

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ
КОКСОВОГО ГАЗА И ВОЗМОЖНЫЕ
ПУТИ ЕГО КВАЛИФИЦИРОВАННОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

© 2010 Ковалев Е.Т., д.т.н.,
Банников Л.П., к.т.н.,
Костенко А.В. (УХИИ)

В статье рассмотрены перспективные направления переработки коксового газа с некоторыми возможностями для существующих и вновь строящихся цехов.

The perspective ways for the coke oven gas treatment plant are viewed with the options for existing and for the new plants.

Ключевые слова: коксовый газ, энергетика, химия, потенциал, полигенерация.

Сегодня, когда трудно переоценить значение для Украины адекватных заменителей природного газа, становятся актуальными вопросы использования как энергетического, так и химического потенциала коксового газа.

Процессы очистки и переработки коксового газа в настоящее время можно рассматривать следующим образом:

– как подготовку сырого коксового газа для отопления коксовых батарей с соблюдением современных экологических требований;

– как подготовку к получению продукта – товарного коксового газа;

– как источник получения бензола, сульфата аммония, серной кислоты и серы.

В связи с тенденциями сокращения капитальных затрат при строительстве новых предприятий и получения новых энергетических продуктов коксования коксовый газ рассматривают также как средство получения дополнительного количества пара, электроэнергии, водорода, метанола [1-3].

В настоящее время на отечественных коксохимических предприятиях сложилась достаточно консервативная схема подготовки газа, включающая в себя, как правило, первичное охлаждение коксового газа в холодильниках с горизонтальными трубами, очистку от аммиака сатураторным (или бессатураторным) методом, конечное охлаждение коксового газа с закрытым циклом охлаждения, выделение сырого бензола в абсорберах насадочного типа, а также различные способы очистки от сероводорода и цианистого водорода.

Бензольные отделения в последнее время модернизируются путем установки аппаратов большой единичной производительности с применением структурированных высокоинтенсивных насадок. Существующие сероочистные установки (вакуум-карбонатные и мышьяково-содовые) совершенствуются в направлении эксплуатации по двухступенчатым схемам. При реконструкции и расширении коксохимического производства химическое крыло требует выработки концепции развития с учетом инфраструктуры предприятия, имеющегося опыта эксплуатации, экологических обязательств, потребности в различных наименований продукции и т.д.

Совершенствование подготовки коксового газа в рамках традиционной схемы

Подготовка коксового газа к получению продуктов, как известно, начинается при первичном охлаждении коксового газа. Так, необходимая степень очистки от нафталина достигается при охлаждении коксового газа до температуры 20-25 °С с применением заоложенного цикла. При постоянном и непрерывном орошении межтрубного пространства ПГХ смолоконденсатной смесью или поглотительным маслом содержание нафталина снижается до 0,5 г/м³, что создает возможность более глубокой очистки коксового газа от нафталина в бензольном отделении (до 0,15 г/м³) [4].

Также оправдано применение двухступенчатой схемы первичного охлаждения – например, с применением аппаратов воздушного охлаждения на первой ступени и трубчатых газовых холодильников на второй. Такая схема была разработана в УХИИ и по проекту Гипрококса внедрена в цехе улавливания ОАО «Алтайкокс». Аппараты воздушного охлаждения позволяют охладить коксовый газ с 82-83 °С до 55-60 °С, при этом отводится 75-80 %

тепла. На второй ступени охлаждения устанавливают модернизированные трубчатые газовые холодильники с промывкой газового пространства водно-смоляной эмульсией.

Технология получения сульфата аммония на отечественных заводах видимо, сохранится в ближайшей перспективе, так как коксовый газ подвергается очистке от аммиака в т.ч. для обеспечения постоянно ужесточающихся норм по выбросам NO_x при его сжигании. По той же причине нецелесообразно сжигание извлеченного из коксового газа аммиака.

Альтернативным вариантом является улавливание аммиака моноаммонийфосфатом с получением концентрированной аммиачной воды, что может рассматриваться с учетом возможности разложения аммиака с сероводородным газом в составе кислых газов от круговой аммиачной сероочистки.

Окислительные методы сероочистки целесообразны лишь при необходимости достижения очень глубокой степени очистки коксового газа. Для условий Украины перспективу имеет лишь перепрофилирование действующих мышьяково-содовых установок на гидрохиноновый способ, что осложняется изношенностью существующего оборудования.

Применение аммиачного способа сероочистки в сочетании с первичным охлаждением с заложенным циклом попутно решает вопросы обезвреживания аммиака и цианистого водорода, исключает необходимость конечного охлаждения, а также повышает эффективность улавливания бензольных углеводородов. Основные проблемы при реализации данного способа возникают в связи с его высокой энергоемкостью, с необходимостью переработки большого количества сточных вод и со значительной коррозионной агрессивностью кислых газов. Переработка кислых газов может осуществляться с получением серы по методу Клауса и с передачей образующихся хвостовых газов в коксовый газ. Эти способы пока не нашли применения на Украине, однако для некоторых предприятий они весьма актуальны и отсутствие отечественного опыта их эксплуатации сейчас остро ощущается.

В то же время УХИНОм и Гипрококсом предлагаются решения по хорошо освоенным круговым способам очистки коксового газа от сероводорода. Так, разработанная в УХИНе двухступенчатая вакуум-карбонатная сероочистка (рис. 1) является эффективным методом очистки коксового газа от сероводорода и цианистого водорода как при высоком, так и при низком содержании сероводорода в прямом коксовом газе [5-7]. Освоение двухступенчатого способа вакуум-карбонатной сероочистки показало, что при нагрузках по сероводороду ниже проектных появляется возможность глубокой очистки коксового газа от сероводорода, что интегрирует вакуум-

карбонатную установку в современные схемы очистки. В этом случае потенциал первой ступени используется для селективной очистки от цианистого водорода, что позволяет существенно снизить потребление содовых продуктов. Способ также характеризуется низкими энергетическими затратами в связи с использованием тепла охлаждения коксового газа на верхних секциях ПГХ.



Рис. 1 Абсорбционное отделение двухступенчатой вакуум-карбонатной сероочистки

Применение в процессе сероочистки моноэтаноламинового (МЭА) поглотителя оправдано при невозможности использования теплосъема с верхних секций ПГХ, а также при необходимости достижения глубокой степени очистки и при относительно небольших капитальных вложениях. Применение метилдиэтанолamina (МДЭА) вместо МЭА в настоящее время находится в стадии освоения и особенно актуально в случае селективного извлечения сероводорода в присутствии CO_2 . Если после аминной установки располагается установка по получению серы по методу Клауса (рис. 2), то при низком содержании сероводорода в неочищенном газе МДЭА имеет существенные преимущества перед МЭА.

Совершенствование процесса улавливания бензольных углеводородов из коксового газа должно быть увязано с экономической целесообразностью достижения высокой степени очистки. Необходимо оценить затраты на углубление степени очистки коксового газа с эффектом от производства дополнительного коли-

чества бензола. При этом следует учитывать, что теплотворная способность обратного коксового газа при повышении содержания в нем ароматических углеводородов лишь увеличивается.



Рис. 2 Узел установки Клауса

Подготовка избытков коксового газа к квалифицированному использованию

Экономия вторичных энергетических ресурсов и сокращение выбросов парниковых газов диктуют необходимость применения новых технологий переработки избытков коксового газа.

В УХИНе прорабатывались процессы по получению энергетических продуктов из избытков коксового газа и новые технологии по использованию его химического потенциала. Избыточный коксовый газ крупных предприятий возможно использовать в следующих направлениях [8]:

- в качестве топлива на установках получения электроэнергии;
- в качестве исходного сырья для синтеза аммиака, алифатических спиртов, моторного топлива;

– для вдувания в доменную печь взамен природного газа;

– для выделения водорода и использования его в качестве моторного топлива.

Все эти направления предусматривают различную степень извлечения примесей. В этой связи возникает необходимость разработки технологических схем подготовки газов в зависимости от направлений их использования. С нашей точки зрения, при разработке технологических схем подготовки газов следует руководствоваться принципами необходимости и достаточности очистки газов от примесей; эффективности (минимизации затрат); соблюдения экологической безопасности процессов.

Исходя из такого подхода, при использовании коксового газа для энергетических целей в пределах собственного предприятия или при передаче газа на небольшие расстояния, из него достаточно удалить аммиак до норм, предусмотренных существующими правилами технической эксплуатации коксохимических предприятий ($< 0,03 \text{ г/нм}^3$) [9] и сероводород до норм ТУУ 322-00190443-101-99 (I сорт $< 0,5 \text{ г/нм}^3$). Как показывает практика, бензольные углеводороды экономически целесообразно извлекать из коксового газа до остаточного содержания $4-5 \text{ г/нм}^3$. В то же время степень улавливания нафталина необходимо увеличить, так как при длине газопровода 2-3 км коксовый газ в зимних условиях охлаждается до $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$ (содержание нафталина в газе $0,07-0,15 \text{ г/нм}^3$). Следовательно, если температура газа после бензольных скрубберов составляет около $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (содержание нафталина в газе $0,57 \text{ г/нм}^3$), то газопровод передачи коксового газа неизбежно зарастет твердыми отложениями нафталина. Поэтому для обеспечения стабильной подачи газа на энергетические нужды на небольшие расстояния следует перед входом в коммуникационный газопровод располагать установку по доочистке от нафталина.

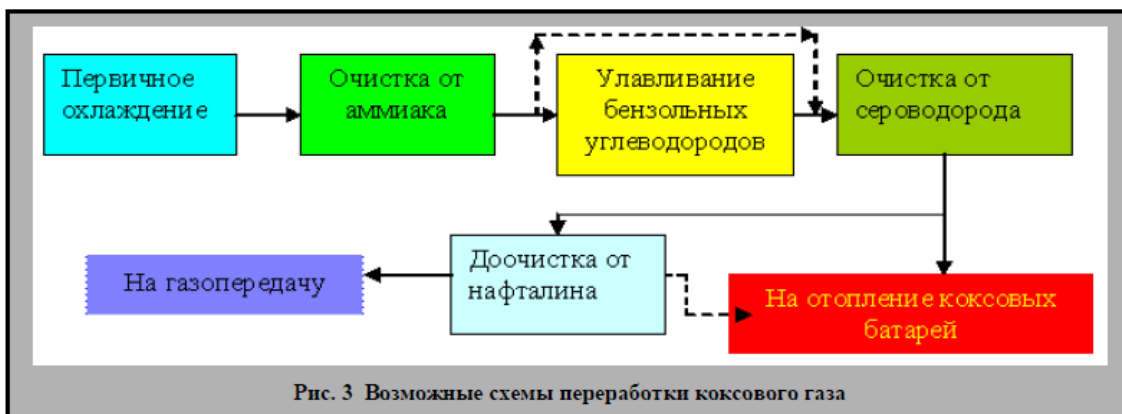


Рис. 3 Возможные схемы переработки коксового газа

В этой связи возникают несколько вариантов технологической схемы переработки коксового газа с доочисткой от нафталина всего объема газа или его части при обязательном извлечении бензольных углеводородов (рис. 3).

В зависимости от конкретных требований к глубине очистки для обезнафталинивания может использоваться оборотное поглотительное масло. Узел доочистки коксового газа от нафталина требует установки специального абсорбера с передачей поглотительного масла в отделение дистилляции и с выделением нафталина в нафталиновой колонне [10].

Альтернативой являются нерегенерационные способы очистки с применением поглотителей, не содержащих нафталина.

В рассмотренных выше схемах подготовки соблюдается принцип необходимости и достаточности степени извлечения примесей коксового газа. Эффективность применяемой технологии достигается выбором наиболее рациональных методов очистки.

Если коксовый газ направляется потребителю под давлением на большие расстояния в качестве энергоносителя, то возникает необходимость более глубокого удаления примесей. Помимо рассмотренных выше компонентов, необходимо удалить окислы азота и водяные пары. Кроме того, должна быть увеличена глубина удаления нафталина, сероводорода и бензольных углеводородов. Эксплуатация газоповысительных установок с применением поршневых компрессоров показала, что содержащиеся в коксовом газе смолистые вещества в присутствии сероводорода и цианистого водорода образуют на поршнях и клапанах пекообразный осадок, осложняющий работу компрессора. Удаление осадка требует частой остановки компрессоров и высоких затрат ручного труда. Для предупреждения образования осадка в цилиндрах требуется тщательная очистка газа от смолистых веществ до остаточного содержания менее $0,04-0,05 \text{ г/м}^3$. Эффективным средством борьбы с осадком на поршнях является впрыскивание в цилиндры масел, растворяющих пекообразные вещества.

Винтовые компрессоры сухого типа применялись для сжатия очищенного и получищенного коксового газа на коксохимическом заводе в Гезелькирхене (ФРГ) и в коксохимическом цехе металлургического завода в Роуркела (Индия). В последнем случае газ содержал, г/м^3 : $\text{NH}_3 - 0,018$; $\text{H}_2\text{S} - 2,25$; $\text{HCN} - 0,8$; нафталина – $0,06$; масляного тумана – $0,018$ [11].

Вышесказанное относится также и к другим направлениям использования коксового газа: синтез

аммиака, спиртов, производство моторных топлив. Схемы подготовки должны обеспечивать минимизацию затрат при достижении требуемой степени очистки от нежелательных примесей.

Проведенные в УХИНе в 80^х годах исследования различных направлений использования коксового газа показали, что его избытки в то время было выгодно утилизировать на энергетических установках. Непреодолимым препятствием на пути квалифицированного использования коксового газа являлась низкая стоимость природного газа [8].

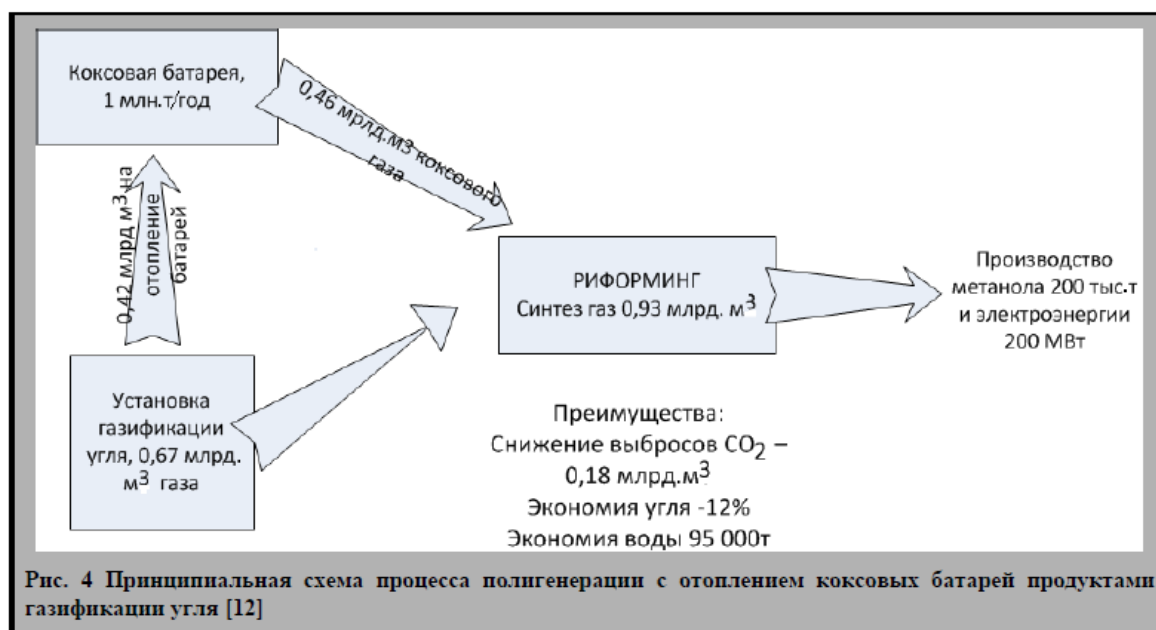
Специальные технологические схемы по подготовке газа к квалифицированному использованию

Как уже отмечалось выше, разработки УХИНа по получению новых продуктов из коксового газа ориентировались на его избытки. В то же время многие процессы по использованию энергетического и химического потенциала коксового газа требуют соответствующих масштабов производства продуктов, ниже которых рентабельность резко падает.

С целью получения максимального экономического эффекта от квалифицированного использования химического и энергетического потенциала коксового газа возможно применение схем на основе принципов полигенерации и сокращения технологических операций по охлаждению и улавливанию традиционных химических продуктов коксования.

С точки зрения возможности замены природного газа коксовым и с учетом реальных цен на природный газ в Украине, особый интерес приобретает использование принципа полигенерации при построении схемы улавливания продуктов коксования.

Под полигенерацией подразумевается выработка нескольких продуктов из угля: кокса, электричества, топливного спирта и эфирного топлива и продуктов на основе каменноугольной смолы. Министерство науки и технологий Китая инициировало программу по исследованию применения полигенерации для производства синтез-газа при комбинации процессов газификации и коксования углей. Схема предлагаемого процесса отопления коксовых батарей газом после газифицирующей установки представлена на рис. 4. При смешивании коксового газа и газа газификации с учетом основной реакции риформинга образовавшийся синтез-газ имеет отношение H_2/CO на уровне 2/1, что соответствует стехиометрии реакции синтеза метанола. Схема обеспечивает снижение выбросов парниковых газов и уменьшение объемов образования сточных вод.



Освобождение дополнительных объемов коксового газа за счет отопления коксовых батарей доменным газом или использование для этих целей газификационных установок позволяет увеличить количество газа, направляемого на получение новых продуктов коксования с использованием его химического потенциала. Для таких случаев возможны три подхода к переработке коксового газа [1]:

- традиционное охлаждение коксового газа до $\sim 25^\circ\text{C}$, а также существующая схема улавливания химических продуктов коксования и их переработки в товарные продукты;
- частичное охлаждение коксового газа до $\sim 65^\circ\text{C}$ и его пиролиз с получением синтез-газа;
- утилизация тепла горячего коксового газа с температурой $\sim 800^\circ\text{C}$ (без охлаждения) с получением водорода или метанола.

При частичном охлаждении коксового газа возможен вариант получения электроэнергии и тепла без всякой обработки с последующей известковой очисткой дымовых газов. В таком варианте смола также подается на сжигание. Частично охлажденный коксовый газ может подвергаться окислительному пиролизу совместно с каменноугольной смолой при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$. Образующийся синтез-газ очищается от сероводорода «мокрым» способом с получением сероводородного газа, который идет на производство серы по способу Клауса. Далее синтез газ направляется на получение водорода или метанола. Окислительный пиролиз коксового газа может

протекать при несколько пониженной температуре ($\sim 1000^\circ\text{C}$) на катализаторе. В этом случае газ необходимо очищать от смолы на электрофильтрах. Смола в этом случае подвергается окислительному пиролизу на отдельной установке.

При полном отсутствии охлаждения коксового газа утилизируется тепло горячего ($\sim 800^\circ\text{C}$) газа, но отсутствует возможность сохранения существующего режима отсоса газа из коксовых камер. Существуют следующие принципиальные возможности:

- сжигания неохлажденного коксового газа с получением энергии и тепла;
- окислительного пиролиза под вакуумом совместно со смолой при температуре не менее 1400°C .

Образовавшаяся горячая газовая смесь охлаждается и конденсируется с утилизацией тепла (получение пара) и используется для производства водорода или метанола. Отношение H_2/CO находится в приемлемом соотношении для синтеза, так как при пиролизе смолы и бензола доля CO увеличивается. В ближайшем будущем не придется ожидать осуществления подобных процессов ввиду отсутствия технических решений по транспортировке горячего коксового газа (при передвижении последнего возможно выпадение трудноудаляемой густой смолы) и поддержания оптимального давления в камерах коксования.

Выводы

Для отечественной коксохимической промышленности актуальной задачей является квалифи-

пированное использование коксового газа, а также его избытков при сохранении действующих пределов по улавливанию и переработке химических продуктов коксования. При проектировании новых коксовых батарей и кардинальной реконструкции химического крыла необходимо изучение вопросов получения новых продуктов переработки коксового газа (электроэнергии, бытового топлива, метанола, водорода) с применением различных схем подготовки газа. При этом могут оцениваться различные варианты подготовки коксового газа для его переработки. Отопление коксовых батарей может производиться газами газификации, а высвобождающийся коксовый газ может использоваться для получения товарных продуктов. Конфигурация химического крыла должна строиться с учетом рационального использования энергетического и химического потенциала коксового газа и на основе принципов необходимости и достаточности степени очистки от примесей, минимизации затрат и экологической безопасности.

Библиографический список

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.stahlonline.de/.../Potentials_COG_Dieter_Killi_ch_Knop_Luengen_Reinke_Schmoele.pdf
2. Войтенко Б.И., Рубчевский В.Н., Шарагин В.С. и др. Анализ энерго- и ресурсопотребления на предприятии и разработка рекомендаций по внедрению энергосберегающих технологий // Углехимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 79-82.
3. Власов Г.А. Конъюнктура рынка и состояние производства химических продуктов коксования. 1.

Проблемы сбыта // Углехимический журнал. – № 3-4. – 2004. – С. 50-55.

4. Грабко В.В. Охлаждение коксового газа и очистка от смолы // Углехимический журнал. – 2000. – №3-4. – С. 30-35.

5. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

6. Ковалев Е.Т. Совершенствование технологии улавливания и переработки химических продуктов коксования // Углехимический журнал. – 2000. – №1-2. – С. 27-30.

7. Ковалев Е.Т. Преимущества и недостатки способов очистки коксового газа от сероводорода // Кокс и химия. – 1990. – № 6. – С. 31-34.

8. Обоснование принципов построения схем подготовки и оценка целесообразности получения различной товарной продукции переработки углеродсодержащего сырья: Отчет о НИИР / Укр. гос. научн. иссл. ин-т «УХИН». – № ГР 01950009501 – Харьков, 1996.

9. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков, 2001. – 309 с.

10. Воробьев С.Е. Техническое решение для вывода нафталина из оборотного поглотительного масла // Кокс и химия. – 2000. – № 10. – С. 25-26.

11. Ковалев Е.Т., Иващенко В.А. Опыт использования винтовых компрессоров в технологии переработки коксового газа // Кокс и химия. – 1995. – №5. – С. 35-37.

12. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eri.ucr.edu/pdf>

Рукопись поступила в редакцию 05.05.2010

