

**ЦЕХ СЕРООЧИСТКИ ОАО  
«АЛЧЕВСККОКС»: ТЕХНИЧЕСКИЕ  
ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВА**

© 2009 Шовкун В.Е.  
(ОАО «Алчевсккокс»),  
Ковалев Е.Т., д.т.н., Банников Л.П. (УХИИ)

*В статье приводятся основные технические решения по проведенной реконструкции цеха сероочистки. Обозначены современные требования по очистке коксового газа и некоторые пути дальнейшего совершенствования технологии сероочистки для ОАО «Алчевсккокс».*

*In the article basic technical decisions are presented on implemented desulphurization unit reconstruction. Modern requirements on coke gas purification and some ways of further perfection of desulfurization technology are marked for «Alchevskkoks».*

Ключевые слова: коксовый газ, энергетика, технология, топливо, сероводород, вакуум-карбонатная сероочистка.

Основным продуктом химического крыла отечественных коксохимических предприятий является очищенный коксовый газ. В сложившихся условиях произошла переоценка роли коксового газа как продукта: ранее он рассматривался практически как отход производства, избытки газа термически уничтожались. В настоящее время коксовый газ все больше рассматривают как ценное технологическое топливо, как один из основных заменителей постоянно дорожающего природного газа. Содержание до 60 % водорода в коксовом газе позволяет сокращать выбросы парниковых газов при его сжигании. Некоторые сравнительные характеристики коксового и природного газов [1, 2] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика коксового и природного газов

Показатель	Коксовый газ	Природный газ
Удельная теплота сгорания при 20 °С и давлении 101,3 кПа, кДж/м <sup>3</sup>	16760 (ТУУ 322-00190443-101-99)	31800 (ГОСТ 5542-87)
Адиабатическая температура сгорания, °С	2130	1950
Максимальная скорость воспламенения, см/с	75	67
Содержание сероводорода, г/м <sup>3</sup>	0,5 (I сорт ТУУ 322-00190443-101-99)	0,02 (ГОСТ 5542-87)
Температура воспламенения, °С	600-650	645-700

Коксовый газ может использоваться как технологическое топливо для получения тепловой энергии и электроэнергии, для производства водорода, метанола, в процессах прямого восстановления железа и других направлениях. Для квалифицированного использования коксового газа, как правило, необходима очистка от

нафталина, смолы, бензольных углеводородов,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ . Наиболее часто к коксовому газу предъявляются жесткие требования по степени очистки от сероводорода. В табл. 2 приведены требования по

содержанию некоторых примесей в коксовом газе при некоторых основных современных путях его использования [3].

Таблица 2

Современные требования к глубине очистки коксового газа

Направления использования	Содержание компонентов, мг/м <sup>3</sup>		
	Аммиак	Сероводород	Цианистый водород
Отопление коксовых батарей	< 10-200	< 300-900	< 500-1000
Промышленные котельные	< 10-200	< 300-500	< 500-1000
Газовые двигатели	< 15	< 300-500	-
Газовые турбины низкой эффективности	-	< 500	-
Газовые турбины высокой эффективности	< 0,3	< 1,2	< 7,0
Топливные ячейки	< 0,5	< 2,0	<150

При использовании для синтеза Фишера-Тропша к коксовому газу предъявляются следующие требования по содержанию основных примесей, ppm: аммиак – менее 1;  $H_2S+CO_2+CS_2$  – менее 1; цианистый водород – менее 1 [3].

Предъявляемые требования и сложившиеся традиции обработки обуславливают разнообразие применяемых методов очистки коксового газа. Так, в Украине из 8,1 млрд. м<sup>3</sup> производимого коксового газа 3,9 млрд. м<sup>3</sup> очищается по вакуум-карбонатному методу.

Вакуум карбонатный метод имеет определенные преимущества перед все более распространяющимся в Украине моноэтаноламиновым методом, особенно по стоимости реагента и энергетическим затратам.

Особенности эксплуатации цеха вакуум-карбонатной сероочистки ОАО «Алчевсккокс» заключаются в характеристике угольной сырьевой базы и территориальном расположении цеха. Это наложило существенный отпечаток на развитие и эксплуатацию установки сероочистки. Низкое содержание сероводорода в прямом газе позволяет очищать сероводород в одну ступень, в то время как аналогичные по мощности цеха основных коксохимических предприятий осуществили переход на двухступенчатую схему. Удаленность цеха от узла первичного охлаждения коксового газа не позволяет использовать тепло прямого коксового газа для регенерации поглотительного раствора.

Расположение цеха сероочистки на границе территории предприятия требует повышенного внимания к выбросам сернистого ангидрида из электрофильтров, т.к. ухудшает условия рассеивания  $SO_2$  на некоторых точках санитарно-защитной зоны.

Перечисленные выше особенности и различные возможные пути использования очищенного коксового газа предполагают различные варианты очистки.

УХИНОм были проработаны некоторые варианты направлений модернизации существующего цеха сероочистки. В случае дифференцированного подхода к глубине очистки газа по двум потокам представляется целесообразным перейти на схему с разделением потоков. Абсорберы сероводорода №№ 2-4 могут быть переоборудованы для подачи раствора в две точки. На верхнюю часть с меньшим числом тарелок подается глубокорегенерированный раствор со второй ступени двухступенчатого регенератора. На нижнюю часть абсорбера подается груборегенерированный раствор первой ступени. На верх абсорбера № 1, предназначенного для неполной очистки коксового газа от сероводорода, подается только груборегенерированный раствор первой ступени и абсорбер № 1 не модернизируется (используется существующий аппарат). Для циркуляции раствора используется только один из регенераторов, подлежащий модернизации.

Изучалась также целесообразность использования моноэтаноламинового метода для условий цеха. Регенерация аминных поглотителей происходит при более высоких температурах, что делает более затратными такие способы очистки. В настоящее время при эксплуатации вакуум-карбонатного способа без утилизации тепла первичных газовых холодильников (ПГХ) затраты пара на предприятии ОАО «Алчевсккокс» находятся в пределах затрат пара на аминных установках. Анализ структуры внутри-цехового расхода электроэнергии показывает, что наиболее затратными являются статьи расхода на циркуляцию раствора (32 % электроэнергии). Таким образом, основной путь сокращения потребления электроэнергии – снижение количества циркулирующего раствора. Это достигается увеличением сероёмкости поглотительного раствора, что

наблюдается, например, при переходе на аминный поглотитель.

Первая очередь цеха очистки коксового газа от сероводорода на Алчевском КХЗ, которой предусматривалась очистка коксового газа батареями №№ 1-4, была введена в эксплуатацию в 1957 г.

В дальнейшем цех расширялся в комплексе строительства коксовых батарей №№ 5-8 (вторая очередь) и батарей №№ 9-12 (третья очередь). Осуществлялась также и реконструкция цеха, связанная с модернизацией оборудования. Максимальное количество коксового газа, поступающего на очистку после строительства батарей №№ 9-12 (1968 г.) составляло около 215-220 тыс. м<sup>3</sup>/ч.

С момента включения 3-й очереди значительной реконструкции цеха не проводилось.

К 1998 г. большинство аппаратов цеха было изношено, технические возможности их были практически исчерпаны. Остаточное содержание сероводорода в обратном коксовом газе составляло 5-6 г/м<sup>3</sup> и выше. Техническое состояние оборудования цеха, оцененное специалистами Гипрококса и УХИНа в 1998 г., позволяло обеспечивать очистку не более 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч коксового газа. Поэтому увеличение количества коксового газа и улучшение качества очистки его от сероводорода, способствующее снижению вредных выбросов в атмосферу, было возможно только при условии модернизации или замены оборудования, коммуникаций, реконструкции сооружений.

В 1998 г. было принято решение о реконструкции цеха сероочистки с целью обеспечения очистки коксового газа в количестве 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч при содержании сероводорода в прямом газе 15-16 г/м<sup>3</sup>; в очищенном – 3,0-3,5 г/м<sup>3</sup>.

В период 1999-2002 гг. реконструкции по проекту Гипрококса подверглись все отделения цеха в условиях их непрерывной работы. Так, в отделении улавливания были частично реконструированы серные скрубберы, заменены газопроводы перед скрубберами, коммуникации для подачи на скрубберы поглотительного раствора. Произведен монтаж шести спиральных теплообменников фирмы «Альфа-Лаваль» для нагрева и охлаждения поглотительного раствора. Теплообменники спирального типа имеют высокий коэффициент теплопередачи ( $K = 1450 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°C}$  и выше) по сравнению с кожухотрубчатыми теплообменниками и значительно меньше габариты, что способствует сокращению площади застройки и снижению эксплуатационных затрат.

В отделении регенерации выполнена поэтапная реконструкция насосной и произведена реконструкция регенераторов: перерегулированы тарелки, отрегулировано положение колпачков и переливных планок и др. Было установлено четыре циркуляционных подогревателя (поверхностью  $F = 360 \text{ м}^2$  каждый) и 4 новых конденсатора-холодильника общей поверхностью  $F = 5200 \text{ м}^2$ .

По вакуум-насосной выполнена замена цилиндрических групп 5-ти вакуум-насосов, монтаж 4-х новых газовых холодильников вертикального исполнения с поверхностью охлаждения  $F = 138 \text{ м}^2$  каждый для охлаждения сероводородного газа. Установлены новые отбойники  $D = 1000 \text{ мм}$  (2 шт.) на линии нагнетания сероводородного газа после вакуум-насосов, смонтированы конденсатоотводчик и новые емкости для конденсата сероводородного газа, полностью заменены маслоотделители, коммуникации масла, воды и пара. Это позволило полностью ликвидировать проблему забивки теплообменной аппаратуры серосодержащими отложениями.

В сернокислотном отделении для охлаждения серной кислоты установлены два теплообменника пластинчатого типа фирмы «Альфа-Лаваль» взамен оросительных холодильников, что позволило исключить образование закисленных вод, резко сократить затраты на обслуживание и ремонт, уменьшить производственные площади.

С целью создания централизованного диспетчерского контроля технологического процесса в цехе согласно проекту была построена новая диспетчерская КИПиА. В составе комплекса новой диспетчерской было выполнено строительство новой воздухокомпрессорной станции (оборудование фирмы «Атлас Копко», Бельгия). Пуск в эксплуатацию воздухокомпрессорной станции позволил обеспечить цех автономным источником сжатого воздуха.

Для охлаждения оборотной воды отделения улавливания и регенерации цеха была реконструирована башенная градирня ЦУ-1. В градирне применен новый тип оросителя и осушителя, выполнена новая гидроизоляция чаши с использованием современных материалов.

Улучшение очистки коксового газа от сероводорода привело к резкому снижению выбросов диоксида серы через дымовые трубы коксовых батарей, а также других потребителей очищенного коксового газа, в том числе ОАО «Алчевский металлургический комбинат». Для защиты атмосферного воздуха установлены гидравлические клапаны на емкостной нижней части серных скрубберов в отделении улавливания, на резервуарах для поглотительного раствора и заглубленных бетонных сборниках для ливневых вод и разливов отделения регенерации, емкостном оборудовании вакуум-насосной. Установка пластинчатых холодильников фирмы «Альфа Лаваль» для охлаждения циркулирующей серной кислоты привела к снижению выбросов «хвостовых газов» из электрофильтров.

Реализация рабочего проекта реструктуризации цеха сероочистки позволила исключить из технологической схемы лишнее оборудование, сократить расходы средств производства, эксплуатационные затраты, увеличить выработку товарной продукции (серной кислоты), обеспечить очистку коксового газа в количестве 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч до остаточного содержания сероводорода на уровне 2,5-3,0 г/м<sup>3</sup> при содержании

сероводорода в прямом коксовом газе 16-18 г/м<sup>3</sup>. Причем фактическая степень очистки коксового газа от сероводорода оказалась несколько лучшей, чем планировалось по проекту.

В серных скрубберах произвели замену деревянной хордовой насадки на решетчатые тарелки. Всего в каждом серном скруббере  $D = 6000$  мм было смонтировано 21 решетчатые тарелки (диаметр отверстий 60 мм) с относительным свободным сечением тарелки 0,207 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>. Установлены распределительная тарелка в верхней части скруббера и перераспределительная тарелка в средней части скруббера, смонтированы новые жалюзийные отбойники взамен насадочных отбойников.

Реконструкция серных скрубберов №№ 1 и 2 (1-я очередь) и №№ 3 и 4 (2-я очередь) позволила улучшить процесс хемосорбции сероводорода, равномерно распределить газ и жидкость в аппарате, снизить гидравлическое сопротивление скрубберов, исключить затраты на пропарку скрубберов и др. В конструктивном плане устройства тарелок были применены новые более совершенные технические решения, не

имеющие в то время аналогов на коксохимических предприятиях Украины.

В 2001 г. в отделении мокрого катализа выполнена реконструкция четырехслойного контактного аппарата с непосредственным вдуванием воздуха. В последнее время в связи с нехваткой собственных энергоресурсов цеха, предприятием совместно с УХИИом были проработаны вопросы использования тепла контактного аппарата с применением в качестве теплоносителя воздуха.

Ключевым моментом эксплуатации встроенных теплообменников является недопущение конденсации серной кислоты на поверхности труб, что достигается поддержанием температуры на уровне 280 °С. В случае конденсации серной кислоты поверхность труб быстро выходит из строя; кроме того, на ней образуется сульфат железа, существенно снижающий коэффициент теплопередачи.

Для практических расчетов точки росы для кислых газов в присутствии паров воды воспользовались методом, описанным в [4]. Точка росы кислого компонента для газа, содержащего водяные пары и серную кислоту, вычисляется по формуле:

$$t, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{2,276 - 0,0294 \ln P_{\text{H}_2\text{O}} - 0,0858 \ln P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \ln P_{\text{H}_2\text{O}}} - 273$$

Была предложена схема с циркулирующей теплоносителем. При ее использовании вычисленная точка росы после первого слоя контактного аппарата составила бы 243 °С. Для газа после второго слоя контактного аппарата точка росы составляет 247 °С. С целью предотвращения конденсации серной кислоты для данного состава смеси можно было бы поддерживать температуру не ниже 250-260 °С. Это бы привело к уменьшению циркулирующего воздуха и к снижению поверхности теплообмена встроенных теплообменников.

Проведенный оптимизирующий расчет с уточнением материальных потоков и температуры теплоносителя в самом предельном случае (температура воздуха подаваемого в теплообменнике 248 °С) показал возможность снижения эксплуатационных и капитальных затрат. В таком случае необходима установка автоматики с высокой надежностью работы для обеспечения контроля за температурой теплоносителя и содержанием водяных паров в контактном аппарате.

В 2002 г. для улучшения степени конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в контактном аппарате произведена замена контактной массы на катализатор фирмы «Хальдор Топсе» (Дания). Перед заменой катализатора был выполнен детальный анализ имеющихся на мировом рынке ванадиевых катализаторов различных

производителей. После рассмотрения ряда технико-коммерческих предложений, а также изучения работы некоторых предприятий-производителей катализаторов на месте, выбор был сделан в пользу катализатора типа VK-38 (форма гранул – «цветок» размером 12 мм) фирмы «Хальдор Топсе», как оптимального по цене и качеству. Отличительными чертами катализатора VK-38 являются термостабильность, высокая механическая прочность, низкая температура зажигания, низкое гидравлическое сопротивление, продолжительный срок службы. Катализатор был размещен на трех слоях реконструированного четырехслойного контактного аппарата. После включения аппарата в эксплуатацию была достигнута степень контактирования на уровне 98,5 %.

В связи со строительством коксовой батареи № 10-бис общее количество коксового газа должно было составить порядка 200-210 тыс. м<sup>3</sup>/ч, что практически в 2 раза превышало проектную производительность цеха. В связи с этим, в 2004 г. было принято решение о строительстве 2-й очереди цеха сероочистки в составе комплекса коксовой батареи № 10-бис.

При реконструкции цеха очистки коксового газа от сероводорода в комплексе строительства коксовой батареи №10-бис реализованы следующие решения:

– в насосной регенерации и на наружной площадке отделения регенерации установлено дополнительное

насосное оборудование, обеспечивающее подачу раствора на улавливание и регенерацию;

- смонтирована вторая очередь теплообменного оборудования (6 единиц) спирального типа фирмы «Альфа Лаваль» для нагрева и охлаждения насыщенного и поглотительного растворов;

- на усиленной части этажерки конденсаторов-холодильников, с целью охлаждения сероводородного газа смонтированы конденсаторы-холодильники спирального типа, вертикального исполнения фирмы «Альфа-Лаваль»;

- новые конденсаторы-холодильники подключены через дополнительный трубопровод сероводородного газа к коллектору перед вакуум-насосами, с установкой дополнительного отбойника;

- охлаждение сероводородного газа после вакуум-насосов реализовано в установленных новых холодильниках сероводородного газа; на линии нагнетания вакуум-насосов также смонтирован отбойник;

- охлаждение циркулирующей и производной серной кислоты предусмотрено в третьем пластинчатом теплообменнике фирмы «Альфа-Лаваль», вновь установленным рядом с существующими пластинчатыми холодильниками.

Следует отметить, что применение в цехе спиральных теплообменников вертикального исполнения в качестве конденсаторов-холодильников для охлаждения сероводородного газа было реализовано на ОАО «Алчевсккокс» впервые среди коксохимических предприятий Украины.

Конструкция новых газовых холодильников для охлаждения сероводородного газа была также усовершенствована.

В сернокислотном отделении на всех пластинчатых холодильниках была реализована схема изменения потоков горячего и холодного теплоносителя, что дало возможность производить их обратную промывку. Кроме того, с целью предотвращения возможного попадания частиц, уносимых из абсорбционных башен, новый циркуляционный сборник серной кислоты был выполнен со специальной перегородкой.

В составе комплекса батарей № 10-бис в цехе сероочистки была построена насосная оборотного водоснабжения; для подготовки свежей технической воды внедрена реагентная обработка ингибитором PuroTech 2132.

После проведения реконструкции цех сероочистки имеет проектные мощности (2 очереди) по переработке 200-220 тыс. м<sup>3</sup>/ч коксового газа с очисткой его от сероводорода от 18-20 г/м<sup>3</sup> до 2,5-3,0 г/м<sup>3</sup>. В настоящее время содержание сероводорода в прямом коксовом газе составляет 8,3-8,7 г/м<sup>3</sup>. Остаточное содержания сероводорода в обратном газе находится на уровне 0,6-0,8 г/м<sup>3</sup>. Вырабатываемая серная кислота полностью соответствует требованиям государственного

стандарта.

В перспективных планах намечена реализация следующих мероприятий по цеху сероочистки:

1. Строительство трубчатых печей для огневого нагрева поглотительного раствора взамен циркуляционных подогревателей. Это диктуется значительной удаленностью теплослового цеха завода и соответствующими потерями тепла пара, поступающего в цех.

2. Строительство нового газосбросного устройства (ГСУ) с комплексной автоматизацией вместо физически и морально устаревшего существующего ГСУ.

3. Реконструкция регенераторов с заменой насадки на более прогрессивную, что позволит улучшить степень регенерации поглотительного раствора, снизить гидравлическое сопротивление аппаратов. При этом планируется переоборудовать регенераторы таким образом, что каждый из них будет разделен на две ступени глухой тарелкой.

4. Реконструкция сернокислотного отделения с целью исключения из технологической схемы электрофильтров для улавливания тумана серной кислоты.

5. Внедрение АСУТП отделений цеха.

Прорабатывается вопрос перевода цеха на аминные поглотители, а также вариант очистки газа под повышенным давлением. Накопленный опыт эксплуатации вакуум-карбонатной установки в сочетании с современными научными и проектными решениями дает уверенность в выполнении новых природоохранных и технологических требований к коксовому газу как альтернативному энергетическому и технологическому топливу.

Значительный вклад в развитие цеха сероочистки на всех этапах его истории внесли В.Е.Чуб, В.В.Кривонос, А.В.Гармаш, Р.В.Федоровский, А.А.Солодовников, И.Т.Тельной, В.Е.Шовкун, В.А.Демченко, И.О.Залегаев, А.В.Писарев, В.А.Козаченко, С.В.Кошелев, В.В.Пик, В.Н.Фурсов и многие другие.

#### Библиографический список

1. [http://www.engineeringtoolbox.com/adiabatic-flame-temperature-d\\_996.html](http://www.engineeringtoolbox.com/adiabatic-flame-temperature-d_996.html)
2. *Iwao Higashi. Energy Balance of Steel Mills and the Utilization of By-product Gases // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. – Vol. 22. – №. 1 (1982). – P. 57-65.*
3. [www.dmt.de/fileadmin/.../Desulphurisation\\_presentation\\_eng](http://www.dmt.de/fileadmin/.../Desulphurisation_presentation_eng).
4. *Yen-Hsiung Kiang. Predicting dewpoints of acid gases // Chem. Eng. – 1981. – Feb. 9. – P. 127-129.*

Рукопись поступила в редакцию 06.03.2009