

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая
технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
«__» _____ 20 __ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза
для газового сырья

Исполнитель

студент группы 1107-об

_____ А.Р. Алексеев
(подпись, дата)

Руководитель

доцент, канд. хим. наук

_____ С.А. Лескова
(подпись, дата)

Консультант

по безопасности жизнедеятельности

доцент, канд. техн. наук

_____ А.В. Козырь
(подпись, дата)

Нормоконтроль

проф., док. хим. наук

_____ Т.А. Родина
(подпись, дата)

Благовещенск 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
«_____» _____ 20__ г.

З А Д А Н И Е

К выпускной квалификационной работе студента Алексева Александра Руслановича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья» утверждена Приказом от 03.04.2025 г №878-УЧ
2. Срок сдачи студентом законченной работы 19.06.2025 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Производительность установки по этилену – 312 500 т/год. Массовое соотношение водяной пар : сырье – 0,33. Степень конверсии этана – 68 %. Потери этилена – 0,94 %. Годовой фонд рабочего времени – 8016 ч. Избыток воздуха – 10 %. Литературные данные. Технологическая документация, нормативная и иная документация
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по процессам пиролиза, анализа факторов, влияющих на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья. Характеристика сырья и готовой продукции установки. Описание технологической схемы установки пиролиза. Материальный баланс. Расчет оборудования. Экономическое обоснование предлагаемых решений по совершенствованию процесса. Безопасность и экологичность производства.
5. Перечень материалов графической части: Технологическая схема установки пиролиза.
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность и экологичность производства»
7. Дата выдачи задания 18.04.2025 г

Руководитель выпускной квалификационной работы: Лескова Светлана Анатольевна, доцент, канд. хим. наук

Задание принял к исполнению 18.04.2025 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 95 с., 16 рисунков, 21 таблицу, 69 формул, 39 источников.

ПИРОЛИЗ, ЗМЕЕВИКИ ПЕЧЕЙ ПИРОЛИЗА, ГАЗОВОЕ СЫРЬЕ, ЭТАН, ПРОПАН-БУТАНОВАЯ ФРАКЦИЯ, ЭТИЛЕН, КОКСООБРАЗОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС, ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ

Темой работы является анализ факторов, влияющих на работу змеевиков печей пиролиза при переработке газового сырья, а также разработка технологических решений для повышения надежности и экологичности процесса.

В ходе выполнения работы проведен анализ литературных источников по теоретическим основам пиролиза, включая влияние температуры, давления, времени пребывания и состава сырья на выход целевых продуктов (этилена, пропилена). Рассмотрены конструктивные особенности трубчатых печей и закально-испарительных аппаратов, методы снижения коксообразования и оптимизации тепловой нагрузки.

В технологической части описаны характеристики сырья и готовой продукции, представлена схема установки пиролиза и выполнены расчеты. В экономической части оценена целесообразность модернизации печи для повышения производительности и снижения энергозатрат.

Работа включает чертеж технологической схемы и анализ вопросов безопасности, включая меры защиты от аварийных ситуаций. Полученные результаты направлены на оптимизацию процесса пиролиза и повышение экономической эффективности производства олефинов.

					ВКР. 949893.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разраб.	Алексеев А.Р.				Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья	Лит	Лист	Листов	
Пров.	Лескова С.А.					у	3	95	
						АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об			
Н. контр.	Родина Т.А.								
Зав. каф.	Гужель Ю.А.								

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Литературный обзор	7
1.1 История открытия и этапы развития пиролиза.....	7
1.2 Теоретические основы процесса пиролиза	9
1.2.1 Влияние температуры	13
1.2.2 Влияние давления и степени разбавления паром.....	15
1.2.3 Влияние времени пребывания	17
1.2.4 Влияние состава сырья.....	18
1.3 Аппаратурное оформление процесса пиролиза.....	20
1.3.1 Трубчатые печи.....	20
1.3.2 Закально-испарительный аппарат.....	25
2 Технологическая часть	27
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	27
2.2 Описание технологической схемы установки пиролиза	31
2.3 Основное оборудование установки пиролиза.....	36
2.4 Технологический расчет	39
2.4.1 Расчет материального баланса	39
2.4.2 Расчет процесса горения	49
2.4.3 Расчет КПД печи, тепловой нагрузки и расхода топлива	53
2.4.3 Расчет основного технологического оборудования.....	59
2.5 Повышение долговечности змеевиков печей пиролиза	61
2.5.1 Факторы влияния на работу змеевиков.....	61
2.5.2 Меры повышения долговечности змеевиков	64
2.5.3 Оптимизация теплового режима через высокоизлучающее керамическое покрытие футеровки	65

					ВКР. 949893.180301.ПЗ										
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья					Лит		Лист		Листов	
Разраб.	Алексеев А.Р.									у		4		95	
Пров.	Лескова С.А.														
Н. контр.	Родина Т.А.														
Зав. каф.	Гужель Ю.А.														
					АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об										

3 Экономическая часть	72
4 Безопасность и экологичность производства.....	77
4.1 Влияние аварийных ситуаций на персонал, оборудование и окружающую среду	83
4.2 Меры защиты от аварийных ситуаций	86
Заключение	90
Библиографический список	91

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под- пись	Дата		5

ВВЕДЕНИЕ

Процесс пиролиза занимает ключевую роль в современной химической и нефтеперерабатывающей промышленности, являясь основным методом получения низших олефинов – этилена, пропилена и бутиленов. Эти соединения служат сырьем для производства полимеров, синтетического каучука и множества других продуктов. Однако эффективность пиролиза напрямую зависит от состояния технологического оборудования, в частности змеевиков печей, которые подвержены термическим, коррозионным и механическим нагрузкам. Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения надежности работы змеевиков, а также оптимизации энергозатрат в условиях роста требований к экологичности и экономической целесообразности производственных процессов.

Целью работы является анализ факторов, влияющих на функционирование змеевиков печей пиролиза при переработке газового сырья (этана и пропан-бутановой фракции), а также разработка технологических решений для повышения их эффективности и экологической безопасности. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение теоретических основ пиролиза и анализ литературных данных.
2. Исследование конструктивных особенностей трубчатых печей и заключочно-испарительных аппаратов.
3. Выполнение технологических расчетов.
4. Оценка экономической целесообразности модернизации печи пиролиза.
5. Анализ факторов воздействия процесса на окружающую среду и мер обеспечения безопасности при эксплуатации оборудования.

					ВКР. 949893.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья	Лит	Лист	Листов	
Разраб.	Алексеев А.Р.					у	6	95	
Пров.	Лескова С.А.					АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об			
Н. контр.	Родина Т.А.								
Зав. каф.	Гужель Ю.А.								

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История открытия и этапы развития пиролиза

Пиролиз, происходящий от греческих слов πῦρ – огонь, жар и λύσις – разложение, распад, представляет собой процесс термического разложения органических веществ в условиях отсутствия или ограниченного доступа воздуха. Этот метод применяется для переработки древесины, нефтепродуктов, угля и других органических материалов. Хотя научное осмысление пиролиза началось сравнительно недавно, его практическое использование насчитывает тысячелетия. Например, в древних цивилизациях, таких как Египет и Китай, пиролиз уже применялся для получения древесного угля, который использовался в металлургии и бытовых целях.

Исторически одним из первых примеров промышленного применения пиролиза стало производство сосновой смолы в России, начиная с XII века. Этот процесс, известный как смолокурение, использовался для пропитки канатов и деревянных судов. В XVI веке шведские мастера адаптировали пиролиз для получения сосновых смол, которые применялись для обработки корабельной древесины. Древесину нагревали в герметичных медных чанах до температур в диапазоне от 400 °С до 500 °С, что позволяло выделять маслянистые смолы, скапливающиеся на дне сосуда [1]. Позднее, с развитием металлургии, пиролиз древесины стал основой для производства древесного угля, который использовался не только в металлургии, но и как бездымное топливо и адсорбент. Кроме того, пиролиз некоторых видов древесины издавна применялся для получения коптильных газов, которые использовались для консервации мясных и рыбных продуктов [2].

Научное изучение пиролиза началось в эпоху промышленной революции, когда возрос интерес к химическим процессам, связанным с переработкой угля

					ВКР. 949893.180301.ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.	Алексеев А.Р.				Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья		
Пров.	Лескова С.А.						
Н. контр.	Родина Т.А.						
Зав. каф.	Гужель Ю.А.						
					Лит	Лист	Листов
					у	7	95
					АмГУ, ИКуИН, гр. 1107-об		

и нефти. В XIX веке пиролиз стал ключевым процессом в производстве светильного газа – смеси водорода, метана и окиси углерода, которая использовалась для освещения городов. Важную роль в развитии пиролиза сыграли российские ученые. В 1875 году Александр Александрович Летний обнаружил, что при нагревании тяжелых нефтяных остатков выше 300 °С образуются более легкие продукты, такие как бензин и керосин. Два года спустя он запатентовал процесс пиролиза углеводородов, что стало важным шагом в развитии нефтехимии. Летний А. А. также выделил из нефти ароматические углеводороды, такие как бензол и толуол, что открыло новые возможности для химической промышленности [1].

В начале XX века пиролиз получил новый импульс благодаря развитию нефтехимии. Первые промышленные установки для производства этилена были созданы на базе азотной промышленности. Этилен, который изначально получали как побочный продукт из коксовых газов, стал ценным сырьем для химической промышленности. В Советском Союзе первая установка для получения концентрированного этилена мощностью 500 тонн в год была запущена в 1935 году на опытном заводе АзСК (ВНИИОлефин, г. Баку). Этилен и пропилен выделяли из газов пиролиза керосина методом низкотемпературной ректификации [3].

Широкое промышленное применение пиролиза для производства низших олефинов началось в 1950-х годах. В этот период пиролизу подвергали разнообразное сырье – от этана до сырой нефти. Сегодня мощности современных этиленовых установок достигают 500 – 700 тысяч тонн в год, а в некоторых регионах создаются межзаводские этиленопроводы, объединяющие несколько производств в единую систему. Ярким примером такой инфраструктуры является «Поволжское этиленовое кольцо» – уникальная система трубопроводов для транспортировки этилена между предприятиями в Нижнекамске, Уфе, Стерлитамаке, Салавате и Казани. Эта система, протяженностью 780 км, включает два основных маршрута: «Нижнекамск-Казань» и «Нижнекамск-Уфа-Стерлитамак-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

Салават». Эксплуатацию системы осуществляет ООО «Управление этиленопроводов Нижнекамскнефтехим», дочернее предприятие ПАО «Нижнекамскнефтехим». Это единственная в России система этиленопроводов, которая играет ключевую роль в обеспечении сырьем химических предприятий Поволжья [4].

В 1930-е годы в СССР пиролиз твердого топлива стал важным направлением в энергетике. В условиях дефицита нефтепродуктов широко применялись газогенераторные установки, которые преобразовывали древесину и уголь в горючий газ. Эти установки использовались для работы автомобилей и промышленного оборудования, что позволило решить проблему нехватки топлива [1].

Во второй половине XX века интерес к пиролизу возрос в связи с необходимостью переработки отходов и снижения экологической нагрузки. Пиролиз стали рассматривать как метод утилизации пластика, резины и других органических материалов. В 1989 году в Европе была запущена демонстрационная установка Alten в Италии, которая производила пиролизное масло и уголь с выходом по 25 % каждого продукта. В Швейцарии предприятие Bio-Alternative перерабатывало отходы лесопереработки и муниципальные отходы, получая пиролизное масло с выходом 20 %. Эти проекты вызвали значительный интерес к пиролизным маслам как к перспективному продукту [2].

Сегодня пиролиз продолжает развиваться как важный процесс в химической промышленности, энергетике и экологии. Современные исследования направлены на оптимизацию процесса, повышение выхода целевых продуктов и снижение негативного воздействия на окружающую среду.

1.2 Теоретические основы процесса пиролиза

Пиролиз представляет собой термический процесс глубокого разложения углеводородного сырья при высоких температурах (750 °C – 900 °C) без доступа кислорода [5]. Процесс является наиболее интенсивной формой термического крекинга и широко используется в нефтехимической промышленности для получения низкомолекулярных продуктов – алкенов (этилен, пропилен, бутилен).

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

Процесс получил широкое промышленное распространение в период 1920-1940 годов. Современные пиролизные установки достигают мощности до 1,5 млн тонн этилена в год. В промышленных условиях процесс осуществляется при давлениях около атмосферного (0,1 – 0,3 МПа избыточного) и очень коротких интервалах времени пребывания сырья в зоне реакции (0,1 – 0,5 секунды) [6].

Процесс характеризуется деструктивным превращением исходных углеводородов под действием высокой температуры. В результате пиролиза происходит расщепление сложных органических соединений на более простые молекулы [7].

В зависимости от типа сырья и выбранных технологических параметров можно получить различный состав продуктов. Как правило, основными продуктами пиролиза являются этилен и пропилен, которые являются ключевыми мономерами для производства полимеров [5]. При этом степень выхода целевых продуктов может существенно варьироваться в зависимости от условий проведения процесса.

Сырьем для пиролиза могут служить как газообразные вещества (этан, пропан, бутан и их смеси), так и жидкие углеводородные фракции (нафта, широкая фракция легких углеводородов). Выбор конкретного типа сырья определяется его доступностью и экономической эффективностью переработки [7].

Исторически сложилось, что в 50-е годы XX века основным сырьем служили сжиженные газы (этан, пропан, бутан). С начала 1960-х годов значительно возросла доля жидкого углеводородного сырья. Следует отметить, что после мирового энергетического кризиса середины 1980-х годов произошел новый поворот – газообразное сырье снова стало занимать значительную долю в структуре пиролизного сырья, достигнув более 40 % в современных условиях [8].

Диаграмма, показывающая динамику использования различных видов сырья: бензин, пропан, этан, газойль и других, представлена на рисунке 1 [7].

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

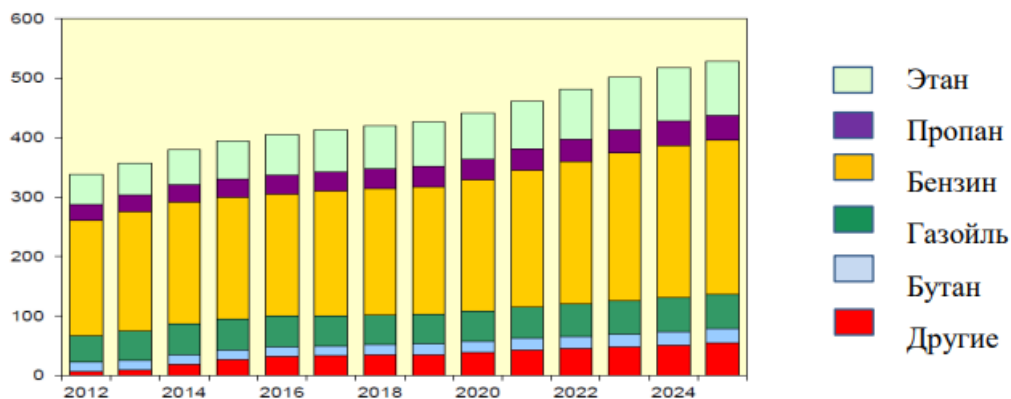


Рисунок 1 – Потребление сырья пиролиза в мире, млн т/год

Экспериментальные исследования совместного пиролиза этана с ограниченным содержанием пропана (12 % – 15 % масс.) показали, что этот подход позволяет увеличить выход целевого продукта – этилена по сравнению с пиролизом чистого этана [9]. Исследования проводились на трубчатых печах Technip со змеевиками SMK производительностью 18 т/ч при 827 °С – 829 °С и подаче водяного пара 30 % – 40 % к сырью. При этом наблюдается незначительное снижение выхода пропилена, что согласуется с литературными данными [8].

Сегодня мировая мощность установок пиролиза составляет около 113 млн тонн в год по этилену и 38,6 млн тонн по пропилену [8]. Процесс пиролиза является важнейшим источником получения низкомолекулярных непредельных углеводородов и ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы), которые широко применяются в производстве пластиков, синтетического каучука, эластомеров и других материалов [10].

Промышленная реализация процесса требует специального оборудования и строгого контроля над основными технологическими параметрами: температурой, временем пребывания сырья в зоне реакции, давлением и степенью разбавления паром. Это позволяет достигать необходимого уровня конверсии сырья и оптимального соотношения продуктов [6].

Процесс пиролиза углеводородов характеризуется сложной системой взаимосвязанных реакций, которые условно можно разделить на две последовательные стадии [11, 12]. На первой стадии происходят первичные реакции тер-

мического расщепления алканов и циклоалканов с образованием основных продуктов – олефинов, диолефинов, более мелких алканов и водорода. Эти реакции протекают с увеличением объема реакционной массы и способствуют получению целевых продуктов – низших олефинов (этилена и пропилена) [13].

Основные типы первичных реакций представлены следующими уравнениями:

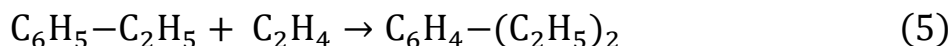
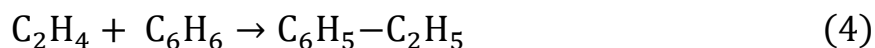
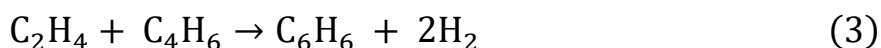
а) расщепление алканов



б) дегидрирование алканов



Вторая стадия характеризуется вторичными реакциями, в которых образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются дальнейшему дегидрированию, конденсации и полимеризации. Это приводит к формированию циклических ненасыщенных соединений и ароматических углеводородов:



Завершающим этапом этих преобразований является образование многоядерных ароматических соединений и твердого углеродистого продукта – пиролизного кокса [13].

В промышленных условиях (атмосферное давление, температура 1000 – 1150 К) реакции пиролиза протекают в газовой фазе по механизму свободнорадикальных процессов [11, 12]. Такое деление реакций на первичные и вторичные является условным, так как многие процессы могут происходить параллельно и переплетаться [14].

Образование пиролизного кокса может происходить за счет прямого разложения углеводородов на углерод и водород:



					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

1.2.1 Влияние температуры

Температурный режим играет определяющую роль при пиролизе углеводородного сырья для получения олефинов. При изотермических условиях процесс характеризуется специфическими зависимостями между параметрами процесса и выходом продуктов. В ходе пиролиза бензина наблюдаются максимумы выхода различных олефинов: бутиленов, пропилена и этилена, причем каждый последующий достигается при более высоких температурах, что объясняется различной реакционной способностью компонентов во вторичных реакциях распада (рисунок 2) [3].

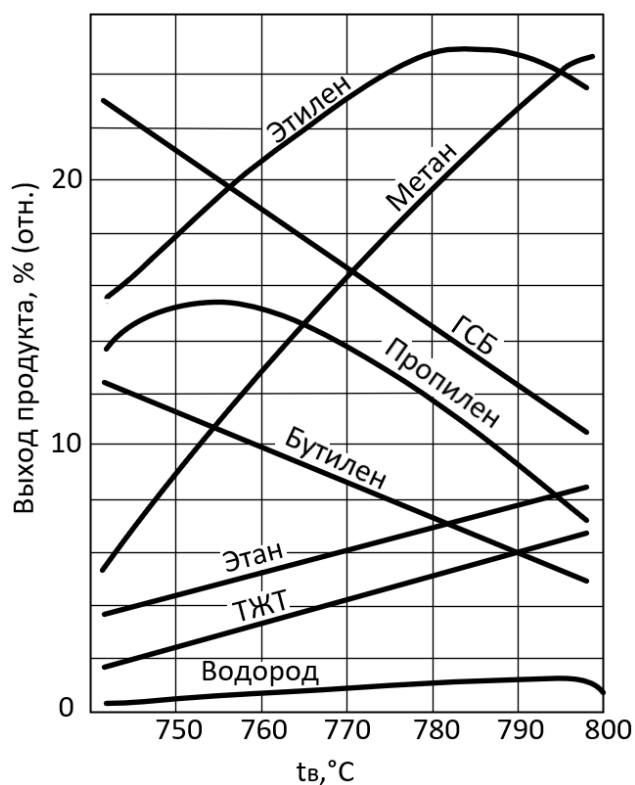


Рисунок 2 – Зависимость выходов продуктов пиролиза бензина от температуры на выходе из печи

Процесс пиролиза можно разделить на две основные зоны по температурному профилю (рисунок 3). В первой происходит интенсивное образование олефинов за счет распада тяжелых радикалов, а во второй – преобладают вторичные реакции, приводящие к образованию побочных продуктов: метана, водорода и пиросмолы [3].

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						13
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

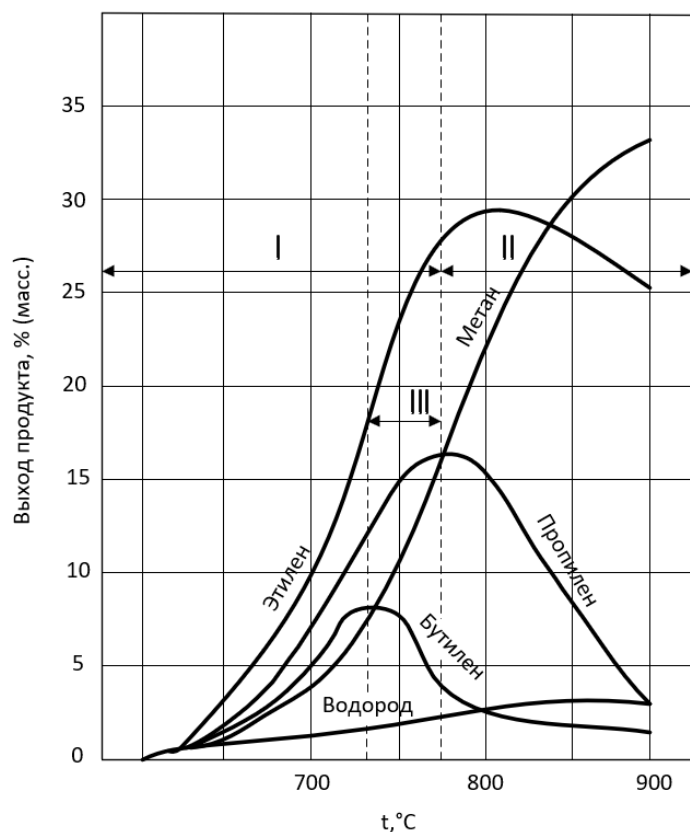


Рисунок 3 – Зависимость выхода продукта от температуры процесса

Характер протекания этих реакций в значительной степени зависит от формы температурного профиля вдоль реакционного змеевика, которая существенно влияет на состав продуктов (рисунок 4) [15]. Выпуклая форма способствует увеличению выхода легких олефинов, особенно этилена, тогда как вогнутая форма благоприятствует образованию более тяжелых олефинов – пропилена и бутенов.

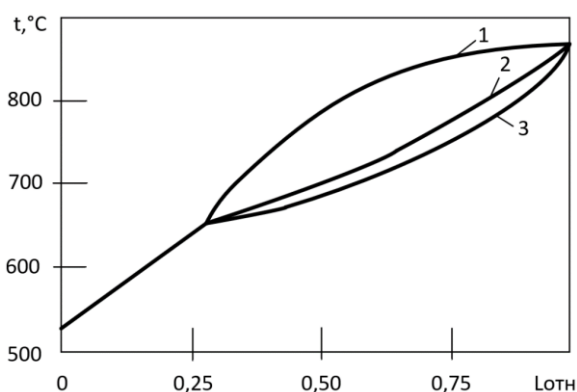


Рисунок 4 – Профиль температур по длине реактора:

1 – выпуклый, 2 – прямолинейный, 3 – вогнутый

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Практическая реализация процесса требует строгого контроля температурного режима [16, 17]. Максимальная температура поверхности труб радиантной секции может достигать 1100 °С – 1150 °С, что является предельным значением для большинства жаропрочных материалов. Для обеспечения безопасной эксплуатации необходимо организовать равномерный подвод тепла таким образом, чтобы избежать перегрева отдельных участков трубчатой печи.

Особое внимание следует уделять предотвращению коксообразования, которое усиливается при высоких температурах и резких колебаниях температурного режима [18]. Отложение кокса не только снижает эффективность теплообмена, но и приводит к ускоренному износу трубчатых систем, что может стать причиной аварийных ситуаций [19]. Регулярный контроль состояния оборудования и своевременная очистка внутренних поверхностей труб являются важными мерами для обеспечения стабильной работы установки пиролиза.

Температура входа сырьевой смеси в реактор обычно составляет 500 °С – 650 °С, что позволяет минимизировать нежелательные реакции разложения в конвекционной секции печи [15]. Такой подход помогает оптимизировать процесс и повысить выход целевых продуктов.

1.2.2 Влияние давления и степени разбавления паром

Давление в реакционной системе оказывает существенное влияние на эффективность процесса пиролиза. Повышение давления приводит к снижению выходов олефинов и увеличению выхода метана, жидких продуктов и кокса. Этот эффект объясняется как увеличением времени пребывания смеси в реакторе, так и изменением скоростей элементарных реакций второго порядка [3].

Снижение давления способствует смещению химического равновесия первичных реакций разложения и дегидрирования в сторону продуктов реакции за счет увеличения объема газовой фазы. При этом повышение давления, напротив, способствует протеканию реакций, сопровождающихся уменьшением объема, таких как полимеризация олефинов и алкилирование парафинов [7].

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

В практической реализации процесса давление в реакционной зоне обычно составляет 0,03 – 0,12 МПа, причем более низкие значения предпочтительнее для получения высоких выходов олефинов [15]. Профиль давления по длине реакционного змеевика характеризуется монотонным убыванием от входа к выходу (рисунок 5). Наиболее значительное негативное влияние оказывает повышение давления на конечном участке змеевика, где содержание олефинов достигает максимума [3].

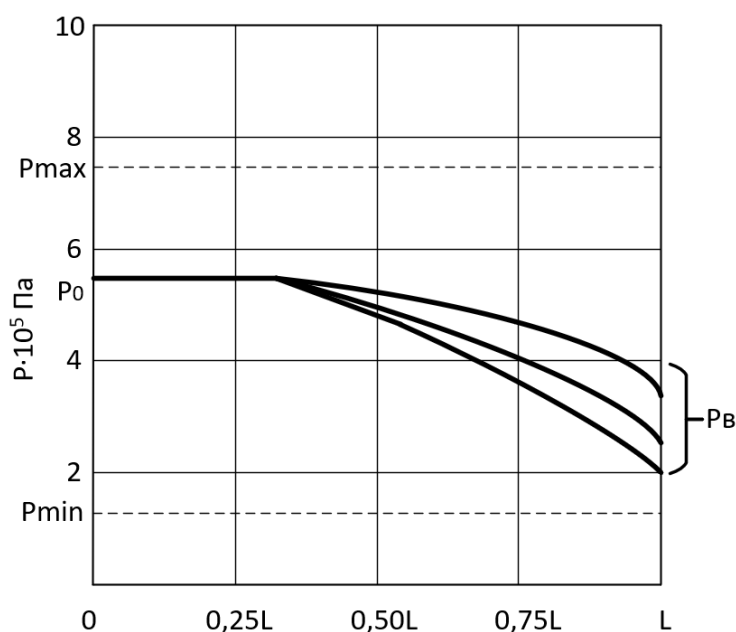


Рисунок 5 – Профиль давления по длине реакционного змеевика

Парциальное давление углеводородов существенно влияет на селективность процесса. Выходы олефинов зависят не только от общего давления, но и от степени их разбавления водяным паром [12]. Снижение парциального давления углеводородов через разбавление сырья паром или, в менее распространенных случаях, водородом, позволяет минимизировать скорость вторичных реакций конденсации и полимеризации олефинов [7].

Увеличение соотношения «пар – сырье» приводит к снижению коксообразования в реакторе. В зависимости от склонности сырья к образованию кокса, степень разбавления водяным паром может быть различна (таблица 1).

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

Таблица 1 – Степень разбавления паром различного сырья [3]

Параметр	Этан	Бутан	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Атмосферный газойль
Разбавление паром, кг/кг	0,35	0,50	0,50 – 0,60	0,60 – 0,70	0,80 – 1,00

Значительное повышение давления на входе в змеевик (до 0,7 МПа) может служить индикатором необходимости проведения процедуры удаления кокса из трубчатых печей [18]. Это подчеркивает важность строгого контроля давления для обеспечения стабильной работы установки и предотвращения аварийных ситуаций.

1.2.3 Влияние времени пребывания

Время нахождения смеси в реакционной зоне представляет собой основополагающий параметр, который определяет степень преобразования сырья и характер получаемых продуктов [3]. Данная характеристика обусловлена габаритами реакционного змеевика, объемами подаваемого сырья и пара, а также распределением температуры и давления вдоль трубчатой печи.

Зависимость выходов продуктов от времени контакта имеет характерный максимум для основных товарных олефинов [7]. При малых значениях времени пребывания наблюдается проскок непрореагировавшего сырья, что приводит к недостаточной конверсии. С увеличением времени контакта выход олефинов возрастает до определенного оптимального значения, после которого начинает снижаться из-за интенсификации побочных реакций разложения и конденсации [3].

Особенно наглядно влияние времени пребывания на выход этилена можно наблюдать при пиролизе этана в температурном интервале 730 °С – 1100 °С (рисунки 6) [7]. При этом максимальный выход целевых продуктов достигается при строго определенных значениях времени контакта, которые зависят от конкретных условий процесса и типа используемого сырья.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

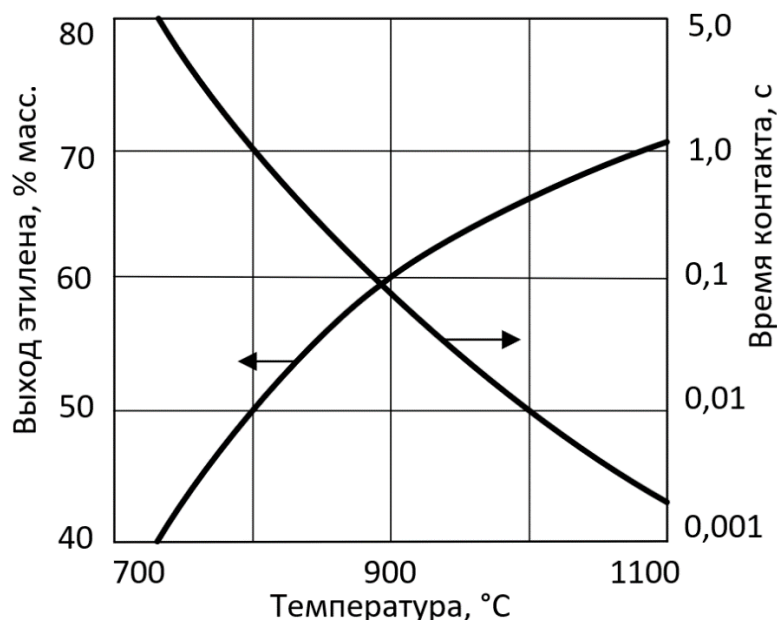


Рисунок 6 – Выход этилена при пиролизе этана в интервале температур 730 °C – 1100 °C

Современные технологии направлены на сокращение времени пребывания при одновременном повышении температуры реакции для увеличения эффективности получения олефинов [3]. Такой подход позволяет минимизировать влияние побочных реакций и максимизировать выход целевых продуктов. Практически применяемые значения времени контакта обычно варьируются в диапазоне от 0,1 до 0,3 секунды, что обеспечивает оптимальное соотношение между степенью превращения сырья и минимизацией побочных превращений [7].

1.2.4 Влияние состава сырья

Эффективность процесса пиролиза и выход целевых продуктов зависят от состава исходного сырья. Основными характеристиками сырья являются молекулярная масса и структурные особенности углеводородов.

При пиролизе низкомолекулярных углеводородов наблюдается наибольший выход газообразных продуктов. Этан в этом случае демонстрирует максимальный выход этилена, который может достигать 80 %. В таблице 2 приведены составы продуктов пиролиза для разного сырья. С увеличением молекулярной

массы сырья растет доля жидких продуктов, что особенно заметно при переработке более тяжелых фракций [7, 11].

Таблица 2 – Составы продуктов при пиролизе разных видов сырья

Компоненты, % масс.	Сырье пиролиза			
	Этан	н-Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,5	1,3	1,0	0,7
Метан	4,3	21,6	16,1	11,5
Ацетилен	0,3	0,9	0,8	0,3
Этилен	48,4	37,8	30,3	25,0
Этан	39,8	8,6	3,5	3,4
Пропилен	1,3	17,3	14,9	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,2	5,1
Бутены	0,3	3,5	7,1	7,9
Углеводороды C ₅	0,3	0,3	3,2	5,4
Бензол	0,6	2,5	6,7	7,1
Тяжелая смола	0,1	2,6	11,2	19,1

Для получения низших олефинов наиболее подходящим сырьем являются линейные парафиновые углеводороды: этан, пропан и бутан. При пиролизе этих соединений доминируют различные механизмы реакций: так, при разложении этана преобладает реакция дегидрирования, а при расщеплении пропана и более тяжелых углеводородов – процессы разложения [7].

Состав продукта существенно зависит от класса углеводородов, входящих в сырье. При пиролизе н-парафиновых углеводородов достигается максимальный выход этилена. Изопарафиновые углеводороды характеризуются повышенным образованием метана. Наибольшее содержание дивинила наблюдается при

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

пиролизе нафтяных соединений. Ароматические углеводороды проявляют термическую стабильность своего кольцевого строения, подвергаясь лишь реакциям расщепления или замещения боковых групп [11].

В современной практике различают несколько основных видов сырья для пиролиза. Из попутных нефтяных газов преимущественно получают этилен. При использовании сжиженных углеводородных газов (СУГ), этан-пропановой фракции (ЭПФ) и этана удастся производить как этилен, так и пропилен. Жидкие нефтяные фракции позволяют синтезировать широкий спектр продуктов: от олефинов (C_2-C_5) до ароматических углеводородов. Особое место занимает природный газ, который служит источником ацетилена [7].

В последние годы наблюдается тенденция к увеличению доли газового сырья в общей структуре сырьевых потоков, которая составляет около 40 %. При этом оптимальным сырьем для производства этилена остается этан, благодаря высокому выходу целевого продукта. Пропан также показывает значительные результаты, обеспечивая выход этилена до 48 %, тогда как для бутана этот показатель составляет около 45 % [7].

1.3 Аппаратурное оформление процесса пиролиза

Технологическая установка пиролиза представляет собой комплекс взаимосвязанного оборудования, основными элементами которого являются:

- трубчатые печи для проведения реакции пиролиза;
- закально-испарительные аппараты для быстрого охлаждения продуктов пиролиза;
- системы очистки и компримирования пирогаза;
- блоки разделения продуктов пиролиза.

Рассмотрим подробнее основное технологическое оборудование.

1.3.1 Трубчатые печи

Трубчатые печи представляют собой важнейшее технологическое оборудование нефтехимической промышленности, особенно в процессах пиролиза любого углеводородного сырья. Современные высокопроизводительные уста-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

новки (например, ЭП-450 и ЭП-600) оснащены мощными пиролизными печами, способными производить до 50 тыс. т этилена в год каждая. В частности, установки ЭП-600 применяются на ООО «СИБУР-Кстово» (г. Кстово) [20, 21].

Современные разработки в области создания жаропрочных материалов позволили значительно повысить надежность и эффективность работы реакционных труб. В частности, ООО «Реакционные трубы» (г. Тольятти) разработало ряд инновационных сплавов с улучшенными характеристиками, защищенных патентами РФ:

- «аустенит-1» (патент RU №2393260) – жаропрочный сплав с оптимизированной структурой карбидов и интерметаллидных фаз;
- «аустенит-5» (патент RU №2693417) – сплав с уникальным механизмом интерметаллидного упрочнения.

Применение этих новых материалов позволило создать реакционные трубы с пониженной толщиной стенок при сохранении высоких механических характеристик, что привело к увеличению производительности печей риформинга на 30 % и повышению гарантируемого ресурса работы до 125000 часов [18].

Существуют различные конструктивные решения трубчатых печей. Одной из распространенных конструкций являются печи типа ГС, имеющие характерную прямоугольную форму камеры с верхним отводом дымовых газов (рисунк 7). Особенностью этих агрегатов является горизонтальное расположение труб змеевика в радиантной камере при вертикально-факельном сжигании комбинированного топлива.

Конструктивно печи типа ГС состоят из двух основных частей: нижней радиантной камеры и расположенной над ней конвекционной камеры. В подовой части установлены современные газовые горелки комбинированного типа в шахматном порядке. Змеевик в радиантной секции выполнен в виде горизонтальных трубных экранов, а в конвекционной части – в виде пучка горизонтальных труб [14].

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		21

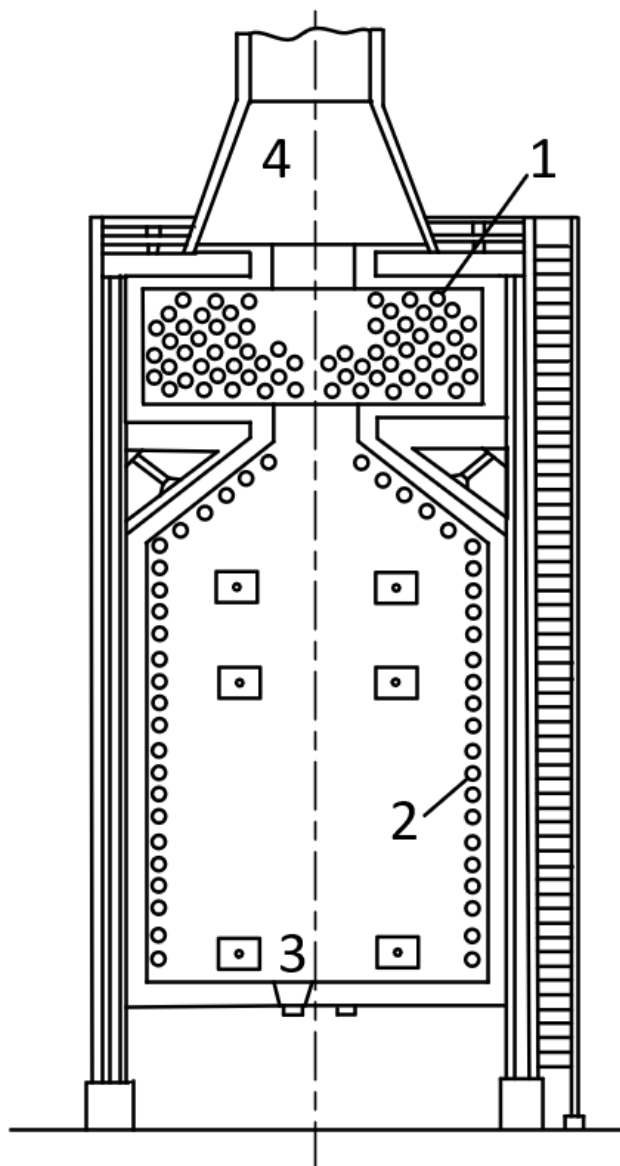


Рисунок 7 – Схема трубчатой печи типа ГС:

1 – змеевик конвекционных труб; 2 – змеевик радиантных труб;

3 – горелка; 4 – дымовая труба

Преимуществами данной конструкции являются:

- 1) возможность обслуживания с одной стороны;
- 2) унификация более 90 % узлов и деталей;
- 3) широкий диапазон теплонапряжений (до 29 кВт/м²);
- 4) возможность компоновки двухкамерных установок.

Печи типа ГС находят применение в различных нефтеперерабатывающих процессах, включая атмосферную и вакуумную перегонку нефти, замедленное

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под-пись	Дата		22

коксование и процессы, требующие нагрева нефтепродуктов с небольшими значениями теплонапряжений.

Наиболее распространены печи с вертикальным расположением труб. Выбор конкретной модели зависит от характеристик перерабатываемого сырья и требуемой производительности установки. Основная конструктивная особенность данных печей – вертикальное расположение труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением. Такое решение позволяет обеспечивать равномерное распределение тепловых потоков и подводить значительное количество тепла (теплонапряженность достигает 116 000 Вт/м² и более). Для нагрева применяются панельные горелки беспламенного горения или факельные горелки с настильным пламенем [15].

Реакционный змеевик состоит из нескольких параллельных потоков (от 4 до 12), каждый из которых содержит от 3 до 12 жаропрочных труб длиной 6 – 16 м и диаметром 75 – 150 мм. Конструкция предусматривает использование специальных сплавов, где наиболее эффективными элементами являются ниобий и тантал, обеспечивающими длительную термостойкость [16, 20].

Процесс пиролиза требует строгого контроля параметров: массовая скорость сырьевого потока должна находиться в пределах 100 – 120 кг/(м²·с), а перепад давления в радиантном змеевике не должен превышать 0,15 МПа. Для минимизации коксообразования применяют ингибиторы, например, карбонат калия, и периодически проводят очистку труб паровоздушным методом [15, 22].

Значительная проблема эксплуатации реакционных печей связана с выходом из строя их змеевиков из-за коксоотложения и науглероживания внутренней поверхности труб. Исследования показали, что оптимальным решением данной проблемы является модификация внутренней поверхности труб путем силицирования, которое создает эффективный барьер против диффузии углерода и уменьшает коксообразование [23].

Современная конструкция трубчатых печей включает радиантную камеру с горелками, конвективные камеры, трубные змеевики, воздухоподогреватели,

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

газоходы и дымовую трубу. Схема такой печи представлена на рисунке 8. Особое внимание уделяется оптимизации температурного профиля по длине змеевика, что влияет на выход целевых продуктов. Фактор профиля, характеризующий жесткость процесса, рассчитывается как отношение изменения температуры в последней трети змеевика ко всему интервалу реакции [24].

Для повышения эффективности работы трубчатых печей рекомендуется регулярная очистка змеевиков от отложений, проверка герметичности корпуса печи и восстановление теплоизоляционных материалов. Применение данных мер позволяет достичь КПД печи до 0,85 и обеспечить экологически безопасную эксплуатацию оборудования [22, 24].

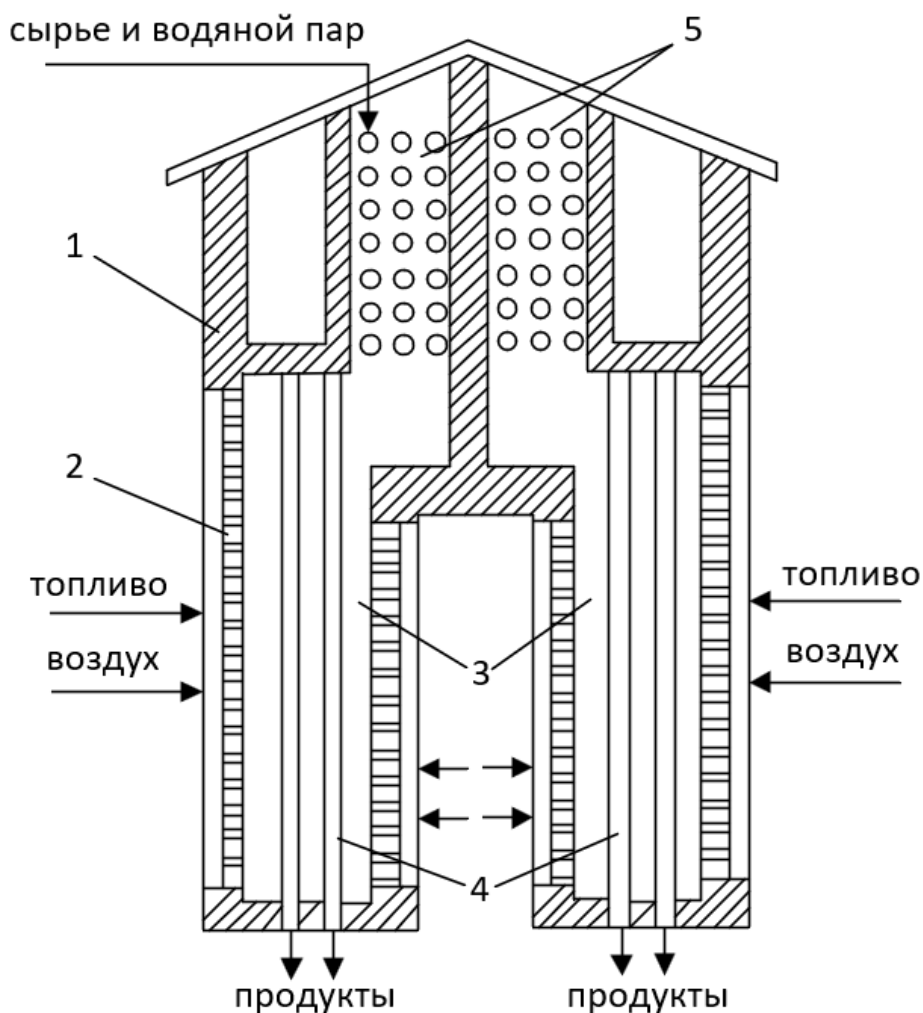


Рисунок 8 – Схема пиролизной печи:

- 1 – корпус, 2 – панельные горелки, 3 – радиантные камеры,
4 – вертикальные трубы, 5 – конвекционная камера

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

1.3.2 Закально-испарительный аппарат

Закально-испарительные аппараты (ЗИА) представляют собой важный элемент технологической схемы пиролизных установок, предназначенный для быстрого охлаждения продуктов пиролиза. Эти трубчатые теплообменники позволяют эффективно утилизировать тепло пирогаза, что играет важную роль в оптимизации энергетических затрат производства этилена [12, 20].

Продукты пиролиза поступают в трубное пространство ЗИА при температуре $780^{\circ}\text{C} - 870^{\circ}\text{C}$ и за короткое время ($0,015 - 0,03$ секунды) охлаждаются до $350^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$. В межтрубном пространстве находится химически очищенная вода, которая испаряется под действием высокой температуры пирогаза, образуя пар высокого давления ($11 - 13$ МПа). Полученный пар отделяется в паросборнике, перегревается до 450°C в одной из секций пиролизной печи и используется для привода турбокомпрессоров [15, 20].

Особое внимание уделяется минимизации времени пребывания продуктов пиролиза в зоне высоких температур, чтобы предотвратить вторичные реакции конденсации и полимеризации, снижающие выход целевых олефинов и диенов. Оптимальное время охлаждения пирогаза с температуры $815^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ до $540^{\circ}\text{C} - 760^{\circ}\text{C}$ составляет $0,005 - 0,015$ секунд и не должно превышать $0,03$ секунды [12].

Конструкция ЗИА обеспечивает несколько важных технологических требований:

- высокую линейную скорость движения продуктов пиролиза для предотвращения оседания твердых частиц на стенках труб;
- температуру стенки охлаждающей поверхности выше точки конденсации тяжелых продуктов пиролиза;
- минимальный перепад давления для повышения селективности пиролиза [15].

Существуют различные конструктивные решения ЗИА. В первом варианте пирогаз проходит по трубкам, а горячая вода циркулирует по межтрубному

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

пространству (конструкции ВНИПинефть, «Schmidsche», «Borsig», «Mitsubishi (M-TLX)»). Аппарат такой конструкции представлен на рисунке 9. Во втором варианте пирогаз движется по межтрубному пространству (конструкция фирмы «Mitsui») [20].

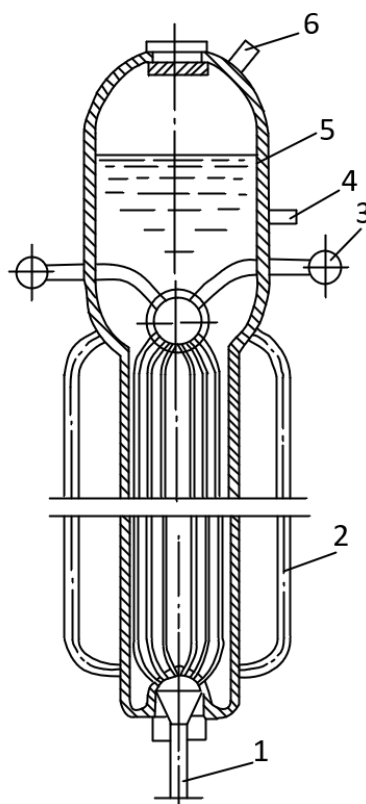


Рисунок 9 – Закально-испарительный аппарат фирмы «Америкен Шак»:

- 1 – ввод пирогаза, 2 – опускающие трубы, 3 – коллектор выхода пирогаза,
4 – подвод питательной воды, 5 – барабан, 6 – отвод пара

Для обеспечения равномерной нагрузки всех теплообменных элементов применяются специальные насадки-рассекатели или камеры с каналами, соединяющими горячую камеру с теплообменными элементами аппарата [12].

Современные исследования в области пиролиза направлены на улучшение технологических схем, создание жаропрочных материалов и оптимизацию процесса. Особое внимание уделяется снижению коксообразования, повышению надежности оборудования и экологичности. Внедрение новых технологий увеличивает производительность и улучшает технико-экономические показатели установок.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		26

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

В зависимости от получаемого продукта, газовым сырьем для печи пиролиза может являться как этановая, так и пропан-бутановая фракции.

Требования к сырью, поступающему на установку пиролиза, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика исходного сырья

Наименование	Регламентируемый показатель	Значение
Этановое сырье	Метан, % масс.	2,0
	Этан, % масс.	92,0
	Пропан, % масс.	3,0
	Сумма углеводородов C ₄ +, % масс.	—
	CO ₂ , % масс.	3,0
	Общая сера, ppm масс.	не более 200
	Серооксид углерода, ppm масс.	не более 10
	Метанол, ppm масс.	не более 50
	Кислород, ppm масс.	не более 1
	Ртуть, ppb масс.	не более 5
	Фосфин, ppb масс.	не более 20
	Мышьяк, ppb масс.	не более 20
	Свинец, ppb масс.	не более 10
	Щелочные металлы, ppb масс.	не более 50
	Галогениды, ppb масс.	не более 50
	Вода, ppm масс.	не более 10
Пропан-бутановое сырье	Этан, % об.	1,46
	Пропан, % об.	69,42
	Изо-бутан, % об.	9,67
	н-Бутан, % об.	19,43
	Пентан и выше, % об.	0,02
	Вода, ppm об.	7,00
	Метанол, ppm об.	38,00
	Общая сера, ppm об.	13,00
	Ртуть, ppb масс.	7,00

					ВКР. 949893.180301.ПЗ							
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата								
Разраб.	Алексеев А.Р.				Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья					Лит	Лист	Листов
Пров.	Лескова С.А.									у	27	95
										АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об		
Н. контр.	Родина Т.А.											
Зав. каф.	Гужель Ю.А.											

Целевой продукцией блока являются смеси с высоким содержанием мономеров – этилена и пропилена. Вторичными продуктами являются водород, используемый для селективного гидрирования ацетиленовых соединений и в качестве компонента топливного газа, и фракция ароматических углеводородов C₆-C₈ – высокооктановый компонент бензинов, сырье нефтехимического синтеза. Характеристика основных продуктов представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Основные свойства и качество выпускаемой продукции

Наименование	Регламентируемый показатель	Значение
Этилен полимерного качества	Этилен, % об., не менее	99,9
	Метан + этан, ppm об., не более	1000
	Ацетилен, ppm об., не более	0,5
	Пропилен + пропин, ppm об., не более	2
	Общее содержание C ₃ и выше, ppm об., не более	10
	Водород, ppm об., не более	5
	Азот, ppm об., не более	50
	Кислород, ppm об., не более	0,1
	Оксид углерода, ppm об., не более	0,1
	Двуокись углерода, ppm об., не более	1
	Общее содержание кислородсодержащих соединений (метанол, спирты, альдегиды, кетоны), ppm об., не более	1
	Сульфид карбонила, COS, ppm об., не более	0,2
	Меркаптаны, ppm об., не более	0,3
	Общая связанная сера, не более	1,0
	Общий связанный азот, ppm об., не более	0,2
	Фосфин PH ₃ , ppb об., не более	30
	Арсин AsH ₃ , ppb об., не более	30
	Вода, ppm об., не более	0,1
	Температура кипения, °C	минус 103
	Температура плавления, °C	минус 169
	Температура самовоспламенения, °C	425
	Динамическая вязкость при плюс 20 °C, МПа·с	0,01
	Растворимость в воде при плюс 25 °C, мг/л	131

Наименование	Регламентируемый показатель	Значение
Пропилен полимерного качества	Пропилен, % об., не менее	99,5
	Пропан, % об., не более	0,5
	Водород, ррт об., не более	20,0
	Этилен, ррт об., не более	50,0
	Метан + этан, ррт об., не более	100,0
	Общее содержание углеводородов C ₄ , ррт об., не более	20,0
	Метилацетилен, ррт об., не более	2,0
	Пропадиен, ррт об., не более	1,0
	Ацетилен, ррт об., не более	1,0
	Бутадиен, ррт об., не более	2,0
	Окись углерода, ррт об., не более	0,03
	Углекислый газ, ррт об., не более	2,0
	Общее содержание карбониллов (в пересчете на метилэтилкетон), ррт об., не более	1,0
	Кислород, ррт об., не более	1,0
	Общее содержание серы, ррт масс., не более	0,3
	Хлориды, ррт масс., не более	1,0
	Вода, ррт об., не более	10,0
	Метанол, ррт об., не более	1,0
	Углеводороды C ₆ –C ₁₂ , ррт об., не более	1,0
	Аммиак, ррт об., не более	1,0
	Сульфид карбонила COS, ррт об., не более	0,02
	Циклопентадиен, ррт об., не более	0,02
	Арсин AsH ₃ , ррт об., не более	0,03
	Общий связанный азот (в пересчете на N), ррт об., не более	0,5
	Температура кипения, °C	минус 47
	Температура плавления, °C	минус 185
	Температура самовоспламенения, °C	455
	Динамическая вязкость при плюс 16,7 °C, МПа·с	0,083
	Растворимость в воде при плюс 25 °C, мг/л	200

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Наименование	Регламентируемый показатель	Значение
Водород	Водород, % об., не менее	99,99
	Метан, ppm об., не более	100,00
	Прочие углеводороды (C ₂₊), ppm об., не более	20,00
	Ацетилен, ppm об., не более	5,00
	Окись углерода и двуокись углерода, ppm об., не более	0,20
	Кислород, ppm об., не более	0,50
	Вода, ppm об., не более	0,50
	Общее содержание серы, ppm об., не более	1,00
	Азот + аргон, % об., не более	0,01
	Общий связанный азот, ppm об., не более	0,10
	Аммиак, ppm об., не более	0,10
	Температура кипения, °C	минус 253
	Температура плавления, °C	минус 259
	Температура самовоспламенения, °C	560
	Плотность по воздуху, кг/м ³	0,07
	Растворимость в воде, мг/л	1,62
Фракция C ₆ -C ₈ (пиролизный бензин)	Углеводороды C ₅ и ниже, % масс., менее	1,0
	Бензол, % масс.	от 60,0 до 85,0
	Толуол, % масс.	от 10,0 до 20,0
	Ксилолы, % масс., менее	1,5
	Этилбензол, % масс., менее	5,0
	Стирол, % масс., менее	0,3
	C ₁₁₊ , % масс., менее	1,0
	Углеводороды C ₉ и выше, % масс., менее	2,0
	Молекулярная масса, г/моль	81,2
	Температура вспышки, °C	4
	Относительная плотность при плюс 21,6 °C	0,86

2.2 Описание технологической схемы установки пиролиза

Технологическая схема установки пиролиза представлена на рисунке 10.

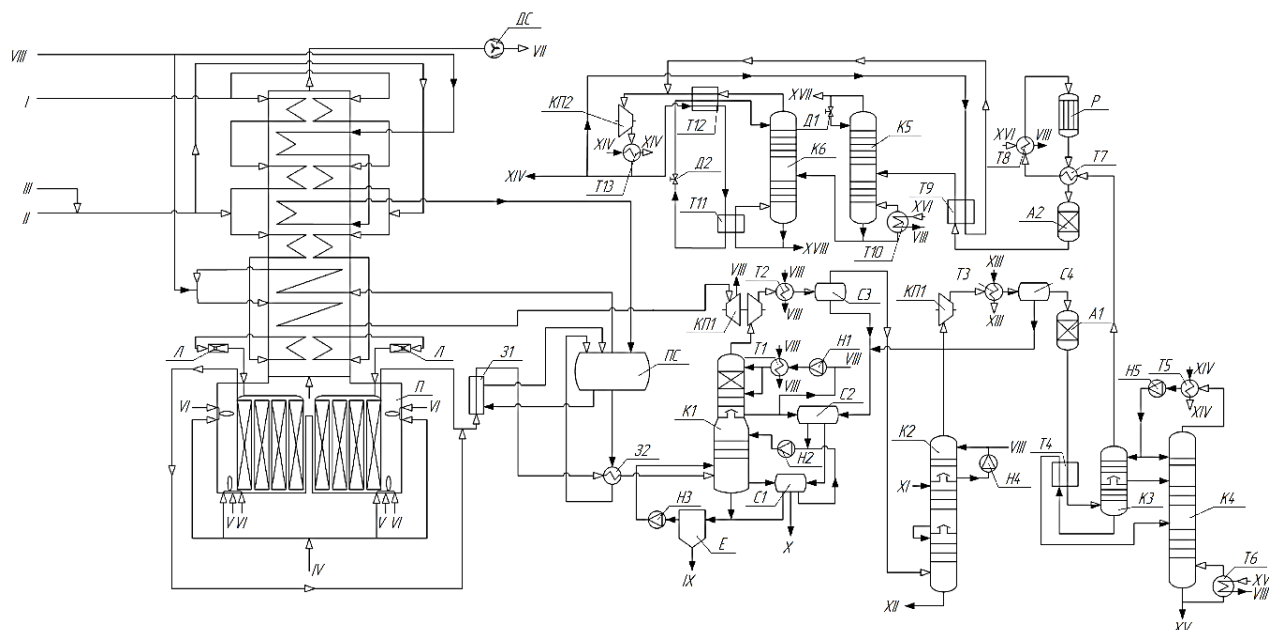


Рисунок 10 – Технологическая схема установки пиролиза:

П – печь; ДС – дымосос; Л – сопло Лавалю; 31, 32 – ЗИА основной и вспомогательный, соответственно; ПС – паросборник; Н1–Н5 – насос;

Т1–Т13 – теплообменник; Е – емкость мазута; С1–С4 – сепаратор;

К1 – закалочная колонна; К2 – колонна щелочной очистки;

К3 – абсорбер C_3 ; К4 – деэтанализатор; К5 – деметанизатор; К6 – колонна разделения C_2 ; КП1, КП2 – компрессор; А1, А2 – адсорбер;

Р – реактор гидрирования; Д1, Д2 – дроссель;

I – этановое сырье; II – технологический водяной пар; III – ДМДС;

IV – топливный газ; V – природный газ; VI – воздух; VII – дымовые газы;

VIII – котловая вода; IX – C_{9+} ; X – пиробензин; XI – гидроксид натрия;

XII – отработанная щелочь; XIII – пропилен; XIV – этилен; XV – C_{3+} ;

XVI – водяной пар; XVII – метан и водород; XVIII – этан

Предварительно нагретый до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ поток этанового сырья I под давлением 0,52 МПа (изб.) последовательно проходит подогреватели в конвекционной секции печи П. После нагрева до температуры около $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ сырье сырьевой поток

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		31

направляется на смешение с технологическим водяным паром *II* и диметилди-сульфидом (ДМДС) *III*, которые добавляются для снижения парциального давления углеводородов, увеличения селективности по этилену и предотвращения коксообразования и вторичных реакций. ДМДС используется для пассивации змеевиков, то есть для образования защитного сульфидного слоя (пленки) на поверхности металла труб, предотвращая каталитическое коксообразование. Затем полученная смесь перегревается в высокотемпературных конвекционных пучках, где ее температура повышается до 630 °С и направляется в радиантную секцию печи пиролиза, где происходит основная реакция образования этилена.

Перед входом в радиантные змеевики сырьевая смесь равномерно распределяется между ними с помощью критических сужающихся-расширяющихся элементов – сопел Лаваля *Л*, установленных на входе каждой радиантной трубы. Сопла Лаваля обеспечивают одинаковый расход смеси в каждом змеевике, независимо от противодавления ниже по потоку. Это позволяет добиться идентичных условий по времени пребывания, температуре и давлению в каждом канале.

В радиантной секции под действием высокой температуры (до 859 °С) происходит интенсивное термическое разложение этана. Продукты реакции – пирогаз – выводятся из радиантных змеевиков и направляются в закаочно-испарительный аппарат *3I* типа «труба в трубе», где резко охлаждаются для предотвращения дальнейших побочных реакций до температуры примерно 530 °С. При этом вырабатывается насыщенный пар сверхвысокого давления (11,6 МПа). После охлаждения до 370 °С в трубном пространстве вторичного ЗИА *32*, представляющего собой кожухотрубчатый теплообменник жесткой конструкции, пирогаз поступает в секцию разделения.

После выхода из радиантной секции дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в горелках, направляются в конвекционную секцию печи, где отдают тепло технологическим потокам – сырью, водяному пару и котловой воде. Эти газы формируются за счет сгорания топливного и природного газа

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под-пись	Дата		32

(потоки IV и V) в системе подовых и боковых (настенных) горелок, обеспечивающих равномерный нагрев радиантных змеевиков. Избыток воздуха VI составляет 10 %, он поступает в печь за счет искусственно создаваемой тяги в топочных камерах дымососом ДС. Далее дымовые газы VII сбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.

Котловая вода VIII, предварительно очищенная и деаэрированная, под давлением 12,11 МПа (изб.) и температурой около 114 °С, поступает в экономайзеры, расположенные в конвекционной секции печи. Здесь она дополнительно подогревается до 247 °С за счет тепла дымовых газов перед поступлением в паросборник ПС, представляющий собой горизонтальный сосуд высокого давления объемом 49,2 м³. Полученный при закалке пирогаза насыщенный пар СВД направляется из паросборника в конвекционную секцию печи, где подвергается дальнейшему перегреву до 515 °С. Для точного регулирования температуры перегретого пара впрыскивается небольшое количество котловой питательной воды при необходимости.

После двухступенчатого охлаждения в закалочных-испарительных аппаратах пирогаз направляется в закалочную колонну KI, где он окончательно охлаждается до 34 °С и очищается от тяжелых углеводородов, кокса и воды. В колонне пирогаз движется снизу вверх, а орошение в двух точках осуществляется промывочной водой, предварительно охлажденной в теплообменнике TI при контакте с холодной водой. Колонна разделена на две секции:

1) в нижней секции установлены 27 разделительных тарелок, способствующих первичному отделению пиробензина от воды. Здесь также оседают частицы кокса и смолы;

2) в верхней секции установлена насадка для увеличения площади контакта между пирогазом и промывочной водой, что усиливает охлаждение и конденсацию паров.

Нижний продукт колонны поступает в емкость мазута E, где кокс и фракция C₉₊ IX отводится с установки. Отделенная от этой фазы вода под действием

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

насоса *НЗ* возвращается в нижнюю секцию колонны. Часть нижнего продукта поступает в сепаратор нижней секции *С1*, в котором происходит отделение воды от пиробензина. Пиробензин *Х* отводится с установки, вода из сепаратора используется для транспорта кокса и смолы в емкость мазута и для циркуляции воды в нижней части закалочной колонны. С полуглухой тарелки верхней части колонны отбирается жидкость, поступающая во второй сепаратор *С2* типа жидкость/жидкость. Водная фаза из этой емкости поступает на циркуляцию в нижнюю часть колонны, фаза углеводородов – в сепаратор нижней секции.

Пирогаз после закалочной колонны с давлением 0,08 МПа (изб.) поступает на компрессор *КП1*, приводимый в движение паровой турбиной от пара СВД (отработанный пар при этом конденсируется). В компрессоре пирогаз последовательно сжимается в четыре стадии до давления 2,17 МПа (изб.). После каждой ступени сжатия пирогаз охлаждается оборотной водой в промежуточных холодильниках *Т2*, где часть тяжелых фракций конденсируется. Образующаяся жидкость отделяется в сепаратор *С3* и возвращается в жидкостной сепаратор закалочной колонны.

Очищенный от капельной жидкости газ направляется в нижнюю часть колонны щелочной очистки *К2*, где происходит удаление кислых компонентов CO_2 и H_2S путем реакции с раствором едкого натра. Колонна имеет три секции:

- 1) нижняя секция – основная очистка от кислых газов, используется слабая щелочь (около 1 % NaOH);
- 2) средняя секция – доочистка пирогаза, здесь применяется более концентрированная щелочь *XI* (6 % NaOH);
- 3) верхняя секция (обратная промывка) – предотвращает унос щелочи в пирогаз, используется котловая вода.

С куба колонны отводится отработанная щелочь *XII* на разделение и регенерацию. С верха колонны отводится газ, он сжимается на 5-й ступени компрессора до 3,8 МПа (изб.), охлаждается испаряющимся пропиленом *XIII* до 15 °С в холодильнике *Т3*. Сконденсировавшаяся фаза отводится в жидкостный сепара-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

тор закалочной колонны, газовая фаза – в абсорбер $C_3 K3$, предварительно пройдя осушитель-адсорбер $A1$ и теплообменник $T4$ с охлаждением до температуры минус 28 °С. В абсорбере происходит разделение углеводородов: из газовой фазы выделяются фракции C_3 и тяжелее. Часть жидкой фазы, содержащей C_2 и основную массу C_{3+} , отбирается с полуглухой тарелки и направляется в деэтанизатор $K4$ для дальнейшего разделения. Кроме того, кубовый продукт абсорбера C_3 (более тяжелая фракция) частично испаряется в теплообменнике, после чего подается в нижнюю часть деэтанизатора.

В деэтанизаторе, работающем при давлении около 2,5 МПа (изб.), осуществляется разделение:

1) верхний продукт содержит этан и более легкие компоненты (метан, этан, этилен, ацетилен), конденсируется в конденсаторе деэтанизатора $T5$ (охлаждаемом этиленовым хладагентом XIV) и используется как орошение для деэтанизатора и абсорбера C_3 ;

2) кубовый продукт деэтанизатора XV , содержащий C_3 и более тяжелые фракции, направляется на дальнейшую переработку. Часть кубового продукта испаряется в теплообменнике $T6$ за счет конденсации водяного пара XVI и вводится в колонну в виде парового орошения.

С верхней части абсорбера отбирается газовая фаза без C_3 , которая направляется на дальнейшую обработку – в секцию гидрирования. Перед реактором P газ подогревается в двух теплообменниках – в противоточном теплообменнике $T7$ за счет тепла уже гидрированного потока и нагревателе $T8$, использующем водяной пар. Температура на входе в реактор составляет 72 °С. Реакция гидрирования протекает в трубчатом изотермическом реакторе, заполненном катализатором. После реактора газ охлаждается обратно в теплообменнике до температуры около минус 22 °С, проходит через осушитель-адсорбер $A2$, где удаляются следовые количества воды. Затем пирогаз охлаждается в холодильнике $T9$ до минус 52 °С и поступает в деметанизатор $K5$, работающий при давлении около 1,23 МПа (изб.). С верхней части аппарата отбирается легкая фракция

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35

C_1 –*XVII* (метан, водород), часть потока конденсируется и в виде флегмы возвращается в колонну. Кубовый продукт деметанизатора, представляющий собой практически чистую фракцию C_2 (этан, этилен), поступает в колонну разделения C_2H_4/C_2H_6 *K6*. Кубовая жидкость этой колонны – этан *XVIII* поступает на рецикл. Этилен с верха колонны компримируется в компрессоре *KП2* и частично используется как хладагент в теплообменниках *T9*, *T11* и *T12*. Основная часть чистого этилена отводится с установки на полимеризацию.

2.3 Основное оборудование установки пиролиза

Печь пиролиза представляет собой ключевое оборудование установки, где происходит термическое разложение углеводородного сырья – этана или фракции C_{3+} – с получением олефинов. Конструкция печи включает две радиантные камеры, одну конвекционную секцию, двухступенчатую систему ЗИА и паросборник (рисунки 11 и 12).

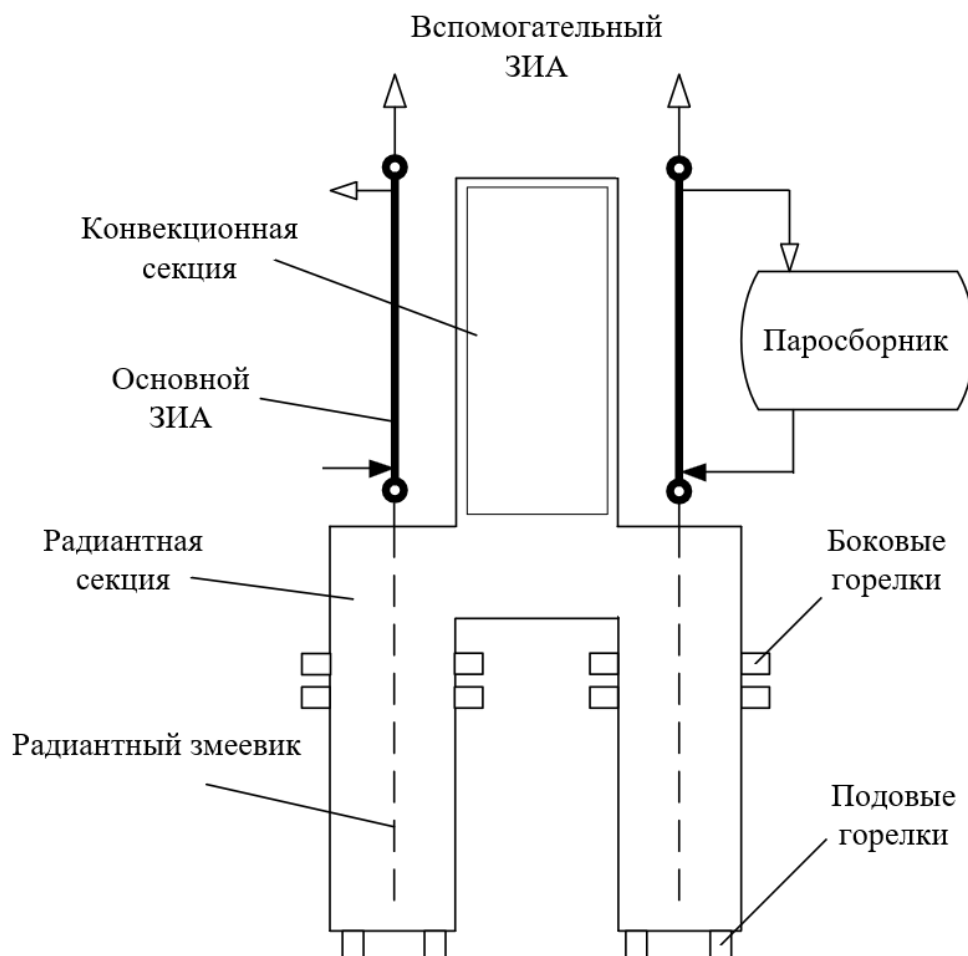


Рисунок 11 – Конструкция печи пиролиза

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36

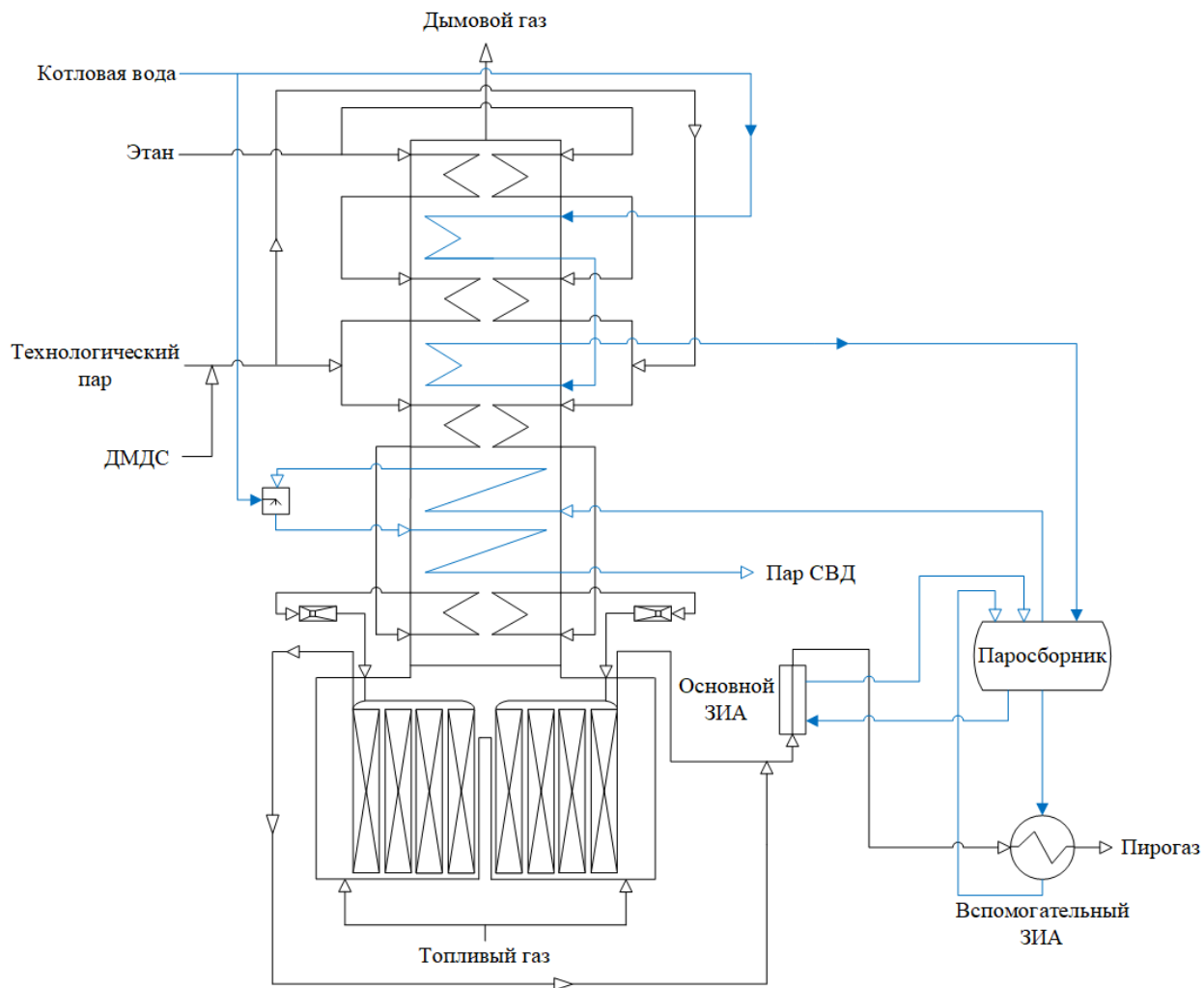


Рисунок 12 – Поточная схема печи пиролиза

Каждая радиантная секция оснащена 32 змеевиками PyroCrack 6, объединенными в 8 групп по 4 штуки, которые расположены вертикально с входами и выходами в верхней части камеры. На рисунке 13 изображена одна из групп змеевиков. Трубы выполнены по шестиходовой схеме, а для равномерного распределения сырья на входе используются критические сопла Лавалья, обеспечивающие одинаковый расход независимо от противодавления. Такая конструкция минимизирует тепловые нагрузки на трубы за счет симметричных S-образных колен в нижней части змеевиков, исключая необходимость направляющих штифтов.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		37

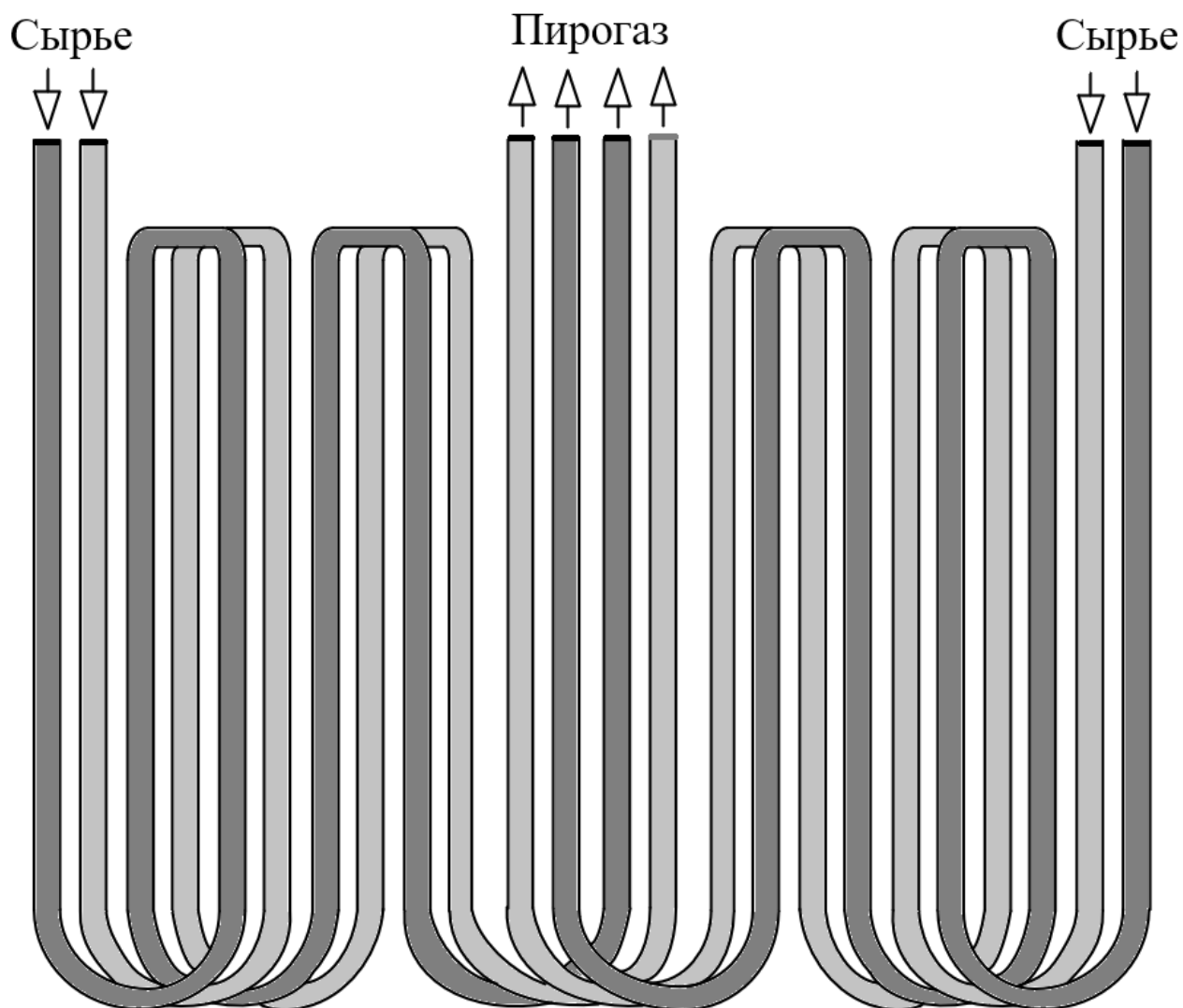


Рисунок 13 – Расположение радиантных змеевиков

Тепло для реакции пиролиза подводится через смешанные горелки: 64 подовых (по 32 на камеру) и 96 боковых, что позволяет равномерно распределить тепловой поток, снизить выбросы оксидов азота. Горелки первой ступени (50 % подовых) оборудованы запальными устройствами и работают на импортируемом природном газе или этане из хранилища, а горелки второй ступени (остальные подовые и все боковые) самовоспламеняются при температуре дымовых газов выше 760 °С. Регулирование подачи топлива осуществляется через 8 клапанов для подовых горелок и 2 клапана для боковых на каждую топочную камеру.

Конвекционная секция служит для предварительного нагрева сырья, тех-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38

нологического пара и питательной воды за счет тепла отходящих дымовых газов. Здесь установлены специальные змеевики для нагрева сырья и высокотемпературные теплообменные пучки для перегрева смеси углеводородов с паром. Для предотвращения канального течения газов на боковых стенках камеры предусмотрены выступы, а оптимизация теплопередачи достигается за счет последовательного расположения технологических пучков. После радиантной секции пирогаз охлаждается в двухступенчатой системе закалочных аппаратов: первая ступень включает 32 линейных аппарата типа «труба в трубе», расположенных над радиантной камерой, где пирогаз охлаждается до 530 °С – 547 °С с образованием пара сверхвысокого давления (давление 12,9 МПа, температура 515 °С). Вторая ступень обеспечивает дополнительное снижение температуры через вспомогательные закалочные аппараты.

Работа печи чередуется между режимами пиролиза и декоксования. Декоксование длится около 36 часов и включает три этапа: щадящее выжигание кокса при низком соотношении воздуха и пара (0,1 кг/кг) в первые 12 часов, интенсивную очистку с увеличением доли воздуха (до 0,2 кг/кг) в период 13 – 29 часов и финальный этап снижения нагрузки. Критериями начала декоксования служат превышение допустимого перепада давления в змеевиках или повышение температуры радиационных змеевиков до 1100 °С.

2.4 Технологический расчет

2.4.1 Расчет материального баланса

На рисунке 14 представлена блок-схема процесса пиролиза, отражающая основные входящие и выходящие потоки установки.

Для выполнения расчета материального баланса трубчатой печи пиролиза использованы исходные данные, представленные в таблице 5. Сырьем установки является этановая фракция, ее состав описан в таблице 6.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

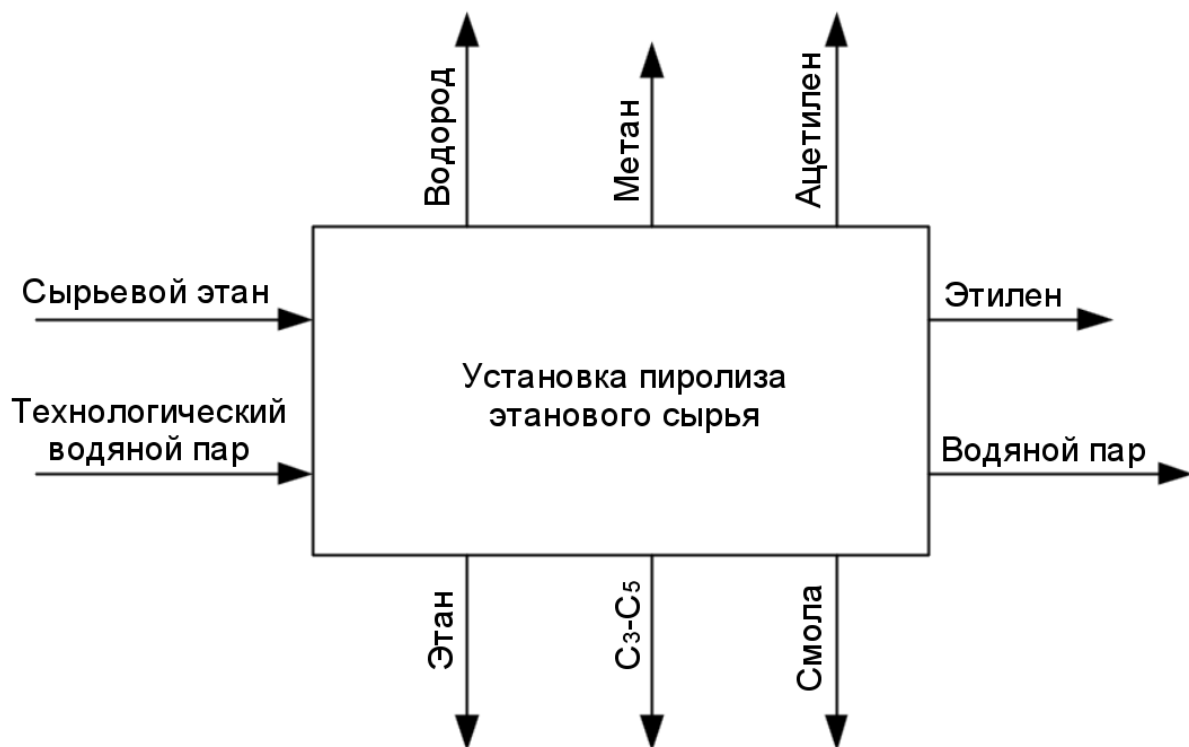


Рисунок 14 – Блок-схема материального баланса производства Пиролиз

Таблица 5 – Исходные данные для расчета материального баланса

Параметр	Значение
Производительность по этилену, т/год	312500
Годовой фонд рабочего времени, ч	8016
Степень конверсии этана, %	68
Массовое соотношение водяной пар : сырье	0,33
Потери этилена (на стадии газоразделения и пиролиза), % масс.	0,94

Таблица 6 – Состав этановой фракции

Компонент	Молярная масса, кг/кмоль	Содержание, % масс.
CH ₄	16	1,34
C ₂ H ₄	28	0,05
C ₂ H ₆	30	96,54
C ₃ H ₆	42	0,11
C ₃ H ₈	44	1,96
Итого	—	100

Часовая производительность установки в пересчете на 100 % этилен определяется по формуле:

$$G_{C_2H_4, \text{час}} = \frac{G_{C_2H_4, \text{год}} \cdot 1000}{\tau}, \quad (7)$$

где $G_{C_2H_4, \text{год}}$ – годовая производительность по этилену, т/год;

τ – годовой фонд рабочего времени, ч.

Подставляем значения в формулу 7:

$$G_{C_2H_4, \text{час}} = \frac{312500 \cdot 1000}{8016} = 38984,53 \text{ кг/ч.}$$

С учетом потерь этилена:

$$G'_{C_2H_4, \text{час}} = \frac{G_{C_2H_4, \text{час}} \cdot (100 + \delta_{C_2H_4})}{100}, \quad (8)$$

где $\delta_{C_2H_4}$ – потери этилена, % масс.

$$G'_{C_2H_4, \text{час}} = \frac{38984,53 \cdot (100 + 0,94)}{100} = 39350,98 \text{ кг/ч.}$$

Перевод в мольный поток осуществляется по формуле:

$$F = \frac{G}{M}, \quad (9)$$

где G – массовый поток компонента, кг/ч;

M – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Тогда, считая по формуле 9:

$$F_{C_2H_4} = \frac{G'_{C_2H_4, \text{час}}}{M_{C_2H_4}} = \frac{39350,98}{28} = 1405,39 \text{ кмоль/ч.}$$

Учитывая степень конверсии этана, мольный расход этана:

$$F_{C_2H_6} = \frac{F_{C_2H_4}}{\eta_{C_2H_6}} \cdot 100, \quad (10)$$

где $\eta_{C_2H_6}$ – степень конверсии этана, %.

$$F_{C_2H_6} = \frac{1405,39}{68} \cdot 100 = 2066,75 \text{ кмоль/ч.}$$

Тогда массовый расход этана:

$$G_{C_2H_6} = F_{C_2H_6} \cdot M_{C_2H_6} = 2066,75 \cdot 30 = 62002,5 \text{ кг/ч.} \quad (11)$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						41
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Общий расход этановой фракции при содержании этана в сырье $\omega_{C_2H_6} = 96,54 \%$:

$$G_{\text{сырье}} = \frac{G_{C_2H_6}}{\omega_{C_2H_6}} \cdot 100 = \frac{62002,5}{96,54} \cdot 100 = 64224,67 \text{ кг/ч.} \quad (12)$$

Количество водяного пара, подаваемого в печь с учетом соотношения из исходных данных (таблица 5):

$$G_{H_2O} = G_{\text{сырье}} \cdot 0,33 = 64224,67 \cdot 0,33 = 21194,14 \text{ кг/ч,} \quad (13)$$

или в виде мольного потока:

$$F_{H_2O} = \frac{21194,14}{18} = 1177,45 \text{ кмоль/ч.}$$

Общее количество парогазовой смеси на входе в печь:

$$G_{\text{вход}} = G_{\text{сырье}} + G_{H_2O} = 64224,67 + 21194,14 = 85418,81 \text{ кг/ч}$$

В таблице 7 приведены рассчитанные данные по входящему потоку.

Таблица 7 – Покомпонентный состав этанового сырья

Компонент	Молярная масса, кг/кмоль	Содержание, % масс.	Массовый расход, кг/ч	Содержание, % мол.	Мольный расход, кмоль/ч
CH ₄	16	1,34	860,61	2,50	53,79
C ₂ H ₄	28	0,05	32,11	0,05	1,15
C ₂ H ₆	30	96,54	62002,50	96,04	2066,75
C ₃ H ₆	42	0,11	70,65	0,08	1,68
C ₃ H ₈	44	1,96	1258,80	1,33	28,61
Итого	—	100,00	64224,67	100,00	2151,98

Основная химическая реакция пиролиза этана:



Кинетика реакции первого порядка описывается выражением:

$$k = \frac{2,303}{\theta} \cdot \lg \left(\frac{\beta}{\beta - x} \right), \quad (15)$$

где k – константа скорости реакции, c^{-1} ;

θ – время пиролиза, с;

β , x – количество реагента исходное и вступившее в реакцию, соответственно, % ($\beta = 100 \%$).

Значение константы скорости реакции при температуре 850 °С (1123 К):

$$\lg k = 14,68 - \frac{15800}{T} = 14,68 - \frac{15800}{1123} = 0,611, \quad (16)$$
$$k = 10^{0,611} = 4,08 \text{ с}^{-1}.$$

Определим время пиролиза по формуле:

$$\lg \theta = -12,75 - \frac{13700}{T} = -12,75 - \frac{13700}{1123} = -0,551, \quad (17)$$
$$\theta = 10^{-0,551} = 0,28 \text{ с}.$$

При найденном значении $k = 4,08 \text{ с}^{-1}$ и $\theta = 0,28 \text{ с}$, теоретическая степень конверсии этана по формуле 15:

$$4,08 = \frac{2,303}{0,28} \cdot \lg \left(\frac{100}{100 - x} \right),$$
$$\lg \left(\frac{100}{100 - x} \right) = 0,5,$$
$$\frac{100}{100 - x} = 10^{0,5},$$
$$x = \frac{100 \cdot (10^{0,5} - 1)}{10^{0,5}} = 68,37 \%$$

Теоретическая степень конверсии этана составляет 68,37 %. Фактическая степень конверсии при 850 °С и $\theta = 0,28 \text{ с}$ равна 68 %.

Согласно основной реакции 14, расход этана составит:

$$F_{C_2H_6}^{\text{осн.}} = F_{C_2H_4} = 1405,39 \text{ кмоль/ч},$$
$$G_{C_2H_6} = 1405,39 \cdot 30 = 62002,5 \text{ кг/ч}.$$

В ходе этой реакции образуются:

- этилен 1405,39 кмоль/ч или $1405,39 \cdot 28 = 39350,92 \text{ кг/ч}$,
- водород 1405,39 кмоль/ч или $1405,39 \cdot 2 = 2810,78 \text{ кг/ч}$.

Всего конвертируется этана:

$$F_{C_2H_6, \text{всего}} = \frac{F_{C_2H_6} \cdot x}{100} = \frac{2066,75 \cdot 68,37}{100} = 1413,04 \text{ кмоль/ч}, \quad (18)$$
$$G_{C_2H_6, \text{всего}} = 1413,04 \cdot 30 = 42391,20 \text{ кг/ч}.$$

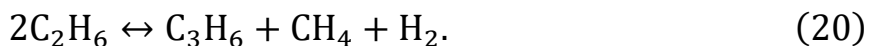
					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		43

Значит, на побочные реакции затрачивается разница:

$$F_{C_2H_6}^{побоч.} = F_{C_2H_6, всего} - F_{C_2H_6}^{осн.} = 1413,04 - 1405,39 = 7,65 \text{ кмоль/ч}, \quad (19)$$

$$G_{C_2H_6}^{побоч.} = 7,65 \cdot 30 = 229,5 \text{ кг/ч}.$$

На следующую реакцию затрачивается 50 % побочной доли этана:



Расходуется:

– этан $7,65 \cdot 0,5 = 3,82$ кмоль/ч или $3,82 \cdot 30 = 114,60$ кг/ч.

В ходе этой реакции с учетом стехиометрических коэффициентов образуются:

– пропилен $3,82 \cdot 0,5 = 1,91$ кмоль/ч или $1,91 \cdot 42 = 80,22$ кг/ч,

– метан $3,82 \cdot 0,5 = 1,91$ кмоль/ч или $1,91 \cdot 16 = 30,56$ кг/ч,

– водород $3,82 \cdot 0,5 = 1,91$ кмоль/ч или $1,91 \cdot 2 = 3,82$ кг/ч.

Оставшийся этан, участвующий в побочных реакциях, затрачивается в следующей реакции:



затрачиваемые реагенты:

– этан $7,65 - 3,82 = 3,83$ кмоль/ч или $3,83 \cdot 30 = 114,90$ кг/ч,

– водород $3,83$ кмоль/ч или $3,83 \cdot 2 = 7,66$ кг/ч.

Образуется:

– метан $3,83 \cdot 2 = 7,66$ кмоль/ч или $7,66 \cdot 16 = 122,56$ кг/ч

Пропан также участвует в побочных реакциях. 30 % пропана расходуется на следующую реакцию:



расходуется:

– пропан $28,61 \cdot 0,3 = 8,58$ кмоль/ч или $8,58 \cdot 44 = 377,52$ кг/ч.

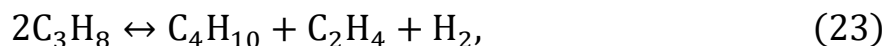
Образуются побочные продукты:

– пропилен $8,58$ кмоль/ч или $8,58 \cdot 42 = 360,36$ кг/ч,

– водород $8,58$ кмоль/ч или $8,58 \cdot 2 = 17,16$ кг/ч.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

Согласно теоретическим данным, 10 % пропана участвует в реакции:



где затрачивается:

– пропан $28,61 \cdot 0,1 = 2,86$ кмоль/ч или $2,86 \cdot 44 = 125,84$ кг/ч,

в реакции образуются:

– бутан $2,86 \cdot 0,5 = 1,43$ кмоль/ч или $1,43 \cdot 58 = 82,94$ кг/ч,

– этилен $2,86 \cdot 0,5 = 1,43$ кмоль/ч или $1,43 \cdot 28 = 40,04$ кг/ч,

– водород $2,86 \cdot 0,5 = 1,43$ кмоль/ч или $1,43 \cdot 2 = 2,86$ кг/ч.

Для следующей реакции принимаем долю реагирующего пропана 6 %:



расходуется:

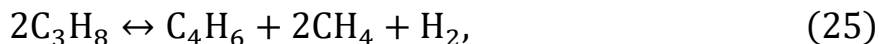
– пропан $28,61 \cdot 0,06 = 1,72$ кмоль/ч или $1,72 \cdot 44 = 75,68$ кг/ч.

Образуется продуктов:

– бутилены $1,72 \cdot 0,5 = 0,86$ кмоль/ч или $0,86 \cdot 56 = 48,16$ кг/ч,

– метан $1,72$ кмоль/ч или $1,72 \cdot 16 = 27,52$ кг/ч.

Для следующей реакции принимаем долю реагирующего пропана 20 %:



реагирует:

– пропан $28,61 \cdot 0,2 = 5,72$ кмоль/ч или $5,72 \cdot 44 = 251,68$ кг/ч.

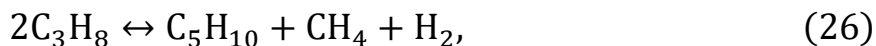
Образуются:

– бутadiен-1,3 $5,72 \cdot 0,5 = 2,86$ кмоль/ч или $2,86 \cdot 54 = 154,44$ кг/ч,

– метан $5,72$ кмоль/ч или $5,72 \cdot 16 = 91,52$ кг/ч,

– водород $5,72 \cdot 0,5 = 2,86$ кмоль/ч или $2,86 \cdot 2 = 5,72$ кг/ч.

Для следующей реакции принимаем долю реагирующего пропана 8 %:



в ходе реакции затрачивается:

– пропан $28,61 \cdot 0,08 = 2,29$ кмоль/ч или $2,29 \cdot 44 = 100,76$ кг/ч.

Образуются:

– пентены $2,29 \cdot 0,5 = 1,145$ кмоль/ч или $1,145 \cdot 70 = 80,15$ кг/ч,

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						45
Изм.	Лист	№ докум.	Под-пись	Дата		

– метан $2,29 \cdot 0,5 = 1,145$ кмоль/ч или $1,145 \cdot 16 = 18,32$ кг/ч,

– водород $2,29 \cdot 0,5 = 1,145$ кмоль/ч или $1,145 \cdot 2 = 2,29$ кг/ч.

Для следующей реакции принимаем долю реагирующего пропана 15 %:



расходы реагентов:

– пропан $28,61 \cdot 0,15 = 4,29$ кмоль/ч или $4,29 \cdot 44 = 188,76$ кг/ч,

– водород $4,29 \cdot 2 = 8,58$ кмоль/ч или $8,58 \cdot 2 = 17,16$ кг/ч.

Образуется побочный продукт:

– метан $4,29 \cdot 3 = 12,87$ кмоль/ч или $12,87 \cdot 16 = 205,92$ кг/ч.

Суммарный расход пропана по реакциям 22–27:

$$8,58 + 2,86 + 1,72 + 5,72 + 2,29 + 4,29 = 25,46 \text{ кмоль/ч или}$$

$$377,52 + 125,84 + 75,68 + 251,68 + 100,76 + 188,76 = 1120,24 \text{ кг/ч.}$$

Количество оставшегося пропана в пирогазе определяем, рассчитывая разность между расходом вещества на входе в реактор и израсходованным в ходе реакций пропаном:

$$28,61 - 25,46 = 3,15 \text{ кмоль/ч или } 3,15 \cdot 44 = 138,60 \text{ кг/ч}$$

По следующей реакции расходуется 50 % этилена, образованного в ходе реакции 23:



расходуется:

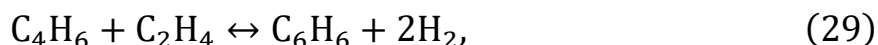
– этилен $1,43 \cdot 0,5 = 0,72$ кмоль/ч или $0,72 \cdot 28 = 20,16$ кг/ч.

Образуются:

– ацетилен $0,72$ кмоль/ч или $0,72 \cdot 26 = 18,72$ кг/ч,

– водород $0,72$ кмоль/ч или $0,72 \cdot 2 = 1,44$ кг/ч.

По следующей реакции расходуется 10 % бутадиена-1,3, образованного в ходе реакции 25:



расходуются:

– бутадиен-1,3 $2,86 \cdot 0,1 = 0,29$ кмоль/ч или $0,29 \cdot 54 = 15,66$ кг/ч,

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

– этилен $0,29$ кмоль/ч или $0,29 \cdot 28 = 8,12$ кг/ч.

Образуются:

– бензол $0,29$ кмоль/ч или $0,29 \cdot 78 = 22,62$ кг/ч,

– водород $0,29 \cdot 2 = 0,58$ кмоль/ч или $0,58 \cdot 2 = 1,16$ кг/ч.

Количество оставшегося бутадиена-1,3 в пирогазе определяем, рассчитывая разность между образовавшимся бутадиеном-1,3 в реакции 25 и затраченным в реакции 29:

$$2,86 - 0,29 = 2,57 \text{ кмоль/ч или } 2,57 \cdot 54 = 138,78 \text{ кг/ч}$$

Образовалось метана в ходе реакций 20, 21, 24 – 27:

$$1,91 + 7,66 + 1,72 + 5,72 + 1,145 + 12,87 = 31,02 \text{ кмоль/ч или } 496,32 \text{ кг/ч.}$$

С учетом метана в составе этановой фракции, его общее количество в пирогазе составляет:

$$53,79 + 31,02 = 84,81 \text{ кмоль/ч или } 84,81 \cdot 16 = 1356,96 \text{ кг/ч.}$$

Часть метана (1 %) подвергается конверсии по уравнению:



при этом расходуются:

– метан $84,81 \cdot 0,01 = 0,85$ кмоль/ч или $0,85 \cdot 16 = 13,60$ кг/ч,

– водяной пар $0,85$ кмоль/ч или $0,85 \cdot 18 = 15,30$ кг/ч.

Образуются:

– оксид углерода $0,85$ кмоль/ч или $0,85 \cdot 28 = 23,80$ кг/ч,

– водород $0,85 \cdot 3 = 2,55$ кмоль/ч или $2,55 \cdot 2 = 5,10$ кг/ч.

Остаточный в пирогазе метан можно найти, вычтя из его общего количества часть метана, участвующего в реакции 30:

$$84,81 - 0,85 = 83,96 \text{ кмоль/ч или } 83,96 \cdot 16 = 1343,36 \text{ кг/ч.}$$

Аналогично найдем оставшийся в смеси на выходе водяной пар:

$$1177,45 - 0,85 = 1176,60 \text{ кмоль/ч или } 1176,60 \cdot 18 = 21178,80 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество этилена на выходе из печи можно посчитать, сложив количество этилена, образованного в ходе основной реакции 14, побочной 23. Необходимо учесть содержание этилена в сырьевой этановой фракции, а также

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		47

затраты этилена на реакции образования ацетилена и бензола – 28, 29. Количество этилена в смеси на выходе из печи:

$$1405,39 + 1,15 + 1,43 - 1,01 = 1406,96 \text{ кмоль/ч или } 39394,88 \text{ кг/ч.}$$

Водород образуется в реакциях 14, 20, 22, 23, 25, 26, 28 – 30:

$$1405,39 + 1,91 + 8,58 + 1,43 + 2,86 + 1,145 + 0,72 + 0,58 + 2,55 = 1425,17 \text{ кмоль/ч или } 1425,17 \cdot 2 = 2850,34 \text{ кг/ч.}$$

Если от полученного значения вычесть количество водорода, расходуемого в реакциях 21, 27, получится остаточное значение водорода в пирогазе:

$$1425,17 - 3,83 - 8,58 = 1412,76 \text{ кмоль/ч или } 1412,76 \cdot 2 = 2825,52 \text{ кг/ч.}$$

Конечное содержание этана в пирогазе находим, отняв от значения этана на входе в печь (таблица 7) части сырья, подвергнувшейся конверсии в этилен и побочные продукты (формула 18):

$$2066,75 - 1413,04 = 653,71 \text{ кмоль/ч или } 653,71 \cdot 30 = 19611,30 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитанные данные по входному и выходному потоку представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты материального баланса

Вещество	Приход				Расход			
	G, кг/ч	ω, % масс.	F, кмоль/ч	N, % мол.	G, кг/ч	ω, % масс.	F, кмоль/ч	N, % мол.
CH ₄	860,61	1,01	53,79	1,62	1343,36	1,57	83,96	1,76
C ₂ H ₂	0	0	0	0	18,72	0,02	0,72	0,02
C ₂ H ₄	32,11	0,04	1,15	0,03	39394,88	46,12	1406,96	29,58
C ₂ H ₆	62002,50	72,59	2066,75	62,08	19611,3	22,96	653,71	13,74
C ₃ H ₆	70,65	0,08	1,68	0,05	511,23	0,60	12,17	0,26
C ₃ H ₈	1258,80	1,47	28,61	0,86	138,60	0,16	3,15	0,07
C ₄ H ₆	0	0	0	0	138,78	0,16	2,57	0,05
C ₄ H ₈	0	0	0	0	48,16	0,06	0,86	0,02
C ₄ H ₁₀	0	0	0	0	82,94	0,10	1,43	0,03
C ₅ H ₁₀	0	0	0	0	80,15	0,09	1,15	0,02
C ₆ H ₆	0	0	0	0	22,62	0,03	0,29	0,01
H ₂	0	0	0	0	2825,52	3,31	1412,76	29,7
CO	0	0	0	0	23,80	0,03	0,85	0,02
H ₂ O	21194,14	24,81	1177,45	35,36	21178,8	24,79	1176,60	24,72
Итого	85418,81	100,00	3329,43	100,00	85418,86	100,00	4757,18	100,00

Поскольку приход и расход веществ в рамках материального баланса не совпадают полностью, определим «невязку» баланса по следующей формуле:

$$НБ = \frac{G_{\text{прих}} - G_{\text{расх}}}{G_{\text{прих}}} \cdot 100 = \frac{85418,81 - 85418,86}{85418,81} = -5,9 \cdot 10^{-5} \%, \quad (31)$$

«Невязка» материального баланса составила менее 0,05 %. Полученное значение находится в пределах допустимой погрешности и обусловлено в основном округлениями при вычислениях.

Таким образом, для получения 39350,92 кг/ч 100 %-го этилена затрачивается 64224,67 кг/ч этановой фракции (таблица 7) и 1177,45 кмоль/ч или 21194,14 кг/ч водяного пара.

Расходный коэффициент по этановой фракции:

$$\frac{G_{\text{сырье}}}{G'_{C_2H_4, \text{час}}} = \frac{64224,67}{39350,92} = 1,63 \text{ кг/кг};$$

по водяному пару:

$$\frac{G_{H_2O}}{G'_{C_2H_4, \text{час}}} = \frac{21194,14}{39350,92} = 0,54 \text{ кг/кг}.$$

Образуется дополнительно на 1 т этилена:

– пропилен:

$$\frac{G_{\text{расх}}^{\text{пропилен}}}{G'_{C_2H_4, \text{час}}} \cdot 1000 = \frac{511,23}{39,35092} = 12,99 \text{ кг};$$

– бутадиен-1,3:

$$\frac{G_{\text{расх}}^{\text{бутадиен}}}{G'_{C_2H_4, \text{час}}} \cdot 1000 = \frac{138,78}{39,35092} = 3,53 \text{ кг};$$

– бензол:

$$\frac{G_{\text{расх}}^{\text{бензол}}}{G'_{C_2H_4, \text{час}}} \cdot 1000 = \frac{22,62}{39,35092} = 0,57 \text{ кг}.$$

2.4.2 Расчет процесса горения

Состав топливного газа представлен в таблице 9. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,1$.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		49

Таблица 9 – Состав топливного газа

Компонент	Молекулярная масса M_i , кг/кмоль	Мольная доля N_i	$M_i \cdot N_i$, кг/кмоль	$\omega_i = \frac{M_i \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i} \cdot 100, \% \text{ масс.}$
CH ₄	16	0,3311	5,298	79,85
H ₂	2	0,6685	1,3370	20,15
Сумма	–	1,0000	6,635	100,00

Определяем низшую теплоту сгорания топлива по формуле:

$$Q_p^H = 0,3583 \cdot \text{CH}_4 + 0,1078 \cdot \text{H}_2, \quad (32)$$

где 0,3583 и 0,1078 – низшие теплоты сгорания метана и водорода, соответственно, МДж/м³;

CH₄ и H₂ – содержание соответствующих компонентов в топливе, объемн. (мол.) %.

Таким образом:

$$Q_p^H = 0,3583 \cdot 33,11 + 0,1078 \cdot 66,85 = 19,07 \text{ МДж/м}^3.$$

Плотность газа при н.у.:

$$\rho_g = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{22,4} = \frac{16 \cdot 0,3311 + 2 \cdot 0,6685}{22,4} = 0,296 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \quad (33)$$

Тогда теплота сгорания 1 кг топлива равна:

$$Q_p^H = \frac{19,07}{0,296} = 64,43 \text{ МДж/кг.}$$

Рассчитаем элементарный состав топлива. Находим содержание углерода:

$$C = \frac{w_{\text{CH}_4} \cdot 12}{M_{\text{CH}_4}}, \quad (34)$$

где w_{CH_4} – массовое содержание метана в газовой смеси (таблица 9), % масс.;

$$M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ кг/кмоль.}$$

$$C = \frac{79,85 \cdot 12}{16} = 59,89 \text{ \%}.$$

Найдем содержание водорода:

$$H = \frac{w_{\text{CH}_4} \cdot n_i}{M_{\text{CH}_4}} + \frac{w_{\text{H}_2} \cdot n_i}{M_{\text{H}_2}}, \quad (35)$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под-пись	Дата		50

где n_i – количество атомов водорода в данном компоненте топлива;

w_{H_2} – массовое содержание молекул водорода в газовой смеси (таблица 9), % масс.;

$$M_{H_2} = 2 \text{ кг/кмоль.}$$

Получаем:

$$H = \frac{79,85 \cdot 4}{16} + \frac{20,15 \cdot 2}{2} = 40,11 \text{ \%}.$$

Выполняем проверку: $C + H = 59,89 + 40,11 = 100 \text{ \%}$.

Рассчитаем теоретическое количество воздуха для сжигания 1 кг газа по формуле:

$$L_0 = \frac{0,0267 \cdot C + 0,08 \cdot H}{0,23} = \frac{0,0267 \cdot 59,89 + 0,08 \cdot 40,11}{0,23} = 20,90 \text{ кг/кг,} \quad (36)$$

Учитывая коэффициент избытка воздуха α , действительное количество воздуха:

$$L_d = \alpha \cdot L_0 = 1,1 \cdot 20,90 = 22,99 \text{ кг/кг,} \quad (37)$$

или

$$\frac{L_d}{\rho_v} = \frac{22,99}{1,293} = 11,78 \text{ м}^3/\text{кг,} \quad (38)$$

где $\rho_v = 1,293 \text{ кг/м}^3$ – плотность воздуха при нормальных условиях.

Найдем массовый и объемный состав продуктов сгорания (при нормальных условиях), которые образуются при сжигании 1 кг топливного газа:

$$m_{CO_2} = 0,0367 \cdot C = 0,0367 \cdot 59,89 = 2,20 \text{ кг/кг,} \quad (39)$$

$$m_{H_2O} = 0,09 \cdot H = 0,09 \cdot 40,11 = 3,61 \text{ кг/кг,} \quad (40)$$

$$m_{O_2} = 0,23 \cdot L_0 \cdot (\alpha - 1) = 0,23 \cdot 20,90 \cdot (1,1 - 1) = 0,48 \text{ кг/кг,} \quad (41)$$

$$m_{N_2} = 0,77 \cdot L_0 \cdot \alpha = 0,77 \cdot 20,90 \cdot 1,1 = 17,70 \text{ кг/кг,} \quad (42)$$

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} \cdot 22,4}{M_{CO_2}} = \frac{2,20 \cdot 22,4}{44} = 1,12 \text{ м}^3/\text{кг,} \quad (43)$$

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} \cdot 22,4}{M_{H_2O}} = \frac{3,61 \cdot 22,4}{18} = 4,49 \text{ м}^3/\text{кг,} \quad (44)$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		51

$$V_{O_2} = \frac{m_{O_2} \cdot 22,4}{M_{O_2}} = \frac{0,48 \cdot 22,4}{32} = 0,34 \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (45)$$

$$V_{N_2} = \frac{m_{N_2} \cdot 22,4}{M_{N_2}} = \frac{17,70 \cdot 22,4}{28} = 14,16 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (46)$$

В сумме продукты сгорания:

$$\sum m_i = 2,20 + 3,61 + 0,48 + 17,70 = 23,99 \text{ кг/кг},$$

$$\sum V_i = 1,12 + 4,49 + 0,34 + 14,16 = 20,11 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Проверка:

$$\sum m_i = 1 + \alpha \cdot L_0 = 1 + 1,1 \cdot 20,90 = 23,99 \text{ кг/кг}. \quad (47)$$

Тогда плотность продуктов сгорания при 273 К и $0,1 \cdot 10^6$ Па:

$$\rho_0 = \frac{\sum m_i}{\sum V_i} = \frac{23,99}{20,11} = 1,19 \text{ кг/м}^3.$$

Рассчитываем энтальпию продуктов сгорания при различных температурах по уравнению:

$$q_T = (T - 273) \cdot (m_{CO_2} \cdot c_{CO_2} + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + m_{O_2} \cdot c_{O_2} + m_{N_2} \cdot c_{N_2}), \quad (48)$$

где Т – температура продуктов сгорания, К;

c_i – средние массовые теплоемкости [25], кДж/(кг · К).

$$q_{300} = (300 - 273) \cdot (2,20 \cdot 0,8286 + 3,61 \cdot 1,8632 + 0,48 \cdot 0,9169 + 17,70 \cdot 1,0308) = 735,33 \text{ кДж/кг},$$

$$q_{500} = (500 - 273) \cdot (2,20 \cdot 0,9207 + 3,61 \cdot 1,9004 + 0,48 \cdot 0,9391 + 17,70 \cdot 1,0362) = 6282,79 \text{ кДж/кг},$$

$$q_{700} = (700 - 273) \cdot (2,20 \cdot 0,9906 + 3,61 \cdot 1,9557 + 0,48 \cdot 0,9688 + 17,70 \cdot 1,0500) = 12079,58 \text{ кДж/кг},$$

$$q_{900} = (900 - 273) \cdot (2,20 \cdot 1,0463 + 3,61 \cdot 2,0181 + 0,48 \cdot 0,9906 + 17,70 \cdot 1,0697) = 18160,75 \text{ кДж/кг},$$

$$q_{1100} = (1100 - 273) \cdot (2,20 \cdot 1,0902 + 3,61 \cdot 2,0847 + 0,48 \cdot 1,0182 + 17,70 \cdot 1,0886) = 24546,32 \text{ кДж/кг},$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		52

$$q_{1300} = (1300 - 273) \cdot (2,20 \cdot 1,1267 + 3,61 \cdot 2,1445 + 0,48 \cdot 1,0371 + 17,70 \cdot 1,1103) = 31190,51 \text{ кДж/кг},$$

$$q_{1500} = (1500 - 273) \cdot (2,20 \cdot 1,1564 + 3,61 \cdot 2,2195 + 0,48 \cdot 1,0530 + 17,70 \cdot 1,1279) = 38068,59 \text{ кДж/кг}.$$

Результаты расчета энтальпий представим в виде графика (рисунок 15).

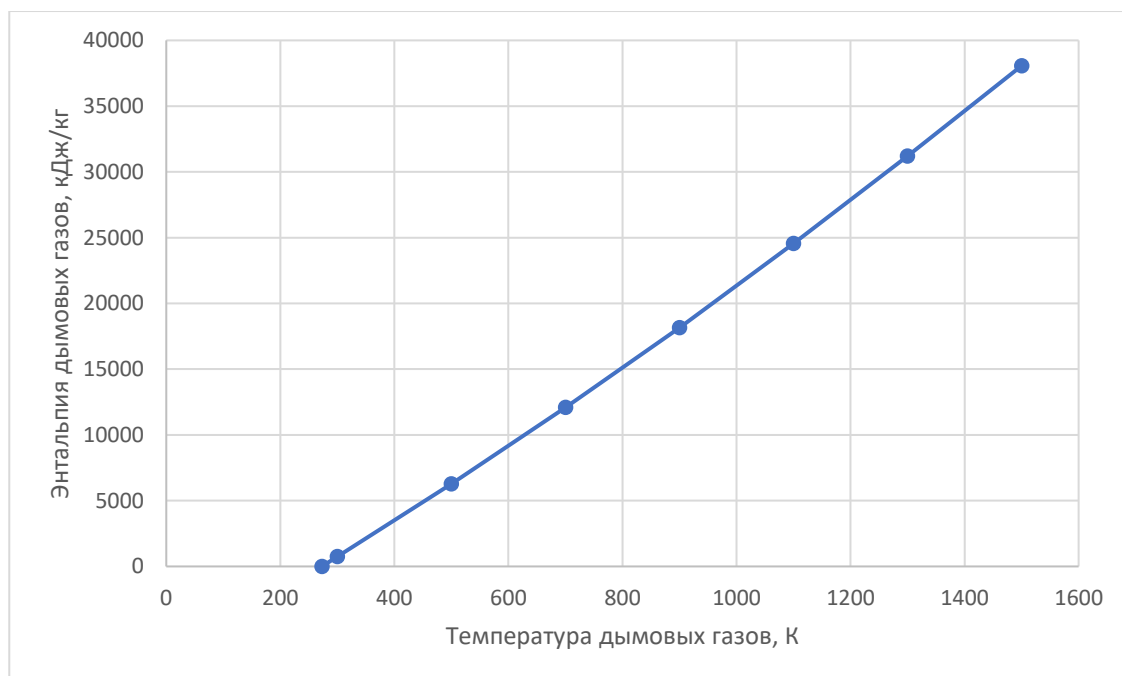


Рисунок 15 – График зависимости энтальпии дымовых газов от температуры

2.4.3 Расчет КПД печи, тепловой нагрузки и расхода топлива

КПД печи можно найти по формуле:

$$\eta = 1 - \left(\frac{q_{\text{пот}}}{Q_p^H} + \frac{q_{\text{дым}}}{Q_p^H} \right), \quad (49)$$

где $q_{\text{пот}}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж/кг;

$q_{\text{дым}}$ – потери тепла с дымовыми газами, кДж/кг;

Q_p^H – теплота сгорания 1 кг топлива, кДж/кг.

Принимаем $\frac{q_{\text{пот}}}{Q_p^H} = 0,02$, $T_{\text{дым}} = 400$ К. По графику (рис. 15) найдем $q_{\text{дым}}$:

$$q_{\text{дым}} = 3400 \text{ кДж/кг}.$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						53
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Вычислим КПД печи:

$$\eta = 1 - \left(0,02 + \frac{3400}{64430} \right) = 0,93.$$

Полную тепловую нагрузку можно найти по формуле:

$$Q_T = \frac{Q_{\text{полезн}}}{\eta}, \quad (50)$$

где $Q_{\text{полезн}}$ – полезное тепло печи. Оно складывается из четырех составляющих:

$$Q_{\text{полезн}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (51)$$

где Q_1 – теплота, затрачиваемая на нагревание этанового сырья с 70 °С до 630 °С в конвекционной секции, кВт;

Q_2 – теплота, затрачиваемая на нагрев водяного пара с 220 °С до 859 °С в змеевиках печи, кВт;

Q_3 – теплота, необходимая для нагревание пирогаза в радиантной секции с 630 °С до 859 °С, кВт;

Q_4 – теплота, необходимая для проведения химической реакции, кВт.

Найдем составляющие Q_1 , Q_2 и Q_3 . Для этого необходимо рассчитать энтальпию каждого компонента сырья при 70 °С, энтальпию всех компонентов пирогаза при температурах 630 °С и 859 °С, и энтальпию водяного пара при 220 °С и 589 °С. Воспользуемся формулой:

$$H_i^T = a + b \cdot T + c \cdot T^2, \quad (52)$$

где a , b , c , d – коэффициенты для расчета энтальпий из справочных данных [26], T – температура, К.

$$H_{\text{CH}_4}^{343} = 70,74 + 1,376 \cdot 343 + 0,00156 \cdot 343^2 = 726,24 \text{ кДж/кг},$$

$$H_{\text{C}_2\text{H}_4}^{343} = -37,40 + 1,015 \cdot 343 + 0,00120 \cdot 343^2 = 451,92 \text{ кДж/кг},$$

$$H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{343} = -83,14 + 1,138 \cdot 343 + 0,00147 \cdot 343^2 = 480,14 \text{ кДж/кг},$$

$$H_{\text{C}_3\text{H}_6}^{343} = -179,6 + 1,1 \cdot 343 + 0,00119 \cdot 343^2 = 337,70 \text{ кДж/кг},$$

$$H_{\text{C}_3\text{H}_8}^{343} = -110,9 + 1,085 \cdot 343 + 0,00145 \cdot 343^2 = 431,85 \text{ кДж/кг},$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}}^{493} = 29,71 + 1,649 \cdot 493 + 0,00032 \cdot 493^2 = 920,44 \text{ кДж/кг},$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		54

$$\begin{aligned}
H_{H_2O}^{903} &= 29,71 + 1,649 \cdot 903 + 0,00032 \cdot 903^2 = 1770,69 \text{ кДж/кг}, \\
H_{H_2O}^{1132} &= 29,71 + 1,649 \cdot 1132 + 0,00032 \cdot 1132^2 = 2306,43 \text{ кДж/кг}, \\
H_{CH_4}^{903} &= 70,74 + 1,376 \cdot 903 + 0,00156 \cdot 903^2 = 2585,31 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_2}^{903} &= -99,11 + 1,568 \cdot 903 + 0,00050 \cdot 903^2 = 1724,50 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_4}^{903} &= -37,40 + 1,015 \cdot 903 + 0,00120 \cdot 903^2 = 1857,64 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_6}^{903} &= -83,14 + 1,138 \cdot 903 + 0,00147 \cdot 903^2 = 2143,13 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_3H_6}^{903} &= -179,6 + 1,1 \cdot 903 + 0,00119 \cdot 903^2 = 1784,04 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_3H_8}^{903} &= -110,9 + 1,085 \cdot 903 + 0,00145 \cdot 903^2 = 2051,20 \text{ кДж/кг}, \\
H_{\Sigma C_4}^{903} &= -167,88 + 1,209 \cdot 903 + 0,00102 \cdot 903^2 = 1755,56 \text{ кДж/кг}, \\
H_{\Sigma C_{5+}}^{903} &= -152,95 + 1,167 \cdot 903 + 0,00136 \cdot 903^2 = 2009,81 \text{ кДж/кг}, \\
H_{H_2}^{903} &= -6,03 + 13,585 \cdot 903 + 0,00077 \cdot 903^2 = 12889,09 \text{ кДж/кг}, \\
H_{CO}^{903} &= -58,6 + 1,093 \cdot 903 + 0,000101 \cdot 903^2 = 1010,74 \text{ кДж/кг}, \\
H_{CH_4}^{1132} &= 70,74 + 1,376 \cdot 1132 + 0,00156 \cdot 1132^2 = 3627,39 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_2}^{1132} &= -99,11 + 1,568 \cdot 1132 + 0,00050 \cdot 1132^2 = 2316,58 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_4}^{1132} &= -37,40 + 1,015 \cdot 1132 + 0,00120 \cdot 1132^2 = 2649,29 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_2H_6}^{1132} &= -83,14 + 1,138 \cdot 1132 + 0,00147 \cdot 1132^2 = 3088,77 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_3H_6}^{1132} &= -179,6 + 1,1 \cdot 1132 + 0,00119 \cdot 1132^2 = 2590,49 \text{ кДж/кг}, \\
H_{C_3H_8}^{1132} &= -110,9 + 1,085 \cdot 1132 + 0,00145 \cdot 1132^2 = 2975,38 \text{ кДж/кг}, \\
H_{\Sigma C_4}^{1132} &= -167,88 + 1,209 \cdot 1132 + 0,00102 \cdot 1132^2 = 2507,76 \text{ кДж/кг}, \\
H_{\Sigma C_{5+}}^{1132} &= -152,95 + 1,167 \cdot 1132 + 0,00136 \cdot 1132^2 = 2910,83 \text{ кДж/кг}, \\
H_{H_2}^{1132} &= -6,03 + 13,585 \cdot 1132 + 0,00077 \cdot 1132^2 = 16358,89 \text{ кДж/кг}, \\
H_{CO}^{1132} &= -58,6 + 1,093 \cdot 1132 + 0,000101 \cdot 1132^2 = 1308,10 \text{ кДж/кг},
\end{aligned}$$

Тепловые затраты на нагрев сырья от температуры T_1 до T_2 :

$$Q_i = \sum G_i \cdot (H_i^{T_2} - H_i^{T_1}), \quad (53)$$

где G_i – массовый поток компонента, кг/с (таблица 10).

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		55

Тогда по формуле 53 рассчитываем затраты на нагрев потоков:

$$Q_1 = 0,239 \cdot (2585,31 - 726,24) + 0,009 \cdot (1857,64 - 451,92) + \\ + 17,223 \cdot (2143,13 - 480,14) + 0,021 \cdot (1784,04 - 337,70) + \\ + 0,350 \cdot (2051,20 - 431,85) = 29695,79 \text{ кВт},$$

$$Q_3 = 0,373 \cdot (3627,39 - 2585,31) + 0,005 \cdot (2316,58 - 1724,50) + \\ + 10,943 \cdot (2649,29 - 1857,64) + 5,448 \cdot (3088,77 - 2143,13) + \\ + 0,142 \cdot (2590,49 + 1784,04) + 0,039 \cdot (2975,38 - 2051,20) + \\ + 0,075 \cdot (2507,76 - 1755,56) + 0,029 \cdot (2910,83 - 2009,81) + \\ + 0,785 \cdot (16358,89 - 12889,09) + 0,007 \cdot (1308,10 - 1010,74) = \\ = 17672,17 \text{ кВт}.$$

$$Q_2 = 5,887 \cdot (1770,69 - 920,44) + 5,883 \cdot (2306,43 - 1770,69) = \\ = 8157,18 \text{ кВт},$$

Таблица 10 – Расход сырьевого этана и пирогаза

Компонент	Массовый расход, кг/с	
	Сырье	Пирогаз
CH ₄	0,239	0,373
C ₂ H ₂	–	0,005
C ₂ H ₄	0,009	10,943
C ₂ H ₆	17,223	5,448
C ₃ H ₆	0,021	0,142
C ₃ H ₈	0,350	0,039
ΣC ₄	–	0,075
ΣC ₅₊	–	0,029
H ₂	–	0,785
CO	–	0,007
H ₂ O	5,887	5,883
Сумма	23,729	23,729

Теперь определим теплоту, необходимую для проведения химической реакции по формуле:

$$Q_4 = \Delta H_{\text{х.р.}} \cdot F_{\text{сырье}}, \quad (54)$$

где $\Delta H_{\text{х.р.}}$ – тепловой эффект химической реакции, кДж/моль;

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		56

$F_{\text{сырье}}$ – расход сырья (таблица 8), моль/с.

$$F_{\text{сырье}} = \frac{2151,98}{3600} \cdot 1000 = 597,78 \text{ моль/с.}$$

Тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{обр.прод.}} - \Delta H_{\text{обр.исх.}} \quad (55)$$

где $\Delta H_{\text{обр.прод.}}$ и $\Delta H_{\text{обр.исх.}}$ – теплоты образования продуктов и исходных реагентов, кДж/моль.

Теплота образования индивидуальных веществ:

$$\Delta H_{\text{обр.}} = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d, \quad (56)$$

где a, b, c, d – коэффициенты для расчета теплоты образования [26];

T – температура, принимается равной 1132 К.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.СН}_4} &= -4,1286 \cdot 10^{-9} \cdot 1132^3 + 2,4911 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ &- 4,7861 \cdot 10^{-2} \cdot 1132 - 62,658 = -90,90 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.С}_2\text{H}_2} &= 4,8485 \cdot 10^{-9} \cdot 1132^3 - 1,3288 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 + \\ &+ 5,1568 \cdot 10^{-3} \cdot 1132 - 226,24 = 274,62 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.С}_2\text{H}_4} &= -5,3836 \cdot 10^{-9} \cdot 1132^3 + 2,7239 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ &- 4,7531 \cdot 10^{-2} \cdot 1132 + 64,24 = 37,53 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.С}_2\text{H}_6} &= -9,6604 \cdot 10^{-9} \cdot 1132^3 + 4,9028 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ &- 8,0416 \cdot 10^{-2} \cdot 1132 - 64,801 = -107,02 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.С}_3\text{H}_6} &= -9,3048 \cdot 10^{-9} \cdot 1132^3 + 4,6564 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ &- 7,6513 \cdot 10^{-2} \cdot 1132 - 39,419 = -1,02 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.С}_3\text{H}_8} &= -1,5156 \cdot 10^{-8} \cdot 1132^3 + 7,1489 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ &- 1,0808 \cdot 10^{-1} \cdot 1132 - 77,617 = -130,34 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}\Sigma \text{С}_4} &= -1,1507 \cdot 10^{-8} \cdot 1132^3 + 3,9926 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 + \\ &+ 1,2140 \cdot 10^{-1} \cdot 1132 + 111,160 = 283,06 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр.}\Sigma \text{С}_{5+}} &= -2,3095 \cdot 10^{-8} \cdot 1132^3 + 1,0802 \cdot 10^{-4} \cdot 1132^2 - \\ &- 1,5722 \cdot 10^{-1} \cdot 1132 - 108,610 = 181,66 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		57

$$\Delta H_{\text{обр.СО}} = -1,0861 \cdot 10^{-8} \cdot 1132^3 + 5,2321 \cdot 10^{-5} \cdot 1132^2 - \\ -5,1203 \cdot 10^{-2} \cdot 1132 - 94,478 = -101,15 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоту образования смеси находим по правилу аддитивности, рассчитанными значениями заполняем таблицу 11.

Согласно формуле 55:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = -11,0131 - (-106,7700) = 95,7569 \text{ кДж/моль.}$$

Тепло, необходимое подвести в реактор для проведения пиролиза (формула 54):

$$Q_4 = 95,7569 \cdot 597,78 = 57241,56 \text{ кВт.}$$

Тогда полезное и полное тепло печи:

$$Q_{\text{полезн}} = 29695,79 + 8157,18 + 17672,17 + 57241,56 = 112766,70 \text{ кВт,}$$

$$Q_{\text{т}} = \frac{112766,70}{0,93} = 121254,52 \text{ кВт.}$$

Таблица 11 – Данные для расчета теплового эффекта

Компонент	Теплота образования $\Delta H_{\text{обр.}i}$, кДж/моль	Сырье		Пирогаз	
		Мольная доля N_i	$N_i \cdot \Delta H_{\text{обр.}i}$, кДж/моль	$\frac{F_i}{F_{\text{сырье}}}$	$\frac{F_i}{F_{\text{сырье}}} \cdot \Delta H_{\text{обр.}i}$, кДж/моль
CH ₄	-90,90	0,0250	-2,2725	0,0390	-3,6561
C ₂ H ₂	274,62	—	—	0,0003	0,0823
C ₂ H ₄	37,53	0,0005	0,0188	0,6538	24,5370
C ₂ H ₆	-107,02	0,9604	-102,7820	0,3038	-32,5127
C ₃ H ₆	-1,02	0,0008	-0,0008	0,0057	-0,0058
C ₃ H ₈	-130,34	0,0133	-1,7335	0,0015	-0,1955
ΣC ₄	283,06	—	—	0,0023	0,6510
ΣC ₅₊	181,66	—	—	0,0007	0,1272
H ₂	—	—	—	0,6564	—
CO	-101,15	—	—	0,0004	-0,0405
Итого	—	1,0000	-106,7700	1,6639	-11,0131

Расход топливного газа в секунду:

$$G_{\text{топливо}} = \frac{Q_{\text{т}}}{Q_{\text{р}} \cdot 1000} = \frac{121254,52}{64,430 \cdot 1000} = 1,88 \text{ кг/с,} \quad (57)$$

что соответствует потреблению 6768 кг топлива в час.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58

Объемный расход топлива:

$$V_{\text{топливо}} = \frac{G_{\text{топливо}}}{\rho_{\Gamma}} = \frac{6768}{0,296} = 22864 \text{ м}^3/\text{ч}. \quad (58)$$

2.4.3 Расчет основного технологического оборудования

Поверхность нагрева труб в радиантной секции определяется по формуле:

$$H_p = \frac{Q_p}{q_p}, \quad (59)$$

где Q_p – тепло, переданное сырью в камере радиации (топке), кВт;

q_p – теплонапряженность труб, примем равным 67 кВт/м².

Теплота, переданная сырью в радиантной секции:

$$Q_p = (Q_p^H - q_{T_n}) \cdot V, \quad (60)$$

где q_{T_n} – энтропия дымовых газов на перевале печи, кДж/кг.

Определяем ее по графику на рисунке 15, при температуре $T_n = 1409 \text{ К}$.
Она равна 35000 кДж/кг.

Рассчитываем по формуле 60:

$$Q_p = (64430 - 35000) \cdot 6768 = 199,2 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

или $Q_p = 55333 \text{ кВт}$.

Тогда поверхность нагрева реакционных труб:

$$H_p = \frac{553333}{67} = 826 \text{ м}^2.$$

Рабочая длина всех труб в камере радиации:

$$l_{p,\text{всего}} = \frac{H_p}{\pi \cdot d_n}, \quad (61)$$

где $\pi = 3,14$;

$d_n = 0,122 \text{ м}$ – наружный диаметр труб;

Тогда, подставим известные значения в формулу 61:

$$l_{p,\text{всего}} = \frac{826}{3,14 \cdot 0,122} = 2156,2 \text{ м}.$$

Рабочая длина одного змеевика определяется по формуле:

$$l_p = \frac{l_{p,\text{всего}}}{m}, \quad (62)$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под-пись	Дата		59

где $m = 32$ – количество радиантных змеевиков.

Рассчитываем рабочую длину одного змеевика:

$$l_p = \frac{2156,2}{32} = 67,4 \text{ м.}$$

Зная длину одного хода трубы $l_{\text{ход.}} = 11,24$ м, можно определить число ходов (поворотов) реакционного змеевика:

$$m' = \frac{67,4}{11,24} = 6,$$

что соответствует пространственной конфигурации змеевиков PyroCrack 6.

Высота радиантной камеры:

$$h_{\text{рад}} = l_{\text{ход.}} + 0,7 + 2 \cdot l_{\text{п}}, \quad (63)$$

где 0,7 – длина S-образного колена, м;

$l_{\text{п}}$ – расстояние от труб до потолка/пода, принимается равным 0,25 м.

$$h_{\text{рад}} = 11,24 + 0,7 + 2 \cdot 0,25 = 12,44 \text{ м.}$$

Длина камеры радиации рассчитывается по формуле:

$$l_{\text{рад}} = \left(\left(\frac{m}{2} - 1 \right) \cdot 0,2 + \frac{m}{2} \cdot d_{\text{н}} \right) \cdot 4 + 2 \cdot \alpha_1, \quad (64)$$

где 0,2 – расстояние между вертикальными трубами, м;

α_1 – расстояние от торцевых стенок до крайних труб, принимается равным 0,2 м.

$$l_{\text{рад}} = \left(\left(\frac{32}{2} - 1 \right) \cdot 0,2 + \frac{32}{2} \cdot 0,122 \right) \cdot 4 + 2 \cdot 0,2 = 20,21 \text{ м.}$$

Ширина радиантной камеры печи:

$$b_{\text{рад}} = 2 \cdot \alpha_2 + 1, \quad (65)$$

где α_2 – расстояние от торцевых стенок до трубного экрана, принимается равным 1,7 м;

1 – ширина S-образного колена, м.

Рассчитываем ширину топки:

$$b_{\text{рад}} = 2 \cdot 1,7 + 1 = 4,4 \text{ м.}$$

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
						60
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Объем радиантной секции

$$V_{\text{рад}} = 2 \cdot b_{\text{рад}} \cdot h_{\text{рад}} \cdot l_{\text{рад}}, \quad (66)$$

где 2 – количество камер радиации.

Тогда суммарный объем камер радиации:

$$V_{\text{рад}} = 2 \cdot 4,4 \cdot 12,44 \cdot 20,21 = 2212,4 \text{ м}^3.$$

Количество тепла, переданного через единицу поверхности нагрева в единицу времени (теплонпряжение):

$$q_V = \frac{Q_T}{V_{\text{рад}}} = \frac{121254,52}{2212,4} = 54,8 \text{ кВт/м}^3, \quad (67)$$

Количество горелок, при средней теплопроизводительности $q_r = 760 \text{ кВт}$:

$$N_r = \frac{Q_T}{q_r} = \frac{121254,52}{760} = 159,5 \approx 160.$$

2.5 Повышение долговечности змеевиков печей пиролиза

Работоспособность змеевиков печей пиролиза определяется комплексным воздействием различных факторов, которые в совокупности влияют на долговечность, надежность и эффективность функционирования данного критически важного оборудования. Анализ эксплуатационных характеристик показывает, что основными лимитирующими факторами являются высокотемпературные условия эксплуатации, агрессивное воздействие технологической среды, а также специфические особенности протекания реакций пиролиза внутри трубного пространства.

2.5.1 Факторы влияния на работу змеевиков

Температурный режим работы змеевиков представляет собой один из самых главных факторов, определяющих их эксплуатационную надежность. В современных установках пиролиза температура наружной поверхности труб может достигать $1100 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что приближается к предельным значениям для большинства применяемых жаропрочных материалов [18].

Высокотемпературное воздействие инициирует процессы теплового старения металла, характеризующиеся изменением микроструктуры и постепен-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		61

ным снижением механических свойств материала. Данный процесс особенно интенсивно протекает в змеевиках реакционных печей пиролиза, где температурные условия значительно превышают рабочие параметры обычных нагревательных печей. Тепловое старение приводит к образованию и росту микротрещин, изменению фазового состава материала и в конечном итоге к потере прочностных характеристик [27].

Неравномерность температурного поля по длине змеевика создает дополнительные термические напряжения, способствующие ускоренному износу материала [28]. Градиент температур между входной и выходной частями змеевика может достигать нескольких сотен градусов, что вызывает различную степень теплового расширения отдельных участков и приводит к формированию внутренних напряжений в материале трубы.

Для изготовления змеевиков печей пиролиза применяются высоколегированные жаропрочные стали и сплавы аустенитной структуры, содержащие значительные количества хрома и никеля [18, 29]. Типичными материалами являются стали типа X25H20, X25H35, а также специальные сплавы с содержанием хрома 25 % – 35 % и никеля 20 % – 45 % [30]. Данные материалы обеспечивают необходимую стойкость к высокотемпературному окислению и науглероживанию, однако их эксплуатационные свойства со временем ухудшаются.

Основным механизмом деградации материала змеевиков является структурная нестабильность сталей при длительном воздействии высоких температур. В процессе эксплуатации происходит образование интерметаллидных фаз, изменение зернистости структуры и выделение вторичных карбидов по границам зерен. Эти процессы приводят к снижению пластичности материала и повышению склонности к трещинообразованию [30].

Срок службы змеевиков из современных жаропрочных сплавов теоретически может составлять до 100 000 часов эксплуатации, однако на практике нередко наблюдается преждевременный выход из строя уже через 4 000 часов работы из-за недопустимого формоизменения труб [18]. Это связано с

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		62

комплексным воздействием факторов, выходящих за рамки расчетных условий эксплуатации.

Характер протекания технологического процесса существенно влияет на условия работы змеевиков. Время пребывания сырья в реакционной зоне для современных печей составляет 0,1 – 0,5 секунды, что требует интенсивного теплоподвода и создает высокие тепловые нагрузки на материал труб. Сокращение времени контакта достигается за счет использования змеевиков сложной конфигурации с переменным диаметром труб и повышением температурного режима процесса [31].

Соотношение компонентов сырьевой смеси, включая разбавление водяным паром, оказывает значительное влияние на условия эксплуатации змеевиков. Водяной пар способствует снижению парциального давления углеводородов, подавлению вторичных реакций и уменьшению коксообразования на внутренней поверхности труб. Оптимальное соотношение пар : сырье определяется типом перерабатываемого сырья и жесткостью условий пиролиза.

Давление в системе влияет на прочностные характеристики змеевиков и герметичность соединений. Повышение давления смещает равновесие реакций в сторону образования нежелательных продуктов полимеризации и конденсации, что усиливает процессы коксоотложения и науглероживания материала труб.

Агрессивная технологическая среда, содержащая серу, водород и другие коррозионно-активные компоненты, способствует развитию различных видов коррозионного разрушения змеевиков. Наиболее распространенными являются питтинговая коррозия, приводящая к образованию глубоких точечных поражений, и язвенная коррозия, характеризующаяся появлением множественных локальных повреждений [27].

Эрозионный износ усиливается при высоких скоростях движения технологических потоков и наличии в них взвешенных частиц. Особенно интенсивно эрозия протекает в местах изменения направления движения потока – калачах и

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		63

поворотных участках змеевиков. Скорость эрозионного износа может достигать 2 – 2,5 мм в год для наиболее нагруженных участков [30].

Коксоотложение на внутренней поверхности труб представляет серьезную проблему, поскольку приводит к уменьшению эффективного сечения и ухудшению теплопередачи. Неравномерное отложение кокса вызывает локальные перегревы и способствует диффузионному проникновению углерода в металл труб, что приводит к науглероживанию и охрупчиванию материала [23].

Змеевики печей пиролиза подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением, которое развивается при совместном воздействии растягивающих напряжений и агрессивной среды. Данный вид разрушения особенно опасен, поскольку может привести к внезапной разгерметизации системы. Растягивающие напряжения возникают вследствие внутреннего давления рабочей среды и термических напряжений от неравномерного нагрева. Окисление границ зерен при высоких температурах создает благоприятные условия для зарождения и развития трещин. Постоянное напряжение способствует раскрытию микротрещин и их дальнейшему распространению вглубь материала, что в конечном итоге может привести к полному разрушению трубы.

2.5.2 Меры повышения долговечности змеевиков

Для продления срока службы змеевиков применяются различные технические решения, направленные на снижение интенсивности деградационных процессов. Одним из перспективных направлений является использование ингибиторов коксообразования, которые позволяют снизить скорость отложения кокса на 75 % и тем самым уменьшить металлоемкость установок пиролиза [23].

Модификация внутренней поверхности труб путем создания силицированного слоя представляет эффективный способ защиты от диффузионного насыщения углеродом. Кремний образует барьерный слой, препятствующий проникновению углерода в металл и подавляющий коксоотложение на поверхности стали.

Оптимизация конструкции змеевиков с использованием труб переменного

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		64

диаметра позволяет обеспечить более равномерное распределение тепловых нагрузок и снизить максимальные температуры стенки. Применение вертикальных свободно подвешенных змеевиков вместо горизонтальных конструкций способствует снижению термических напряжений и повышению надежности системы [31, 32].

2.5.3 Оптимизация теплового режима через высокоизлучающее керамическое покрытие футеровки

Применение высокоизлучающих керамических (ВИК) покрытий представляет современный подход к повышению эффективности теплообмена в печах пиролиза, что напрямую влияет на долговечность змеевиков. Данные покрытия могут наноситься как на футеровку печи, так и на поверхность труб змеевиков, обеспечивая повышение коэффициента излучения до 0,92 – 0,95 по сравнению с 0,45 для обычных огнеупорных материалов.

Принцип действия ВИК покрытия основан на фундаментальных законах теплопередачи излучением. В соответствии с законом Стефана-Больцмана, мощность лучистого теплового потока пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры излучающей поверхности и ее коэффициенту излучения:

$$q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4, \quad (68)$$

где q – плотность лучистого теплового потока, Вт/м²;

ε – коэффициент излучения поверхности (степень черноты);

σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² · К⁴);

T – абсолютная температура поверхности, К.

При нанесении покрытия на огнеупорную поверхность футеровки печи происходит значительное увеличение коэффициента излучения, что приводит к пропорциональному увеличению лучистого теплового потока от стенок печи к трубам радиантной секции без повышения температуры самих стенок [33].

Материалы типа Emisspro T-Series предназначены для нанесения на металлические поверхности труб змеевиков, работающих при температурах

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		65

600 °С – 1200 °С. Покрытие обладает высокой адгезией, эластичностью и термостойкостью, что позволяет ему работать в экстремальных условиях печей пиролиза. Нанесение ВИК-покрытий на трубы способствует более равномерному нагреву и снижению локальных перегревов, что критично для продления срока службы змеевиков.

Однако для высоколегированных труб печей пиролиза с содержанием хрома более 9 % нанесение ВИК покрытий непосредственно на поверхность труб может быть нецелесообразным. Это связано с тем, что такие трубы уже обладают достаточно высокой степенью черноты благодаря шероховатой поверхности, полученной методом центробежного литья. Кроме того, не до конца исследованы вопросы совместимости ВИК покрытий с высоколегированными материалами при экстремально высоких температурах эксплуатации.

В качестве альтернативы, нанесение ВИК покрытий на футеровку печи позволяет повысить интенсивность радиационного теплообмена, обеспечить более равномерный нагрев змеевиков и снизить вероятность локальных перегревов. Использование покрытий Emisspro HT R-Series на футеровке радиантной камеры при температурах до 1500 °С способствует стабилизации излучающей способности поверхности и интенсификации передачи тепла к целевому продукту. Данный материал разработан специально для применения на внутренних поверхностях промышленных печей для увеличения эффективности радиационного теплообмена. Это непосредственно влияет на условия работы змеевиков, повышая их долговечность и надежность за счет оптимизации температурного режима всей системы.

Производителем покрытия является компания Texplora Co. Ltd., которая является дочерней компанией крупного холдинга SCG – Siam Cement Public Company Limited.

Согласно технической документации производителя, покрытие Emisspro R-Series:

- 1) обеспечивает быструю и эффективную теплопередачу;

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		66

- 2) повышает и стабилизирует коэффициент излучения при различных технологических температурах;
- 3) способствует равномерному нагреву рабочего пространства печи;
- 4) обладает высокой прочностью покрытия;
- 5) имеет повышенную устойчивость к истиранию;
- 6) характеризуется хорошей устойчивостью к термическим ударам;
- 7) имеет коэффициент теплового расширения, близкий к коэффициенту огнеупорных материалов;
- 8) обеспечивает адгезионную прочность с подложками.

Перед нанесением покрытия необходимо тщательно подготовить поверхность футеровки печи пиролиза. Процесс подготовки включает следующие этапы:

- 1) очистка поверхности огнеупорного материала от загрязнений, отложений и накали с использованием абразивного ручного инструмента;
- 2) тщательная инспекция состояния огнеупорного материала для выявления трещин, сколов и других дефектов. Поверхность не должна иметь видимых повреждений;
- 3) проверка прочности огнеупорного материала. Важно убедиться, что футеровка не имеет слабых или осыпающихся участков, которые могут отрицательно повлиять на адгезию покрытия;
- 4) обеспыливание поверхности с помощью промышленных пылесосов или воздуходувок для удаления мелких частиц и пыли;
- 5) оценка влажности поверхности. Футеровка должна быть сухой перед нанесением покрытия для обеспечения оптимальной адгезии [34].

ВИК покрытия серии Emisspro получили широкое распространение на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях по всему миру. Их эффективность подтверждена многочисленными внедрениями на установках различного типа, включая печи риформинга, печи пиролиза углеводородов, нагревательные печи, печи парового риформинга и другие высокотемператур-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		67

ные агрегаты.

На основании анализа многочисленных внедрений можно выделить следующие основные результаты применения покрытий Emisspro:

- 1) снижение потребления топлива на 1 % – 13 % при сохранении производительности печей;
- 2) увеличение производительности на 3 – 10 % при сохранении расхода топлива;
- 3) снижение температуры внешней поверхности печей на 15 °С – 25 °С;
- 4) более равномерное температурное поле в рабочем пространстве печи;
- 5) снижение выбросов CO₂ и NO_x пропорционально сокращению расхода топлива [34].

Компания-производитель покрытия имеет референц-лист, включающий успешные внедрения в таких странах как США, Таиланд, Китай, Саудовская Аравия, ОАЭ, Сингапур, Малайзия, Индия, Россия, Германия и других. Среди заказчиков присутствуют крупнейшие мировые нефтехимические компании, такие как ExxonMobil, Shell, SABIC, BASF, SINOPEC и другие.

Особый интерес представляет опыт применения покрытий Emisspro на российском предприятии «Томскнефтехим», входящем в структуру холдинга СИБУР. В 2017 – 2018 годах на печах пиролиза этого предприятия было выполнено нанесение ВИК покрытия на внутреннюю поверхность футеровки. Проект реализовывался в рамках программы энергосбережения и повышения эффективности производства. Перед нанесением покрытия был проведен тщательный технический аудит работы печей, включающий:

- анализ текущих показателей энергопотребления;
- термографическое обследование печей;
- оценку состояния огнеупорной футеровки;
- расчеты ожидаемого эффекта от применения покрытия.

Работы по нанесению покрытия были выполнены в течение планового капитального ремонта печей, что позволило минимизировать простои оборудова-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		68

ния. Общая площадь нанесения покрытия составила более 337 м² [28].

Для более детального понимания эффективности применения покрытия Emisspro, рассмотрим количественные показатели, полученные на различных предприятиях нефтехимической отрасли. В таблице 12 представлены обобщенные данные о результатах внедрения покрытий на российских предприятиях.

Таблица 12 – Результаты внедрения ВИК покрытий в России [28]

Пред- приятие	Тип установки / печи	Период внедре- ния	Средняя экономия топлива, %
ОНПЗ	Печи нагрева сырья (глубокая переработка мазута, комплексы ароматики, АВТ, каталитический крекинг)	2011 – 2018	5,5 – 7,5
ОЗСМ	Печи нагрева сырья (установки селективной очистки масел, прочие)	2014 – 2016	5,0 – 6,0
НКНПЗ	Печи замедленного коксования	2014	~6,0
ЛНХБ	Печи атмосферной и вакуумной дистилляции, каталитического риформинга	2015 – 2018	7,5 – 11,7
РНПК	Печи гидроочистки вакуумного газойля и дизельного топлива	2015 – 2022	8,5 – 11,9
НИС	Печи атмосферной и вакуумной дистилляции, каталитического риформинга, гидрокрекинга	2016 – 2019	4,5 – 8,7
ТАИФ	Реакционная печь паровой конверсии метана	2015	4,0
ТНХ	Печь пиролиза бензина	2017	3,0
НОРСИ	Печь каталитического риформинга	2018	12,6
Лукойл-ВНПЗ	Печь замедленного коксования	2021	1,6

Примечания:

1) максимальный эффект (12,6 %) достигнут на установках риформинга, минимальный (1,6 %) – на печах замедленного коксования;

2) на Омском НПЗ (ОНПЗ) внедрение покрытий на 6 печах обеспечило экономию 17,5 млн руб. в 2018 г. [35].

Приведенные данные демонстрируют, что применение высокоизлучающего покрытия позволяет добиться существенного улучшения технико-экономических показателей работы печей пиролиза.

Для оценки ожидаемого эффекта рассмотрим три сценария успешности внедрения покрытия: пессимистичный (2 % экономии топлива и 1 % прироста срока службы змеевика), базовый (3 % и 2 %, соответственно) и оптимистичный (4 % и 3 %, соответственно). Расчеты выполнены на основе исходных данных по расходу топлива и производительности установки, а также опираются на опыт и результаты внедрения покрытия на печи пиролиза предприятия «Томскнефтехим», где подтвержденный эффект снижения удельного расхода топлива составил около 3 %.

Исходные данные:

- срок службы змеевика: 100000 ч;
- расход топлива: 22864 м³/ч;
- время работы в году: 8016 часов;
- производительность этилена: 312500 т/год;
- выбросы CO₂: 2,20 кг CO₂ на 1 кг топлива.

В таблице 13 приведены результаты расчетов экономии топлива и снижения выбросов CO₂ по каждому сценарию.

Таблица 13 – Расчет экономии топлива и снижения выбросов CO₂

Сценарий	Дополнительный ресурс змеевика, ч	Снижение расхода топлива, %	Экономия топлива, м ³ /ч	Экономия топлива, млн м ³ /год	Снижение выбросов CO ₂ , т/год
Пессимистичный	1000	2	457	3,66	2386
Базовый	2000	3	686	5,50	3581
Оптимистичный	3000	4	915	7,33	4776

Из таблицы 13 видно, что даже при минимальном снижении расхода топлива на 2 % экономия составит более 3,6 млн м³ топлива в год, что приведет к

сокращению выбросов CO₂ на 2 386 тонны. При этом, за счет оптимизации теплового режима и устранения локальных перегревов, обеспечивается и увеличение срока службы змеевика: в пессимистичном сценарии дополнительный ресурс составляет порядка 1 000 часов, при базовом – 2 000 часов, а в оптимистичном случае срок службы возрастает на 3 000 часов.

Для более детального понимания влияния внедрения покрытия на эффективность производства этилена в таблице 14 представлены расчеты удельной экономии топлива и снижения выбросов CO₂ на тонну продукции.

Таблица 14 – Экономия топлива и снижение выбросов CO₂ на тонну этилена

Сценарий	Экономия топлива, м ³ /т этилена	Снижение выбросов CO ₂ , кг/т этилена
Пессимистичный	11,71	7,63
Базовый	17,60	11,46
Оптимистичный	23,46	15,28

Из таблицы 14 видно, что при базовом сценарии экономия топлива на тонну этилена составит около 17,6 м³, а снижение выбросов CO₂ – порядка 11,46 кг на тонну продукции. Это положительно сказывается на себестоимости и экологической нагрузке производства.

3 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для точного расчета капитальных затрат необходимо определить общую площадь поверхности, требующей нанесения высокоизлучающего керамического покрытия, а также необходимый расход материалов на единицу площади в зависимости от типа покрываемой поверхности.

Согласно проектным данным, объект работ представляет собой радиантную секцию печи парового пиролиза углеводородов. С учетом принятой в 1 м высоты проема газохода в своде печи, общая площадь футеровки для нанесения керамических покрытий составляет 1600 м². При этом нанесение керамических покрытий на теплообменные поверхности реакционных труб радиантных змеевиков не предусмотрено, поскольку трубы выполнены из высоколегированного сплава с содержанием хрома 32 % – 37 % масс., никеля 42 % – 46 % масс., что делает нанесение покрытия на эти элементы технологически нецелесообразным.

Расход материала Emisspro зависит от типа обрабатываемой поверхности и представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Нормы расхода керамического покрытия Emisspro [34]

Материал футеровки	Расход материала, кг/м ²	Толщина слоя, мм
Огнеупорный бетон	1,1 – 1,5	0,7 – 1,0
Кирпич	1,1 – 1,5	0,7 – 1,0
Керамическое волокно	1,5 – 1,7	1,0 – 1,2

Учитывая, что футеровка печи выполнена из огнеупорного шамотного кирпича, принимаем расход покрытия 1,4 кг/м² согласно рекомендуемым нормам. Таким образом, для покрытия всей поверхности футеровки (1600 м²) потребуется 2240 кг материала. Дополнительно требуется покрыть 160

					ВКР. 949893.180301.ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.	Алексеев А.Р.				Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья	Лит	Лист
Пров.	Лескова С.А.					у	72
Н. контр.	Родина Т.А.					АмГУ, ИКуИН, гр. 1107-об	
Зав. каф.	Гужель Ю.А.						
						Листов	95

горелочных камней из жаропрочного бетона, для которых применяется специализированная марка материала. Итоговый расход материала представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Расчетное количество материала Emisspro

Поверхность для нанесения покрытия	Материал основы поверхности для нанесения	Марка Emisspro	Расчетное количество материала, кг
Футеровка секции радиации печи	Шамотный огнеупорный кирпич	R-Series RS-12	2240
Горелочные камни в секции радиации печи	Жаропрочный бетон	R-Series RS-15	160
Итого			2400

На основании коммерческого предложения специализированной организации, общая стоимость реализации проекта по нанесению высокоизлучающего керамического покрытия Emisspro™ составляет 42,5 млн рублей. Данная сумма включает следующие статьи затрат:

- 1) стоимость материала Emisspro™ в количестве 2400 кг;
- 2) разработка технической документации (технологические карты, графики производства работ);
- 3) мобилизация квалифицированного персонала на объект;
- 4) подготовительные работы по очистке поверхности футеровки;
- 5) малярные работы по нанесению керамического покрытия;
- 6) контроль качества на всех этапах выполнения работ;
- 7) мониторинг процесса сушки и кальцинации покрытия;
- 8) разработка графика подъема температуры при первом пуске печи.

Основной экономический эффект от нанесения высокоизлучающего керамического покрытия на футеровку печи заключается в снижении расхода топливного газа при сохранении производительности установки. На основании опыта эксплуатации подобных печей с нанесенным керамическим покрытием, а также технологической гарантии по достижению фактического эффекта,

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		73

разработаны три прогнозных сценария экономии топлива: депрессивный (2 %), базовый (3 %), оптимистичный (4 %).

Принимая стоимость природного газа на уровне 5180 рублей за 1000 кубометров, рассчитаем годовую экономию для каждого сценария, результат занесем в таблицу 17.

Таблица 17 – Прогноз годовой экономии при различных сценариях

Сценарий	Экономия топлива, %	Экономия топлива, млн м ³ /год	Годовая экономия, млн руб.
Депрессивный	2	3,66	18,96
Базовый	3	5,50	28,49
Оптимистичный	4	7,33	37,97

Для определения экономической целесообразности проекта рассчитаем простой срок окупаемости по формуле:

$$PP = \frac{IC}{CF}, \quad (69)$$

где PP – простой срок окупаемости, лет;

IC – сумма инвестиций в проект, млн руб.;

CF – прогнозируемая прибыль (экономия), млн руб./год.

Результаты расчета представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Расчет срока окупаемости при различных сценариях

Сценарий	Капитальный затрат, млн руб.	Годовая экономия, млн руб.	Срок окупаемости, лет
Депрессивный	42,50	18,96	2,24
Базовый	42,50	28,49	1,49
Оптимистичный	42,50	37,97	1,12

Как видно из расчетов, даже при депрессивном сценарии срок окупаемости составляет менее 2,5 лет, что является приемлемым показателем для подобных инвестиционных проектов в нефтехимической промышленности.

Для наглядного представления экономической эффективности проекта был проведен анализ динамики окупаемости инвестиций по годам эксплуатации

для всех трех сценариев. Графический анализ позволяет наглядно продемонстрировать точку безубыточности проекта (момент, когда кумулятивная экономия превышает начальные инвестиции).

Кумулятивный экономический эффект от внедрения технологии в течение первых пяти лет эксплуатации для каждого сценария представлен в таблице 19 и графически на рисунке 16.

Таблица 19 – Кумулятивный экономический эффект

Год	Экономический эффект для сценария, млн руб.		
	депрессивный	базовый	оптимистичный
0	– 42,50	– 42,50	– 42,50
1	– 23,54	– 14,01	– 4,53
2	– 4,58	14,48	33,44
3	14,38	42,97	71,41
4	33,34	71,46	109,38
5	52,30	99,95	147,35

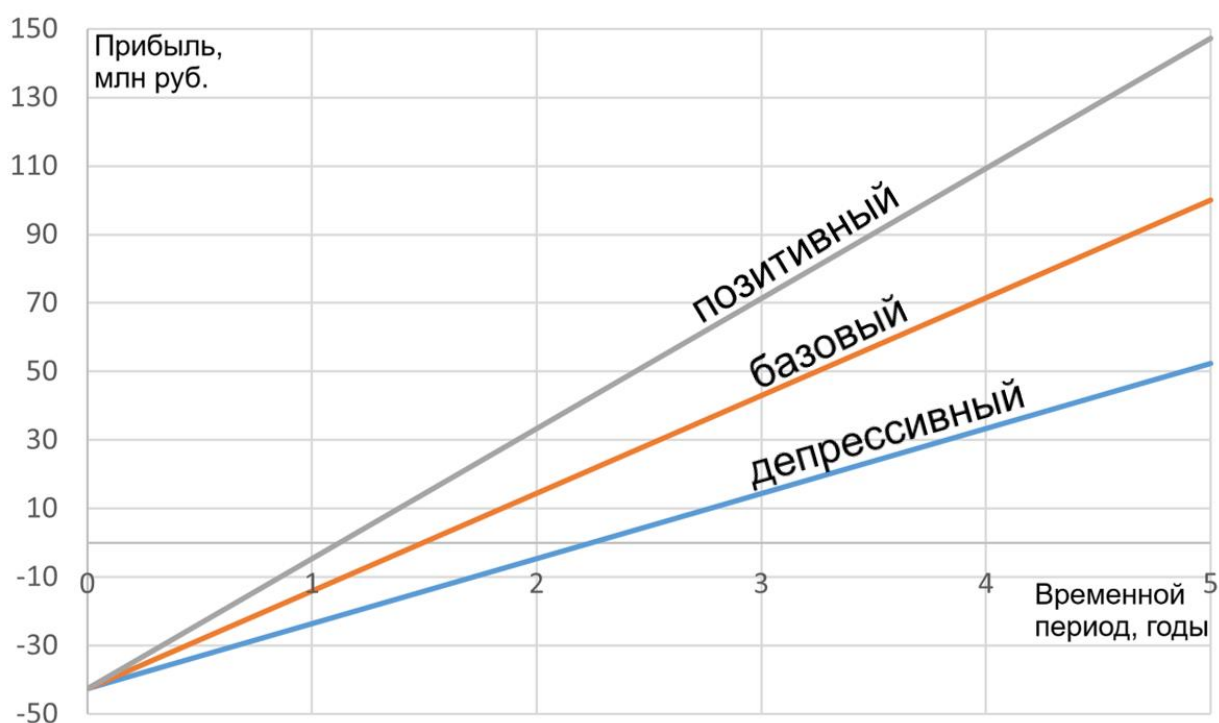


Рисунок 16 – Кумулятивный экономический эффект

Проведенный экономический анализ демонстрирует высокую экономическую эффективность проекта по нанесению высокоизлучающего керамического покрытия Emisspro на футеровку радиантной секции печи пиролиза. Анализ показывает, что даже при консервативном подходе к оценке экономии топлива (депрессивный сценарий), срок окупаемости инвестиций составляет 2,24 года, что является приемлемым для проектов модернизации технологического оборудования.

При базовом сценарии, который предполагает снижение расхода топлива на 3 %, инвестиции окупаются за 1,49 года, а кумулятивный экономический эффект за 5 лет эксплуатации составляет около 100 млн рублей. При оптимистичном сценарии экономический эффект еще более значителен – инвестиции окупаются за 1,12 года, а за 5 лет эксплуатации кумулятивный эффект достигает 147,35 млн рублей.

Помимо прямого экономического эффекта от снижения расхода топлива, следует отметить дополнительные преимущества технологии, которые сложно оценить в денежном выражении, но которые также влияют на экономическую эффективность:

- увеличение межремонтного пробега печи;
- снижение потерь тепла в окружающую среду;
- увеличение срока службы змеевика и футеровки;
- снижение выбросов CO₂.

Таким образом, проект по нанесению высокоизлучающего керамического покрытия на футеровку печи пиролиза является экономически обоснованным и целесообразным.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		76

4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

Производство на установках пиролиза характеризуется наличием множества опасных и вредных производственных факторов, которые оказывают негативное воздействие на персонал, оборудование и окружающую среду. Детальный анализ технологического процесса позволяет выделить следующие основные факторы опасности:

1) Взрывопожароопасность

Производство сопровождается образованием легковоспламеняющихся соединений в технологическом оборудовании, что создает высокий риск пожаров и взрывов. Их воспламенение приводит к крупным авариям, сопровождающимся значительными разрушениями и выбросом токсичных газов. Высокое давление и температуры (до 1100 °С) усугубляют этот фактор риска. Разгерметизация оборудования может привести к образованию взрывоопасных смесей. Пожароопасные и токсичные свойства основных веществ, используемых на производстве этилена, представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Характеристика основных опасных веществ

Вещество	Класс опасности	ПДК в воздухе р.з. мг/м ³	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, об. %		Воздействие на человека
			вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний	
Метан	4	7000	минус 200	535	4,4	17	Наркотический эффект, учащение пульса, увеличение объема дыхания, нарушение координации.
Этан	4	300	–	515	2,4	14,3	Остановка дыхания. Контакт сжиженного газа с кожей вызывает обморожение.

					ВКР. 949893.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата							
Разраб.	Алексеев А.Р.				Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья				Лит	Лист	Листов
Пров.	Лескова С.А.								у	77	95
									АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об		
Н. контр.	Родина Т.А.										
Зав. каф.	Гужель Ю.А.										

Продолжение таблицы 20

Вещество	Класс опасности	ПДК в воздухе р.з. мг/м ³	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, об. %		Воздействие на человека
			вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний	
Этилен	4	100	–	475	2,3	36	Сонливость, головокружение, остановка дыхания. Сжиженный газ обмораживает кожу при контакте.
Пропан	4	300	–	446	1,7	10,9	Высокие концентрации – удушье, координации, остановка дыхания. Низкие концентрации - наркотический эффект, головная боль, головокружение, тошнота, обморожение кожи при контакте с жидкостью.
Пропилен	4	100	–	410	2	11,1	Удушье, нарушение координации, остановка дыхания, обморожение кожи при контакте с жидкостью.
Изобутан	4	300	минус 88,6	460	1,3	9,8	Удушье, нарушение координации и сознания, остановка дыхания. При контакте кожи со сжиженным газом возможны обморожения.
н-бутан	4	300	–	372	1,4	9,4	Удушье, потеря сознания опасности, нарушение сердечной деятельности. В низких концентрациях – наркотический эффект, головокружение, тошнота, обморожение кожи при контакте с жидкостью.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		78

Продолжение таблицы 20

Вещество	Класс опасности	ПДК в воздухе р.з. мг/м ³	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, об. %		Воздействие на человека
			вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний	
Бутен-1	4	769	–	345	1,6	10	Остановка дыхания. При попадании на кожу сжиженного газа возможны обморожения из-за быстрого испарения.
1,3-бутадиен	4	100	–	420	1,4	16,3	Удушье, нарушение координации, остановка дыхания. При контакте с кожей – обморожение из-за быстрого испарения.
2-метил-2-бутен	4	300	минус 45	290	1,3	6,6	Малоопасное вещество при однократном вдыхании. Вызывает раздражение кожи, слизистых глаз и дыхательных путей, обладает способностью всасываться через кожу.
Изопентан	4	100	минус 52	380	1,3	9,0	Высокие концентрации раздражают дыхательные пути, угнетают ЦНС, вызывают головную боль, тошноту, рвоту. Опасна аспирация в легкие, которая может привести к химической пневмонии, отеку легких или смерти.
н-пентан	4	300	минус 44	286	1,5	9,1	ЛВЖ наркотического действия. Всасывается при вдыхании и через рот, воздействует на ЦНС. Проглатывание вызывает риск химического воспаления легких.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		79

Продолжение таблицы 20

Вещество	Класс опасности	ПДК в воздухе р.з. мг/м ³	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, об. %		Воздействие на человека
			вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний	
Изогексан	4	100	минус 37	254	1,2	7,4	Малоопасное при однократном контакте. Слабая кумуляция. Раздражает кожу и глаза, проникает через кожу, сенсибилизирует.
н-гексан	4	300	минус 23	233	1,2	7,5	ЛВЖ наркотического действия. Всасывается при вдыхании и проглатывании, влияет на ЦНС. Проглатывание вызывает риск химической пневмонии.
Циклогексан	4	80	минус 37	265	1,1	6,7	Малоопасное при однократном контакте. Слабая кумуляция. Раздражает кожу и глаза, проникает через кожу, сенсибилизирует.
Непредельные углеводороды C ₆	4	100	минус 37	254	1,2	7,4	Малоопасное при вдыхании. Слабая кумуляция, кожно-резорбтивное действие. Раздражает кожу, глаза, дыхательные пути.
Бензол	2	5	минус 11	560	1,4	8,0	Умеренный раздражитель кожи и дыхательных путей, канцероген, мутаген. Опасен при вдыхании и проглатывании. Может вызывать сонливость, головокружение, генетические дефекты, рак.
Толуол	3	50	7	535	1,3	6,8	
Ксилол	3	50	29	490	1,1	6,5	

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		80

Продолжение таблицы 20

Вещество	Класс опасности	ПДК в воздухе р.з. мг/м ³	Температура, °С		Концентрационные пределы воспламенения, об. %		Воздействие на человека
			вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний	
Предельные углеводороды С ₆	4	300	минус 23	233	1,2	7,5	ЛВЖ наркотического действия. Всасывается при вдыхании и проглатывании, влияет на ЦНС. Проглатывание вызывает риск химической пневмонии.
Серная кислота (93 %)	2	1	—	—	—	—	Вызывает сильное повреждение глаз, возможна необратимая слепота. Сильное раздражение и повреждение кожи. Опасен при вдыхании, может быть смертельным.
Метанол	3	5	6	440	7	36	Высокая концентрация паров раздражает глаза и дыхательные пути, вызывает головную боль, головокружение, воздействует на ЦНС. Аспирация жидкости может вызвать химическую пневмонию или отек легких.
Щелочь натриевая	2	0,5	—	—	—	—	При попадании на кожу вызывает химические ожоги, язвы, экземы. Раздражает слизистые, опасен для глаз.
ДМДС	3	0,04	15	370	1,1	16,1	Токсичен при вдыхании, вреден при проглатывании. Низкая токсичность через кожу. Легкое раздражение кожи, глаз, дыхательных путей. Слабый сенсибилизатор кожи.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		81

Главный риск при эксплуатации печи пиролиза связан с возможным перегревом и разрушением змеевика, что может вызвать утечку углеводородов из трубопровода в камеру печи и создать условия для возгорания или взрыва. Этот фактор взрывопожароопасности является наиболее опасным, так как аварии такого рода влекут за собой тяжелые последствия, включая человеческие жертвы, и поэтому требует первостепенного внимания при разработке мер безопасности.

2) Токсичные вещества и экологические риски

В ходе работы образуются токсичные газы и соединения, представляющие опасность при их выбросе или утечке. Воздействие этих веществ вызывает острые и хронические отравления персонала.

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при аварийных ситуациях негативно влияют на окружающую среду. Загрязнение атмосферы продуктами горения и токсичными веществами ухудшает качество воздуха в прилегающих районах, особенно в густонаселенных зонах. Загрязнение почвы и водных объектов, вызванное разливом химических веществ или использованием средств пожаротушения, приводит к деградации экосистемы. Кроме того, выбросы углеводородов способствуют образованию парниковых газов, что усиливает глобальные климатические изменения.

3) Повышенное давление в оборудовании

Процесс сопровождается значительным давлением в технологических аппаратах и трубопроводах, что создает опасность разрушения оборудования при превышении допустимых значений. Неисправность регуляторов давления может привести к взрывам.

4) Шумовое воздействие

Работа компрессорного оборудования, насосов и вентиляторов создает повышенный уровень шума, снижая работоспособность персонала и способствуя развитию профессиональных заболеваний органов слуха. Для защиты от шумового воздействия предусмотрены архитектурно-планировочные и технические мероприятия. Здания и сооружения на площадке предприятия оснащены ограж-

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		82

дающими конструкциями с индексом шумозащитной изоляции не менее 39 дБ, что обеспечивает защиту от внешнего и внутреннего шума. Используются строительные материалы с повышенными звукоизоляционными свойствами, оборудование с низким уровнем шума, установленное на виброизолирующих прокладках, а также гибкие вставки при присоединении воздуховодов. При временном пребывании в зоне повышенного шума персонал обеспечивается индивидуальными средствами защиты, такими как противошумные наушники или шлемы.

4.1 Влияние аварийных ситуаций на персонал, оборудование и окружающую среду

Аварийные ситуации на производстве пиролиза представляют собой одну из наиболее значительных угроз как для персонала, так и для технологического оборудования и окружающей среды. Основной потенциальной опасностью данного производства является его высокая взрывопожароопасность, обусловленная использованием больших объемов горючих газов, сжиженных углеводородов (СУГ), легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ, ГЖ).

При нормальных условиях эксплуатации и соблюдении правил технического обслуживания используемые вещества и материалы не представляют непосредственной угрозы для персонала. Однако любое нарушение технологического режима или герметичности оборудования может привести к выходу опасных веществ в окружающую среду, образованию топливовоздушных смесей (ТВС) и их воспламенению, что чревато пожарами и взрывами.

Основные факторы риска:

1) высокие температуры и давление:

технологический процесс осуществляется при экстремальных условиях – температурах до 1100 °С (в печах пиролиза) и давлении до 11,7 МПа (пар СВД). Такие параметры значительно увеличивают вероятность разгерметизации оборудования и последующего возникновения аварийных ситуаций;

2) наличие вредных веществ:

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		83

на производстве используются химические соединения 2 – 3 классов опасности, такие как бензол, гидроксид натрия, серная кислота, диметилдисульфид (ДМДС), метанол и этиленгликоль. Эти вещества могут вызывать острые и хронические отравления персонала, особенно при нарушении инструкций по технике безопасности или в аварийных ситуациях;

3) разъемные соединения и арматура:

большое количество фланцевых соединений, трубопроводов, насосного и компрессорного оборудования создает дополнительные точки возможных утечек взрывоопасных и токсичных сред;

4) открытое пламя и движущиеся механизмы:

наличие открытого пламени в печах пиролиза, а также работа оборудования с вращающимися частями (насосы, компрессоры, теплообменники) повышает риск травматизма персонала;

5) электрооборудование:

выход из строя заземления или повреждение изоляции электрооборудования может стать причиной поражения электрическим током, а также источником возгорания;

6) статическое электричество:

возможность накопления статического электричества увеличивает вероятность искрения и воспламенения горючих смесей.

Основные причины аварий:

1) потеря герметичности аппаратов, трубопроводов, фланцевых соединений и уплотнений насосов вследствие механического износа, коррозии;

2) отклонение от норм технологического режима, включая превышение допустимых температур и давлений;

3) скопление взрывоопасных паров и газов в низких местах, колодцах и помещениях с электрооборудованием;

4) появление источников зажигания, таких как искры от удара или трения, разряды статического электричества, молнии и горячие поверхности;

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		84

5) прекращение подачи электроэнергии, воздуха КИП, оборотной воды или котловой воды;

6) неисправность вспомогательных систем (вентиляция, канализация, заземление, защита от молний);

7) отказ систем автоматического регулирования, контроля и сигнализации.

Последствия аварийных ситуаций на производстве пиролиза можно структурировать в виде таблицы 21, отражающей воздействие на ключевые объекты.

Таблица 21 – Последствия аварий на производстве

Категория	Тип последствия	Описание
Персонал	Термические ожоги	Контакт с открытым пламенем или раскаленными газами вызывает повреждения кожи и тканей.
	Баротравмы	Ударная волна от взрывов приводит к повреждениям внутренних органов и акустическим травмам.
	Химические отравления	Воздействие бензола, ДМДС, этиленгликоля и продуктов горения вызывает острые интоксикации.
	Механические травмы	Разрушение конструкций и оборудования провоцирует ранения обломками.
	Психологические расстройства	Посттравматический стресс и снижение работоспособности из-за чрезвычайной ситуации.
Оборудование	Физическое разрушение	Деформация аппаратов, трубопроводов и зданий под воздействием высоких температур/давлений.
	Производственные потери	Остановка технологического цикла на 2-4 недели с ущербом до миллионов рублей в сутки.
	Отказ систем контроля	Повреждение датчиков КИПиА, блоков автоматизации и сигнализационных систем.

Категория	Тип последствия	Описание
Окружающая среда	Загрязнение атмосферы	Выбросы 2-3 класса опасности (серная кислота, метанол) ухудшают качество воздуха.
	Загрязнение гидросферы	Разлив ЛВЖ и ГЖ приводит к химическому заражению водоемов.
	Деградация почв	Накопление токсичных веществ (гидроксид натрия, этиленгликоль) в грунтах.
	Экоцидные последствия	Уничтожение растительности в радиусе 500 м от эпицентра пожара/взрыва.

Наибольшую опасность представляют переходные режимы работы оборудования (пуск, остановка) и проведение ремонтных, профилактических работ, таких как сварка или отбор проб. Ошибки персонала в эти моменты могут привести к серьезным авариям. Также повышенную опасность представляют емкостное оборудование и трубопроводные системы, где сосредоточены большие объемы опасных веществ.

4.2 Меры защиты от аварийных ситуаций

Для предотвращения аварийных ситуаций и минимизации их последствий применяются комплексные меры защиты, которые включают коллективные и индивидуальные средства.

Согласно требованиям Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» №123-ФЗ и строительным нормам СП 155.13130.2014 «Склады нефти и нефтепродуктов» [36, 37], на объектах должны быть реализованы следующие меры:

1) автоматические системы пожаротушения и сигнализации, которые обеспечивают своевременное обнаружение возгораний и прекращение подачи топлива в случае аварии. Эти системы включают:

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		86

– автоматическую систему управления технологическим процессом (АСУТП), обеспечивающую контроль критических параметров и перевод объекта в безопасное состояние при возникновении аварийной ситуации;

– систему противоаварийной автоматической защиты (ПАЗ), контролирующую ключевые технологические параметры и обеспечивающую аварийное отключение оборудования;

– систему пожаро- и газообнаружения (ПиГ), оснащенную датчиками для контроля загазованности воздуха. При достижении концентрации опасных веществ 20 % от нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) срабатывает предупредительная сигнализация, а при 50 % – аварийная;

2) системы аварийной остановки технологических процессов, автоматически прекращающие подачу сырья при возникновении опасности. Эти системы реализуются через быстродействующие отсекающие устройства, которые разделяют технологический процесс на блоки для предотвращения распространения аварии;

3) системы сброса избыточного давления, включающие предохранительные клапаны для предотвращения разрушения оборудования. Расчетное давление сосудов превышает рабочее давление, что обеспечивает дополнительный запас прочности;

4) системы вентиляции и газоанализа, обеспечивающие контроль состава воздушной среды с автоматическим включением аварийной вентиляции при обнаружении опасных концентраций газов. В соответствии с требованиями нормативных документов, предусмотрена установка газоанализаторов для контроля загазованности в местах возможных утечек;

5) противопожарное водоснабжение, включающее резервуары запаса воды для оперативного тушения пожаров. Источником противопожарного водоснабжения являются подземные кольцевые сети противопожарного водопровода. Система обеспечивает подачу воды для водяного орошения оборудования, работы лафетных стволов и пожарных гидрантов;

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		87

6) зонирование территории, позволяющее разделить производственную площадку на зоны с учетом категорий пожарной опасности. На открытых площадках предусмотрены лафетные стволы, обеспечивающие маневрирование водяной струей в горизонтальной и вертикальной плоскости;

7) молниезащита и заземление, предотвращающие воспламенение от статического электричества или атмосферных разрядов. Заземление оборудования и трубопроводов выполнено в соответствии с «правилами защиты от статического электричества».

В соответствии с Приказом Минтруда России № 997н «Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды...» [38], сотрудники должны быть обеспечены:

1) огнестойкой спецодеждой с антистатическими свойствами для защиты от высоких температур;

2) средствами защиты органов дыхания, включая противогазы или изолирующие дыхательные аппараты;

3) средствами защиты головы, такими как каски или защитные щитки;

4) средствами защиты рук, включая термостойкие перчатки для работы с горячими поверхностями;

5) специальной обувью с антистатическими свойствами;

6) средствами защиты глаз, такими как защитные очки или лицевые щитки.

Для защиты дыхательных путей, глаз и кожи лица от вредных веществ и опасных химических соединений (ОХВ) работники обеспечиваются фильтрующими противогазами, которые должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.121-2015 «Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Противогазы фильтрующие. Общие технические условия» [39].

Использование противогазов допустимо при условии, что общий объем паров, газов и ОХВ не превышает 0,5 %, а содержание кислорода в воздухе составляет не менее 17 %. Температурный режим эксплуатации оборудования

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		88

находится в диапазоне от минус 40 °С до 40 °С.

Конструкция противогаза должна обеспечивать плотное прилегание маски к лицу, минимизируя проникновение загрязненного воздуха. Коэффициент подсоса под маску для противогазов с различными типами фильтров (комбинированными, противоаэрозольными или противогазовыми) не должен превышать 0,05 % при проведении соответствующих испытаний с использованием аэрозолей хлорида натрия, масляного тумана или гексафторида серы.

Важным параметром является обзорность: противогаз должен обеспечивать поле зрения не менее 70 % от естественного.

Операторы технологических установок оснащаются двумя типами ПДУ: PROX S20P (ПДУ-5П) и PROX S25 (ПДУ-5К). ПДУ-5П предназначено для защиты органов дыхания, зрения и кожных покровов лица в окружающей среде, непригодной для дыхания, или при недостаточном содержании кислорода. Устройство изолирует органы дыхания и зрения с помощью лицевой части (маски или капюшона), а при выдохе газовая смесь проходит через регенеративный патрон, где поглощается углекислый газ и влага, а взамен выделяется кислород. ПДУ-5П готово к немедленному использованию, является одноразовым, имеет универсальный размер маски/капюшона, обеспечивает комфортное дыхание и возможность речевого общения.

ПДУ-5К аналогичен по принципу действия, но дополнительно защищает от воздействия токсичных веществ, таких как сероводород и аммиак. Это устройство приводится в действие с помощью пускового механизма, а дыхание осуществляется по замкнутой маятниковой системе. Оба типа ПДУ обеспечивают надежную защиту в аварийных ситуациях, гарантируя безопасность персонала при работе в условиях повышенной опасности.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		89

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью выпускной квалификационной работы являлось исследование факторов, влияющих на работу змеевиков печей пиролиза при переработке газового сырья (этана и пропан-бутановой фракции), а также разработка технологических решений для повышения их эффективности и экологической безопасности.

В результате работы представлена технологическая схема установки пиролиза, учитывающая современные подходы к оптимизации процесса. Полученные данные по материальному балансу и тепловому режиму соответствуют практическим значениям, подтверждая корректность проведенных исследований.

Экономическая часть работы демонстрирует целесообразность модернизации печи, так как снижение энергозатрат положительно влияют на рентабельность производства.

В разделе безопасности рассмотрены риски, связанные с выбросами токсичных веществ, загазованностью и аварийными ситуациями. Охарактеризованы меры защиты, включая системы автоматического отключения оборудования, пожаро- и газообнаружения.

Таким образом, поставленные задачи выполнены, цель работы достигнута. Разработанные решения направлены на повышение надежности работы змеевиков печей пиролиза, снижение экологической нагрузки и увеличение экономической эффективности производства олефинов. Результаты исследования могут быть внедрены на предприятиях нефтеперерабатывающей и химической промышленности для оптимизации процессов пиролиза.

					ВКР. 949893.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата							
Разраб.		Алексеев А.Р.			Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья				Лит	Лист	Листов
Пров.		Лескова С.А.							у	90	95
									АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об		
Н. контр.		Родина Т.А.									
Зав. каф.		Гужель Ю.А.									

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Краткая история пиролиза [Электронный ресурс] / Официальный сайт компании «ПиролизЭко». – Режим доступа: <https://pirolizeco.ru/kratkaya-istoriya-piroliza> (дата обращения: 01.02.2025).

2 Косивцов, Ю. Ю. Технология пиролиза органических материалов : монография / Ю. Ю. Косивцов, Э. М. Сульман. – Тверь : ТГТУ, 2010. – 124 с.

3 Волкова, М. М. Пиролиз этана. Оценка оптимальных параметров : монография / М. М. Волкова, И. Р. Чигвинцева ; Казань : КНИТУ, 2020. – 99 с.

4 Мерзляков, С. В. Этиленовое кольцо как связующий элемент нефтехимии Поволжья / С. В. Мерзляков // Большая Химия – Уфа, 2015. – 7 с.

5 Макарова, Т. П. Технология переработки нефти и газа: учебное пособие / Т. П. Макарова, Э. И. Марданова, Л.Ф. Корепанова. – Альметьевск : Альметьевский государственный нефтяной институт, 2007. – 164 с.

6 Салохиддинов, Ф. А. Основные показатели печей пиролиза в газохимическом отрасли / Ф. А. Салохиддинов // Цифровые технологии в промышленности, 2023. – Т. 1, № 1. – С. 116-121.

7 Просочкина, Т. Р. Процесс пиролиза углеводородов: учебное пособие / Т. Р. Просочкина, А. П. Никитина, Е. Ф. Трапезникова и др. – Уфа : УГНТУ, 2020. – 91 с.

8 Костин, А. Л. Большой этан / А. Л. Костин // Нефтехимия Российской Федерации, 2012. – № 02 (13). – 56 с.

9 Сафин, Д. Х. Некоторые особенности процесса совместного пиролиза этана и сжиженных углеводородных газов / Д. Х. Сафин, Р. Т. Зарипов, Р. А. Сафаров, Ф. М. Калимуллин, и др. // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 7. – С. 49-51.

					ВКР. 949893.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата							
Разраб.		Алексеев А.Р.			Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газового сырья				Лит	Лист	Листов
Пров.		Лескова С.А.							у	91	95
									АмГУ, ИКиИН, гр. 1107-об		
Н. контр.		Родина Т.А.									
Зав. каф.		Гужель Ю.А.									

10 Каратун, О. Н. Анализ современного состояния и перспективы развития пиролизных комплексов в России / О. Н. Каратун, Р. Р. Ишмухамедов, Т. А. Лаврентьева, А. Т. Капизова и др. // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2024. – Т. 20, № 2 (36). – С. 55–66.

11 Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья : учебное пособие / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш и др., М. : Химия, 1987. – 240 с.

12 Солодова, Н. Л. Пиролиз углеводородного сырья: учебное пособие / Н. Л. Солодова, А. И. Абдуллин. – Казань : КГТУ, 2007. – 239 с.

13 Салохиддинов, Ф. А. Повышение эффективности процесса в установках пиролиза / Ф. А. Салохиддинов // Экономика и социум. – 2024. – № 6(121)-1. – С. 1572–1575.

14 Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник / А. Г. Касаткин. – 8-е изд., перераб. – М. : Химия, 1971. – 784 с.

15 Рябов, В. Г. Технологии органического и нефтехимического синтеза : учебное пособие / В. Г. Рябов, Л. Г. Тархов. – 2-е изд., испр. и доп. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2015. – 288 с.

16 Murataev, F. I. Substantiation of domestic material and welding technology for improving properties and competitiveness of pyrolysis furnace coils / F. I. Murataev [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 570. – P. 012071.

17 Вафин, Д. Б. Тепловой расчет камеры радиации печи пиролиза углеводородов с несимметричным расположением настенных горелок / Д. Б. Вафин, Ю. В. Ваньков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2023. – Т. 25, № 5. – С. 126–140.

18 Реакционные трубы для нефтехимии и нефтепереработки. Ру. : офиц. сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/neftekhimya/536529-reaktsionnye-truby-dlya-neftekhimii-i-neftepererabotki/> – 10.02.2025.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		92

19 Хафизов, А. М. Разработка системы «улучшенное управление» для оценки ресурса трубчатой печи и повышения эффективности противоаварийной автоматической защиты / А. М. Хафизов, М. Г. Баширов, Д. Г. Чурагулов, Р. Р. Аслаев // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 12-3. – С. 536-539.

20 Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов ; под ред. С. А. Ахметова. – Санкт-Петербург : Недра, 2006. – 868 с.

21 Садыков, А. В. Зависимость тепловых характеристик цилиндрической трубчатой печи от расположения горелок / А. В. Садыков // *Инновационная наука*. – 2022. – № 8-1. – С. 7–11.

22 Лысова, В. Н. Компиляция данных по оптимизации работы трубчатых печей / В. Н. Лысова, Р. А. Хайбулов // *Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность*. – 2023. – № 3. – С. 7–14.

23 Хабибуллин, А. И. Методика получения силитированного слоя внутренней поверхности труб змеевиков реакционных печей для защиты от науглероживания / А. И. Хабибуллин, Д. Н. Шерматов // *Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet»*. – 2021. – № 11. – С. 3–8.

24 Ермолаева, В. А. Расчет технологических характеристик трубчатой печи / В. А. Ермолаева, К. Ю. Семочкина // *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*. – 2022. – Т. 10, № 1. – С. 220–222.

25 Кузнецов, А. А. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности : учебное пособие / А. А. Кузнецов, С. М. Кагерманов, Е. Н. Судаков. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Химия, 1974. – 344 с.

26 Евдокимова, Н. Г. Технологические расчеты химических реакторов переработки углеводородного сырья : учебно-методическое пособие / Н. Г. Евдокимова [и др.]. – Уфа : УГНТУ, 2010. – 104 с.

27 Добротворский, А. М. Змеевики технологических печей нефтеперерабатывающих производств / А. М. Добротворский, А. В. Балуттов, и др. // *Химическая техника*. – 2016. – № 1. – С. 2–7.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		93

28 ООО «Грин Рэй» [Электронный ресурс] : Референс-лист по внедрению Технологии Чернения Печей (ТЧП) с использованием Высоко Излучающих Керамических (ВИК) покрытий / Официальный сайт компании. – Режим доступа: <https://www.greenrays.ru/references.html> (дата обращения: 09.05.2025).

29 ООО «НПО Ахтуба» [Электронный ресурс] : Проектирование и производство оборудования / Официальный сайт компании. – Режим доступа: <https://www.npo-ah tuba.ru/> (дата обращения: 09.05.2025).

30 Афанасьев, С. В. Новые инновационные разработки в области реакционных труб для печей риформинга / С. В. Афанасьев, С. П. Сергеев // Химическая техника. – 2015. – № 8. – С. 3–9.

31 Александрова, И. В. Пиролиз углеводородного сырья : методическое пособие / И. В. Александрова. – Тюмень: ТИУ, 2017. – 32 с.

32 Хафизов, И. Ф. Современные тенденции развития процесса пиролиза / И. Ф. Хафизов, Р. Р. Мусин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 231–234.

33 Гизатуллин, И. Ф. Повышение энергоэффективности работы трубчатых печей с применением высокоизлучающих керамических покрытий / И. Ф. Гизатуллин // Химическая техника. – 2014. – № 11. – С. 11–18.

34 Texplore Co., Ltd. Продукция и услуги [Электронный ресурс] / Официальный сайт компании. – Режим доступа: <https://www.texplore.co.th> (дата обращения: 8.05.2025).

35 Энергоэффективные мероприятия приносят результаты : публикация в «Нефтегазете» / АО «Газпромнефть – Омский НПЗ». – 2019.

36 Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» // Собр. законодательства Российской Федерации. – 2008. – № 30 (ч. I). – ст. 3579.

37 СП 155.13130.2014 Свод правил «Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности» // Утв. приказом МЧС России от 26.12.2013 № 837. – Введ. в действие 01.01.2014. – М. : ФГБУ «РСТ», 2024. – 53 с.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		94

38 Приказ Минтруда России от 09.12.2014 № 997н «Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды...» // Зарегистрировано в Минюсте России 26.02.2015 № 36213.

39 ГОСТ 12.4.121-2015 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Противогазы фильтрующие. Общие технические условия. – введ. 2016-03-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 15 с.

					ВКР.949893.180301.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Под- пись	Дата		95

Перв. примен.

Справ. №

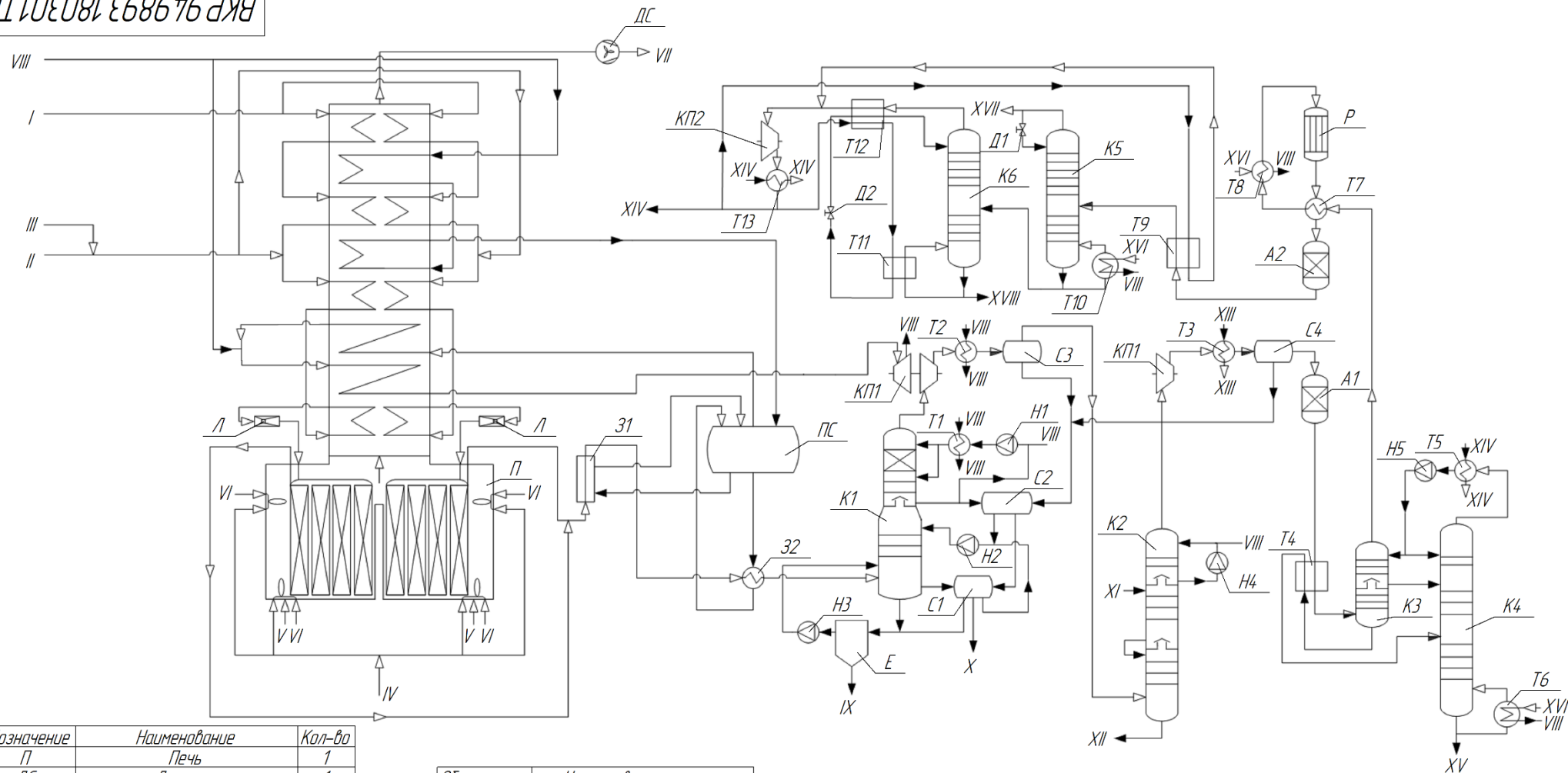
Подп. и дата

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

ВКР.94.9893.180301.ТС



Обозначение	Наименование	Кол-во
П	Печь	1
ДС	Дымосос	1
Л	Сопло Лаваля	32
31	Основной ЗИА	32
32	Вспомогательный ЗИА	1
ПС	Паросдарник	1
T1-T13	Теплообменник	13
H1-H5	Насос	5
Е	Емкость мазута	1
C1-C4	Сепаратор	4
K1	Закалочная колонна	1
K2	Колонная щелочной очистки	1
K3	Адсорбер СЗ	1
K4	Дезанизатор	1
K5	Деметанизатор	1
K6	Колонна разделения С2	1
КП1, КП2	Компрессор	2
A1, A2	Адсорбер	2
Р	Реактор гидрирования	1
Д1, Д2	Дроссель	2

Обозначение	Наименование потока
I	Этановое сырье
II	Технологический водяной пар
III	ДМДС
IV	Топливный газ
V	Природный газ
VI	Воздух
VII	Дымовые газы
VIII	Котловая вода
IX	С9+
X	Пиробензин
XI	Гидроксид натрия
XII	Отработанная щелочь
XIII	Пропилен
XIV	Этилен
XV	С3+
XVI	Водяной пар
XVII	Метан и водород
XVIII	Этан

					ВКР.94.9893.180301.ТС				
					Исследование факторов влияния на работу змеевиков печей пиролиза для газобого сырья	Лит.		Масса	Масштаб
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		У			1:1
Разраб.		Алексеев А.Р.							
Пров.		Лескова С.А.							
Т.контр.									
Н.контр.		Родина Т.А.			Технологическая схема установки пиролиза	Лист 1		Листов 1	АмГУ, ИКИИН, гр. 1107-од
Утв.		Гужель Ю.А.						Формат А3	