

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ
ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ОЧИСТКИ
КОКСОВОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА
ВАКУУМ-КАРБОНАТНЫМ МЕТОДОМ**

© 2009 Грабко В.В., Ярмошук А.Ф., Ли В.М.
(«Гипрококс»),
Зоря С.И.
(ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»)

Предложена обоснованная на примере работы цеха сероочистки ОАО «Арселор Миттал Кривой Рог» двухступенчатая очистка коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом, при которой содержание сероводорода в обратном коксовом газе составляет $\leq 0,5 \text{ г/м}^3$; степень конверсии SO_2 в SO_3 составляет 99,6 %; используются вторичные энергоресурсы; применяется энергосберегающая технология и предусмотрена утилизация отработанного раствора.

Two stage vacuum-carbonate H_2S purification process of coke oven gas is described based on the "ArselorMittal Kривой Rog" desulphurization unit operation. The main unit features are scrubber's outlet $0.5 \text{ g/m}^3 \text{ H}_2\text{S}$, the SO_2 to SO_3 conversion rate 99.6 %, waste energy using, energy conservation technology, utilization spent solution.

Ключевые слова: сероводород, вакуум-карбонатный метод, двухступенчатая схема очистки, конверсия, степень очистки, технологический газ, сероводородный газ, утилизация отработанного раствора.

Сероводород, содержащийся в коксовом газе, а также сернистый газ, образующийся из сероводорода при его сжигании, вызывают коррозию газопроводов, оборудования и являются токсичными газами, оказывающими вредное воздействие на человека и окружающую среду.

Наиболее распространенным методом очистки коксового газа от сероводорода на коксохимических заводах Украины является вакуум-карбонатный метод. Эта технология характеризуется простым аппаратным оформлением, надежностью в работе, возможностью осуществления комплексной автоматизации технологического процесса, доступностью и дешевой реактивом, применением нержавеющей стали в незначительном объеме. Технология позволяет использовать вторичные энергоресурсы (тепло прямого коксового газа); количество образующихся отходов незначительно и имеется возможность их утилизации.

Сущность вакуум-карбонатного метода состоит в поглощении сероводорода из коксового газа в скрубберах водным раствором соды. Насыщенный сероводородом раствор регенерируется нагреванием под вакуумом. Выделяющийся при регенерации раствора газообразный сероводород перерабатывается в серную кислоту по методу мокрого катализа [1].

Одним из заводов, на котором реализована очистка коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом с получением серной кислоты методом мокрого катализа, является Криворожский КХЗ (ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»). Цех сероочистки на этом заводе вводился в эксплуатацию двумя очередями: первая очередь обслуживала батареи №№ 1-6, вторая очередь – батареи №№ 7-10. Каждая очередь имела в своем составе все отделения цеха сероочистки: от улавливания сероводорода до получения серной кислоты. В связи с выводом из эксплуатации коксовых батарей № 8 и № 10 была выполнена передача коксового газа батареям № 7 и № 9 в цех улавливания, обслуживающий батареи №№ 1-6. Отделение улавливания сероводорода батареями № 7-10, а также отделения регенерации и сернокислотное батареями № 1-6 были выведены из эксплуатации.

Сероводород из коксового газа улавливался в одну ступень, степень очистки составляла ~ 85 % (с 20 до $3,0 \text{ г/м}^3$).

По утвержденным в настоящее время международным нормам остаточное содержание сероводорода в коксовом газе не должно превышать $0,5 \text{ г/м}^3$, а предельно-допустимое содержание диоксида и триоксида серы из стационарных источников выбросов при сжигании коксового газа не должно превышать 500 мг/м^3 . Обеспечить очистку коксового газа от сероводорода с 20-16 до $\leq 0,5 \text{ г/м}^3$ в одну ступень вакуум-карбонатным методом невозможно. Такая степень очистки коксового газа от сероводорода может быть обеспечена моноэтаноламиновым или окислительным методами [2]. Однако изменение технологии сероочистки потребовало бы значительных капиталовложений. Исходя из этого, Гипрококс, не меняя существующего на заводе метода очистки, разработал рабочий проект реконструкции цеха очистки коксового газа от сероводорода с 16 г/м^3 до $0,5 \text{ г/м}^3$ вакуум-

карбонатным методом по двухступенчатой схеме улавливания и регенерации (ТЛЗ выполнено УХИНОм), с получением из сероводорода серной кислоты на установке ВСА по технологии фирмы «Хальдор Топсе» (Дания) в соответствии с техническим заданием Гипрококка [3]. Использование высокоэффективного катализатора фирмы «Хальдор Топсе» обеспечивает степень конверсии SO_2 в SO_3 до 99,6 %. При этом объемная концентрация в выбросах из дымовой трубы составляет: $\text{SO}_2 \sim 79$ ppm, $\text{SO}_3 \sim 3$ ppm.

Применение специальной системы охлаждения технологического газа при помощи солевого расплава позволяет утилизировать его тепло и получить пар под давлением 2,5 МПа. Увеличение количества получаемой серной кислоты (за счет углубления очистки коксового газа от сероводорода), используемой в действующем сульфатном отделении цеха улавливания, использование вторичных энергоресурсов (тепла прямого коксового газа), а также утилизация тепла с получением пара, позволяют улучшить технико-экономические показатели работы цеха серочистки и коксохимического производства в целом.

Объем очищаемого коксового газа составляет 200 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$, очистка ведется двумя технологическими потоками по 100 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. При этом содержание компонентов в коксовом газе ($\text{г}/\text{м}^3$) снижается: сероводорода – с 12,0-16,0 до 0,5; цианистого водорода – с $\leq 2,0$ до 0,3.

Реконструируемый цех, состоящий из двух ниток, расположен компактно, с обеспечением подъездов для ремонта оборудования и имеет в своем составе следующие объекты:

- отделение улавливания;
- отделение регенерации;
- отделение получения серной кислоты;
- установка утилизации раствора;
- узел подачи утилизируемого раствора в шихту;
- склад соды и серной кислоты.

В качестве первой ступени улавливания сероводорода используются две технологические линии существующих скрубберов. Для второй ступени улавливания сероводорода для каждой линии предусмотрено по одному новому скрубберу. Блок-схема цеха очистки коксового газа от сероводорода представлена на рис. 1.

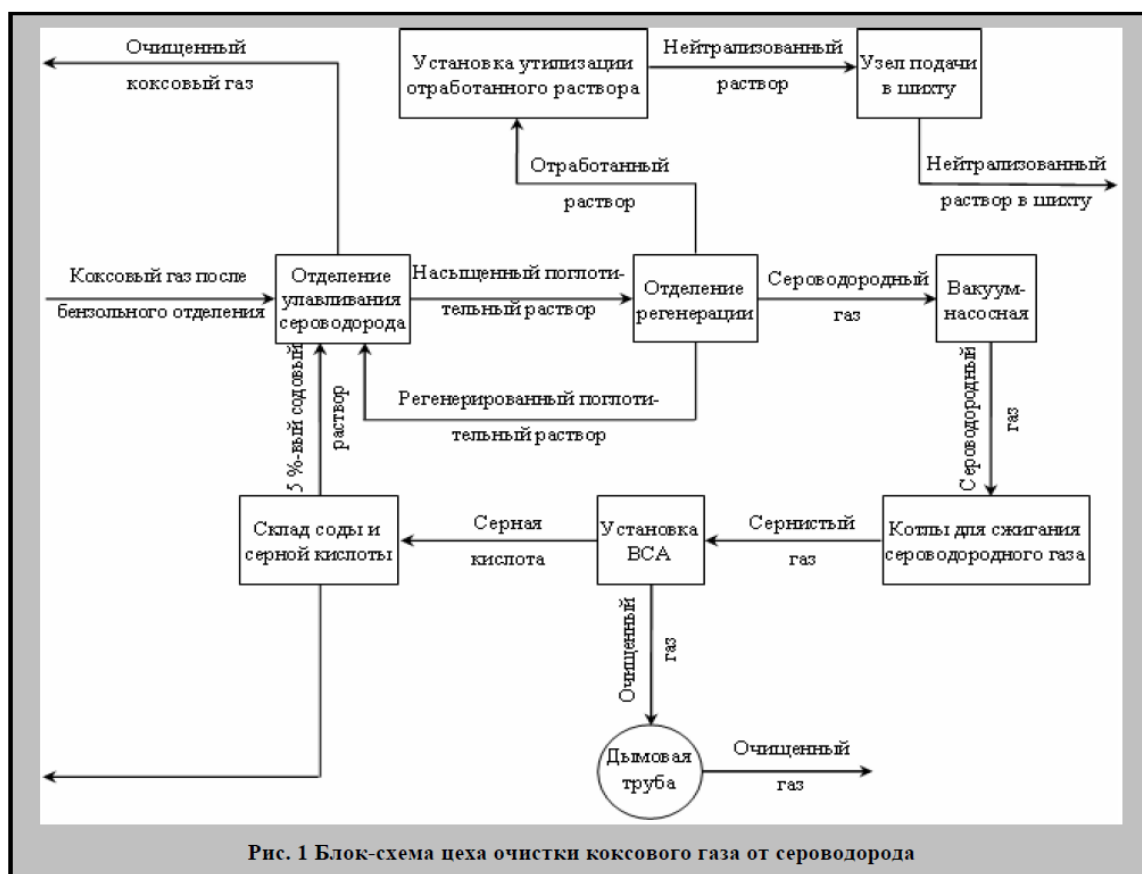


Рис. 1 Блок-схема цеха очистки коксового газа от сероводорода

Краткое описание технологической схемы

Коксовый газ после бензольного отделения двумя потоками поступает в цех и проходит последовательно скрубберы I и II ступеней. После скрубберов II ступени коксовый газ передается потребителям в качестве энергетического топлива. Поднимаясь снизу вверх по насадке скрубберов, коксовый газ промывается регенерированным поглотительным раствором общей щелочностью 30-40 г/л, подаваемым из соответствующих ступеней регенератора.

Насыщенный поглотительный раствор после скруббера каждой ступени улавливания подается на свою ступень регенерации. Таким образом, поглотительный раствор по каждой ступени имеет свой контур циркуляции:

— **I ступень:** два существующих последовательно работающих скруббера – насосы – теплообменники – регенератор (I ступень) – резервуар – насос – теплообменники – холодильники – скруббер I ступени;

— **II ступень:** скруббер II ступени – насос – теплообменники – регенератор (II ступень) – резервуар – насос – теплообменники – холодильники – скруббер II ступени.

Продувка насыщенного поглотительного раствора в регенераторе, работающем под вакуумом, производится водяным паром, полученным из регенерированного раствора: на I ступени – водяным паром, поднимающимся из регенератора II ступени; на II ступени – за счет нагрева регенерированного раствора коксовым газом в верхних секциях трубчатых газовых холодильников цеха улавливания и за счет нагрева в циркуляционных подогревателях. С целью предотвращения обводнения цикла в связи с потерями тепла в окружающую среду и на эндотермические реакции на I ступени регенерации предусматривается циркуляционный подогреватель для нагрева раствора водяным паром.

Парогазовая смесь из регенератора поступает в теплообменники (конденсаторы-холодильники), в которых технической водой охлаждается до температуры 35 °С. При этом в конденсаторах-холодильниках водяные пары конденсируются, а сероводородный газ (H_2S , CO_2 , HCN) поступает на всас вакуум-компрессорной установки. Конденсат из конденсатора-холодильника возвращается во II ступень регенератора.

Глубоко регенерированный поглотительный раствор со II ступени регенератора по барометрической трубе стекает в резервуар II ступени, из которого насосом подается в спиральные теплообменники для охлаждения поступающим на регенерацию насыщенным поглотительным раствором, после чего доохлаждается в спиральных холодильниках технической водой до температуры 30-35 °С. Охлажденный регенерированный поглотительный раствор поступает на улавливание сероводорода в серный скруббер II ступени.

Схема движения насыщенного и регенерированного растворов I ступени аналогична схеме II ступени.

Пополнение циркулирующего раствора II ступени осуществляется свежим содовым раствором, который подается в скрубберы II ступени насосом из резервуара свежего содового раствора, установленного в складе соды. Выводимый из цикла раствор II ступени подается на пополнение и освежение циркулирующего раствора I ступени. Выводимый отработанный раствор I ступени подается на установку утилизации раствора.

Сероводородный газ с температурой 35 °С после конденсаторов-холодильников двумя самостоятельными потоками поступает в отбойники сероводородного газа для улавливания капель воды и аэрозольного нафталина и далее на вакуум-компрессорную установку. Для предотвращения чрезмерного разогрева сероводородного газа при сжатии предусматривается установка промежуточных теплообменников, где газ охлаждается от 190 °С до 60 °С. После II ступени сжатия газ с температурой ~217 °С поступает в циклоны, где происходит очистка газа от твердых и жидких уносов (нафталин, масло, вода), и где также предусмотрено охлаждение сероводородного газа от температуры до 105 °С. Охлаждение осуществляется подачей холодной технической воды в охлаждающую рубашку циклонов. Для окончательного охлаждения сероводородного газа (до температуры 35 °С) предусмотрены концевые холодильники. Охлаждение газа осуществляется технической водой.

Из вакуум-насосной сероводородный газ поступает в котел для сжигания сероводородного газа. Необходимый для сжигания сероводорода воздух подается турбокомпрессором. С целью предотвращения образования окислов азота в циклонной топке котла (I ступень сжигания) сжигание сероводорода производится при недостатке воздуха (коэффициент избытка воздуха – 0,97), при этом ~5 % сероводорода сгорает до серы. Температура продуктов его сгорания в циклонной топке котла составляет 1400-1500 °С. Вторая ступень сжигания сероводородного газа производится в камере дожига котла, при этом сера сгорает до сернистого ангидрида (SO_2). На выходе из камеры дожига температура дымовых газов составляет 740 °С, коэффициент расхода воздуха – 1,1. Снижение температуры дымовых газов до 415 °С производится в камере смешения котла путем подачи в нее холодного воздуха. Охлажденный сернистый газ после камеры смешения подается на установку получения серной кислоты ВСА.

Технология получения серной кислоты ВСА фирмы «Хальдор Тонсе» состоит из следующих процессов:

– конверсия SO_2 в SO_3 в реакторе (контактный аппарат);

– конденсация паров серной кислоты в конденсаторе ВСА;

– охлаждение серной кислоты.

Сернистый газ после котла для сжигания сероводородного газа поступает в реактор, имеющий

три каталитических слоя. Для снятия тепла реакции конверсии SO_2 в SO_3 в реакторе предусмотрены два межслойных охладителя. Газ, выходящий из реактора, охлаждается в охладителе технологического газа. Общая степень конверсии SO_2 в SO_3 в реакторе составляет 99,6 %. Охлаждающей средой межслойных охладителей и охладителя технологического газа является расплав соли.

Технологический газ после охладителя с температурой 290°C поступает в конденсатор ВСА, в котором происходит конденсация паров серной кислоты. Охлаждение технологического газа в конденсаторе ВСА производится подачей в межтрубное пространство охлаждающего воздуха. Концентрация получаемой серной кислоты составляет не менее 97,5 % (по массе). Кислота насосом подается в резервуары склада серной кислоты, предварительно охлаждаясь в пластинчатом холодильнике технической водой до температуры $\sim 35^\circ\text{C}$. Охлаждающий воздух выходит из конденсатора ВСА с температурой $\sim 220^\circ\text{C}$. Основная часть горячего воздуха смешивается с очищенным технологическим газом и через дымовую трубу сбрасывается в атмосферу.

При очистке коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом с целью исключения накопления нерегенерируемых солей поглотительный раствор I ступени передается в нейтрализатор установки утилизации раствора, ТЛЗ на проектирование которой было выполнено УХИНОм [4, 5].

Из отработанного раствора, подаваемого в шихту, отдуваются вредные вещества (сероводород, цианистый водород). Перед отдувкой нейтрализуется избыточная щелочность раствора подачей в нейтрализатор 20 %-й серной кислоты. Нейтрализованный раствор поступает в верхнюю часть отпарной колонны. Газовая зона нейтрализатора и отпарная колонна подключены к вакуумной линии регенерации. Пары из колонны и нейтрализатора поступают в трубопровод сероводородного газа.

Из нижней части колонны нейтрализованный раствор через гидрозатвор выводится в сборник, а затем перекачивается в автоцистерну и доставляется на узел подачи в шихту. Отработанный раствор через распределительные устройства насосом подается на ленты конвейеров, подающих шихту на все действующие коксовые батареи.

Технические проекты на основное оборудование цеха очистки коксового газа от сероводорода (скрубберы II ступени для улавливания сероводорода $D = 5000$ мм, регенераторы $D = 5000$ мм, циркуляционные подогреватели и др.) разработаны Гипрококсом.

Схема серного скруббера II ступени представлена на рис. 2.

В серном скруббере $D = 5000$ мм установлено пять ярусов насадки из просечно-вытяжного листа. Равномерность орошения верхнего яруса насадки поглотительным раствором достигается с помощью распределительной тарелки. Для более равномерного распределения поглотительного раствора по высоте

насадки над каждым ее ярусом установлена перераспределительная тарелка, конструктивно аналогичная распределительной.

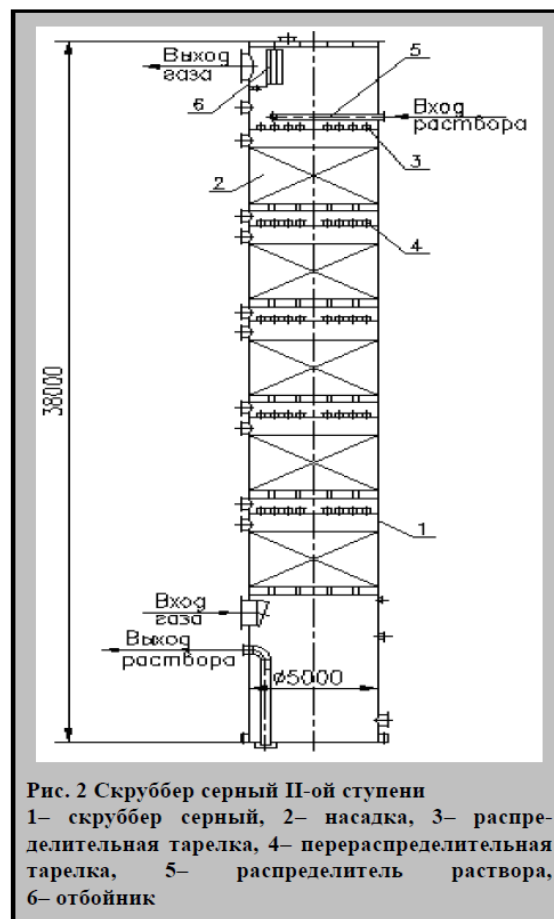


Рис. 2 Скруббер серный II-ой ступени
1— скруббер серный, 2— насадка, 3— распределительная тарелка, 4— перераспределительная тарелка, 5— распределитель раствора, 6— отбойник

Схема двухступенчатого регенератора представлена на рис. 3.

Регенератор $D = 5000$ мм является двухступенчатым аппаратом, в каждой ступени которого в качестве контактного устройства установлена структурированная насадка из тонколистовой нержавеющей стали. В каждую ступень регенератора подается $350 \text{ м}^3/\text{ч}$ насыщенного раствора. В каждой ступени равномерность орошения верхнего яруса насадки насыщенным раствором достигается с помощью распределительной тарелки. Для более равномерного распределения насыщенного раствора по высоте насадки в каждой ступени регенератора над вторыми ярусами также установлены перераспределительные тарелки, конструктивно аналогичные распределительной.

Насосы для поглотительного раствора и воздуходувки для подачи воздуха в котлы применены серийного производства. Конденсаторы-холодильники

сероводородного газа, холодильники, теплообменники поглотительного раствора, котлы для сжигания сероводородного газа разработаны по техническим заданиям Гипрококса. Для охлаждения сероводородного газа, выходящего из регенератора и поступающего к вакуум-компрессорам, предусмотрены пластинчатые теплообменники типа «Компаблок» (конденсатор-холодильник) фирмы «Альфа Лаваль», а для охлаждения поглотительного раствора – спиральные теплообменники также фирмы «Альфа Лаваль». Подобные аппараты имеют более высокий коэффициент теплопередачи по сравнению с кожухотрубчатыми теплообменниками, что позволяет сократить количество аппаратов, трубопроводов, аппаратуры и уменьшить эксплуатационные расходы по их обслуживанию.

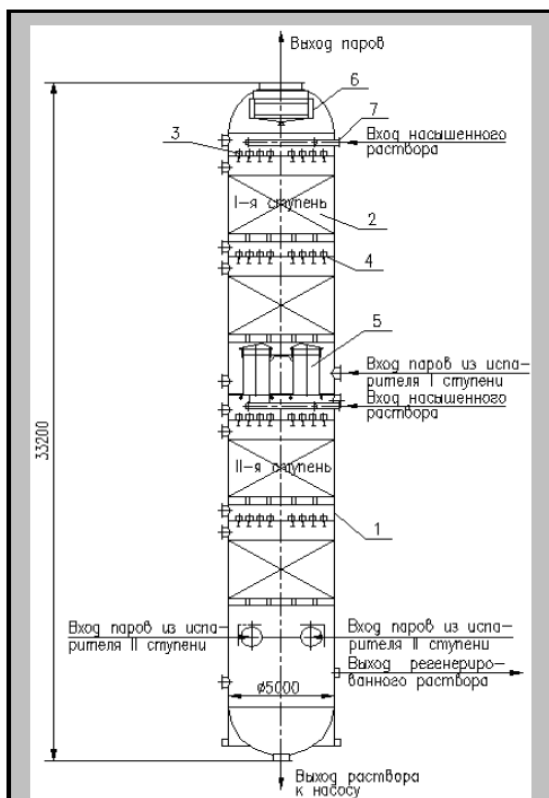


Рис. 3 Регенератор двухступенчатый
1– регенератор, 2– насадка, 3– тарелка распределительная, 4– тарелка перераспределительная, 5– тарелка разделительная, 6– отбойник жалюзийный, 7– распределитель раствора

Для подачи сероводородного газа после регенераторов в котлы для сжигания сероводородного газа предусмотрены разработанные ЗАО «НИИ Турбокомпрессор» (г. Казань) по заданию Гипрококса и завода вакуум-компрессорные установки тип 5ГЦ1-

300/0,1-1,2 (производительность – 300 м³/мин, абсолютное начальное давление – 9,8 кПа, конечное – 117,7 кПа.

Котел для сжигания сероводородного газа разработан АОЗТ НТП «Котлоэнергопром» (г. Харьков) и имеет следующие отличия:

- камера смешения входит в состав котла;
- с целью обеспечения надежности и долговечности работы котла (за счет исключения коррозии металла вследствие конденсации кислоты на поверхностях нагрева) давление вырабатываемого пара составляет 2,5 МПа;
- обеспечивается стабильная работа при различной производительности по сероводородному газу.

Предусмотрена установка двух котлов (один резервный) типа ПКС-Ц-12/26, имеющих производительность по сероводородному газу 1500-3000 нм³/ч.

В рабочем проекте Гипрококсом была предусмотрена герметизация оборудования и фланцевых соединений трубопроводов путем применения специальных прокладочных материалов. Применение специальных прокладок на вакуумных линиях исключает подсос воздуха, что уменьшает количество нерегенерируемых солей, образующихся при контакте поглотительного раствора с кислородом воздуха, а, следовательно, уменьшает расход соды.

В рабочем проекте предусмотрены все необходимые мероприятия по охране водоемов от загрязнения сточными водами, по пожарной безопасности, производственной санитарии, эргономике, культуре производства и механизации трудоемких процессов. С целью обеспечения безопасных условий труда обслуживающего персонала и защиты технологического оборудования цеха предусмотрена современная система автоматизации технологических процессов. Технологическое оборудование и трубопроводы оснащены современными первичными приборами контроля и регулирования, предусмотрена аварийная сигнализация и необходимое блокирующее оборудование.

Выводы

1. При эксплуатации цеха очистки коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом по двухступенчатой схеме на ОАО «Арселор Миттал Кривой Рог»:

- достигнут уровень очистки коксового газа от сероводорода ≤0,5 г/нм³;
- степень конверсии SO₂ в SO₃ составляет 99,6 %;
- используются вторичные энергоресурсы (тепло прямого коксового газа);
- применена энергосберегающая технология (использование глубокого вакуума, производство пара за счет утилизации тепла технологического газа);
- предусмотрена утилизация отработанного раствора.

2. Исходя из вышесказанного, можно рекомендовать проведение реконструкции по аналогичной

схеме действующих цехов сероочистки, работающих по вакуум-карбонатному методу в одну ступень и очищающих коксовый газ от сероводорода до уровня 3,0 г/м³. Выведенные из эксплуатации цеха сероочистки также возможно реконструировать (или построить новые) по реализованной для ОАО «Арселор Миттал Кривой Рог» технологической схеме.

Библиографический список

1. **Литвиненко М.С.** Очистка коксового газа от сероводорода. *Металлургиздат, 1959 г.* – 307 с.

2. **Егоров Н.Н.** Очистка от серы коксового и других горючих газов. *Металлургиздат, 1960 г.* – 341 с.

3. **Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И.** Улавливание химических продуктов коксования. Часть 1. *Восточный издательский дом, Донецк – 2001.* – 228 с.

4. **Разработка технологического задания по утилизации отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки КХП ОАО «Миттал Стіл Кривий Ріг: Отчет о НИР / Укр. гос. научн. иссл. ин-т «УХИН».** – № ГР 0107U001684. – X, 2007. – 38 с.

5. **Банников Л.П., Ковалев Е.Т., Питюлин И.Н.** К вопросу о совершенствовании технологических схем вакуум-карбонатной сероочистки коксового газа // *УглеХимический журнал.* – 2008. – № 1-2. – С. 68-74.

Рукопись поступила в редакцию 12.03.2009