

**ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ ВАКУУМ-КАРБОНАТНАЯ СЕРООЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ»**

© 2010 Белошапка И.В., Сикан И.И., Зоря С.И., Мукина Н.В. (ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»), Грабко В.В. (Гипрококс), Ковалев Е.Т., д.т.н., Банников Л.П., к.т.н. (УХИН)

*В статье отражены результаты по пуску в эксплуатацию двухступенчатой сероочистки коксового газа. Трудности в освоении связаны с несоответствием между проектными и фактическими данными по качеству и количеству коксового газа.*

*In the article results are reflected on starting in exploitation of two stage vacuum-carbonate coking gas desulphurization unit. Difficulties in mastering are related to difference between of projects and actual data in gas composition and gas volume.*

Ключевые слова: коксовый газ, двухступенчатая установка сероочистки, поглотительный раствор.

.....  
**Н**а предприятии ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» введена в эксплуатацию разработанная в УХИНе [1] двухступенчатая вакуум-карбонатная установка по очистке коксового газа от сероводорода до  $0,5 \text{ г/м}^3$ , построенная во исполнение инвестиционных обязательств и городской экологической программы.

Со времени проектирования установки в коксохимической подотрасли и на предприятии в частности произошли существенные изменения в сырьевой базе коксования и технологических процессах обработки коксового газа. Исходные данные для разработки двухступенчатого процесса вакуум-карбонатного извлечения сероводорода и фактические условия эксплуатации приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Некоторые показатели работы двухступенчатой вакуум-карбонатной сероочистки**

Параметры	Проектные данные	Фактические условия эксплуатации
Количество перерабатываемого коксового газа на одну очередь, $\text{нм}^3/\text{час}$	90000	50000-80000
Содержание сероводорода (цианистого водорода) в очищаемом газе, $\text{г}/\text{м}^3$	14-16 (1,5)	4,0-7,0 (1,3-2,0)
Содержание сероводорода (цианистого водорода) в очищенном газе, $\text{г}/\text{м}^3$	0,5 (0,1)	<0,1 (0,3-0,4)
Количество циркулирующего раствора по первой (второй) ступени очистки, $\text{м}^3/\text{час}$	350 (300)	100-300 (150-300)
Содержание сероводорода в насыщенном (регенерированном) поглотительном растворе первой ступени, $\text{г}/\text{дм}^3$	7,8(1,5-3,0)	1,3-2,7 (0,3-0,6)
Содержание сероводорода в насыщенном (регенерированном) поглотительном растворе второй ступени, $\text{г}/\text{дм}^3$	1,5-2 (<0,5)	0,4-1,7 (0,1-0,3)
Производительность по серной кислоте, т/сутки	212	50-80
Объем регенераторного газа, $\text{нм}^3/\text{час}$	3000	1000
Объемная доля $\text{CO}_2$ в очищаемом газе, %	2-3	до 5

Технологическая схема двухступенчатой вакуум-карбонатной установки представлена на рис. 1. В качестве абсорбционных аппаратов на первой ступени были применены существующие тарельчатые абсорберы – по два последовательных по газу и противоточных по раствору аппарата на каждую из очередей. Работа аппаратов с крупнодырчатыми тарелками отличалась узким диапазоном показателей гидравлического режима устойчивой работы в период эксплуатации по одноступенчатой схеме; гидравлическое сопротивление одного аппарата составляло 140-160 мм вод. ст. Габаритные размеры скрубберов обеспечивали пребывание газа на контактных устройствах аппарата в течении 8-10 с при нагрузке по газу 75-85 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$ .

Поэтому для стабилизации гидравлического режима скрубберного отделения в целом, на второй ступени установлены

аппараты (по одному на каждую из очередей) с высокоинтенсивной структурированной насадкой (просечно-вытяжная сетка). Габаритные размеры скруббера обеспечивали время пребывания газового потока в насадочной части 23-27 с.

Регенератор поглотительного раствора представляет собой двухступенчатый насадочный аппарат с подогревом раствора в циркуляционных подогревателях на каждой из ступеней и с подогревом раствора второй ступени на верхних секциях первичных газовых холодильников (ПГХ). Благодаря современной высокоинтенсивной насадке перепад давления по высоте регенератора составляет 70-100 мм вод. ст., перепад температур по высоте составляет приблизительно 1-3 °С.

Для утилизации тепла прямого коксового газа применена схема подогрева раствора второй ступени на верхних секциях ПГХ.

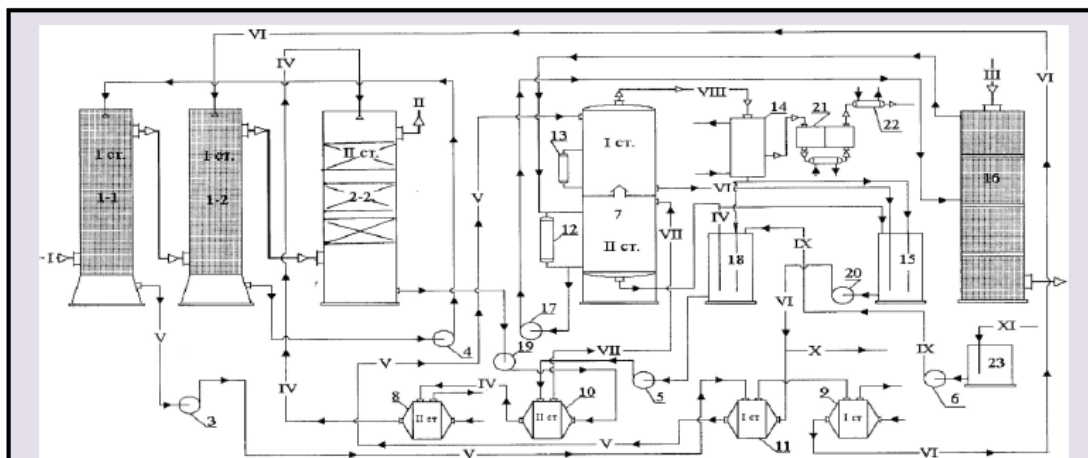


Рис. 1 Технологическая схема двухступенчатой вакуум-карбонатной сероочистки ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

1-1, 1-2 – скрубберы I ступени для улавливания сероводорода; 2-2 – скруббер II ступени для улавливания сероводорода; 3, 4, 5, 6, 17, 19, 20, 24 – центробежные насосы; 7 – регенератор; 8, 6 – холодильники; 10, 11 – теплообменники; 12, 13 – подогреватель раствора; 14 – конденсатор-компаблок; 15, 18 – сборник регенерированного раствора; 16 – первичный газовый холодильник; 21 – вакуум-компрессор; 22 – конечной теплообменник; 23 – емкость для свежего поглотительного раствора

I – коксовый газ с бензольного отделения; II – коксовый газ очищенный; III – коксовый газ на первичное охлаждение; IV – регенерированный раствор на скрубберы II ступени; V – насыщенный раствор I ступени на регенератор; VI – регенерированный раствор на скруббер II ступени; VII – насыщенный раствор со II ступени; VIII – сероводородный газ; IX – свежий раствор; X – раствор на утилизацию; XI – раствор со склада

С момента пуска специалистам предприятия приходилось осваивать высокопроизводительную установку, недогруженную по всем технологическим параметрам. Кроме того, отсутствовал отечественный опыт работы двухступенчатой схемы. С другой стороны, на предприятии с 1971 г. был накоплен уникальный опыт эксплуатации вакуум-компрессоров ЦКС-390/0,1-1,15, послуживших основой для разработки вакуум-компрессорной установки 5ГЦ1-300-0,1/1,2-V2 [2]. Кроме того, высокая степень автоматизации и компьютеризации технологического процесса новой установки позволяет оперативно отслеживать технологический режим работы, поддерживать автоматическое регулирование процессов и

быстро реагировать на отклонения от заданных параметров.

С первых дней работы установки выяснилось, что в существующих условиях эксплуатации разработанная схема позволяет легко достичь проектного значения глубины очистки по сероводороду (табл. 2). Задача освоения установки сводилась к оптимизации технологического режима с целью снижения основных эксплуатационных затрат, а именно: расхода пара, количества циркулирующего раствора, потребления соды.

Наблюдения за составом поглотительного раствора обеих ступеней выявили интересную закономерность, касающуюся содержания нерегенерируемых соединений. Со второй ступени раствор поступал на верхние секции ПГХ, что приводило к повышению

продолжительности контакта раствора с греющими поверхностями. Такая выдержка раствора в условиях повышенной температуры приводит к увеличению гидролиза цианидов с образованием преимущественно формиатов натрия. Напротив, раствор первой ступени лишь периодически подогревался в соответствующем циркуляционном подогревателе. Для сравнения, расход пара на первой ступени за произвольно взятый отрезок

времени составлял 2 т/час, а на первой ступени – 10-12 т/час. Поэтому на первой ступени наблюдалось стабильное доминирование процессов образования роданидов над процессами образования формиатов. На второй ступени наблюдалось конкурентное протекание вышеуказанных процессов с поочередным преобладанием содержания  $CNS^-$  и  $COOH^-$ . (рис. 2 и 3).

Таблица 2

Средняя характеристика поглотительного раствора двухступенчатой сероочистки в начальный период пуска

№ ступени	№ очереди	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>					
		H <sub>2</sub> S в насыщенном растворе	Общая щелочность	H <sub>2</sub> S в регенерированном растворе	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaCNS
I	1	1,52	28,28	0,40	14,25	21,32	27,20
	2	1,52	29,55	0,53	15,18	21,99	26,84
II	1	0,92	36,15	0,19	20,32	24,90	31,24
	2	1,28	38,53	0,16	21,80	25,31	33,18

Продолжение

№ ступени	№ очереди	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>					
		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaCOOH	NaCN	Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сухой остаток
I	1	1,38	19,88	0,13	12,80	0,55	69,40
	2	1,21	20,78	0,16	14,50	0,50	68,12
II	1	1,29	26,52	0,23	19,44	0,64	84,76
	2	1,19	24,40	0,21	19,86	0,61	86,32

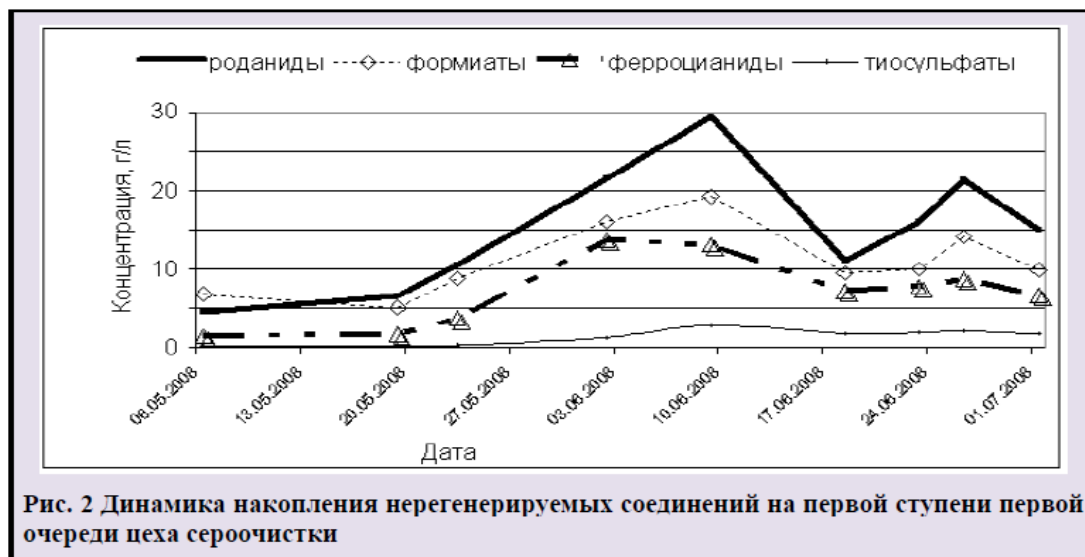


Рис. 2 Динамика накопления нерегенерируемых соединений на первой ступени первой очереди цеха сероочистки

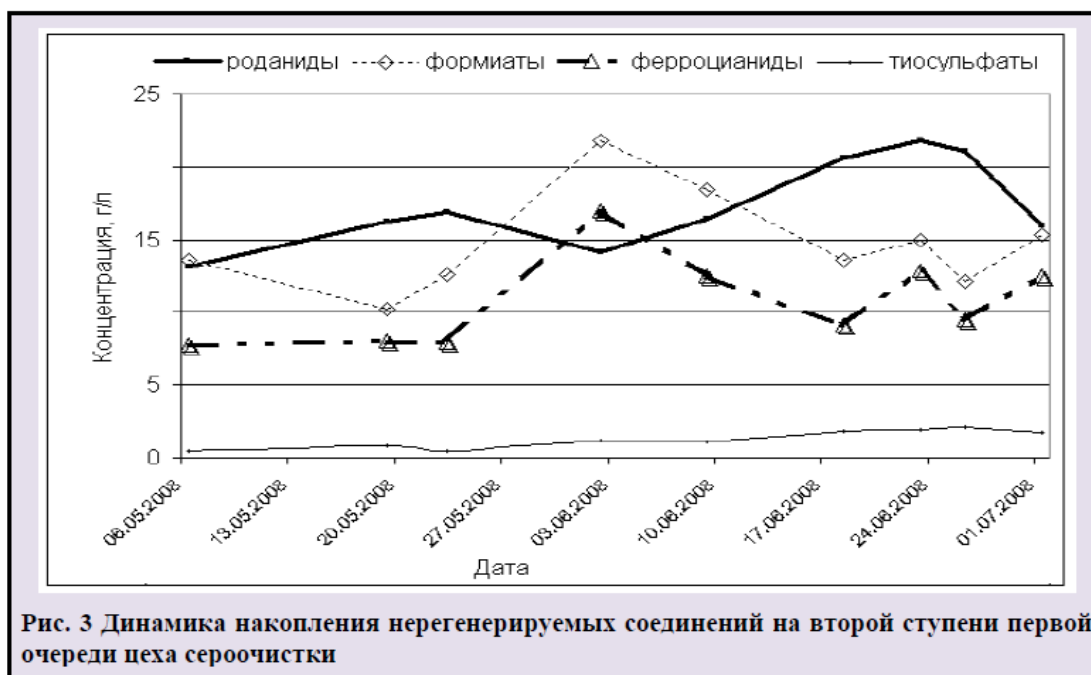


Рис. 3 Динамика накопления нерегенерируемых соединений на второй ступени первой очереди цеха сероочистки

Вскоре наметились проблемы, связанные с составом циркулирующего раствора (табл. 2), что указывало на неэффективную работу установки.

Специалисты предприятия сразу обратили внимание на необычное для поглотительного раствора одноступенчатой схемы повышенное содержание бикарбоната натрия. Полученное соотношение  $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$  составляло 1,2-1,5 вместо традиционного 0,7-0,9. Это указывало либо на повышенное поглощение диоксида углерода, либо на недостаточную регенерацию раствора. Известно, что бикарбонат натрия является менее щелочным агентом и эффективность поглощения им сероводорода значительно ниже аналогичного показателя карбоната (рис. 4).

В соответствующих литературных источниках также указывается, что повышение содержания бикарбоната натрия приводит к необходимости повышения количества выводимого раствора [4].

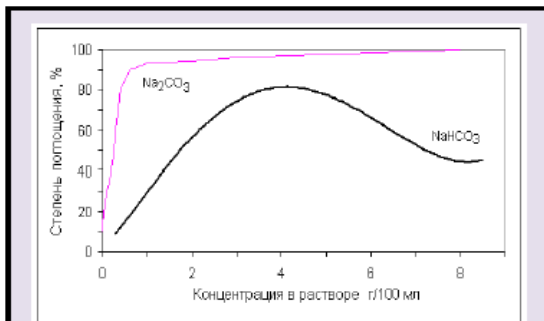
В нашем случае, величины значения общей щелочности поглотительного раствора, содержащего повышенное содержание  $\text{HCO}_3^-$ ,

все равно было достаточно для тонкой очистки коксового газа от сероводорода. Отрицательными моментами такого режима работы установки являлись:

- повышенный переход  $\text{CO}_2$  в регенераторный газ, понижение calorificity последнего, снижение концентрации сероводорода, ухудшение степени конверсии диоксида серы, снижение концентрации серной кислоты;

- повышение расхода соды на реакции образования нерегенерируемых соединений вследствие снижения эффективности улавливания сероводорода.

Для снижения содержания бикарбоната натрия в поглотительном растворе оптимальным вариантом являлось бы уменьшение эффективности абсорбции  $\text{CO}_2$ , что было бы возможным при мультистадийной подаче раствора по высоте абсорбера. Альтернативным способом является интенсификация регенерации раствора, вследствие чего установка работала бы в большей степени на поглощение  $\text{CO}_2$ , чем сероводорода.



**Рис. 4** Зависимость степени поглощения сероводорода от состава поглотительного раствора и его концентрации [3]

Поэтому было принято решение уменьшить щелочность раствора первой ступени, что позволяет:

- уменьшить до минимума поглощение  $\text{CO}_2$ ;
- увеличить селективность поглощения цианистого водорода по отношению к сероводороду.

Эти мероприятия привели к существенному снижению поступления  $\text{HCN}$  на вторую ступень абсорбции, и, соответственно, к снижению образования роданидов, ферро-

цианидов и форматов натрия. Основная нагрузка на улавливание сероводорода приходилась на вторую ступень абсорбции. Это позволило более эффективно задействовать поверхность вновь построенного абсорбера, так как насыщенные поглотительного раствора сероводородом было явно недостаточным и эпизодически составляло  $0,2 \text{ г/дм}^3$ .

Для успешного осуществления предложенного режима работы были проведены предварительные расчеты на основании эмпирических констант равновесия системы и экспериментальные работы по определению селективности извлечения  $\text{HCN}$  в зависимости от щелочности раствора.

Предварительные расчеты показали правильность предположений и установку двухступенчатой сероочистки перевели на режим работы с пониженной щелочностью раствора на первой ступени, в результате чего последняя выполняла функцию цианоочистки, а вторая ступень очищала коксовый газ от сероводорода при пониженном содержании балластных солей. Показатели режима работы установки приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Состав поглотительного раствора и показатели работы установки с пониженной щелочностью раствора на первой ступени**

Место отбора проб раствора		Содержание в растворе, $\text{г/дм}^3$				Содержание $\text{H}_2\text{S}$ в обратном газе, $\text{г/м}^3$
		$\text{H}_2\text{S}$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	общая щелочность	
I ступень	насыщенный	0,39-0,43				0,04-0,06
	регенерированный	0,12-0,14	10,08-10,92	1,06	7,60-8,17	
II ступень	насыщенный	1,16-1,31				
	регенерированный	0,10	26,88-27,72	29,88-31,79	46,8-49,45	

Результаты проверки разработанного режима показали:

- вторая ступень абсорбции полностью выдерживает имеющуюся на данный момент нагрузку по извлечению сероводорода, содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в обратном газе не превышает  $0,1 \text{ г/нм}^3$ ;
- в результате селективного извлечения сероводорода в присутствии  $\text{CO}_2$  в целом на

установке отношение  $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$  увеличилось до 0,9;

- селективное извлечение  $\text{HCN}$  по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$  на первой ступени позволило снизить расход соды на 10 % и соответственно снизить количество выводимых стоков.

Таким образом, двухступенчатая схема вакуум-карбонатной сероочистки коксового газа показала себя гибкой, позволяющей

регулировать состав раствора по каждой из ступеней, что не представляется возможным на установках, например, типа «Вакасульт» (Германия).

Основной целью создания двухступенчатой установки являлось углубление очистки коксового газа от сероводорода до уровня  $0,5 \text{ г/м}^3$ , что представлялось непростой задачей на момент проектирования. Вторым основным моментом являлось снижение расхода пара

при глубоком извлечении сероводорода по сравнению с одноступенчатой схемой. Как показало сравнение показателей работы на предприятии одно- и двухступенчатой схемы, при увеличении общей степени улавливания сероводорода с 82,0 до 98,3 % расход пара вырос на 3 %, электроэнергии – на 30 % (табл. 4). Потребление технической воды и сжатого воздуха с внедрением двухступенчатой схемы сократилось.

Таблица 4

**Сравнительные показатели одно- и двухступенчатой схемы очистки коксового газа от сероводорода**

Показатели работы	Одноступенчатая схема	Двухступенчатая схема
Степень очистки от сероводорода, %	83,1	95,8
Расход электроэнергии, кВт·ч на $1000 \text{ м}^3$ коксового газа	13,42	16,98
Расход пара, Гкал на $1000 \text{ м}^3$ коксового газа	0,059	0,061
Расход воды технической, $\text{м}^3$ на $1000 \text{ м}^3$ коксового газа	0,069	0,02

Опыт эксплуатации в период освоения установки ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» показал, что глубина очистки коксового газа при его исходном содержании до  $7-8 \text{ г/м}^3$  составляет менее  $100 \text{ мг/м}^3$ . Данный факт позволяет утверждать, что при полной нагрузке по щелочности раствора по каждой из ступеней и при соответствующей плотности орошения степень очистки коксового газа может быть доведена практически до норм для бытового потребления. В связи с резким удорожанием природного газа и поиском путей его замены в доменном процессе актуальность такой модернизации очевидна.

Известно, что степень извлечения сероводорода из коксового газа зависит от расхода пара на регенерацию и температуры кипения раствора, то есть от глубины вакуума.

Опыт эксплуатации установки ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» с применением вакуум-компрессоров 5ГЦ1-300-0,1/1,2-У2 показал, что разрежение в системе регенерации раствора может поддерживаться на уровне 87,0-88,5 кПа, при этом температура

регенерации составляла  $50-54 \text{ }^\circ\text{C}$ , что ниже общепринятых представлений об уровне разрежения в подобных системах ( $80 \text{ кПа}$  при  $56-60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [5]. Данный факт находит свое подтверждение в зарубежной практике эксплуатации вакуум-карбонатных серо-очисток. Так, на установке Индиана Харбор, рабочее разрежение составляет  $88,3 \text{ кПа}$  [6]. Поэтому, исходя из собственного опыта эксплуатации, считаем, что снижение давления до исследованных нами пределов способствует снижению расхода пара, улучшению регенерации раствора и уменьшению его перегрева, что приводит к понижению термической деградации поглотительного раствора.

Построенная по проекту Гипрококса двухступенчатая вакуум-карбонатная установка показала себя высокоавтоматизированной гибкой схемой, способной поддерживать определенный состав поглотительного раствора независимо на каждой ступени. Такая установка имеет большой потенциал для дальнейшего совершенствования режимов очистки коксового газа в зависимости от

изменяющихся потребностей производства. Например, возможно применение различных по своей химической природе, но физически совместимых поглотителей на каждой из ступеней в целях ускорения извлечения (или торможения поглощения) определенных кислых компонентов коксового газа. Также становится возможным применение интенсифицирующих улавливание сероводорода добавок отдельно на второй ступени, с более низким содержанием балластных соединений, и т.д.

Конкурентноспособность вакуум-карбонатного способа очистки коксового газа подтвердилась успешным освоением установки сероочистки на ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

#### Библиографический список

1. Ковалев Е.Т., Давиденко И.М. *Преимущества и недостатки способов*

*очистки коксового газа от сероводорода // Кокс и химия. – 1990. – № 6. – С. 31-34.*

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

3. Егоров Н.Н., Дмитриев М.М., Зыков Д.Д. *Очистка от серы коксовального и других горючих газов. – М.: Металлургиздат, 1950. – 239 с.*

4. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. *Очистка газа. – М.: Недра, 1968. – 392 с.*

5. Литвиненко М.С. *Очистка коксового газа от сероводорода. – М.: Металлургиздат, 1959. – 308 с.*

6. Гребенюк А.Ф., Коробчанский В.И., Власов Г.А., Кауфман С.И. *Улавливание химических продуктов коксования. – Донецк: Східний видавничий дім, 2002. – 228 с.*

Статья поступила в редакцию 05.11.2009