

煤焦油加工装置无碱蒸馏工艺改造

方懿

(攀钢集团攀枝花钢铁有限公司煤化工厂,四川攀枝花617022)

摘要:针对传统煤焦油蒸馏的加碱缺点,提出引入电脱盐预处理实现传统煤焦油加工装置的无碱蒸馏工艺改造。以攀钢煤焦油为例,通过对分离温度、破乳剂型号、电场强度等工艺条件考察,采用高压电脱盐工艺可以实现净化焦油含水质量分数 $\leq 0.25\%$,含盐质量分数 ≤ 5 ppm的无碱蒸馏要求。

关键词:煤焦油加工;无碱蒸馏;电脱盐预处理

中图分类号:TQ522.64;TE624.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)12-0083-03

Alkali-free distillation process modification of coal tar processing plant

FANG Yi

(Coal & Chemical Industry Plant, Panzhihua Steel Group Panzhihua Steel Vanadium Co., Ltd., Panzhihua 617022, China)

Abstract: For avoiding the alkalization disadvantage of traditional coal tar distillation processing, an electric desalting and dewatering pretreatment of alkali-free distillation process is put forward, which can be used in process modification of traditional coal tar distillation plant. With Panzhihua Steel coal tar as an example, technological processes are examined such as separation temperatures, different demulsifiers, electric field intensity, etc. After high powered electric desalting and dewatering pretreatment, coal tar can be purified with water of mass fraction of $\leq 0.25\%$ and salt mass fraction of ≤ 5 ppm, and it can be supplied satisfactorily for the alkali-free distillation.

Key words: coal tar processing; alkali-free distillation; electric desalting and dewatering pretreatment

攀钢煤化工厂煤焦油加工装置原设计产能7.5万t/a,经过多次扩能改造,目前产能已达到17.0万t/a。但受制于场地条件和原设计,仍然采用传统的煤焦油加碱蒸馏工艺,主要产品——煤沥青市场价格低。对焦油加工进行工艺改造,实现无碱蒸馏,可大幅提高煤化工经济效益。

1 传统煤焦油蒸馏的缺点

煤焦油所含水分实质是没有分离完全的剩余氨水,其中所含的挥发氨在焦油蒸馏的脱水过程中除去,而固定铵盐仍留在无水焦油中。当加热到220~250℃时,固定铵盐会分解:



干态氯化氢是没有腐蚀性的,但遇水后形成了盐酸,具有很强的腐蚀作用,造成馏分塔顶部系统的腐蚀。因此,必须尽量脱除焦油中的固定铵盐。

传统的焦油加工脱固定铵盐采用碳酸钠溶液中和法,反应式为:



生成的钠盐稳定,在焦油蒸馏的加热温度下不会分解^[1]。此工艺成熟可靠,但钠盐进入沥青使沥青的钠含量和灰分相应增加。由于钠等金属元素对炭素材料的氧化具有催化作用,中和法制约了煤焦

油沥青用于生产高档炭素材料产品。

2 新建煤焦油加工装置无碱蒸馏工艺

2.1 引进工艺

山西焦化公司30万t/a焦油加工装置率先从法国引进不加碱的无碱蒸馏工艺。引进系统由脱水、初馏、激冷、中和、精馏、导热油回路、废气处理、废液回收和公用工程9个单元组成。工艺流程如图1所示。

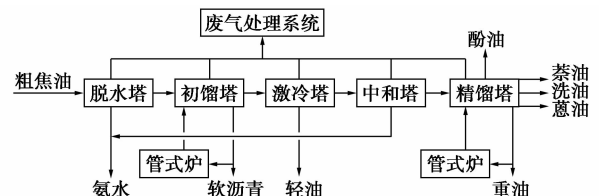


图1 引进焦油蒸馏系统工艺流程示意图

与传统的煤焦油蒸馏系统相比,其主要工艺特点是:脱水塔增加轻油回流,切割轻油馏分。沥青塔切取低灰软沥青产品,侧线采出重油。沥青塔顶宽馏分经过预冷后被氨水喷淋激冷,避免露点温度下的 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 型腐蚀。激冷塔塔顶采出轻油—氨水,塔底宽馏分在中和塔经氨水、稀碱液、除盐水依次洗涤脱除 Cl^- 。洗涤后的宽馏分分离水相

后进入精馏塔蒸馏,精馏塔塔顶采出酚油,塔底采出重油,侧线采萘油、洗油、蒽油。洗油在洗油塔进一步分馏,将萘质量分数降低到2%以下。精馏塔和洗油塔采用减压蒸馏^[2]。

该工艺由于宽馏分热量无法利用,限制了动力成本进一步降低,且工艺复杂,投资较高。

2.2 常减压工艺

清华大学汤志刚老师利用干态氯化氢没有腐蚀性这一特点,在传统煤焦油蒸馏工艺的基础上开发了具有自主知识产权的常减压无碱焦油蒸馏工艺。

常减压无碱煤焦油蒸馏工艺特点是:强化一段蒸发器,完全切割煤焦油水分和轻油。二段蒸发器—馏分塔采用减压蒸馏,降低操作温度,减缓固定铵盐分解;采用间接加热补充热量,取消过热蒸汽汽提。

该工艺流程简单,投资比引进工艺低1/3以上,在国内多套新建20万~30万t/a焦油加工装置上应用。

国内煤焦油加工主力仍然是产能15万t/a左右的传统煤焦油蒸馏装置,因设备限制,难以采用上述2种工艺进行改造来实现无碱加工。

3 应用电脱盐预处理实现传统煤焦油蒸馏的无碱改造

煤焦油的无碱蒸馏,本质上是解决露点温度下的 $H_2S-HCl-H_2O$ 型腐蚀,与含盐原油的加工具有共通性。借鉴石化行业经验,引入“一脱三注”工艺防腐措施,即可实现传统煤焦油蒸馏装置的无碱蒸馏改造,其难点在于开发适合煤焦油—剩余氨水体系的电脱盐工艺^[3]。

3.1 煤焦油基本性质

攀钢煤焦油基本性质如表1。

表1 攀钢煤焦油基本性质

项目	外观/颜色	密度(20℃)/	黏度(30℃)/	黏度(50℃)/
		$g \cdot mL^{-1}$	$mm^2 \cdot s^{-1}$	$mm^2 \cdot s^{-1}$
分析数据	黑色黏稠液体	1.158	750	100
项目	黏度(80℃)/	盐(NaCl)质量		水体积
		$mm^2 \cdot s^{-1}$	浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	
分析数据	17	165.5	3.8	

与石油相比,煤焦油密度大;黏度在低温时较高,温度升高后黏度迅速降低;含盐、含水量较高。

3.2 分离温度

根据斯托克沉降公式:

$$V = K(\rho_o - \rho_w)gd^2/\eta_o \quad (3)$$

式(3)中 V 为水滴上升速度; K 为常数; ρ_o 为煤焦油的密度; ρ_w 为水的密度; g 为重力加速度; d 为水滴直径; η_o 为煤焦油的黏度,煤焦油和氨水的分离速度取决于密度差和连续相(煤焦油)的黏度。

当温度超过20℃,煤焦油密度按 $d_t = d_{20} - a(t - 20)$ 计算,测定煤焦油在50℃和80℃下的密度,得到 $a = 0.0006$,推算出煤焦油在90~150℃下的密度。水的密度查饱和蒸汽表,可以看出,煤焦油和水密度差在80~150℃随温度上升而加大,但变化不明显,仅从0.15 g/mL增加到0.16 g/mL。

经测定,煤焦油在不同温度下的黏度随着温度升高而降低。温度从80℃提高到150℃,动力黏度从19.1 mPa·s降低到2.7 mPa·s,下降一个数量级。

提高温度虽然密度差变化不明显,但显著降低黏度有利于加快水的分离。由于高温下能耗和对设备的要求都较高,应根据管式炉一段出口温度合理选择分离温度。

3.3 破乳剂优选

试验方法:瓶试法(常压);试验温度90℃;破乳剂加入质量分数 2×10^{-5} ;油水乳化液制备:80 mL煤焦油+20 mL水混合乳化60次。

试验选用了几种常规破乳剂进行了对比,分离脱水数据及现象如表2。

表2 煤焦油热沉降破乳剂评选数据 脱水量/mL

型号	类型	热沉降时间/min					
		5	10	15	20	25	30
SXF36	油溶	0.5	9.0	13.5	16.0	17.8	18.5
SXZ45	油溶	0.5	8.8	14.0	16.0	17.5	18.0
SXP201	水溶	8.0	15.0	17.0	18.0	18.5	18.8
SXB204	水溶	7.0	14.0	17.5	18.5	18.8	19.2
SXE604	水溶	7.0	13.0	17.0	18.0	18.5	19.0
空白		0.8	10.0	14.0	17.0	18.0	18.8

选择效果最好的SXB204进行加入量对比试验,结果如表3。

表3 煤焦油热沉降破乳剂评选数据 脱水量/mL

加入质量分数/ $\times 10^{-6}$	热沉降时间/min					
	5	10	15	20	25	30
10	5.0	12.6	16.0	18.0	18.5	18.8
20	7.0	14.0	17.5	18.5	18.8	19.2
30	8.5	16.5	18.5	18.8	19.2	19.5
40	11.0	16.8	18.5	19.0	19.3	19.6

根据上述试验结果,选择SXB204型破乳剂,

单次加入质量分数 $(1 \sim 2) \times 10^{-5}$ 。

3.4 静态电场试验考察

试验仪器:静态电脱盐试验仪;试验温度为 80°C 。在施加静态电场(不同电场强度)条件下,对煤焦油导电性及不同注水量形成的油水乳化液的导电性进行了考察。数据如表4。

表4 不同注水量煤焦油乳液导电性

注水质量 分数/%	不同电场强度/ $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$					
	200	250	300	350	400	450
0	20~25	30~35	45~55	65~75	90	易短路
5	5~10	15~20	30~40	80	易短路	易短路
6	25~30	40~55	70	/	易短路	易短路
8	25~30	40~60	70~75	90	易短路	易短路
10	30~40	45~60	75~80	95	易短路	易短路

煤焦油原料中由于含有较多水分,加之组成复杂,在施加高压电场后,电场电流值较大,在一定范围内波动。在注水条件下,随着水在电场中快速聚结上浮分离,在传统的电场试验仪中很容易与电极接触,造成短路现象。

采用SXB204破乳剂,在加入质量分数为 3×10^{-5} ,和20%注水混合后,在 80°C 条件下经充分沉降分离120 min后,取下层煤焦油相重新进行导电性能测试,数据如表5。

表5 水洗后煤焦油导电性

注水质量 分数/%	不同电场强度/ $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$					
	200	250	300	400	500	600
0	5~15	10~20	15~25	25~35	30~50	40~70
5	5~20	15~20	20~30	25~40	40~50	45~60
6	10~20	15~25	20~40	25~50	40~55	45~65
8	15~25	20~40	30~45	40~55	50~65	60
10	20~40	25~50	35~60	55	60~90	易短路

从表5数据可以看出,经一级水洗处理后,煤焦油中大部分极性物质及乳化物被洗涤进入水相,处理后的煤焦油导电性能有很大降低,施加的电场强度可以增大到 500 V/cm 左右。

3.5 高温静态热化学沉降试验

由于煤焦油密度比水大,无法采用普通石化电场试验设备进行电场模拟试验。选择 130°C 作为脱盐工艺操作温度,考察优选破乳剂作用下静态沉降分离脱盐、脱水效果。

试验仪器:密闭钢质试瓶、高温恒温油浴池;试验温度 130°C ,破乳剂采用SXB204,投加质量分数为 2×10^{-5} /次。

一级沉降时间15 min,65 mL煤焦油+4 mL蒸馏水混合乳化60次;二级沉降时间15 min,煤焦油冷却后从密闭试瓶内吸出上部水相,补加3 mL蒸馏水混合乳化60次。

取样分析结果如表6。

表6 高温静态沉降破乳脱盐、脱水数据

项目	一级脱后含盐	二级脱后含盐	二级脱后含水
	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	质量分数/%
分析结果	17.61	2.94	0.15

通过对上述工艺条件的考察,采用高压电脱盐工艺,通过两级水洗(脱盐)对煤焦油进行预处理,可以使净化煤焦油达到含水质量分数 $\leq 0.25\%$,含盐(NaCl)质量分数 $\leq 5 \times 10^{-6}$ 的预期指标。

4 技术经济分析

采用二级串联高压电场脱盐技术,焦油预处理加工成本如表7。

表7 焦油预处理加工成本

项目	单价	单耗	成本
脱盐水	10元/t	0.08 t/t ^①	0.80元/t
电	0.6元/kWh	0.5 kWh/t	0.30元/t
废水处理 ^②	60元/t	0.118 t/t ^③	7.08元/t
合计			8.18元/t

注:①注水按8%计算;②废水按深度处理,达到循环水水质标准;③含焦油分离水3.8%。

折合增加沥青加工成本14.87元/t,再加设备折旧费1.85元/t,合计增加沥青成本16.72元/t。低灰低钠沥青比普通沥青价格高约200元/t,因此,采用电脱盐预处理对传统煤焦油蒸馏装置进行无碱改造有良好的经济效益,在15万t/a煤焦油蒸馏装置上推广将提高国内煤沥青产品整体档次。

参考文献

- [1] 肖瑞华,白金锋.煤化学产品工艺学[M].北京:冶金工业出版社,2004.
- [2] 张增旭.焦油蒸馏引进工艺的技术特点[J].煤化工,2004,114(5):29-31.
- [3] 唐孟海,胡兆灵.原油蒸馏[M].北京:中国石化出版社,2007. ■