

CO变换凝液汽提运行前后水系统分析

刘芹*

(中石化宁波工程有限公司,浙江宁波315103)

摘要:介绍了CO变换凝液汽提系统投用前后对上下游装置操作运行和气化装置水系统的影响,通过对比投运前后水质分析可知,投用凝液汽提系统可以延长稳定运行周期,避免CO变换装置结晶的风险,可以回收酸性气和氨,同时可以降低下游全厂污水处理装置的运行负荷。

关键词:凝液汽提;氨氮含量;低温工艺凝液;污水处理

中图分类号:TQ530.27

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.06.042

Analysis of water system before and after process condensate stripping operation in CO shift unit

LIU Qin*

(Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

Abstract: The influences of CO shift condensate stripping system on the operation of upstream and downstream units and water system of gasification unit are introduced. By comparing the water quality analysis before and after operation, it can be seen that the condensate stripping system can extend the stable operation cycle and avoid the risk of crystallization in CO shift unit, and can recover acid gas and ammonia, and reduce the operation load of the sewage treatment facility of the whole plant.

Key words: condensate stripping; ammonia nitrogen content; low temperature process condensate; wastewater treatment

某大型煤制烯烃项目甲醇规模为360万t/a,甲醇制烯烃规模为133万t/a。气化装置采用GE水煤浆气化激冷工艺流程,气化炉数量为10开4备,每系列气化炉数量为5开2备,共2个系列。CO变换采用耐硫变换工艺,共4个系列,每2个系列CO变换对应1个系列凝液汽提系统。CO变换单元凝液汽提系统是对来自变换单元和低温甲醇洗单元的洗氨塔冷凝液进行汽提,去除其中CO₂、H₂S等酸性组分和NH₃组分后,净化冷凝液返回至气化装置循环使用。凝液汽提系统对煤气化装置水系统中CO₂、H₂S和NH₃含量的高低起至关重要的作用,凝液汽提系统在脱除酸性气组分的同时,需制取氨水供锅炉脱硫使用。该汽提工艺是在采用气流床气化技术煤化工领域的首次工业应用。

由于凝液汽提系统开车时间较主工艺装置滞后,本文中将对现场凝液汽提系统投用前后对煤气化水系统的影响进行详细分析探讨,同时提出相关建议供同类装置参考。

1 上下游装置间流程配置

CO变换过程中产生的高温工艺凝液直接送至气化装置的高压工艺凝液罐,低温工艺凝液送至凝液汽提系统,经汽提达标的低温工艺凝液送至气化装置除氧器后供洗涤塔和气化炉使用。正常生产中气化炉、洗涤塔排出的高压黑水,经过高压闪蒸、低压闪蒸、第一真空闪蒸和第二真空闪蒸回收热量后,再经絮凝沉淀后大部分返回灰水处理工序循环使用^[1]。为确保整个气化系统内灰水循环水质的稳定性以及延缓系统结垢,同时降低系统氨氮含量,避免形成碳铵结晶等风险,实际生产中需连续向下游污水预处理装置外排高氨氮灰水,避免不利组分在系统中累积。高氨氮灰水经过预处理回收部分氨后,氨氮达标后的灰水送至全厂污水处理场进行后续生化处理。

CO变换单元凝液汽提系统与气化装置、CO变换、煤气化装置水系统、污水预处理关系如图1所示。

收稿日期:2018-10-08;修回日期:2019-04-17

作者简介:刘芹(1978-),女,本科,高级工程师,从事化工工艺设计工作,通讯联系人,liuq.snec@sinopec.com。

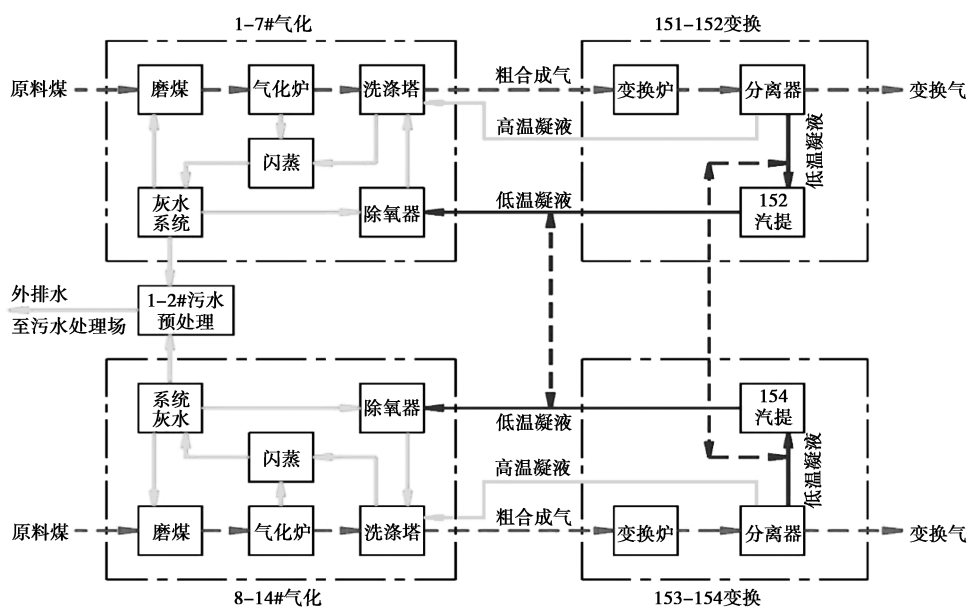


图 1 上下游装置间系统配置

从图 1 可以看出,2 个气化生产序列与 4 个变换系列、2 个变换凝液汽提系统间的关系。同时,气化装置与变换单元间水系统的唯一外排点在污水预处理。在变换单元凝液汽提系统未运行状态下,凝液中氨氮及二氧化碳的不断累积直接导致气化水系统氨氮过高,最终影响污水预处理单元的进水水质氨氮含量过高。凝液汽提系统处理的负荷直接转移至污水预处理进行提氨,从污水预处理装置投运以

后的各项分析数据来看,气化装置外排污水氨氮指标能够满足全厂污水处理场要求的 350×10^{-6} 以内。变换单元凝液汽提未在线运行,气化装置水系统环境变差,但对气化装置界区外无影响。但是由于污水预处理装置自身的局限性,即每运行一定时间就需进行酸洗,因此大量高氨氮未经处理的灰水直接送至全厂污水处理场,对其瞬时冲击负荷较大,同时影响其生化处理细菌的寿命。若变换凝液汽提系统

(上接第 196 页)

从图 4 中可以看出,随着废水中氨氮含量的增加,系统整体的蒸汽耗量增加;但补充蒸汽用量降低,当废水中氨氮质量浓度增加到 2750 mg/L 左右时,即不需要补充蒸汽,蒸发结晶产生的二次蒸汽即能满足脱氨要求补充蒸汽;当废水中氨氮质量浓度增加到 2750 mg/L 时,蒸发结晶产生的二次蒸汽已经大于脱氨需要补充的蒸汽,这时需要向外界排放部分蒸汽,使系统的热量达到平衡。

4 结论

系统直接生产硫酸铵溶液和蒸发结晶生产硫酸铵的能耗对比结果可以看出,在相同条件下,采用蒸发结晶二次蒸汽回用工艺与直接生产硫酸铵溶液总蒸汽耗量基本一致;蒸发结晶和闪蒸汽提脱氨技术集成一起,在生产固体硫酸铵的同时,保证过程能耗不至于增加,达到节能的目的,同时也解决了硫酸铵

溶液过剩的不利局面。废水中氨氮含量的增加,使得系统整体的蒸汽耗量增加,但补充蒸汽用量降低,且到一定含量时,不需要补充蒸汽,甚至排放过多蒸汽。

参考文献

- [1] 宋云华,陈建铭,牛小红,等.高浓度氨氮废水处理成套技术[R].全国氨氮污染控制技术高峰论坛,69-77.
- [2] 陈位宾,基于 Aspen Plus 的 ADC 发泡剂氨氮废水处理工艺模拟与优化[D].北京:北京化工大学,2016.
- [3] 李武.高浓度氨氮废水吹脱与氨氮资源化研究[D].南京:南京工业大学,2011.
- [4] 苏历全,废水处理氨氮技术研究[J].淮南职业技术学院学报,2008,(26):36-38.
- [5] 马晓迅,夏素兰,曾庆荣.化工原理[M].北京:化学工业出版社,2010:294-303.
- [6] 汪镇安等.化工工艺设计手册[M].北京:化学工业出版社,2008:637-639.
- [7] 迪安 JA.兰氏化学手册[M].2 版.北京:科学出版社,2003.■

正常投运,则有利于降低气化水系统氨氮、有利于在保证外排水水质的情况下减少外排水量,同时降低系统能耗。

2 凝液汽提系统投用前状况

由于凝液汽提系统开车时间滞后,利用现场预留跨线和甩头对CO变换产生的低温工艺凝液采取未经汽提直接送入气化装置除氧器^[2]。即来自低温变换凝液经过减压限流混合后进入汽提系统中变换净化凝液泵出口液位控制阀与后切断阀之间的管线上,最终送至气化装置除氧器进行脱除酸性气后作为洗涤塔和气化炉用水。此方式可能产生的风险描述如下,同时给出运行中需注意的关键问题和操作要点。

2.1 除氧器超压风险

若气液分离器液位控制阀发生故障导致合成气发生高压窜低压工况,除氧器操作压力通过复杂控制回路——分程控制可以维持稳定。即当除氧器操作压力高时,通过适时打开去高压火炬控制阀维持系统压力。除氧器取压方式为膜片式,发生结晶导致失真可能性较低,但是也需加强巡检防止发生失真误报。此外除氧器本体自带安全阀也可以防止当分程控制系统压力不能维持时,作为最后一道安全泄放措施。因此建议操作运行时严格监测除氧器出口压力指标和除氧器的液位变化趋势,据此判断上游变换单元是否发生窜气工况^[3]。

2.2 灰水系统碱度增高风险

由于低温工艺凝液中 NH_3 和 CO_2 并未在凝液汽提系统中解析,可能造成低温工艺凝液的碱度偏高。低温工艺凝液流量占整个除氧器的处理能力有限,对整个气化系统的影响可以通过灰水的碱度来监测。因此务必针对除氧器出口的灰水碱度做出采样分析,包括比较低温工艺凝液引入前后碱度的变化趋势指标,据此反馈和推断气化灰水系统的结垢速率。若碱度变化不大,说明低温工艺凝液对整个灰水系统的结垢速率影响较小^[4],若碱度增加较多,通过增加除氧器的脱盐水补水量和增加去污水预处理单元的灰水外排量^[5],加快置换系统中的灰水,以降低碱度。

2.3 洗涤塔给水泵汽蚀风险

由于气液分离器含有非变换气冷凝液,其中含有少量碳黑、灰尘等细小固体颗粒,随着凝液一起被送至除氧器中,并在其中沉降于洗涤塔给水泵入口

过滤器中,可能造成泵不打量现象。为了避免此现象,务必加强对洗涤塔入口过滤器的压差进行监测。当压差有升高趋势时,及时查找相关原因,同时进行倒泵并清理过滤器,避免发生汽蚀现象^[6]。

2.4 现场作业环境风险

由于低温工艺凝液中 NH_3 组分并未在凝液汽提系统中汽提,氨指标较设计值偏大,造成捞渣机厂房和真空抽滤机厂房氨味较重,操作中务必加强通风措施,巡检过程中随身携带四合一报警仪。同时加强外排去污水预处理单元灰水量,降低系统中累积的氨。

3 凝液汽提系统投用后状况

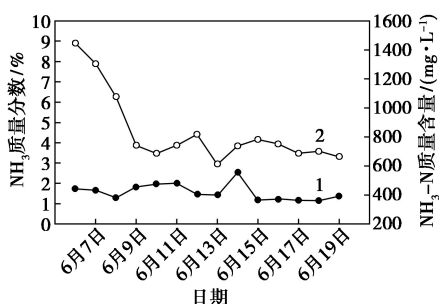
凝液汽提系统投用后,经过汽提达标后的氨氮不高于 100×10^{-6} 的低温工艺凝液送至气化装置除氧器,会大大减轻整个煤气化水系统的氨氮平衡量,最终灰水系统中氨氮平衡量为 500×10^{-6} 左右,达到污水预处理装置的设计指标。

变换凝液汽提系统投运前后,低温变换凝液组成如表1所示。

表1 低温变换凝液主要组成(质量分数) %

日期	CO_2	H_2S	NH_3	投运状态
5月17日	6.27	0.04	3.36	投运前
5月18日	6.22	0.08	3.54	投运前
5月22日	6.57	0.04	3.10	投运前
5月23日	3.77	0.03	1.87	投运
6月6日	3.75	0.03	1.73	投运后
6月7日	3.37	0.03	1.66	投运后
6月8日	2.70	0.03	1.29	投运后
6月9日	3.32	0.04	1.82	投运后
6月10日	3.39	0.03	1.97	投运后
6月11日	3.16	0.03	2.00	投运后
6月12日	3.00	0.00	1.47	投运后
6月13日	3.08	0.02	1.43	投运后
6月14日	4.37	0.02	2.54	投运后
6月15日	2.47	0.02	1.17	投运后
6月16日	2.34	0.02	1.22	投运后
6月17日	2.06	0.01	1.17	投运后
6月18日	2.23	0.02	1.15	投运后
6月19日	2.42	0.03	1.37	投运后

凝液汽提系统投运后,气化灰水、变换凝液中氨氮变化趋势如图 2 所示。



1—变换凝液 NH₃; 2—气化灰水 NH₃-N

图 2 凝液汽提系统投用后氨氮变化趋势

由表 1 和图 2 知,凝液汽提系统投运以后,变换凝液氨质量分数由 3.10%降低至 1.37%,气化灰水中氨氮由 1 305 mg/L 降低至 663 mg/L。

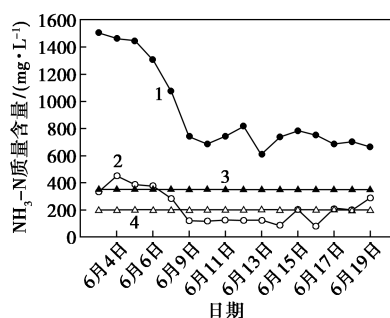
变换汽提系统投运后,污水预处理装置进出口灰水氨氮指标如表 2 所示,污水处理场接受指标为 350 mg/L。

表 2 污水预处理装置进出口灰水氨氮指标 mg/L

日期	污水预处理入口	污水预处理出口
6月3日	1503	331
6月4日	1464	450
6月5日	1446	388
6月6日	1305	376
6月7日	1077	285
6月9日	742	120
6月10日	686	116
6月11日	742	126
6月12日	817	122
6月13日	611	125
6月14日	738	87
6月15日	782	201
6月16日	752	80
6月17日	686	211
6月18日	702	200
6月19日	663	290

变换汽提投运前后,污水预处理装置进出口灰水氨氮指标变化趋势如图 3 所示。

由以上图表知,经过凝液汽提系统投用后流程贯通,产出合格氨水外送,运行后气化水系统氨氮含量明显降低,水质改善效果显著,气化外排灰水经污



1—入口灰水 NH₃-N; 2—出口灰水 NH₃-N; 3—污水处理入口能接受的 NH₃-N 指标; 4—出口灰水(外排)设计值

图 3 凝液汽提系统投用前后污水预处理装置进出口灰水氨氮指标

水预处理后,排放至全厂污水处理场的水质指标能控制在要求的指标范围内。

4 结语

通过对凝液汽提系统投用前后对煤气化水系统氨氮的影响分析可知,污水预处理装置对整个污水系统外排至下游装置把关,此装置可以对水系统中氨氮含量起灵活调节控制,满足下游装置接收指标。在具体项目执行过程中,污水预处理装置是否建设需根据下游全厂污水处理场接收废水的氨氮指标、装置投资、装置适应性等方面进一步比较分析后确定。

变换凝液汽提系统投用对整个水系统的长周期稳定运行起关键作用,一方面可以降低煤气化水系统中氨氮含量,减轻污水预处理装置的操作负荷;另一方面,可以有效降低粗合成气中氨含量,减少粗合成气管线中碳氨结晶的可能性。

参考文献

[1] 贺永德.现代煤化工技术手册[M].北京:化学工业出版社,2003:11.
 [2] 刘坤,童维凤,黄保才.航天炉系统变换冷凝液汽提塔改造运行总结[J].小氮肥,2015,43(3):13-14.
 [3] 王立群.灰水系统稳定运行的影响因素及改进措施[J].化工设计通讯,2011,37(6):30-32.
 [4] 腾厚开,马玉茹,董宏海,等.鲁南化肥厂水煤浆加压气化装置灰水系统阻垢处理研究[J].氮肥设计,1995,33:40-43.
 [5] 闫国富.180万 t/a 煤制甲醇项目水煤浆气化装置水系统结垢原因及技改措施[J].化肥设计,2012,50(4):45-48.
 [6] 孙志强,姚晓春.洗涤塔给水泵出口压力控制阀优化方案[J].煤化工,2016,44(5):68-70. ■