

**АНАЛИЗ И ПУТИ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА**© И.В. Романюк<sup>1</sup>, Ю.Н. Скрипий<sup>2</sup>, И.А. Клемин, Н.В. Мукина<sup>4</sup>*ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина.*Л.П. Банников<sup>5</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина.*<sup>1</sup> Романюк Игорь Васильевич, директор КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Igor.Romanyuk@arcelormittal.com](mailto:Igor.Romanyuk@arcelormittal.com)<sup>2</sup> Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Yuriy.Skripiv@arcelormittal.com](mailto:Yuriy.Skripiv@arcelormittal.com)<sup>3</sup> Клемин Игорь Анатольевич, начальник цеха улавливания, e-mail: [Igor.Klamin@arcelormittal.com](mailto:Igor.Klamin@arcelormittal.com)<sup>4</sup> Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: [Natalia.Mukina@arcelormittal.com](mailto:Natalia.Mukina@arcelormittal.com)<sup>5</sup> Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, заведующий химическим отделом, e-mail: [ukhinbannikov@gmail.com](mailto:ukhinbannikov@gmail.com)

*В статье рассмотрены способы снижения расхода поглотительного масла на улавливание бензольных углеводородов из коксового газа. Влияние плотности оборотного масла на данный процесс в целом следует рассматривать комплексно: с точки зрения как абсорбции, так и десорбции бензольных углеводородов. Предварительный нагрев насыщенного масла перед трубчатой печью до более высоких температур способствует большей стабильности масла. Показана эффективность работы теплообменного оборудования пластинчатого типа. Скорректированный температурный режим способствовал снижению удельного расхода масла на извлечение бензольных углеводородов.*

Ключевые слова: бензольное отделение, дистилляционная колонна, дефлегмационно-конденсационная теплообменная аппаратура, удельный расход поглотительного масла.

\*\*\*\*\*

**И**звлечение бензольных углеводородов (БУ) является важным этапом подготовки коксового газа к энергетическому использованию на коксохимическом производстве и за его пределами. Помимо получения ценного ароматического сырья для выработки чистых продуктов (бензола, толуола, ксилолов), при улавливании БУ происходит несколько сопутствующих процессов, повышающих качество коксового газа, а именно:

- охлаждение и конденсация водяных паров;
- снижение содержания нафталина в коксовом газе с 0,8-1,0 до 0,15-0,4 г/м<sup>3</sup>, что важно как для процесса последующей серочистки газа, так и для защиты отопительной арматуры от отложений;
- снижение содержания сероорганических соединений в коксовом газе (CS<sub>2</sub>, COS, тиофена).

Удаление сероорганических соединений в условиях постоянного повышения экологических требований становится важной стадией подготовки коксового газа к переработке. Так, авторитетное издание по вопросам очистки газов [1] свидетельствует о равнозначности очистки коксового газа от CS<sub>2</sub> и БУ, а также об имеющихся случаях проектирования специализированных установок для извлечения CS<sub>2</sub> поглотительным маслом.

В связи с пуском моноэтаноламиновых серочистных установок важность стабильности процесса очистки коксового газа от БУ повышается ввиду необратимых потерь поглотителя на образование регенерируемых соединений с сероорганическими компонентами [2].

Улавливание БУ из коксового газа является широко распространённым процессом, однако до сих пор актуальны разработки, снижающие операционные затраты. Также, в зависимости от рыночного спроса на нефтепродукты, продолжают рассматриваться проблемы определения экономически обоснованной глубины извлечения БУ [3]. При проектировании или модернизации новых установок важен выбор между капитальными затратами на рекуперацию тепла (оптимальная поверхность теплообмена) и ценой на вырабатываемый продукт [4].

Следует отметить, что повышение глубины извлечения БУ из коксового газа по данным Белова К.А. сопровождается увеличением содержания в сыром бензоле сернистых и непредельных соединений приблизительно на 4 %, что приводит к повышению потерь бензола при мойке серной кислотой примерно в два раза. Однако это повышает себестоимость продукции лишь при наличии на предприятии цеха ректификации сырого бензола [5].

Работающие бензольные установки подвергаются загрязнению поверхностей массо- и теплообмена со стороны коксового газа, охлаждающей воды, оборотного масла. Кроме того, колебания объемов коксового газа и содержания в нем БУ приводят к необходимости постоянного контроля технологического процесса не только в рамках параметров технологического регламента. Для повышения эффективности процесса периодически возникает необходимость в разработке и выполнении специальных исследовательских программ по обследованию установок. Важными проблемами являются снижение расхода пара, удельного расхода поглотительного масла, БУ с очищенным коксовым газом. Часто такие обследования приводят к выводам о необходимости частичной модернизации имеющейся аппаратуры бензольного отделения.

Вышеизложенное подтверждается данными предприятий объединения «Укркокс»: наблюдается существенный разброс отношения выработки полимеров бензольного отделения к производству сырого бензола (СБ). В 2015 г данная величина, косвенно свидетельствующая об удельном расходе поглотительного масла на абсорбцию БУ, колебалась в пределах 130-136 кг полимеров на 1 т СБ.

На предприятии ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в 2010-2013 гг. удельный расход масла составлял 126-158 кг/т сырого бензола (табл. 1).

Таблица 1

| Год                   | 2010  | 2011  | 2012  | 2013 | 2014 | 2015 |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Расход масла, кг/т СБ | 150,5 | 125,8 | 145,3 | 158  | 96,1 | 71,9 |

В общем случае, высокий расход поглотительного масла связан с превышением скорости образования полимеров над скоростью их вывода из оборота, потерями масла с очищенным коксовым газом за счет капельного уноса и испарения, потерями легких погонов масла с сырым бензолом при дистилляции поглотителя. Удельный расход масла может снижаться в результате понижения объемов очищаемого газа и уменьшения выработки сырого бензола при прочих равных ключевых факторах, обуславливающих потери масла.

Поглотительное масло содержит около 40 азотсодержащих компонентов и 16 компонентов фенольного ряда; оно характеризуется склонностью к кристаллизации при охлаждении и к полимеризации при нагревании [6]. Отсюда следует, что стабильность поглотительного масла является в том числе и функцией температурного режима.

Наиболее интенсивно полимеризуются фракции с температурой кипения 280-285 и 396-295 °С. В процессе эксплуатации происходит снижение количества отгона до 270 °С, определяющего абсорбционные свойства масла: чем меньше молекулярная масса поглотительного масла, тем выше его поглотительная способность. С другой стороны, при уплотнении масла разность температур кипения между БУ и маслом увеличивается, что улучшает отгонку первых при десорбции. Пользуясь методикой расчета процесса [7], можно удостовериться, что снижение средней молекулярной массы масла требует повышения удельного расхода пара на десорбцию БУ. Таким образом, влияние плотности оборотного масла на рассматриваемый процесс в целом, следует рассматривать комплексно: с точки зрения как абсорбции, так и десорбции БУ. Данное положение было исследовано в производственных условиях ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в условиях, сложившихся при отсутствии поставок поглотительного масла в плановых количествах.

Бензольное отделение предприятия ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» было введено в эксплуатацию в 1979 г. и вобрало в себя все передовые решения того времени:

- для нагрева масла перед дистилляционной колонной применена трубчатая печь;
- дистилляционная колонна оснащена 23-мя тарелками: 10 шт. в укрепляющей и 13 шт. в испаряющей части;
- регенератор масла выполнен в виде аппарата колонного типа с 12-ю тарелками.

Следует отметить, что такая схема дистилляции во многом отвечает актуальным и на сегодняшний день требованиям по экономии поглотительного масла. Недогрев поглотительного масла перед колонной является существенным недостатком многих бензольных отделений, особенно в связи с дефицитом пара требуемых параметров. При внедрении трубчатых печей для подогрева поглотительного масла подчеркивались преимущества более высокого нагрева масла перед дистилляцией [5]. За счет высокой температуры сходящего с колонны обезбензоленного масла, нагрев насыщенного масла происходит до более высоких температур (до 145 °С). В результате до окончательного нагрева насыщенного масла происходит отдувка растворенных газов, агрессивных соединений и легких непредельных компонентов масла. Данное обстоятельство способствует большей стабильности поглотительного масла и уменьшению интенсивности коррозии бензольной колонны.

Наличие в верхней части дистилляционной колонны 10-ти укрепляющих тарелок способствует снижению потерь масла с сырым бензолом, так как в этой зоне происходит ректификация смеси БУ и легкой части поглотительного масла. В результате наиболее стабильная часть масла возвращается в абсорбент, а в сыром бензоле повышается количество отгона до 180 °С.

Таблица 2

## Усредненные показатели работы бензольного отделения

| Показатели  | До модернизации    | После модернизации     |
|---|--------------------|------------------------|
| Период времени  | июль 2013-май 2014 | июнь 2014-октябрь 2015 |
| Расход масла, кг/т СБ   | 134                | 71                     |
| Очищаемый объем коксового газа, м <sup>3</sup> /ч                 | 71673              | 83800                  |
| Производство полимеров, т/мес.                                    | 101                | 74                     |
| Производство СБ, т/мес.   | 1518               | 1830                   |
| Выход СБ, % от массы шихты  | 0,96               | 0,99                   |
| Плотность СБ, кг/м <sup>3</sup>                                   | 885                | 881                    |
| Объемная доля отгона до 180 °С в СБ, %                            | 92,7               | 94,1                   |
| Массовая доля бензола в СБ, %                                     | 71,9               | 72,8                   |
| Плотность полимеров бензольного отделения, кг/м <sup>3</sup>      | 1127               | 1144                   |
| Массовая доля смолистых веществ в полимерах, %                    | 33                 | 41                     |
| Вывод масла из оборота, т/мес.                                    | 204                | 129                    |
| Содержание БУ в коксовом газе, до очистки, г/м <sup>3</sup>       | 34,4               | 33,1                   |
| Содержание БУ в коксовом газе, после очистки, г/м <sup>3</sup>    | 2,9                | 2,3                    |
| Плотность оборотного масла, кг/м <sup>3</sup>                     | 1077               | 1087                   |
| Массовая доля в оборотном масле, %:                               |                    |                        |
| фенола  | 1,3                | 1,1                    |
| нафталина   | 5,1                | 6,4                    |
| отгона до 230 °С  | 1,4                | 1,0                    |
| отгона до 285 °С  | 88                 | 83                     |
| отгона до 230-300 °С  | 92                 | 90                     |
| Температура газа, поступающего на скруббер, °С                    | 25,7               | 30,4                   |
| Температура масла, поступающего на скруббер, °С                   | 30,9               | 33,8                   |
| Массовая доля БУ в насыщенном масле, %                            | 1,9                | 1,7                    |
| Массовая доля БУ в обезбензоленном масле, %                       | 0,5                | 0,2                    |
| Температура насыщенного масла после скруббера, °С                 | 29,5               | 35,4                   |
| Температура насыщенного масла после теплообменника, °С            | 92,4               | 108,7                  |
| Температура насыщенного масла после трубчатой печи, °С            | 141,9              | 145,3                  |
| Температура обезбензоленного масла после колонны, °С              | 129,2              | 138,5                  |
| Температура обезбензоленного масла после теплообменника, °С       | 98,0               | 107,5                  |
| Температура верха колонны, °С                                     | 137,4              | 118,1                  |
| Температура низа колонны, °С                                      | 129,2              | 138,5                  |
| Температура паров после дефлегматора, °С                          | 82,7               | 84,9                   |
| Расход электроэнергии, кВт×ч/1000 м <sup>3</sup> газа             | 16,45              | 15,71                  |
| Расход пара, гКал/1000 м <sup>3</sup> газа                        | 0,0891             | 0,0838                 |
| Расход воды технической, м <sup>3</sup> /1000 м <sup>3</sup> газа | 0,0158             | 0,0163                 |



Регенерационная колонна, в отличие от регенератора испарительного типа, также имеет массообменные тарелки, которые более четко отделяют погоны поглотительного масла от донного остатка («полимеров»).

Вышеприведенные обстоятельства были приняты во внимание при принятии решения о способе модернизации бензольного отделения с использованием преимуществ традиционной схемы, несмотря на реализацию на предприятиях Украины в последнее время способов с орошением колонны сырым бензолом вместо флегмы [8].

Имеющееся теплообменное оборудование устарело морально и физически в процессе длительной эксплуатации. Так, возникала постоянная необходимость в чистке дефлегматоров, что приводило к повышенным расходам пара и трудовых ресурсов. До 40 % теплообменной поверхности дефлегматоров было заглушено, сопутствующее оборудование также требовало постоянного ремонта. В связи с высокими затратами на эксплуатацию изношенного оборудования была выполнена замена водяного, масляного дефлегматора и конденсатора с использованием аппаратов пластинчатого типа.

Стабилизация температурного режима отделения дистилляции за счет проведенной модернизации теплообменного оборудования привела к существенному улучшению показателей по расходу поглотительного масла. В табл. 2 приведена сравнительная характеристика двух периодов работы с повышенным и сниженным удельным расходом масла

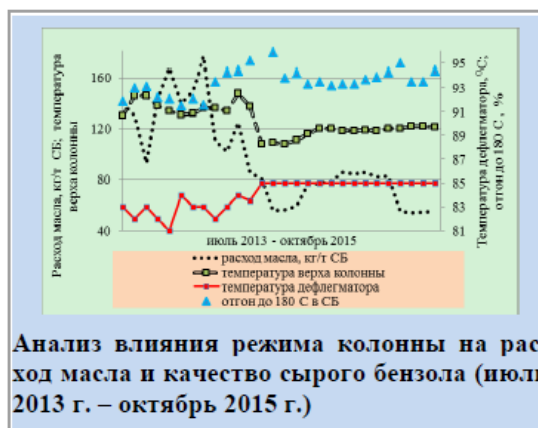
Анализируя приведенные данные, следует отметить, что расход масла сократился в среднем на 63 т в месяц, удельный расход масла сократился до 71 кг/т СБ, выработка полимеров упала на 27 т в месяц. Экономия призового поглотителя достигнута за счет следующих факторов:

- разработки улучшенного температурного режима дистилляционной колонны и сопутствующего теплообменного оборудования, прежде всего – пластинчатого типа;
- выбор поставщика, обеспечивающего более низкое содержание фенолов в свежем масле;
- снижение вывода масла с полимерами в условия вынужденного дефицита поступления свежего масла при сохранении высокой степени извлечения БУ

Суть улучшенного температурного режима дистилляции основывается, прежде всего, на том, что выросла температура насыщенного масла на выходе из нового дефлегматора пластинчатого типа. Вследствие этого нагрев масла в теплообменнике «масло-масло» спира-

льного типа увеличился в среднем на 16,3 °С; соответственно выросла и температура масла, поступающего в колонну. Температура дефлегматора была повышена до 85 °С, в результате чего количество флегмы на орошение колонны увеличилось. Температура верха колонны соответственно снизилась до 118 °С, отгон бензольных углеводородов из поглотительного масла улучшился. При таком режиме, вследствие повышения температуры масла, поступающего на колонну, и увеличения расхода флегмы, орошающей верх колонны, происходит снижение содержания БУ в обезбензолном масле (с 0,5 до 0,2 % по массе) и повышение доли отгона до 180 °С в сыром бензоле (с 92,7 до 94,1 %). Согласно данным табл. 2, удельный расход острого пара на колонну снижается, что не позволяет слишком понижать температуру кипения наиболее ценных легких погонов масла и предотвращает потерю масла с сырым бензолом.

На рисунке показана динамика изменения основных показателей работы бензольного отделения.



Уменьшение вывода масла из оборота привело к некоторому утяжелению масла по всем контролируемым параметрам. Кроме того, усредненная температура масла, подаваемого на скруббер, увеличилась (в основном, за счет зимних месяцев, чтобы препятствовать кристаллизации компонентов из масла). С одной стороны, абсорбционная способность масла в таких условиях понижается, но отгон самых легких компонентов (бензольных углеводородов) из утяжеленного масла улучшается за счет повышения разности температур кипения. Поэтому содержание бензольных углеводородов в масле дебензине снизилось до 0,2 %, а содержание БУ в очищенном газе – до 2,3 г/м<sup>3</sup>.

**Выводы**

Дефлегмационно-конденсационное теплообменное оборудование пластинчатого типа в условиях эксплуатации «классической» схемы дистилляции с орошением флегмой показало свою работоспособность и высокую эффективность.

Скорректированный температурный режим дистилляции позволит снизить потери масла с сырым бензолом, снизить расход острого пара и уменьшить удельный расход масла до 55-85 кг/т СБ. Предварительный нагрев насыщенного масла перед трубчатой печью до более высоких температур способствует большей стабильности масла.

Небольшой рост удельного веса оборотного масла с 1077 до 1087 кг/м<sup>3</sup> в данных условиях не снизил степень улавливания бензольных углеводородов.

**Библиографический список**

1. Kohl A.L. *Gas purification* / A.L. Kohl, R.B. Nielsen. – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
2. Банников Л.П. Особенности совместного поглощения кислых компонентов коксового газа раствором моноэтаноламина / Л.П. Банников, А.В. Костенко, С.В. Нестеренко, А.В. Панасенко // Углехимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 34-40.
3. Яценко О.А. Оптимизация затрат в бензольном отделении / О.А. Яценко, В.И. Саранчук / Химия и хи-

мическая технология: всеукр. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Днепропетровск, 2002. – С. 103-104.

4. Buskies U. *Economic process optimization strategies* / U. Buskies // *Chemical Engineering Technology*. – 1997. – № 20. – P. 63-70.

5. Белов К.А. Интенсификация работы бензольных отделений на коксохимических заводах / К.А. Белов, С.И. Лазорин. – Харьков: Металургиядат, 1959. – 142 с.

6. Лобзин В.И. Высококипящие компоненты в поглощительном масле / В.И. Лобзин, С.В. Мочальников, Г.А. Солодов, А.В. Папин, А.В. Неверов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 14-151.

7. Коробчанский П.Е. Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования / П.Е. Коробчанский, М.Д. Кузнецов. – М.: Металлургия, 1972. – 296 с.

8. Басий Ю.А. Модернизация бензольно-скрубберного отделения на ПАО "ЕВРАЗ ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКИЙ КХЗ". Замена бензольной колонны с применением тарельчатых устройств с неподвижными клапанами / Ю.А. Басий, П.Е. Максименко, С.И. Охрименко, Л.П. Банников // Углехимический журнал. – 2015. – № 5. – С. 35-40.

Рукопись поступила в редакцию 20.02.2016

---

**THE ANALYSIS AND THE WAYS TO REDUCE THE FLOW OF WASH OIL ON THE EXTRACTION OF BENZENE HYDROCARBONS FROM COKE OVEN GAS**

© Romanyuk I.V., Skripiy Yu.N., Klemin I.A., Mukina N.V. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

*The article describes the causes of and ways to reduce the flow of wash oil on the extraction of benzene hydrocarbons from coke oven gas. The influence of circulating oil density in this process in general should be considered complexly: both on the absorption, and on the desorption of benzene hydrocarbons. The preheating of saturated oil to a higher temperature before tubular furnace promotes greater oil stability. The efficiency has been shown of operation of plate-type heat transfer equipment. The adjusted temperature conditions helped to reduce the specific flow of oil on the extraction of benzene hydrocarbons.*

Keywords: benzene separation, distillation column, the reflux-condensation heat-exchange equipment, the specific flow of wash oil.

---