

# 煤制甲醇工艺低温甲醇洗装置单质汞产生及富集过程分析

温彦博 吕东荣 赵相会 蒙海翔 郭强

华亭煤业集团有限责任公司煤化工公司 甘肃平凉 744100

**摘要:** 为了研究确认煤制甲醇工艺生产过程中低温甲醇洗装置氨冷器中积存汞单质的来源及产生方式,提高装置运行安全性与稳定性,技术人员通过逐工段检测分析的方式,研究了各流程中汞元素的转化形式,表明了现阶段主流煤制甲醇工艺中,汞在经历煤浆气化、工艺气变换和低温甲醇洗过程中由化和态到元素态的产生和富集过程。

**关键词:** 化工; 汞; 甲醇; 煤炭

## Analysis of elemental mercury generation and enrichment process in low temperature methanol washing unit of coal-to-methanol process

Yanbo Wen, Dongrong Lv, Xianghui Zhao, Haixiang Meng, Qiang Guo

Huating Hua Coal Qingneng Coal Chemical Co.,LTD.,Pingliang, Gansu, 744100,China

**Abstract:** In order to study and confirm the source and production mode of mercury in the ammonia cooler of a low-temperature methanol washing unit during the process of coal-to-methanol production, improve the safety and stability of operation of the unit. Technicians have studied the conversion form of mercury element in each process through the method of the section by section detection and analysis. It is shown that mercury is produced and enriched from the chemical and elemental state during coal slurry gasification, process gas conversion, and low-temperature methanol washing.

**Key words:** chemical industry; mercury; methanol; coal

### 引言

中国煤炭的平均汞含量为 0.22 mg / kg,汞排放量的年平均增长速度为 4.8%。汞污染对中国生态环境及人体健康造成直接或潜在的危害。环境中的汞通过动植物的生命活动,向动植物中转移并蓄积,最后进入人体。当人体中汞的积累达到一定程度,就会使人体发生形态学、生理学和生物化学的改变,危害人的神经系统,严重时产生抽筋、震颤。孕妇、胎儿、婴儿最易受到伤害。由于 Hg 在大气中形态相对稳定,平均停留时间达 2-3 年,可在大气中远距离迁移进而形成大范围的汞污染,造成严重危害而又难以控制。

在对煤制甲醇过程低温甲醇洗装置 H<sub>2</sub>S 馏分氨冷器检修过程中,检修人员在氨冷器管程发现一定量液态汞存在并进行了收集处理,本文对这些液态汞的来源及在整个生产装置中的富集过程以及对工艺设备产生的影响进行了研究分析,得到了该元素自 HgS 至单质的具体转化与富集过程。为预测和有效地控制、减少汞向大气的直接排放积累了理论与实践数据。

### 一、煤制甲醇基本工艺流程

原料煤经装卸、贮存、皮带运输、破碎后送往煤气化装置,煤炭在该装置内与水混合,经棒磨机中研磨成水煤浆,加压后在气化炉内与氧气混合,生成以 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 为主的工艺气体,经降温洗涤后送往变换装置。变换装置采用宽温耐硫部分变换工艺,工艺气在装置内经洗涤预热后在变换炉内进行 CO 变换反应,调整 H<sub>2</sub>/CO 比例,反应热通过设置 3 台废热锅炉和脱盐水加热器进行逐级回收利用,工艺气进一步洗涤分液后送往低温甲醇洗装置。低温甲醇洗装置采用 5 塔工艺设计,在该装置内对工艺气中夹带的 H<sub>2</sub>S、COS、CO<sub>2</sub> 进行吸收与洗涤脱除,洗涤后的新鲜气与回收氢气、甲醇合成循环气经由合成气压缩机加压至 9.0MPa 进入甲醇合成塔进行甲醇合成反应生产粗甲醇。粗甲醇自粗甲醇储罐输送至甲醇精馏装置进行提纯,精甲醇在储罐分析合格后转至甲醇成品储罐进行贮存和外售。

### 二、单质汞来源分析

在煤制甲醇各类装置的拆卸检验过程中,目前仅在低温甲醇洗装置中 H<sub>2</sub>S 馏分氨冷器中发现液态汞的存在,该换热器属于该装置中甲醇热再生系统,作用为对富甲

醇再生过程分离出的酸性气进行二次降温, 其中氨冷器壳程物料介质为氨 (L/G), 管程物料介质为酸性气 (CO<sub>2</sub> 71.28%Mol, H<sub>2</sub>S 24.16%Mol, N<sub>2</sub> 4.38%Mol)。对介质及工艺流程进行分析不难得到氨冷器中汞只能来自于酸性气, 即煤气化后产生的工艺气。

### 三、单质汞富集过程分析

#### 3.1 企业原料煤组分分析

企业生产采用烟煤作为生产原料, 具体煤炭产地为甘肃华亭矿区, 其工业分析和元素分析结果如下表所示:

表 1 原料煤的工业分析和元素分析结果 (以干基计, %)

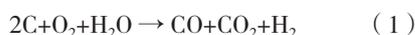
煤种	水分 /%	灰分 /%	挥发分 /%	硫 /%	热值 /%	C /%	H /%	N /%	O /%	Cl / ppm	Hg / ppm	F / ppm
烟煤	11.47	4.87	4.099	0.38	10.454	62.04	5.43	0.74	26.54	200	0.06	98

由分析数据可以看出, 华亭矿区煤质中汞含量处于各类煤炭均值范围内, 故而该富集现象应在各个煤制甲醇生产企业中均有发生。

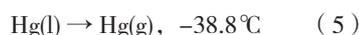
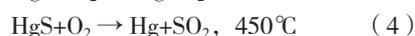
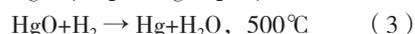
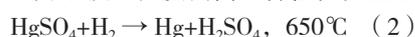
#### 3.2 汞在煤气化流程装置中的形态变化

煤中汞的存在形式主要分为可交换态、碳酸盐 + 硫酸盐 + 氧化物结合态、硅酸盐 + 硅铝酸盐结合态、硫化物结合态和残渣态五种, 其中第 2、4、5 种存在形式就占据煤炭中汞含量的 90% 以上, 且硫化物是煤中最主要的赋存形态, 占比达 45.2%~82.1%, 该比例随煤层深度显著提高, 主流意见为在煤炭形成过程中, 由于硫化汞的稳定性更高, 在漫长演变过程中碳酸盐, 硫酸盐逐渐演化为硫化物的存在形式。Lopez. Anton 等研究表明, 在煤的燃烧过程中, 各形态汞析出温度高低顺序为: HgCl<HgS<HgO<HgSO<sub>4</sub>。HgCl 的析出温度为 70 ~ 120℃, 在 120℃达最大值; HgS 分两种结构, 黑色 HgS 析出温度 265℃, 而红色 HgS (辰砂或朱砂) 热解温度更高些为 290℃; HgO 开始析出温度 200℃, 析出最高峰 430℃; HgSO<sub>4</sub> 中心析出温度最高, 达 570℃。煤中不同的汞赋存形态其析出的温度也不尽相同, 罗光前等通过程序升温热解、浮尘分离、硝酸浸提、选择性连续浸提识别了煤中汞的赋存形态, 建立了煤程序升温热解过程中汞释放的温度区间和汞形态的对应关系: <150℃是单质汞、150 ~ 250℃是 HgCl<sub>2</sub> / 有机结合态 Hg、250 ~ 400℃是 HgS / 硅酸盐结合态汞、400 ~ 600℃是黄铁矿结合态汞, 这个结论和 Lopez—Anton 的大体相同。

煤气化过程是一个典型的热化学过程, 过程上分为气化和热解两部分进行, 在采用德士古气流床工艺的条件下, 气化反应温度 1250~1350℃, 主要发生煤气化反应:



于此同时, 可以得到伴随着煤气化过程, 各形态汞在标准压力下按照温度由高至低依次发生下列反应:



可以看到, 在多元料浆煤气化工艺的较高温度压力条件下, 基于汞的低活性, 汞元素几乎全部从氧化物形态分解还原至单质形态, 同时氧化剂在富氢富水环境下与氢气反应生成水和其他更稳定化合物, 故在此过程中煤炭中各化合态微量汞最终转化为单质蒸汽形式, 通过管道输送至变换工段, 此过程中工艺气整体温度高、压力大、流速快, 流程中的过滤装置对汞蒸气截留效果有限。

#### 3.3 汞单质在变换及低温甲醇洗装置的富集

工艺气在变换工段管道设备中的输送压力由 6.0Mpa 下降至 5.5Mpa, 由于气量大管道粗, 整体压力降较小, 在此过程中工艺气依次经过过滤器、变换炉、废热锅炉、分液器, 温度由 370℃下降至 35℃, 经过变换反应, 工艺气中 H<sub>2</sub> 含量大幅增加, 由于氢气还原性强于汞, 故在该环境下, 汞蒸汽仍以单质形式随工艺气输送。以下图为例对汞在低温甲醇洗装置中的富集过程进行描述:

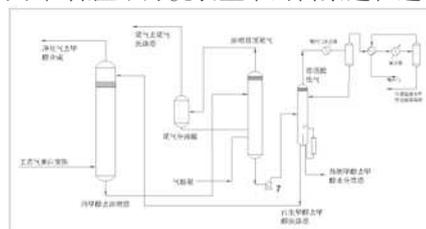


图 1 低温甲醇洗装置污甲醇再生工艺流程简图

在低温甲醇洗装置系统中, 工艺气首先经酸性气洗涤塔逆流洗涤脱除其中 H<sub>2</sub>S 和大部分 CO<sub>2</sub>, 在该设备中, 汞金属由于密度高且难溶于甲醇, 在自下而上的逆流吸收过程中, 受重力影响, 工艺气中微量单质汞在低温环境下 (-40℃) 大部分被洗涤甲醇携带, 途径酸性气洗涤塔塔底冷却器和塔底氨冷器, 进入 H<sub>2</sub>S 浓缩塔。由于上述两设备管程压力较高 (5.3MPa), 甲醇中携带的单质汞未有充分条件进行沉降, 便进入甲醇闪蒸罐通过减压闪蒸回收甲醇液中携带的氢气, 由于汞密度为甲醇富液各组分中最重的, 故单质汞在罐内沉降并从罐底液相管线继续运动进入 H<sub>2</sub>S 浓缩塔。

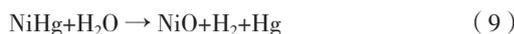
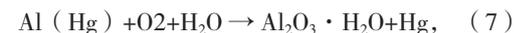
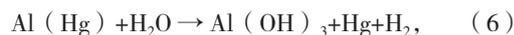
由于 H<sub>2</sub>S 浓缩塔塔内压力低 (0.07MPa), 塔压差小 (0.035MPa), 微量单质汞再次因为密度重力沉降至塔底, 经甲醇输送泵加压后途径过滤器和热再生塔进料加热器后进入甲醇热再生塔, 该部分管径管径粗, 甲醇压力大流速高, 单质汞沉积不明显, 几乎全部进入甲醇再生塔。该塔内汞分为两部分: 一部分由于加热再生, 随分离出的 H<sub>2</sub>S 气体由塔顶分离后依次经过热再生塔顶水冷器、H<sub>2</sub>S 馏分冷交换器、H<sub>2</sub>S 馏分氨冷器后进入 H<sub>2</sub>S 气体分离罐 (立式), 在罐底缓慢积聚; 另一部分随塔底贫甲醇经逐级冷却后循环至酸性气洗涤塔。不难看出, 由于元素汞在酸性气洗涤系统、H<sub>2</sub>S 浓缩系统中缺乏沉降积聚条件, 整个低温甲醇洗系统中汞元素最终富集沉积在 H<sub>2</sub>S 馏分氨冷器和 H<sub>2</sub>S 气体分离罐底部。

#### 四、危害及应对建议

##### 4.1 单质汞对甲醇合成装置运行过程的危害

汞作为一种广泛分布在各类煤炭矿藏中的重金属元素,具有很强的迁移性、生物毒性和催化剂腐蚀性,在伴随合成气在煤制甲醇管线设备中传输的过程中,汞元素富集最易造成的危害是汞与设备金属反应生成汞齐,汞齐与金属材质进一步发生电化学反应,加速腐蚀速率,最终造成设备泄漏,危害安全生产。

##### 4.1.1 汞对设备材料的腐蚀



如以上反应所述,在含水环境中,汞元素富集后溶解铝合金和不锈钢中的Cr、Ni元素形成汞齐,破坏合金晶间结构从而影响材料强度,最终出现材料在没有明显变形的情况下发生断裂失效,其中不锈钢在弱酸性环境中腐蚀形态还会由点腐蚀加剧为晶间腐蚀。

##### 5.1.2 汞造成铜基催化剂中毒

由于目前国内外煤制甲醇行业普遍采用低压中温铜基催化剂进行甲醇合成,而汞对铜的溶解性较强,形成铜汞齐后会与周边的催化剂组分形成强度较低的新相,堵塞催化剂孔隙,降低催化剂比表面积和结构强度。

##### 4.2 单质汞富集应对建议

业内主要采用低温分离和变压吸附的工艺,在工艺流程当中通过增设金属硫化物反应器或分子筛过滤器进行脱汞,该方法可满足各种工业环境的脱汞需求,且脱除效率和经济性较好。同时由本文4.3部分可知,低温甲醇洗装置中单质汞富集部位主要为甲醇闪蒸罐和热再生塔顶氨冷器两个设备,装置工艺气负荷为22WNM<sup>3</sup>/h下的富集速率分别约为110kg/a和70kg/a。为减轻汞对设备材料的腐蚀性,可通过技术改造为甲醇闪蒸罐设置低点排污管线,定期排出罐底积聚的液态汞金属;而氨冷器由于富集发生在管程侧,可通过设置氨冷器旁路在低温甲醇洗低负荷工况时对氨冷器进行隔离拆卸清理,降低其对设备及催化剂的负面影响。

##### 参考文献:

- [1] 李燕玲, 蒋洪, 陈小榆. 汞腐蚀研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(3): 21-22.
- [2] 齐璞. 净化工艺汞分布模拟及脱汞剂制备研究 [J]. 石油与天然气化工, 2019, 001(1): 213-218.
- [3] 林富荣, 仲艳艳. 天然气脱汞吸附剂的制备及其性能评价 [J]. 化工进展, 2019, 002(8): 1107-1112.