т/ч °С | 8-12 26 |
| Дренаж -расход в барботер котла -температура | т/ч °С | 10-15 30-40 |

Из всех рассмотренных выше методов наиболее перспективным является метод улавливания аммиака круговым фосфатным способом, так как позволяет отказаться от потребления серной кислоты и убыточного производства сульфата аммония. Использование современных АСУ ТП позволяет исключить тяжелый ручной труд. Герметичность аппаратуры исключает загрязнение окружающей среды вредными выбросами. По этим показателям (в отличие от технологии с получением сульфата аммония) выполняются перспективные социальные и экологические требования к технологиям.

ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

| № п/п | Текст вопроса | Варианты ответов |
|----------|---|------------------------|
| 1 | Как изменяется растворение аммиака, углекислоты, сероводорода, цианистого водорода и др. компонентов коксового газа в его конденсате при более глубоком охлаждении в ПГХ? | увеличивается |
| | | нет прямой зависимости |
| | | не изменяется |
| | | уменьшается |
| 2 | Как изменяется поглощение аммиака и сероводорода абсорбентом с уменьшением температуры коксового газа? | увеличивается |
| | | уменьшается |
| | | не изменяется |
| | | нет прямой зависимости |

| | | |
|---|--|--|
| 3 | Какой должна поддерживаться температура коксового газа для обеспечения процесса улавливания аммиака водой при совместном улавливании аммиака и сероводорода? | от 18 до 23 ⁰ С |
| | | от 35 до 42 ⁰ С |
| | | от 25 до 37 ⁰ С |
| | | от 50 до 60 ⁰ С |
| 4 | Где извлекается из коксового газа большая часть аммиака при совместном способе улавливания NH ₃ и H ₂ S | в верхней части сероводородного скруббера |
| | | в верхней части аммиачного скруббера |
| | | в нижней части аммиачного скруббера |
| | | в раскислителе |
| 5 | В результате какого процесса происходит улавливание сероводорода из коксового газа при совместном способе улавливания NH ₃ и H ₂ S? | в результате взаимодействия между аммиаком и сероводородом |
| | | в результате химической абсорбции сероводорода аммиачной водой |
| | | в результате физической абсорбции сероводорода отдутой аммиачной водой |
| | | в результате раскисления насыщенной аммиачной воды |
| 6 | Каким образом можно удалить соли связанного аммиака из аммиачной воды? | воздействуя на воду слабыми кислотами |
| | | воздействуя на воду сильными щелочами |
| | | повышая температуру аммиачной воды |
| | | подавая острый пар |
| 7 | Для чего служит аммиачная колонна? | для получения сульфата аммония из аммиачной воды |
| | | для отдувки солей летучего аммиака из аммиачной воды |
| | | для разложения аммиака до азота и водорода |
| | | для удаления аммиака из коксового газа |

| | | |
|----|--|---|
| 8 | Укажите, почему необходимо удалять аммиак из коксового газа? | аммиак используется как хладагент в холодильниках низкотемпературной воды |
| | | аммиак проявляет сильные коррозионные свойства, его сжигание, приводит к выбросам в атмосферу токсичных окислов азота |
| | | аммиак коксового газа используется для производства аммиачной воды |
| | | аммиак является ценным компонентом коксового газа |
| 9 | Какова цель раскисления насыщенной воды при совместном улавливании аммиака и сероводорода? | уловить аммиак и сероводород из коксового газа |
| | | под воздействием пара и повышенной температуры разрушить соли, содержащиеся в воде и выделить из неё кислые газы |
| | | уменьшить щелочность аммиачной воды подачей в неё серной кислоты |
| | | увеличить кислотность насыщенной воды, за счет удаления из неё соединений аммиака, обладающих щелочными свойствами |
| 10 | Из чего формируется надсмольная аммиачная вода? | из влаги шихты, технической воды, воды БХУ |
| | | из пирогенетической влаги, воды БХУ, технической воды конечного охлаждения |
| | | из пирогенетической влаги, влаги пароинжекции, воды БХУ |
| | | из пирогенетической влаги, влаги шихты и влаги пароинжекции |
| 11 | Куда непосредственно направляется избыточная аммиачная вода из отделения конденсации? | на тушение кокса |
| | | на переработку |
| | | на охлаждение в градирни |
| | | на орошение газосборника |

| | | |
|----|---|--|
| 12 | Для чего коксовый газ перед сатураторами подогревают в решеферах? | для удаления пиридиновых оснований с обратным коксовым газом |
| | | для увеличения крупности соли |
| | | для предотвращения обводнения ванны сатуратора конденсатом газа |
| | | для уменьшения потерь аммиака с обратным коксовым газом |
| 13 | С какой температурой коксовый газ поступает в сатуратор? | 85-90 °С |
| | | 25-30 °С |
| | | 30-40 °С |
| | | 60-70 °С |
| 14 | Массовая доля, какого химического элемента нормируется согласно требованиям к технической серной кислоте? | N |
| | | S |
| | | Fe |
| | | Mg |
| 15 | Какие химические соединения, кроме сульфата аммония, образуются в сатураторе при взаимодействии серной кислоты с азотсодержащими компонентами коксового газа? | дигидросульфат аммония, сульфат хинолина, нитрат серы |
| | | Бисульфат аммония, сульфат пиридина, бисульфат пиридина |
| | | Дигидросульфат пиридина, сульфат хинолина |
| | | Нитрат серы, сульфополимеры |
| 16 | Сколько составляет оптимальная массовая доля свободной серной кислоты в маточном растворе сатуратора? | 10-12% |
| | | 4-5 |
| | | 1-1,5 |
| | | 6-8% |
| 17 | Чем производится перемешивание верхних слоёв маточного раствора в сатураторе? | барботажем серной кислоты через слой раствора |
| | | мешалкой |
| | | коксовым газом, выходящим из зонта по направляющим лопаткам, и барботирующим через слой раствора |
| | | вращающимися лопатками зонта |

| | | |
|----|--|--|
| 18 | Для чего необходима ажитация маточного раствора? | для предотвращения оседания кислой смолки на образующихся кристаллах |
| | | для поддержания кристаллов сульфата аммония во взвешенном состоянии |
| | | для предотвращения забивания соляных насосов |
| | | для удаления кристаллов сульфата аммония со стенок сатуратора |
| 19 | Что будет наблюдаться при увеличении кислотности маточного раствора в сатураторе с 5 до 12%? | качество сульфата аммония не изменится |
| | | крупность, образующихся кристаллов сульфата аммония увеличится |
| | | аммиак не будет вступать в реакцию с серной кислотой |
| | | кристаллы сульфата аммония растворяться в маточном растворе |
| 20 | Почему необходимо получать крупные кристаллы сульфата аммония? | мелкие кристаллы уносятся воздухом при его сушке |
| | | мелкие кристаллы медленно отстаиваются от маточного раствора в кристаллоприёмнике |
| | | мелкая соль хорошо адсорбирует влагу, что приводит к слёживанию при хранении |
| | | мелкая соль образует взвеси в воздухе ухудшая экологическую обстановку в рабочей зоне |
| 21 | Что такое кислая смолка? | продукт взаимодействия серной кислоты с бензольными углеводородами и нафталином |
| | | продукт взаимодействия серной кислоты с пиридиновыми основаниями |
| | | продукт взаимодействия серной кислоты со смолой, нафталином, непредельными соединениями коксового газа |

| | | |
|----|---|--|
| | | продукт взаимодействия сульфата аммония с серной кислотой |
| 22 | Для чего подают конденсат пара в центрифуги сульфатного отделения? | для удаления кислой смолки с поверхности кристаллов сульфата аммония |
| | | для снижения массовой доли свободной серной кислоты в сульфате аммония |
| | | для удаления солей железа из сульфата аммония |
| | | для удаления пиридиновых оснований из сульфата аммония |
| 23 | Для чего производится промывка сатураторов? | для снижения гидравлического сопротивления сатураторов |
| | | для уменьшения потерь пиридиновых оснований с коксовым газом |
| | | для удаления пленки кислой смолки со стенок сатуратора |
| | | для уменьшения потерь серной кислоты с обратным коксовым газом |
| 24 | С какой температурой коксовый газ покидает сульфатное отделение? | от 70 до 80 ⁰ С |
| | | от 50 до 55 ⁰ С |
| | | от 60 до 66 ⁰ С |
| | | от 35 до 39 ⁰ С |
| 25 | Что может изменить цвет сульфата аммония? | минеральные примеси, содержащиеся в кислоте |
| | | минеральные примеси, содержащиеся в коксовом газе |
| | | цвет маточного раствора |
| | | азот, подаваемый на ажитацию |
| 26 | В чем преимущества бессатураторного метода улавливания аммиака по сравнению с сатураторным? | себестоимость сульфата аммония на 20-30% меньше |
| | | существенно ниже расход пара и серной кислоты |
| | | не образуется кислая смолка, загрязняющая кристаллы сульфата аммония |

| | | |
|----|--|---|
| | | процессы улавливания аммиака, улавливания пиридиновых оснований, кристаллизации соли разделены |
| 27 | Для чего в верхней части абсорбера поддерживается концентрация серной кислоты 10—12 %, а сульфата аммония 20—30 %? | для обеспечения поглощения оставшихся пиридиновых оснований и создание высокой концентрации сульфата аммония в растворе |
| | | для обеспечения поглощения оставшегося аммиака и создание высокой концентрации пиридина в растворе |
| | | для предотвращения адсорбции пиридиновых оснований кристаллами сульфата аммония |
| | | для предотвращения зарастания абсорбера кристаллами сульфата аммония |
| 28 | Для какой цели служит трубчатый эвапоратор при производстве сульфата аммония бессатураторным методом? | для испарения воды из маточного раствора |
| | | для кристаллизации соли сульфата аммония |
| | | для увеличения концентрации пиридиновых оснований в маточном растворе |
| | | для удаления серной кислоты с поверхности кристаллов сульфата аммония |
| 29 | Легкие пиридиновые основания распределяются | между газом, водой и смолой |
| | | между газом и водой |
| | | между водой и смолой |
| | | между газом и смолой |
| 30 | Пиридиновые основания выделяются из коксового газа | серной кислотой |
| | | сульфатом аммония |
| | | бисульфатом аммония |
| | | кислой смолкой |
| 31 | Какая кислотность является самой | 1-1,5% |

| | | |
|----|---|--|
| | оптимальной для улавливания пиридиновых оснований? | 3-3,5% |
| | | 5-5,5% |
| | | 10-12% |
| 32 | Как изменятся потери пиридиновых оснований с обратным коксовым газом при понижении температуры маточного раствора | увеличатся |
| | | уменьшатся |
| | | не зависят от температуры |
| | | нет прямой зависимости |
| 33 | Для чего сепараторную воду после отделения от пиридиновых оснований возвращают в нейтрализатор? | для разбавления маточного раствора |
| | | для поддержания высокой концентрации аммонийных солей в сепараторной воде |
| | | для охлаждения маточного раствора |
| | | для нагрева маточного раствора |
| 34 | От чего отделяется обеспиридиненный маточный раствор в отстойнике после нейтрализатора? | От солей аммиака |
| | | От сероорганических соединений |
| | | От солей железа |
| | | От кислой смолки |
| 35 | Чем осуществляют выделение пиридиновых оснований из маточного раствора? | сульфатом аммония |
| | | сильными щелочами |
| | | парами аммиака из аммиачной колонны |
| | | серной кислотой |
| 36 | Какие аппараты применяют для получения фосфата аммония? | абсорберы |
| | | сатураторы |
| | | адсорберы |
| | | скруббера Винтури |
| 37 | Какая кислотность является оптимальной для получения диаммонийфосфата? | pH 6,2-6,5 |
| | | pH 10,2-12,0 |
| | | pH 2,5-5,1 |
| | | pH 6,5-7,5 |
| 38 | Почему при производстве фосфата аммония температура маточного раствора, подаваемого на улавливание выше температуры коксового газа? | охлаждение маточного раствора до температуры коксового газа увеличит количество теплообменной аппаратуры |
| | | для того, чтобы сероводород коксового газа не переходили в маточный раствор |

| | | |
|----|---|---|
| | | для того чтобы не происходила конденсация водяных паров из газа и обводнение маточного раствора |
| | | Для того чтобы кислота не адсорбировалась кислота на кристаллах соли |
| 39 | Куда поступает аммиак, извлеченный из коксового газа круговым фосфатным способом? | получение фосфата аммония |
| | | каталитическое сжигание |
| | | термическое разрушение |
| | | получение концентрированной аммиачной воды |
| 40 | Что является основным поглотителем аммиака в круговом фосфатном способе? | моноаммонийфосфат (МАФ) |
| | | диаммонийфосфат (ДАФ) |
| | | триаммонийфосфат (ТАФ) |
| | | фосфорная кислота |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков: М.: Metallurgizdat, 1962. - 468 с.
2. Харлампович Г.Д., Кауфман А.А. Технология коксохимического производства. М: Metallurgiya, 1995, 384 с.
3. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования (производство и использование). Киев: Техника, 1974 г.
4. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. М.: «Metallurgiya», 1985. – 246 с.
5. Бродский Э.В. Оценка эффективности дистилляционных колонн с пенно-вихревыми тарелками // Кокс и химия 1985 №2 с 31-34.
6. Бродский Э.В. Интенсификация очистки надсмольной воды от аммиака. // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost' / 2004 №3 с. 33-35.
7. Оборудование цехов улавливания и переработки продуктов коксования. Справочник / Башлай З.И., Волков Е.Л., Горелик Я.Л., Коваленко Л.М. и др. . - М.: «Metallurgiya», 1992. – 256 с.
8. Грудских Е.Д. Извлечение связанного аммиака из надсмольной воды // Кокс и химия. 1966. №6. С. 40 – 41.
9. Петренко Д.С., Пиридиновые и хинолиновые основания. Москва «Metallurgiya», 1973г.
10. Справочник коксохимика. В 6-и томах. Том III. Под. общ. ред. Л. Н. Борисова, Ю. Г. Шаповала. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2010. – 536 с. – Русск. яз.
11. ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия. Издание официальное. Москва. Дата введения 01.01. 1984 Библиофонд.
12. Исследования в области извлечения и утилизации аммиака и пиридиновых оснований коксового газа : дис. ... д-ра техн. наук / Г. Д. Харлампович ; Урал. политехн. ин-т. - Свердловск, 1966. - 472 л. - Библиогр.: с. 459-472 (231 назв.).
13. Исследования в области извлечения легких пиридиновых оснований из коксового газа : дис. ... канд. техн. наук / В. М. Кагасов ; науч. рук. М. В. Гофтман, науч. рук. Г. Д. Харлампович ; Караганд. металлург. з-д. - Темир-Тау, 1965. - 184 л. - Библиогр.: с. 176-184 (268 назв.).
14. Совершенствование технологии улавливания и использования аммиака и пиридиновых оснований коксового газа и надсмольной воды : дис. ... канд. техн. наук: 05.346 / Р. И. Кудряшова ; науч. рук. Г. Д. Харлампович ; Урал. политехн. ин-т. - Свердловск, 1969. - 180 л. - Библиогр.: с. 173-180 (148 назв.).
15. Антипова В.В. Системы управления процессами очистки коксового газа. - М. : Черметинформация, 1992. - 23 с. : ил. - (Черная металлургия : обзор. информ. / ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. чер. металлургии ; вып. 1/2. Серия " Коксохимическое производство").

16. Совершенствование процессов и оборудования первичного охлаждения коксового газа / В.Г. Назаров, Н.Б. Ларина, Н.Ф. Михайлов и др. - М. : Черметинформация, 1981. - 16 с. : ил. - (Черная металлургия. Серия "Коксохимическое производство" : обзор. информ. / ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. чер. металлургии ; вып. 3).
17. Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И. Улавливание химических продуктов коксования. Учебное пособие.-ч.1.- Донецк: «Восточный издательский дом», 2002.-228 с.
18. Технология коксохимического производства: К30/ А.А.Кауфман, Г.Д. Харампович. Учебное пособие- Екатеринбург: ВУХИН-КА. 2005.288с.
19. Патент РФ № 2190457 « Способ очистки коксового газа круговым фосфатным способом».
20. Чимаров, Валерий Арнольдович: Развитие научных и инженерных основ технологии очистки коксового газа круговым фосфатным способом : Дис. канд. техн. наук : 05.17.07 Кемерово, 2004.
21. Зубицкий Б.Д., Дьяков С.Н., Чимаров В.А. и др. Промышленное освоение новой технологии очистки коксового газа с уничтожением аммиака // Кокс и химия. 2002. № 5. С. 27-36.
22. Назаров В.Г., Чимаров В.А., Экгауз В.И. и др. Загрязнение и очистка растворов в круговом фосфатном способе улавливания аммиака из коксового газа//Кокс и химия. 2002. № 12. С. 21-25.
23. Способ очистки коксового газа. Патент на изобретение № 2190457 /Авторы Назаров В.Г., Чимаров В.А., Зубицкий Б.Д., Дьяков С.Н.

Учебное текстовое электронное издание

Волощук Татьяна Геннадьевна

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ АММИАКА
И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ
ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА**

Учебное пособие

2,23 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2018 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru