

## ЛЕКЦИЯ 1

### **ВВЕДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ КОКСОВАНИЯ**

#### **1.1. Состав и выход летучих химических продуктов коксования**

В процессе высокотемпературного коксования угольных шихт в коксовой камере наряду с коксом образуются летучие химические продукты, представляющие собой сложную неоднородную систему, состоящую из газообразных и парообразных веществ, являющихся продуктом термического разложения каменных углей.

Основными летучими продуктами высокотемпературного коксования являются: коксовый газ, пирогенетическая вода, нафталин, аммиак, сероводород (и др. сернистые соединения), цианистые соединения, бензольные углеводороды (сырой бензол), высокотемпературная каменноугольная смола и др.

Смесь паро- и газообразных продуктов коксования, выходящих из коксовых камер в газосборники, образует так называемый прямой коксовый газ. Он содержит следующие количества химических продуктов, г/м<sup>3</sup>:

Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250–450
Пары смолы	80–150
Бензольные углеводороды	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	до 10
Сероводород	6–40
Цианистый водород	0,5–2,5

Кроме того, в состав прямого коксового газа входят сероуглерод (CS<sub>2</sub>) сероксид углерода (COS), тиофен (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) и его гомологи, легкие пиридиновые основания (0,4–0,6 г/м<sup>3</sup>), фенолы и др.

При обработке прямого коксового газа в аппаратуре цеха улавливания из него выделяются основные химические продукты коксования и образуется очищенный коксовый газ. Он называется обратным, потому что часть его подается на обогрев коксовых печей, как бы возвращается обратно. Обратный коксовый газ состоит в основном из неконденсирующихся в обычных условиях компонентов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.), а также остатков сероводорода, бензольных углеводородов, углеводородов и непредельного ряда, незначительных количеств оксидов азота др.

Выход отдельных химических продуктов высокотемпературного коксования из 1 т сухой шихты колеблется в пределах, %:

Коксовый газ (обратный, сухой)	14–16
Каменноугольная смола	3–4,0
Пирогенетическая влага	1,8–3,0
Сырой бензол	0,8–1,20
Сероводород	0,5–2,5
Аммиак	0,26–0,4

## 1.2. Факторы, обуславливающие выход и качество продуктов коксования

Выход и качество химических продуктов коксования зависят от многих факторов: степени метаморфизма углей, выхода летучих веществ, влажности, технологического режима коксования и др.

Выход химических продуктов коксования из донецких углей различной степени метаморфизма приведен ниже, % к сухому углю:

Марка угля	Г	Ж	К	ОС
Пирогенетическая влага	5,27	5,10	2,87	1,70
Смола	4,83	4,41	3,07	1,85
Сырой бензол	1,37	1,05	0,80	0,38
Газ	14,74	13,00	10,85	9,90
NH <sub>3</sub>	0,22	0,22	0,26	0,20
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	1,00	1,19	0,74	0,11

Выход смолы и сырого бензола при коксовании шихт с различным выходом летучих веществ меняется следующим образом, % к сухому углю:

Выход летучих веществ из шихты	20–22	23–25	26–28	30–32
Смола	2,5–2,7	2,9–3,2	3,5–4,0	4,2–4,6
Сырой бензол	0,75–0,85	0,90–1,00	1,00–1,05	1,05–1,20

С повышением выхода летучих веществ увеличивается выход коксового газа и заметно возрастает его теплота сгорания, что объясняется повышенным содержанием в нем метана и тяжелых углеводородов. Увеличение доли газовых углей в современных шихтах приводит к возрастанию выхода коксового газа и содержания в нем оксидов углерода (CO, CO<sub>2</sub>), увеличению выхода смолы и сырого бензола.

Выход пирогенетической влаги зависит от содержания кислорода в углях, которое снижается с увеличением степени их метаморфизма. Выход аммиака не зависит от выхода летучих веществ углей, а непосредственно связан с превращениями азота углей в результате их термической деструкции.

Выход сернистых соединений также зависит от содержания и видов серы в угле. Основным сернистым соединением коксового газа является сероводород:

на заводах Юга в газе его содержится	16–26 г/м <sup>3</sup> (до 30–45 г/м <sup>3</sup> )
на заводах Западной Сибири	2–5 г/м <sup>3</sup> .

Состав и выход химических продуктов коксования в значительной степени зависят от теплотехнического режима работы коксовых печей и, в частности, от температуры процесса коксования, особенно температуры в подсводовом пространстве коксовых камер: чем она выше, тем глубже идет пиролиз летучих продуктов коксования.

При повышении температуры коксования происходят следующие изменения выхода и состава химических продуктов:

а) выход газа увеличивается, содержание в нем водорода возрастает, значительно уменьшается содержание метана, в связи с этим уменьшаются плотность газа и теплота его сгорания;

б) выход смолы уменьшается, ее плотность повышается; в составе смолы снижается содержание фенолов, увеличивается содержание нафталина и нерастворимых в толуоле веществ («свободного углерода»), уменьшается выход масел, возрастает выход пека;

в) выход сырого бензола, отогнанного до  $180^{\circ}\text{C}$ , и чистого бензола увеличивается при одновременном снижении содержания толуола, ксилолов, сольвентов и непредельных соединений;

г) выход аммиака с повышением температуры увеличивается и, достигнув определенного максимума при температуре порядка  $700^{\circ}\text{C}$ , стабилизируется, а затем при дальнейшем повышении температуры резко снижается, так как протекают реакции пиролиза (на водород и азот). Содержание влаги в шихте замедляет протекание этих реакций. Поэтому чем выше влажность шихты, тем больше выход аммиака;

д) выход цианистого водорода увеличивается в результате вторичных реакций аммиака с углеродом кокса и углеродсодержащими газами ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и др.), протекающих при высоких температурах;

е) чем больше выход летучих веществ шихты и чем выше температура коксования, тем больше серы переходит в газ, в смолу и в сырой бензол.

На выход и качество химических продуктов существенно влияет объем подсводового пространства камеры коксования. При недогрузке камеры шихтой или при большой вертикальной усадке шихты увеличивается объем подсводового пространства и его температура и соответственно пиролиз летучих продуктов коксования при прохождении ими подсводового пространства. При достаточно полной загрузке камеры и высокой температуре ее стен преимущественное значение получает пиролиз у стен камеры.

Полная загрузка печей, т.е. небольшой объем подсводового пространства, является обязательным условием для сохранности состава летучих продуктов коксования. Температура подсводового пространства должна поддерживаться в пределах  $750\text{--}780^{\circ}\text{C}$ .

На состав смолы и сырого бензола существенно влияет насыпная масса шихты. Если она мала, усадка коксового пирога больше, в результате чего увеличиваются объем подсводового пространства и зазор между стенкой камеры и коксовым пирогом. Это увеличивает продолжительность воздействия высоких температур на выделяющиеся химические продукты коксования и, следовательно, на углубление, степени пиролиза.

Выход химических продуктов в некоторой степени зависит и от давления в коксовой камере.

При недостаточном отсасывании газа в камере развивается повышенное давление, в результате чего газообразные продукты просасываются в отопительную систему и сгорают. При разрежении в коксовую камеру просасываются газы из отопительной системы и воздух через неплотности в загрузочных люках и две-

рях. Это приводит к сгоранию части химических продуктов в камере, разбавлению коксового газа продуктами сгорания. При этом в газе увеличивается содержание оксидов азота.

На выход и состав химических продуктов влияют конструктивные особенности коксовых печей (полезный объем камеры, ее ширина и высота), конструкция отопительного простенка, определяющего равномерность обогрева камер по высоте. Увеличение высоты коксовой камеры, а следовательно, и продолжительности воздействия высоких температур на химические продукты,двигающиеся вдоль стенки камеры, вызывает углубление их термического разложения. При этом увеличивается выход газа. Снижается выход каменноугольной смолы и изменяется ее качество, в частности увеличивается содержание нафталина и снижается содержание фенолов.

Химические продукты коксования получили широкое применение во многих отраслях народного хозяйства страны. На коксохимических заводах бывшего СССР производилось более 30 млрд. м<sup>3</sup> коксового газа и около 6 млн. т в год химических продуктов коксования, потребление которых распределяется следующим образом, %:

Химическая промышленность	35
Цветная металлургия	30
Сельское хозяйство	23
Строительная индустрия, дорожное строительство, железнодорожный транспорт и др.	12

Ассортимент химических продуктов, выпускаемых на основе летучих продуктов коксования каменных углей, составляет более 200 наименований (схема 1).

Все большее применение получают коксохимические продукты в производстве пластмасс, химических волокон и других полимерных материалов.

Из химических продуктов коксования, необходимых для химической промышленности, особо важное значение имеют бензол, нафталин, фенольные продукты, инденкумароновые смолы, каменноугольный пек, каменноугольные масла и др. За последние годы возросло значение химических продуктов для цветной металлургии и сажевой промышленности.

Коксовый газ является вторым после кокса основным продуктом в материальном балансе процесса высокотемпературного коксования угля. Высокая температура сгорания газа позволяет применять его как высококачественное технологическое и энергетическое топливо (до 85% от ресурсов). Лишь 15% от всего количества коксового газа используется в качестве химического сырья для производства азотных удобрений, а затем в обогащенном виде для технологических и энергетических нужд.

Коксохимическая промышленность поставляет сельскому хозяйству азотные удобрения (сульфат аммония, аммиачную воду, безводный аммиак), химические средства защиты растений (коллоидная сера, смачивающийся порошок серы, чешуируванная сера); антисептиккреолин, используемый в животноводстве для уничтожения насекомых-паразитов; сырье для получения ядохимикатов (дициклопентадиен) и др.

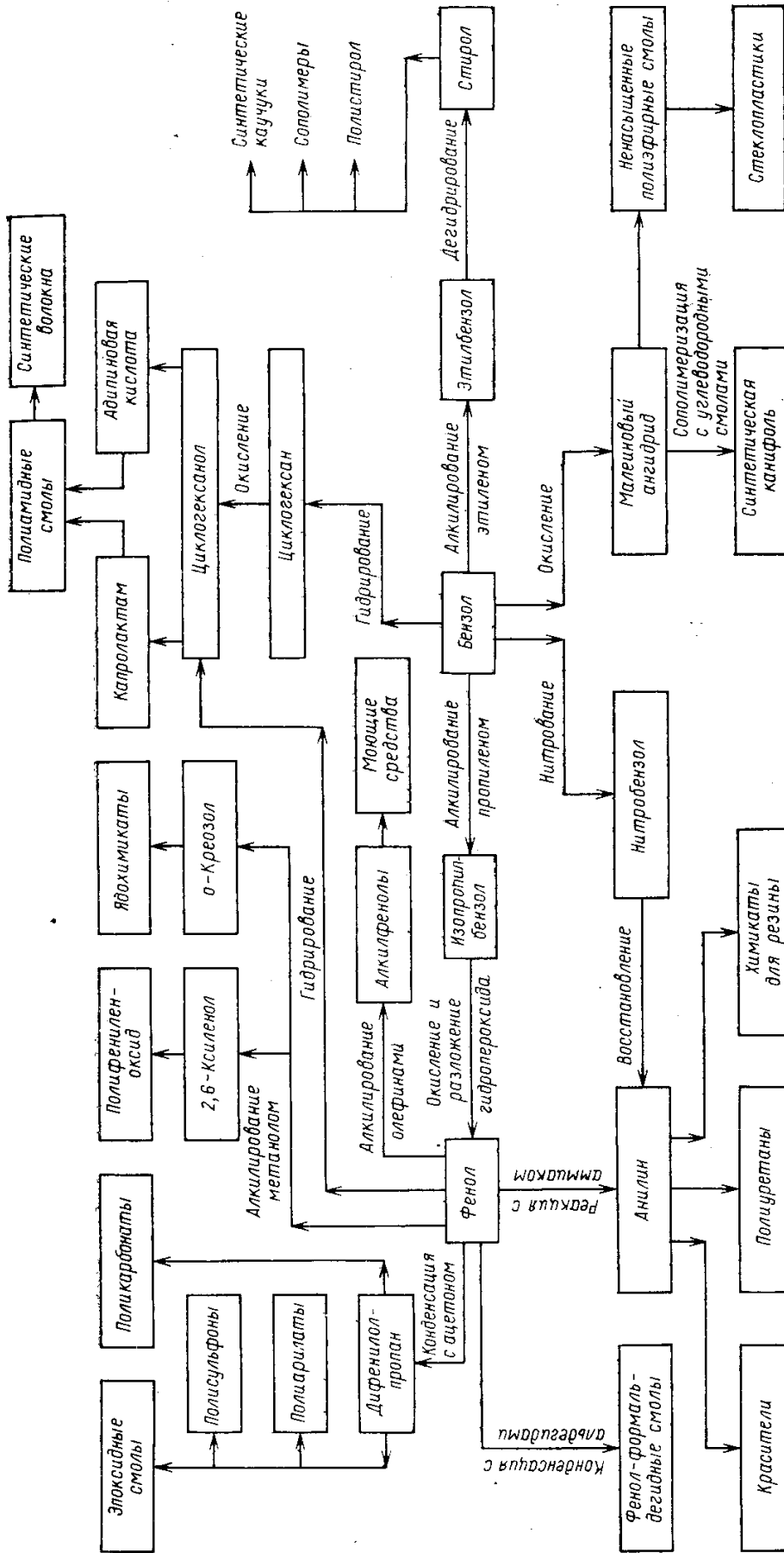


Схема 1. Применение продуктов переработки кокса

### 1.3. Основные процессы, применяемые при улавливании и переработке химических продуктов коксования

Химические продукты коксования обладают различными физическими и химическими свойствами, поэтому для их извлечения из коксового газа и последующей переработки используются различные способы. В основу каждого из способов положены физические, химические или физико-химические процессы.

В технологии улавливания химических продуктов коксования Широко используются:

а) *процессы теплообмена* – первичное и конечное охлаждение коксового газа и конденсация содержащихся в его составе паров смолы, воды и других компонентов;

б) *транспортировка газа* газовыми насосами-нагнетателями по газовой трассе цеха улавливания;

в) *разделение фаз*: отстаивание и осветление надсмольной аммиачной воды, подготовка смолы фильтрованием, вакуум-фильтрование серной пены в цехе сероочистки мышьяково-содовым, способом;

г) *процессы массопередачи*; хемосорбционные, протекающие при улавливании из газа аммиака, пиридиновых оснований, сероводорода и цианистого водорода; сорбционные, протекающие при улавливании бензольных углеводородов и нафталина из коксового газа поглотительным маслом; процессы десорбции (дистилляции), протекающие при выделении бензольных углеводородов из поглотительных масел, фенолов и аммиака из надсмольной аммиачной воды; процессы кристаллизации сульфата аммония в сульфатном отделении, элементарной серы в цехе мышьяковой сероочистки; сушка сульфата аммония и др.;

д) *электростатическая очистка* газа от туманообразной смолы в электрофильтрах.

В цехе ректификации сырого бензола его очищают от непредельных и сернистых соединений серной кислотой или каталитическим гидрированием, далее осуществляется ректификация с получением товарных продуктов. В смолперегонном цехе, помимо основных процессов дистилляции и ректификации, важное место в технологии переработки каменноугольной смолы занимают процессы кристаллизации, фильтрования или фугования, прессования, а также химическая очистка отдельных фракций смолы от фенолов и пиридиновых оснований.

Большинство этих процессов протекает непрерывно, что позволяет значительно повысить производительность аппаратуры, улучшить качество получаемых продуктов и осуществить автоматизацию и механизацию производства.

### 1.4. Структура химического крыла коксохимического завода

Химический завод современного коксохимического предприятия состоит из цеха улавливания химических продуктов коксования и цехов по переработке химических продуктов.

Назначение цеха улавливания – обеспечить охлаждение коксового газа и выделение из него смолы, нафталина, водяных паров, очистку газа от смоляного

тумана, а также улавливание химических продуктов: аммиака, пиридиновых оснований, фенолов, бензольных углеводородов. Извлечение сероводорода и цианистого водорода с получением на их основе товарных продуктов, как правило, производится в отдельных самостоятельных цехах. В отдельных случаях эти цехи могут также входить в состав цехов улавливания.

Структура цехов очистки коксового газа от цианистого водорода и сероводорода определяется принятыми методами очистки.

По разнообразию и сложности технологических процессов и решаемых задач, по аппаратурному оформлению и условиям обязательной непрерывности процессов цех улавливания среди других химических производств коксохимической промышленности является самым сложным.

Цех улавливания состоит из отделений: первичного охлаждения коксового газа и конденсации смолы; машинного с электрофильтрами сульфатного с пиридиновой и обесфеноливающей установками или аммиачного с обесфеноливающей установкой; бензольного (в составе конечного охлаждения газа, скрубберного и дистилляции сырого бензола).

Коксовый газ из печей поступает в цех улавливания по двум или нескольким газовым потокам, каждый из которых имеет свою охлаждающую и улавливающую аппаратуру и нагнетатель газа. Для удобства обслуживания газопроводов и бесперебойной работы аппаратуры цеха улавливания газовые потоки взаимосвязаны.

Конечными продуктами цеха являются каменноугольная смола, сульфат аммония, сырой бензол, сырые пиридиновые основания и фенолята натрия.

Сырой бензол и каменноугольная смола не являются однородными химическими веществами, а представляют собой многокомпонентные системы, нуждающиеся в переработке для выделения из них индивидуальных продуктов, свободных от примесей. Поэтому в состав химического завода входят и перерабатывающие цехи: цех ректификации сырого бензола и переработки каменноугольной смолы. Структура перерабатывающих цехов определяется принятой схемой.

Дальнейшее развитие цехов улавливания предполагает увеличение их единичной мощности по коксовому газу, применение усовершенствованных процессов и аппаратуры для охлаждения коксового газа, улавливания химических продуктов коксования, получения крупнокристаллического и гранулированного сульфата аммония; защиты окружающей среды; превращение цеха в безотходное производство; внедрение автоматизированных систем управления технологическими процессами. Предусматривается дальнейшая централизация перерабатывающих цехов, внедрение более эффективных технологических процессов, расширение ассортимента продуктов производства и улучшения их качества, внедрение систем автоматизации управления производством.

## II. ПЕРВИЧНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА

### 2.1. Стадии охлаждения газа

Коксовый газ, выходящий из подсводового пространства коксовых камер имеет температуру 650–750°C и содержит значительное количество паров смолы и воды. Для осуществления технологических процессов в цехе улавливания коксовый газ должен быть охлажден и освобожден от паров смолы и воды.

Поэтому первой и обязательной технологической операцией, которой подвергается газ по выходе из печей, является процесс охлаждения, обуславливающий конденсацию водяных паров и смолы.

Охлаждение газа осуществляется в две стадии: а) в коленах стояков и в газосборниках коксовых печей до 85–90°C при орошении газа аммиачной водой; б) в первичных газовых холодильниках до 25–35°C, эта температура является оптимальной, при которой происходит улавливание из газа бензольных углеводородов, сероводорода и аммиака.

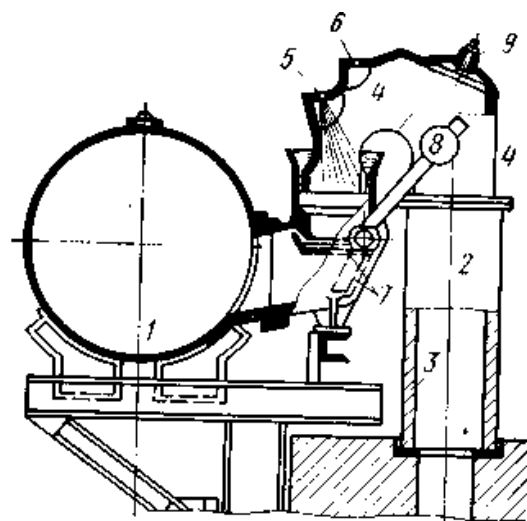
В результате такого охлаждения газа резко уменьшается его объем, что снижает энергетические затраты на его транспортировку по газовой трассе химического завода и создает условия для нормальной работы цеха улавливания.

### 2.2. Охлаждение коксового газа в стояках и газосборниках

Коксовый газ из коксовых камер, находящихся на различной стадии коксования, пройдя стойки и соединительные колена, поступает в газосборники коксовой батареи (по машинной и коксовой сторонам). В газосборниках происходит усреднение газа по составу, охлаждение и выделение смолы и фусов (угольной и коксовой пыли, смешанной со смолой). На рис. 1 показаны стояк, колено и газосборник.

Охлаждение газа в газосборниках достигается непрерывным орошением его надсмольной аммиачной водой, которая под напором 100–150 кПа (1,0–1,5 ат) интенсивно распыливается специальными форсунками, установленными в коленах стояков и в газосборниках.

Из общего количества тепла, которое вносится в газосборники горячим газом, преобладающая часть, а именно 85–90%, расходуется на испарение охлаждающей воды и лишь 10–15% на ее подогрев, 3–5% тепла теряется излучением наружной поверхностью газосборников в окружающую среду. В результате испарения



**Рис. 1. Стояк, колено и газосборник:**

1 – газосборник; 2 – стояк; 3 – футеровка стояка; 4 – колено; 5 – форсунка; 6 – ввод пара для бездымной загрузки; 7 – клапан для отключения камеры от газосборника; 8 – рычаг для управления клапаном; 9 – клапан для выпуска газа в атмосферу во время выдачи кокса



воды происходит резкое охлаждение газа, температура воды при этом повышается незначительно, что приводит к повышению точки росы газа, т.е. к повышению его влагосодержания. Однако газ по выходе из газосборников не полностью насыщен водяными парами, так как температура газа продолжает оставаться несколько выше его точки росы. Точка росы газа 78–82°C. Воду, применяемую для орошения, называют аммиачной или надсмольной водой, так как она содержит поглощенный из газа аммиак. Второе название связано с тем, что плотность смолы больше единицы и вода при разделении всегда находится над смолой. Расход надсмольной воды составляет 5–6 м<sup>3</sup> на 1 т шихты, 2–3% этой воды испаряется. Для орошения газосборников применяют горячую воду с температурой 70–75°C. В газосборниках она нагревается на 2–3°C. Так как охлаждение газа достигается главным образом за счет испарения воды, подача более холодной воды повлечет за собой худшее охлаждение газа из-за меньшего испарения. Надсмольная вода, уходящая из газосборника, имеет температуру 73–78°C.

В газосборнике конденсируется от 50 до 60% содержащейся в газе смолы, при этом в первую очередь конденсируются ее высококипящие погонны. Кроме смолы, в газосборнике в результате его интенсивного орошения водой вымываются фусы. Исследование охлаждения газа в газосборниках показало, что температура газа после газосборников зависит в основном от влажности шихты, температуры газа перед газосборниками и количества охлаждающей воды.

При орошении газа в стояках и газосборниках надсмольная аммиачная вода частично абсорбирует из него аммиак, сероводород, уголекислоту, цианистый водород и другие кислые газы с образованием солей аммиака. Состав солей и содержание их в надсмольной воде зависят от температуры газа, покидающего газосборники.

Образовавшийся в газосборниках конденсат, состоящий из смолы, надсмольной воды и фусов, отводится по прямому газопроводу (с машинной стороны) в отстойную аппаратуру отделения конденсации. Из газосборника коксовой стороны батареи конденсат отводится по специальному трубопроводу. После отстоя и осветления надсмольная аммиачная вода снова подается на орошение газосборников.

### **2.3. Технологические схемы первичного охлаждения коксового газа**

Вторая ступень охлаждения коксового газа осуществляется в первичных, газовых холодильниках, расположенных в начале газовой трассы цеха улавливания. Так как охлаждение газа сопровождается конденсацией из него паров воды и смолы, это отделение получило название отделения охлаждения газа и конденсации смолы.

Оно должно обеспечить охлаждение коксового газа, выделение из него смолы, нафталина, водяных паров; отстаивание надсмольной воды от смолы и фусов, а также отстаивание, обезвоживание и обеззоливание смолы до установленных техническими условиями норм; отстаивание конденсата первичных газовых холодильников.

Дальнейшее охлаждение газа в первичных холодильниках проводится для того, чтобы уменьшить его объем и снизить расход энергии на последующее его

сжатие в нагнетателях и для конденсации содержащегося в нем водяного пара, который образуется из влаги угольной шихты, загружаемой в печи, пирогенетической воды, а также водяных паров, получающихся от испарения надсмольной воды при орошении газосборников.

Выделение подавляющей части парообразной смолы в холодильниках важно и потому, что это исключает возможность загрязнения аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования и отложения смолы и нафталина в газопроводах. Вместе с тем более полное выделение смолы необходимо потому, что присутствие в газе загрязняет сульфат аммония, снижая его качество, и ухудшает качество поглотительного масла, используемого для улавливания бензольных углеводородов.

Температура газа после первичных газовых холодильников должна находиться в пределах 25–35°C. Повышение температуры газа неизбежно отражается на работе всей аппаратуры цеха улавливания. Для первичного охлаждения коксового газа и конденсации смоляных и водяных паров в коксохимической промышленности применяются трубчатые газовые холодильники с теплопередачей через стенку и холодильники непосредственного действия. В зависимости от типа применяемых холодильников различают несколько схем первичного охлаждения коксового газа: схема с холодильниками непосредственного действия; с использованием трубчатых газовых холодильников (с вертикальным расположением труб или холодильников с горизонтальным расположением труб); схема охлаждения газа в конденсаторах и трубчатых газовых холодильниках и др. Применение холодильников того или иного типа вносит характерные особенности в технологические схемы охлаждения газа и изменения в режим работы установок.

На рис. 2 приведена технологическая схема первичного охлаждения коксового газа в трубчатых газовых холодильниках с горизонтальным расположением труб.

По этой схеме коксовый газ, надсмольная вода, смола и фусы из газосборника 1 отводятся по прямому газопроводу в сепаратор 2, где газ отделяется от жидкой фазы. Чтобы надсмольная вода и смола свободно стекали по газопроводу и уносили с собой фусы, газопровод от печей до сепаратора имеет уклон 10–15 мм на каждый погонный метр. Конденсат из сепаратора 2 стекает по трубопроводу в механизированный отстойник-осветлитель 3 для отстаивания и осветления надсмольной воды.

Коксовый газ после сепаратора 2 по прямому газопроводу поступает в верхнюю часть межтрубного пространства трубчатых холодильников 9, где охлаждается технической водой. Охлаждающая вода поступает в холодильники по трубам снизу и выходит сверху. Так как трубы расположены горизонтально, осуществляется перекрестное движение газа и воды. Вода поступает с температурой 20–28°C и нагревается в холодильнике до температуры не выше 45°C. Горячая техническая вода охлаждается в градирнях принудительного дутья и снова возвращается в цикл. Убыль технической воды систематически пополняется.

В первичных холодильниках одновременно протекают следующие процессы: охлаждение газа, конденсация и выделение остатков паров смолы в количестве 40–50% от их ресурсов в газе, выделение нафталина, который растворяется в смоле; конденсация водяных паров до состояния насыщения ими газа при данной



ляется его разделение по плотности на два слоя: верхний – надсмольная аммиачная вода и нижний – смола.

Осветленная надсмольная вода из верхней части отстойника 16 через перелив самотеком поступает в хранилище избытка надсмольной воды 17, откуда насосом 18 откачивается на переработку в аммиачное отделение.

Отстоявшаяся в отстойнике смола через смолоотводчик поступает в механизированное хранилище для смолы б, а оттуда в резервуары склада смолы.

В механизированных отстойниках-осветлителях 3 из-за резкого уменьшения скорости жидкой фазы, компоненты которой имеют различные плотности, она расслаивается на три слоя: верхний – надсмольная аммиачная вода плотностью 1010–1020 кг/м<sup>3</sup>, средний – каменноугольная смола плотностью 1170–1180 кг/м<sup>3</sup> и нижний – фусы плотностью около 1250 кг/м<sup>3</sup>. Фусы из осветлителя непрерывно удаляются скребковым транспортером в бункер, откуда направляются в углеподготовительный цех, где используются как добавка к шихте, идущей на коксование.

Смола из осветлителя самотеком через регулятор уровня смолы (смолоотводчик) поступает в заглубленный сборник 4, откуда насосом 5 откачивается в механизированное хранилище для смолы б. В хранилище при температуре 70–80°С смола дополнительно отстаивается от воды и фусов, которые удаляются из хранилища скребковым транспортером. Из хранилища б отстоявшаяся смола насосом 19 подается в конечный газовый холодильник для вымывания нафталина из воды, охлаждающей коксовый газ.

Отстоявшаяся от смолы и фусов надсмольная аммиачная вода из верхней части осветлителя 3 поступает в промежуточный сборник 7, откуда насосом 8 подается на охлаждение коксового газа в газосборниках коксовых печей. В осветлителе вода охлаждается на 3–5°С.

Таким образом, надсмольная вода, подаваемая на орошение газосборников, находится в цикле газосборники–осветлитель–промежуточный сборник–газосборники. В результате испарения части надсмольной воды при охлаждении газа в газосборниках количество ее в обороте уменьшается.

Эта убыль воды цикла газосборников пополняется надсмольной водой цикла первичных газовых холодильников, которая поступает в сборник 7 из отстойника конденсата газа первичных холодильников 16.

При разделении воды цикла холодильников и цикла газосборников в последней могут накапливаться нелетучие соли аммония – хлориды и роданиды, которые вызывают коррозию газосборников, трубопроводов и аппаратуры отделения.

При значительном содержании этих солей в воде цикла газосборников повышается концентрация их и в смоле, способствуя усилению коррозии аппаратуры и трубопроводов в цехе по переработке смолы.

Для уменьшения накопления в воде цикла газосборников хлористых и роданистых солей аммония часть ее из промежуточного сборника 7 отводится в отстойник конденсата газа, т.е. производится смешение двух водяных потоков, что обеспечивает содержание этих солей в смеси не более 2–6 г/л.

Применение для охлаждения газа холодильников с горизонтальным или вертикальным расположением труб вносит различие в качественный состав надсмольной воды цикла холодильников.

В газовых холодильниках с горизонтальными трубами конденсат находится в соприкосновении с коксовым газом более продолжительное время и поэтому в надсмольной воде растворяется больше компонентов газа (табл. 1).

Таблица 1. Содержание компонентов газа при применении различных технологиях охлаждения

Содержание, г/л	В газовых холодильниках с	
	горизонтальными трубами	вертикальными трубами
общего аммиака	8,0–12	4,5–5
сероводорода	2–4	1,5–2
диоксида углерода	3–4	до 2

Состав надсмольной аммиачной воды, поступающей на переработку в аммиачно-обесфеноливающее отделение, характеризуется следующими данными, %:

Аммиак	летучий	связанный
Заводы Юга	0,14–4,36	0,3–5,6
Заводы Востока	1,7–6,4	0,06–2,15

Количество аммиачной воды, подлежащей переработке, зависит от влажности шихты и выхода пирогенетической воды.

После первичных газовых холодильников коксовый газ содержит, г/м<sup>3</sup>:

Пары:	
воды (25–30°С)	25–35
смолы	2,0–5,0
Бензолные углеводороды	32–36
Аммиак	7–11
Сероводород	16–26
Нафталин	до 2–3
Пиридиновые основания	0,4–0,6

Применение газовых холодильников конструкции Гипрококса с горизонтальными трубами обеспечивает более эффективное охлаждение газа, что вызывает значительное уменьшение его объема и, следовательно, улучшает режим работы нагнетателей газа и последующей аппаратуры цеха улавливания. Охлаждение газа в этих холодильниках может осуществляться не только водой, но и другими жидкостями, в частности поглотительным раствором сероочистки.

Отличительной особенностью технологической схемы охлаждения коксового газа с применением холодильников непосредственного действия является то, что охлаждение газа осуществляется непосредственным орошением надсмольной водой, при этом тепло газа передается соприкасающейся с ним охлаждающей воде, которая нагревается до 70°С. Так как вода при этом насыщается аммиаком, то выпуск ее из холодильников приводил к потере аммиака и к загрязнению водоемов, что запрещается санитарными правилами. Поэтому нагретая газом и насыщенная аммиаком вода находится в замкнутом цикле, охлаждаясь в чугунных или

железных оросительных холодильниках, откуда снова подается на охлаждение газа. В остальном путь движения газа и жидкости (газового конденсата) такой же, как и в схеме с трубчатыми холодильниками.

Высокоэффективными аппаратами для непосредственного охлаждения газа являются колонны с провальными тарелками. Объем такого аппарата значительно меньше. Для охлаждения надсмольной воды, подаваемой на охлаждение газа, может быть применен пластинчатый теплообменник.

Для интенсификации охлаждения газа в промышленности существует несколько способов: охлаждение в две стадии, что позволяет значительно уменьшить тепловую нагрузку на холодильники и снизить отложение солей в трубах при ограниченном расходе оборотной технической воды; применение высокоинтенсивных турбулентных промывателей; двухступенчатое охлаждение газа с применением на I ступени охлаждения аппаратов воздушного охлаждения, такая схема обеспечивает снижение расхода воды и пара, отдельный выход конденсата газа I и II ступеней охлаждения и отдельную их переработку, получение коксового газа не насыщенного нафталином.

В отделении конденсации каменноугольная смола проходит предварительную подготовку, которая заключается в удалении фусов, обезвоживании и одновременно обеззоливании и обессоливании. Смола из газосборников, газовых холодильников и электрофильтров смешивается.

Известно, что зольность смолы, поступающей из газосборников в механизированные отстойники-осветлители, составляет 0,3–1,0% и зависит от технологии загрузки печей, величины подсводового пространства, влажности и зольности загружаемой шихты, степени ее помола и т.д. Большая часть грубодисперсных частиц осаждаются в отстойниках-осветлителях. Однако имеющиеся скоксованные пористые частицы угля с плотностью, меньшей, чем плотность смолы, отделять весьма сложно.

Проблема удаления воды, золы и агрессивных солей из смолы приобрела большое значение в связи с внедрением на коксохимических заводах бездымной загрузки коксовых печей, а также процессов сушки и подогрева шихты.

Для очистки смолы используются процессы отстаивания, виброфильтрация, центрифугирования и др. На некоторых коксохимических заводах применяются смолоэкстракционные установки, характерной особенностью которых является дополнительный отстой газосборниковой смолы после механизированных отстойников-осветлителей и наличие нескольких ступеней промывки ее надсмольной водой холодильникового цикла.

Обезвоженная смола из отстойника поступает в конечный газовый холодильник, в котором из воды вымывается нафталин, а затем направляется в хранилища смолы, где смешивается со смолой газосборников. Смесь смолы последовательно проходит хранилища склада смолы, где подогревается глухим паром до 70–80°C, и поступает на переработку.

При такой обработке одновременно с удалением воды происходит обеззоливание, обессоливание и дешламация смолы. Агрессивные соли (хлорид аммония, роданиды, цианиды и др.) наиболее интенсивно вымываются из смолы на I ступени смолоэкстракционной установки, где степень обессоливания достигает 78–82%.

Обеззоливание смолы начинается в механизированных отстойниках-осветлителях, однако зольность здесь снижается незначительно. Существенно она снижается в аппарате смолэкстракционной установки (на 46–50%).

При применении бездымной загрузки камер коксовых печей схема отстоя с промывкой смолы надсмольной водой цикла холодильников не сможет обеспечить требуемого качества смолы.

Наиболее перспективными способами подготовки смолы являются центрифугирование, вибросепарация, ультразвуковое обезвоживание, промывка поверхностно-активными веществами (ПАВ) с последующим отстаиванием.