

НЕФТЯНОЙ КОКС – АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО ДЛЯ ЦЕМЕНТНОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Борисов И.Н.¹, Мандрикова О.С.¹, Мишин Д.А.¹

¹ФГБУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: xtsm@intbel.ru

В целях экономии энергоресурсов и уменьшения себестоимости готового продукта в цементной промышленности огромное применение находят вторичные виды топлив и сырья. На сегодняшний день все большее распространение получает нефтяной кокс, обладающий наилучшими свойствами среди альтернативных природному газу видов топлив, и используемый и в качестве выгорающей добавки к цементной сырьевой смеси. В статье рассмотрены технологические параметры использования нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки в шлам при мокром способе производства, необходимые для полного сгорания горючей составляющей. В работе рассмотрена возможность использования кокса с повышенным содержанием серы на предприятиях, использующих высокощелочное сырье.

Ключевые слова: нефтяной кокс, альтернативное топливо, выгорающая добавка, теплообмен, высокосернистые нефти, высокощелочное сырье

PETCOKE IS ALTERNATIVE FUEL FOR CEMENT ROTATING KILN

Borisov I.N.¹, Mandrikova O.S.¹, Mishin D.A.¹

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostyukova, 46), e-mail: xtsm@intbel.ru

For saving of energy resources and reducing of finished product prime cost in the cement industry secondary kinds of fuels and raw materials have huge application. Nowadays petcoke becomes bigger spread. It has the best properties among fuels which are alternative ones of natural gas and it use as burning addition for the cement raw mix. The article reviews technological parameters of using of the petcoke as the burning addition for raw suspension in wet process which are required for complete burning of the burnable part. In the article the ability of using of the petcoke with sulfur high concentration was reviewed for plants which use strongly alkaline raw materials.

Keywords: petcoke, alternative fuel, burning addition, heat exchange, high-sulfur oil, strongly alkaline raw materials

В современном мире, ввиду повсеместно ведущейся энергетической политики, одной из приоритетных задач любого государства является повышение эффективности использования топливно-энергетических ресурсов и создание необходимых условий для перевода экономики страны на энергосберегающий путь развития. Уровень экономического развития любой страны определяется не количеством добытых или потребленных топливно-энергетических ресурсов, а эффективностью их использования [1, 4].

Цементная промышленность является одним из крупнейших потребителей энергии, а именно топливных ресурсов, доля которых в себестоимости продукции составляет 30-40%. Особенностью цементной промышленности РФ является использование газообразного топлива при обжиге клинкера, поэтому многие научные исследования в настоящее время направлены на минимизацию топливных затрат путем замены части дорогого природного топлива более дешевым альтернативным.

Все большее внимание специалистов как перспективное технологическое топливо

привлекает нефтяной кокс, являющийся отходом нефтеперерабатывающих предприятий, и по своим качественным характеристикам превосходящий многие природные топливные ресурсы.

Сырьем при получении нефтяного кокса являются тяжелые фракции нефти, образующиеся в результате атмосферной и вакуумной перегонки нефти (мазуты, полугудроны, гудроны), крекинг-остатки от термического крекинга мазутов и гудронов, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки масляного производства (асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и др.). Из всех нефтяных остатков, склонных к образованию различных видов структур кокса, наиболее предпочтительными считаются ароматические концентраты (дистиллятный крекинг-остаток) и некоторые другие высокомолекулярные углеводороды.

Нефтяной кокс представляет собой твердый остаток вторичной переработки нефти или нефтепродуктов, получаемый при замедленном коксовании тяжелых нефтяных остатков. Основным назначением процесса замедленного коксования является максимальная выработка дистиллятов для последующего получения из них моторных топлив, а получаемый при этом нефтяной кокс рассматривается как побочный продукт, что и определяет его низкую стоимость.

В России эксплуатируется девять установок замедленного коксования различной мощности, и суммарный выход кокса в 2004 году составил 1089 тысяч тонн. Основными производителями кокса являются ОАО «Роснефть-Ангарская НХТ» (Ангарск, Иркутская область), ОАО «Роснефть-Комсомольский НПЗ» (Комсомольск-на-Амуре, Хабаровский край), ОАО «Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ» (Новокуйбышевск, Самарская обл.), ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» (Волгоград), ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» (Пермь), ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» (Омск), ОАО «НОВОЙЛ» (Уфа, Республика Башкортостан), ОАО «Уфанефтехим» (Уфа, Республика Башкортостан), ОАО «Завод "Сланцы"» (Сланцы, Ленинградская область).

Нефтяной кокс в отличие от натурального топлива имеет высокую удельную теплоту сгорания до 8000 ккал/кг, которая существенно превышает теплоту сгорания всех известных видов натурального твердого топлива. По ряду топливных характеристик нефтяной кокс является твердым аналогом мазута. Подобно мазутам нефтяной кокс отличается относительной дешевизной и низкой зольностью, которая колеблется в пределах 1%, что несопоставимо с зольностью ископаемых углей.

Нефтяной кокс может успешно применяться как в качестве части основного топлива, так и в качестве выгорающей добавки, вводимой в сырьевую смесь. Однако, если при использовании нефтяного кокса в качестве альтернативного топлива особых проблем не возникнет.

кает, то при введении нефтяного кокса в сырьевую смесь либо шлам с целью экономии технологического топлива необходимо учитывать ряд параметров, причем применительно к используемому способу производства.

При рассмотрении возможности использования нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки необходимо обеспечивать полное сгорание горючей составляющей, для чего необходима определенная температура и теплообмен в факельном пространстве при вынужденном значительном избытке воздуха. Кроме того, следует учитывать предельно возможную концентрацию выгорающей добавки в зависимости от технологических параметров работы вращающейся печи.

На рис. 1 приведены результаты дифференциально-термического анализа кокса, которые свидетельствуют о том, что выход легколетучих практически начинается со 100-150°C и наиболее интенсивно протекает в интервале температур 250–600°C. Возможность воспламенения и выгорания легколетучей составляющей при 150°C подтверждается исследованиями [5, 8].

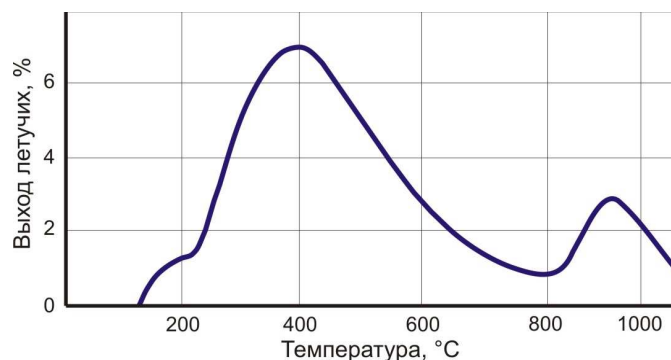


Рис. 1. Интенсивность выхода летучих из кокса в зависимости от температуры

При рассмотрении возможности полного выгорания летучих, выделяющихся в интервале 100-350°C, следует отметить, что высокая скорость горения топлива обычно наступает выше 700°C. Ниже этой температуры в промышленных топках, как правило, наблюдается недожог топлива [4].

В цементных агрегатах сухого способа, где теплообмен осуществляется в пылегазовой среде и, следовательно, температуры газа и материала практически совпадают, есть большая вероятность, что попавшие в низкотемпературную среду летучие топлива не успеют сгореть за несколько секунд в верхнем циклонном теплообменнике. В печах же мокрого способа производства совершенно другие условия – газовая фаза отделена от материала, и теплооб-

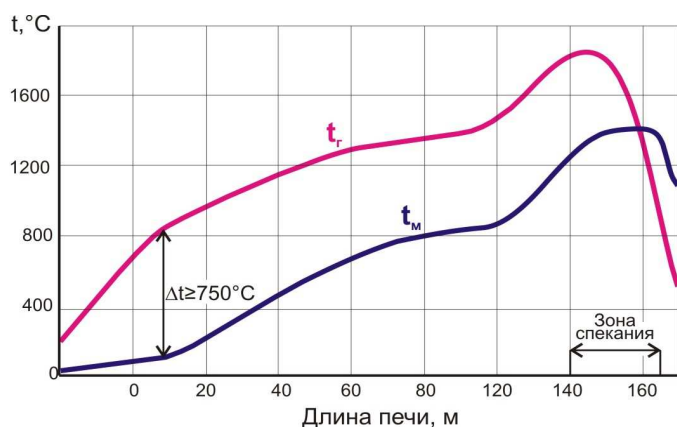


Рис. 2. Экспериментально-расчетные значения температуры газового потока t_r и материала t_m по длине печи 4,5/5×170 м

мен происходит через поверхность слоя. При этом температура газового потока намного выше температуры материала.

Экспериментально-расчетные значения этих величин свидетельствуют, что температура газа в низкотемпературной области по крайней мере на 750°C выше температуры материала (рис. 2), поэтому возгоняемые из материала летучие при $100\text{--}400^\circ\text{C}$ попадают в газовую среду с температурой $850\text{--}1150^\circ\text{C}$, где произойдет их быстрое полное сгорание. Таким образом, температурные условия во вращающейся печи мокрого способа позволяют обеспечить выгорание горючей добавки материала даже, если выход летучих из материала происходит при 100°C .

Следующим необходимым условием использования кокса в качестве выгорающей добавки является наличие достаточного количества кислорода в холодной части печи для окисления введенного в шлам топлива. В результате перераспределения топлива, так как часть топлива сжигается с холодного конца печи, с горячего обреза подается топлива меньше на эквивалентную величину замещения. Поэтому топливо в горячей части печи сгорает в условиях повышенного коэффициента избытка воздуха (α), что приводит к снижению температуры факела и, следовательно, снижению теплообмена в зоне спекания. При запредельно высоком α температура продуктов горения может оказаться заниженной настолько, что не обеспечит разогрев материала до температуры спекания клинкера – 1450°C .

Однако, следует отметить, что температура горения топлива зависит не только от коэффициента избытка воздуха – α , но и от температуры вторичного воздуха, которая определяется эффективностью работы холодильника, то есть зависит от теплотерь с клинкером – $q_{\text{кл}}$.

Однако, следует отметить, что температура горения топлива зависит не только от коэффициента избытка воздуха – α , но и от температуры вторичного воздуха, которая определяется эффективностью работы холодильника, то есть зависит от теплотерь с клинкером – $q_{\text{кл}}$.

Комплекс теплотехнических расчетов был сделан для условий, когда тепловой КПД холодильника изменялся от 0,5 до 1, то есть при изменении $q_{\text{кл}}$ от 0 до 800 кДж/кг клинкера. Результаты расчетов температуры факела и удельного теплообмена в зоне спекания в виде номограмм представлены на рис. 3 и свидетельствуют, что достаточно резко эти величины снижаются при вводе в сырьевую смесь более 3% выгорающей добавки и увеличения $q_{\text{кл}} > 400 \text{ кДж/кг}$ клинкера.

Кроме того, как уже говорилось ранее, для использования нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки следует также определять необходимую величину удельного теплооб-

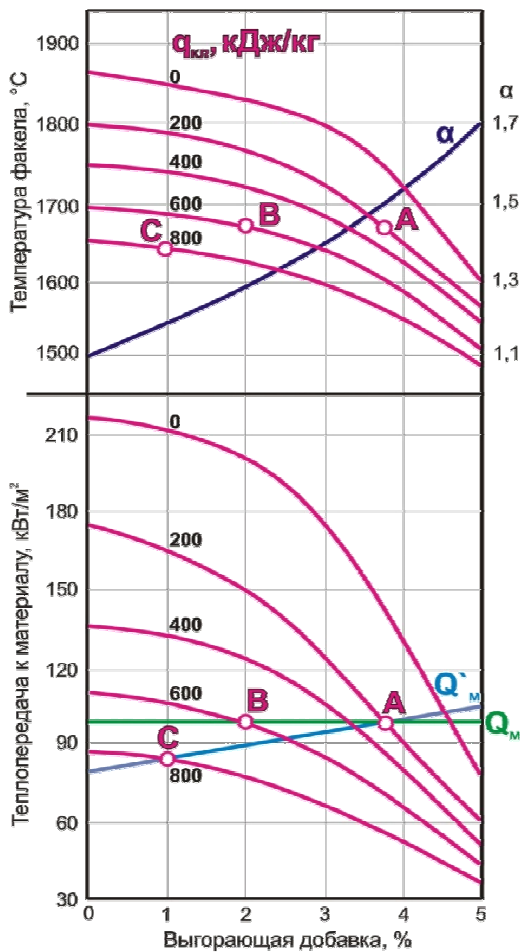


Рис. 3. Изменение температуры факела и теплообмена в зоне спекания в зависимости от концентрации выгорающей добавки, теплопотерь с клинкером $q_{кл}$ и коэффициента избытка воздуха α

устойчивых сульфатов калия и натрия или смешанных щелочно-сульфатных фаз, ввод серы с нефтяным коксом в сырьевую шихту может существенно уменьшить отрицательное влияние щелочей. Повышенное количество SO_4^{2-} одновременно катализирует процесс связывания CaO и ослабляет тормозящее действие на него ионов Na^+ и K^+ [2, 6].

Однако при использовании нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки возникает опасность возгонки щелочных сульфатов, являющихся летучими компонентами, что существенно усложняет процесс обжига клинкера образованием наростов и кольцообразованием в зоне цепной завесы в печах мокрого способа и настелей в печах сухого способа производства. Для печей как мокрого, так и сухого способов производства существует возможность решения данной проблемы

мена в зоне спекания, достаточную для получения клинкера. Величина теплопередачи от газового потока к материалу должна быть не ниже $\approx 80 \text{ кВт/м}^2$, что можно обеспечить при вводе выгорающей добавки в количестве 3,15% (точка А, рис. 4). При этом $t_{\phi} = 1660^\circ\text{C}$ и $\alpha = 1,42$. Следовательно, максимальная концентрация горючей составляющей в шламе, при которой возможно получить клинкер, может достигать 3%.

Проблематичным при использовании нефтяного кокса является повышенное содержание в нем SO_3 которое может достигать 8%, так как в нашей стране значительную часть в общем выходе составляют сернистые и высокосернистые нефти. Исходя из этого, наиболее эффективным является использование нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки на заводах, использующих высокощелочное сырье, что позволяет нейтрализовать негативное воздействие щелочей на процесс обжига клинкера и качество готового продукта. Так как щелочи в первую очередь реагирует с SO_3 с образованием

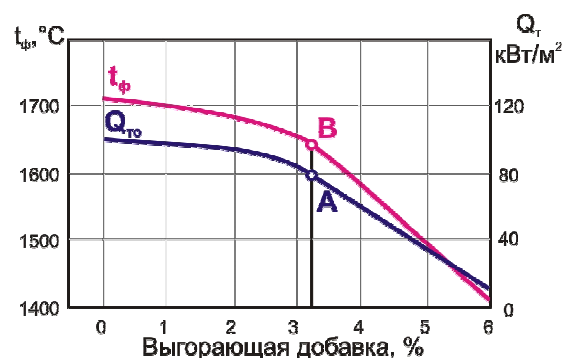


Рис. 4. Изменение температуры факела и теплообмена в зоне спекания в зависимости от концентрации выгорающей добавки

поддержанием окислительной атмосферы в печи, при которой возгонка щелочных сульфатов минимальна [3]. Так как в печах сухого способа невозможно полностью исключить возгонку, в них необходимо применение байпаса для вывода из системы части щелочесодержащих и сульфатсодержащих отходящих газов. Также обязателен контроль содержащегося в сырьевой смеси количества SO_3 , возгонка которого оказывает непосредственное влияние на возможность настылеобразования [7].

Таким образом, количество возможно вносимой нефтяным коксом серы для заводов, работающих по мокрому способу производства, будет определяться содержанием щелочей в сырьевой шихте, а для заводов сухого способа – использованием системы байпасирования.

Кроме того, для решения проблемы повышенного содержания серы в коксе существуют технологии по обессериванию нефтяного кокса. Для этого активно используется прокаливание кокса. Еще один путь получения обессеренного нефтяного кокса из высокосернистых марок нефти – это предварительное удаление серы из сырой нефти методом гидрообессеривания, гидрокрекинга или деасфальтизации. Этот вариант считается более действенным, несмотря на то, что является более сложным и требует дополнительных затрат.

Технология применения нефтяного кокса уже апробирована и активно используется на Савинском цементном заводе в Архангельской области. Там применяется нефтяной кокс трех марок калорийностью 7900-8200 ккал/кг с содержанием серы до 4,5%, характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика марок нефтяного кокса,
используемого на Савинском цементном заводе

Марка кокса	Влажность, %	Летучие, %	Зольность, %
Б	11,41	13,83	3,53
В	9,73	16,93	0,44
С	8,26	15,11	0,52

Таким образом, нефтяной кокс благодаря высокой теплотворной способности и низкой зольности является уникальным альтернативным топливом. Максимальное количество его ввода в шлам зависит, в первую очередь, от КПД холодильника и не должно превышать 3-3,5%. Сера, вносимая в сырьевую смесь с коксом, будет связываться с оксидами щелочных металлов и выводиться с клинкером, уменьшая процессы кольцообразования в холодной части печи в результате снижения циркуляции солей щелочных металлов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08025/14 р_офи_м.

Список литературы

1. Борисов И.Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака / И.Н. Борисов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2008. – № 2. – С. 11-13.
2. Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев // Под ред. Горопова Н.А. – М: Изд-во лит-ры по строительству, 1964. – 200 с.
3. Классен В.К. Обжиг портландцементного клинкера / В.К. Классен – Красноярск: Стройиздат, 1994. – 323с.
4. Классен В.К. Техногенные материалы в производстве цемента / В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов. – Белгород, 2008. – 125 с.
5. Кнорре Г.Ф. Топочные процессы / Г.Ф. Кнорре. – М.: Госэнергоиздат, 1959. – 395 с.
6. Осокин А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова – М: Стройиздат, 1993. – 328 с.
7. Tokheim L.-A, Dr.-Ing. Kiln system modification for increased utilization of alternative fuels as Norcem Brevik / Dr.-Ing. L.-A. Tokheim // Cement international. – 2006. – №4, Vol. 4. – С. 52-59.
8. Veh P.O. Vom Wessen der Kohlenstaubflamme / P.O. Veh // Radex-Rundschau. –1951. – Vol. 4.

Рецензенты:

Кривобородов Ю.Р., д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва;

Куликов Б.П., д.х.н., генеральный директор ООО «Безотходные и малоотходные технологии», г. Иркутск.