

制氢装置酸性水净化工艺优化分析

李翔宇¹, 张凤岐², 王耀伟², 邹雄¹, 董宏光^{1*}

(1.大连理工大学, 辽宁 大连 116000; 2.山东京博石油化工有限公司, 山东 博兴 256600)

摘要:以 Aspen Plus 为基础, 优化了水分离器的数量、汽提塔的温度和操作参数, 分析了氨氮、醇醚等杂质对操作参数的影响。基于 Aspen 流程模拟软件对于制氢装置酸性水净化工段进行建模, 优化了分水罐的个数、温度以及汽提塔的操作参数, 有效降低能耗, 同时分析了原料夹带氨氮时及副反应生成醇醚类杂质对于操作参数的影响。

关键词:酸性水汽提; Aspen Plus; 操作调优; 杂质影响分析

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0171-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.037

Optimization analysis on purification process for acid water in hydrogen production plant

LI Xiang-yu¹, ZHANG Feng-qi², WANG Yao-wei², ZOU Xiong¹, DONG Hong-guang^{1*}

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116000, China;

2. Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Boxing 256600, China)

Abstract: The number of water separator, and the temperature and operation parameters of the stripper are optimized based on Aspen Plus software. The influences of ammonia, nitrogen, alcohol, ether and other impurities on the operation parameters are analyzed.

Key words: acidic water stripping; Aspen Plus; operation tuning; analysis on impurity impact

烃类转化制氢工艺是目前国内最为常见的制氢工艺, 主要优势在于规模灵活和能耗较低。该工艺^[1]是将烃类和水蒸汽作为反应原料一起注入转化炉, 为了保证 H₂ 的转化率, 水蒸汽一般是过量的, 所以转化反应和中温变换反应后的中变气需要经过多级冷凝后完成分水, 才能进入 PSA 单元。产生的分凝液中主要杂质为 CO₂、费托副反应产生的醇醚类小分子^[2] 以及由于原料不同可能产生的 NH₃^[3], 经过汽提处理就能作为锅炉上水。本文中基于 Aspen 对制氢装置的酸性水净化工段建模, 优化操作参数, 强化过程降低能耗, 并分析杂质对于操作参数的影响。

1 模拟基础

流程模拟的基础数据取自某石化 15 000 m³/h 制氢装置的设计数据, 流程如图 1 所示, 中变气组分如表 1 所示, 流量为 23 614 m³/h, 分水罐温度分别为 160、150、35℃, 经过三级分水后, 中变气进入 PSA 工段, 各罐酸性水混合进入汽提塔。

原料不含氨氮杂质时, 比如原料为丙烷时, 中变气中含有的 H₂、CO 难溶于水, 定为亨利组分。CO₂ 溶于水存在溶解过程及电离过程, 酸性水的净化指

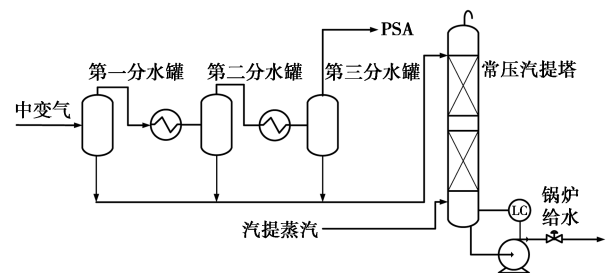


图 1 酸性水处理工段

表 1 中变气组成

	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
体积分数/%	33.9	1.8	12.2	48.5	3.6

标为 pH, 物性方法为 ELECNRTL。

原料含氨氮类杂质时, 比如原料为干气时^[4], 此时中变气中含氨, H₂O-CO₂-NH₃-惰性组分的体系类似于酸性污水汽提体系, 模型选用 Aspen 自带的酸性水汽提包, 物性方法为 ELECNRTL^[5]。

在制氢的反应工段, 会发生费托副反应, 产生小分子醇醚, 如甲醇。这类分子最终全部溶解于酸性水中。如果使净化水产生的蒸汽达到外送管网的标准, 需要对甲醇设置指标。甲醇在水中不存在电离

收稿日期: 2019-01-17; 修回日期: 2019-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276039)

作者简介: 李翔宇(1994-), 男, 硕士生; 董宏光(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为过程系统工程, 通讯联系人, hgdong@dlut.edu.cn。

过程,所以计算甲醇-水的物性方法选用 NRTL^[6]。

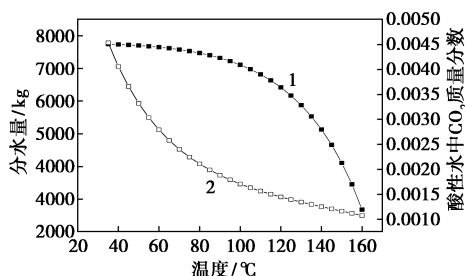
本文中 Aspen Plus 流程模拟软件为平台进行模拟分析。酸性水的汽提模拟使用 Aspen Plus 的 RADFRAC 模块计算酸性水汽提塔^[7],理论板取 3 块。

2 操作参数优化

2.1 分水工段参数优化

分凝罐的主要作用是分水,同时使水中溶解的 CO₂ 尽可能少。中变气分水是一个恒压分水过程,罐的操作压力为 2.5 MPa,只需要考虑罐的设置温度。第一个罐及最后一个罐的温度分别由冷公用工程和上游决定,中间罐位置和数量设定需要优化。

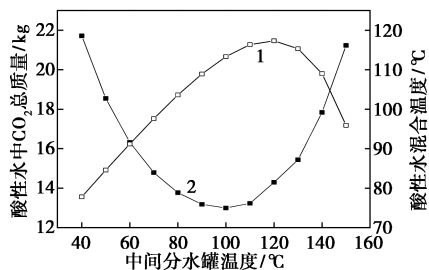
如图 2 所示,温度高于 90~120℃ 区间,分水量随温度降低而增加较快,而 CO₂ 的溶解量并没有显著增加;温度低于该区间,分水量随温度降低而增加得越来越慢,而 CO₂ 的溶解量增加得越来越快。所以中间分水罐设置在 90~120℃ 的温度区间内是最为有效的,一般常见流程为三罐流程,中间罐的温度应设置在 2 条曲线斜率变化明显的温度点之间。



1—分水量;2—酸性水中 CO₂ 质量分数

图 2 分水量-CO₂ 溶解度-温度关系

在确定三罐流程后,中间罐温度、酸性水中最后溶解的 CO₂ 量和最后酸性水的混合温度关系如图 3 所示,混合后的酸性水温度越高,带入汽提塔的热量越多,汽提塔消耗的蒸汽越少。综合来看,中间分水罐的温度取 110℃,酸性水中 CO₂ 的含量最低,且混合酸性水的温度最高。



1—酸性水混合温度;2—酸性水中 CO₂ 总质量

图 3 中间罐温度-酸性水中 CO₂-混合温度关系

2.2 汽提工段参数优化

中变气经过 3 个分水罐,实际上是相当于进行了 3 次相平衡,且由于工艺要求,中变气分水工段的压力为 2.5 MPa,温度是溶解平衡和相平衡的主要影响因素,3 股酸性水的浓度、温度分布不同,进塔方式需要优化。3 个罐中分出的酸性水组分如表 2 所示。

表 2 三罐酸性水

	第一罐	第二罐	第三罐
H ₂ O 质量分数/%	99.9	99.8	99.6
CO ₂ 质量分数/%	0.1	0.2	0.4
惰性组分/10 ⁻⁶	47	58	74
总流量/(kg·h ⁻¹)	2421.9	4534.4	985.1
温度/℃	160	110	35
pH(25℃)	4.2	4.0	3.9

温度最低的第三分水罐产生的酸性水温度最低,所以必须从塔顶第一块板进入,剩余 2 个分水罐产生的酸性水进塔位置不同会影响汽提蒸汽负荷,需要优化。汽提塔体系比较简单,为 H₂O-CO₂ 体系,温度分布接近于纯水在常压的沸点,即 100℃ 左右。汽提塔塔顶第一块板 CO₂ 质量分数最高,气相和液相中 CO₂ 质量分数分别为 0.015 和 2.8×10⁻⁶。3 股酸性水中 CO₂ 质量分数超过全塔任何一块理论板对应的 CO₂ 质量分数,所以最优的进塔位置均为塔顶进入。当 3 股酸性水混合从塔顶进入时,汽提蒸汽用量为 620 kg/h, pH 达到标准。经计算(结果如表 3 所示),当汽提蒸汽量为 620 kg/h 时,3 股酸性水均从塔顶进入汽提效果最好,分析结果与计算吻合。

表 3 酸性水进塔位置-酸性水 pH

中温酸性水	高温酸性水	酸性水 pH
1	1	6.998
1	2	6.995
1	3	6.371
2	1	6.939
2	2	6.936
2	3	6.364
3	1	6.868
3	2	6.868
3	3	6.373

2.3 优化结果

优化前该炼厂的制氢装置为三罐流程,中间罐

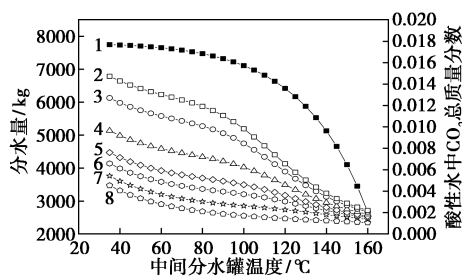
的温度为 150℃,酸性水混合从塔顶进入;优化后调整冷公用工程负荷,中间罐的温度设置为 110℃,酸性水进塔方式不变,消耗 1.0 MPa 蒸汽从 720 kg/h 降低至 620 kg/h,能耗降低 13.9%。

3 氨氮等杂质的影响

3.1 分水工段参数优化

当中变气中含氨时,CO₂除了在水中的溶解平衡和电离平衡以外,还存在和 NH₃ 的酸碱平衡,相当于形成了 NH₄HCO₃ 溶液,存在溶解和化学吸收过程。

如图 4 所示,中变气中 NH₃ 含量为 0~1 000×10⁻⁶时,随温度变化 CO₂ 溶解量变化的关系,随着 NH₃ 浓度的增加,CO₂ 在水中的溶解量随温度变化趋势越来越明显,这是因为当 NH₃ 含量较低时,物理溶解过程占主导,所以 NH₃ 的质量分数为 100×10⁻⁶以内,溶解曲线接近平滑;随着 NH₃ 质量分数增加,化学吸收的过程开始逐渐占主导,溶解量曲线开始出现拐点。

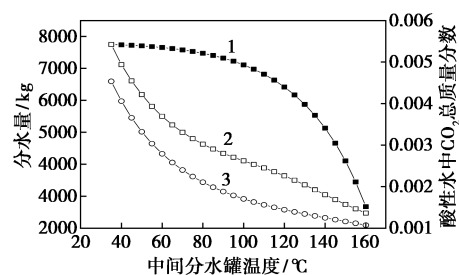


1—分水量;2—1 000×10⁻⁶;3—800×10⁻⁶;4—500×10⁻⁶;
5—300×10⁻⁶;6—200×10⁻⁶;7—10⁻⁶;8—0

图 4 不同氨含量下分水量-CO₂ 溶解度-温度关系

当 NH₃ 低于 200×10⁻⁶时,罐的设立原则和不含 NH₃ 的相同。当 NH₃ 质量分数超过 200×10⁻⁶时,溶解量曲线出现较为明显的拐点温度。在 160~90℃时,分水效率高,在 160℃至拐点温度前,CO₂ 溶解度也急剧上升,在该段多设分水罐,多级分水,能够有效降低酸性水中 CO₂ 的含量,低于拐点温度以后,溶解度曲线上升变缓,在此温度段设置分水罐效果不大。

根据中温变换催化剂厂家反馈,一般合成氨副反应产生的 NH₃ 在 10×10⁻⁶~100×10⁻⁶,某炼化的中变气分析数据,NH₃ 质量分数为 86×10⁻⁶。此时分水量与 CO₂ 溶解度变化趋势如图 5 所示,同不含氨工况类似,所以中间分水罐的温度依旧定为 110℃。



1—分水量;2—现场工况;3—不含氨工况

图 5 分水量-CO₂ 溶解度-温度关系

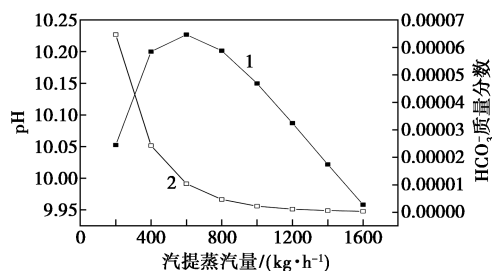
3.2 汽提工段参数优化

3 股酸性水中 CO₂、NH₃ 以及对应离子的质量分数如表 4 所示,3 股酸性水中浓度过大,最佳进料位置为塔顶第一块板,所以最优的情况是 3 股混合从塔顶进入,计算与实际情况吻合。

表 4 三罐酸性水

	第一罐	第二罐	第三罐
H ₂ O 质量分数/%	99.8	99.4	98
CO ₂ 质量分数/%	0.2	0.5	1.6
NH ₃ 质量分数/10 ⁻⁶	400	0.6	0.4
总流量/(kg·h ⁻¹)	2421.9	4534.4	985.1
温度/°C	160	110	35

当中变气中带 NH₃ 时,由于 NH₃ 的溶解度远大于 CO₂,高温高压的酸性水经常压闪蒸 pH 就能达到超过 7 的标准,但这并不意味着仅仅经过一级闪蒸酸性水就能达到净化水指标,HCO₃⁻ 是 CO₂ 在净化水中的主要存在形态,HCO₃⁻ 离子超标也会造成腐蚀。汽提过程中随着蒸汽通入量的增加,净化水的离子数显然是逐渐降低的,但是 pH 却不是线性变化的。在汽提过程中,CO₂ 脱除速率大于 NH₃,所以随着汽提强度的增大,净化水中 CO₂ 的含量相对于 NH₃ 快速降低,溶液 pH 开始增大;当 CO₂ 质量分数逐渐趋近于 0 时,pH 达到峰值;然后净化水中剩下的氨也开始脱除,pH 会降低直至接近纯水,关系如图 6 所示。此时净化水的指标还需要



1—净化水 pH;2—酸性水 HCO₃⁻ 质量分数

图 6 汽提蒸汽量-pH-HCO₃⁻ 关系

控制 HCO_3^- 质量分数低于 10×10^{-6} , 消耗汽提蒸汽为 800 kg/h。

为了进一步提高净化水的品质,使其产生的蒸汽能够外送至蒸汽管网,需要将酸性水中由费托反应产生的甲醇脱除至 10×10^{-6} 。汽提蒸汽量和净化水中甲醇浓度关系如图 7 所示,可以看出,要想达到 10×10^{-6} 的指标,需要通入 2 800 kg/h 的汽提蒸汽,代价较大,所以一般净化水中小分子有机物的含量不作为控制指标,净化水产生的蒸汽不进入管网,只作为反应原料或者直供某个装置。

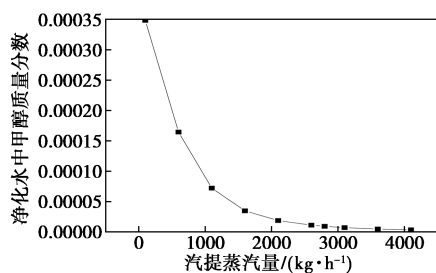


图 7 汽提蒸汽量对净化水中甲醇含量影响

4 结论

(1) 不含氨工况下,综合经济和分水效率三罐流程最为合理,中间罐最佳温度为 110℃,三罐混合从塔顶进入能耗最低。

(上接第 170 页)

利用离子交换膜进行生产方法简单,节能环保,可以直接改变现在电解金属锰和二氧化锰单一生产的格局,极大地提高企业生产产能。虽然只经过初步试验验证了其可行性,但在实验效果及能耗和产出产品方面的巨大优势,在以后的电解金属锰和二氧化锰行业有巨大应用前景。

参考文献

- [1] 杨志忠. 电解金属锰在不锈钢产业中的应用与展望[J]. 中国锰业, 2013, 31(1): 1-3.
- [2] 李同庆, 李慧, 张丽云. 2017 年电解二氧化锰市场回顾与展望[J]. 中国锰业, 2018, 36(3): 1-4.
- [3] Faraji S, Ani F N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 823-834.
- [4] 郑蕾. 膜分离技术在水处理方面的应用[J]. 化工管理, 2015, (14): 213-213.
- [5] Zhao X, Jia N, Cheng L, et al. Dopamine-induced biomimetic mineralization for, in situ, developing antifouling hybrid membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018; S0376738818304216.

(2) 带氨工况下,净化水指标除 pH 外需要控制 HCO_3^- , 中变气氨质量分数低于 200×10^{-6} 时,操作参数同不含氨工况;当氨质量分数超过 200×10^{-6} 时,在高于拐点温度的区间内多设分水罐效果明显,酸性水从塔顶进入能耗最低。

(3) 净化水产生蒸汽若外送蒸汽管网需要控制甲醇质量分数在 10×10^{-6} 以下, 15 000 m³/h 制氢装置需要汽提蒸汽量由 800 kg/h 上升至 2 800 kg/h。

参考文献

- [1] 郝树仁. 烃类转化制氢工艺技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- [2] 宣辰光. 制氢装置酸性水汽提塔顶蒸汽的回收和利用[A]. 2009 年中国石油炼制技术大会论文集[C]. 北京: 中国石油化工信息学会石油炼制分会, 2009: 363-365.
- [3] 龙钰, 张晓辉, 李玖云. 原料中氮气对烃类蒸气转化制氢装置影响[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(3): 46-48.
- [4] 张晓辉, 王佩瑜. 制氢装置工艺凝结水处理工艺浅析[J]. 当代化工研究, 2018, (9): 142-143.
- [5] 周伟. 煤气化废水中酸性气和氨的脱除[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 145-146, 148.
- [6] 宋昭峥, 徐焱明, 蒋庆哲. 甲醇精馏系统的模拟研究[J]. 现代化工, 2010, 30(S1): 85-89.
- [7] 张丹丹, 李群勇. 含硫污水汽提过程流程模拟和操作优化[J]. 计算机与应用化学, 2017, 34(8): 601-606. ■
- [6] 陈上, 肖卓炳, 刘建本, 等. 同槽电解生成锰和二氧化锰[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3): 86-90.
- [7] 谭柱中. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007.
- [8] Duan N, Dan Z, Wang F, et al. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19(17): 2082-2087.
- [9] Duan N, Fan W, Zhou C, et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China[J]. Resources Conservation & Recycling, 2010, 54(8): 506-511.
- [10] Acharya C, Kar R N, Sukla L B. Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 1027-1030.
- [11] Xin B, Chen B, Duan N, et al. Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 1683-1687.
- [12] 王三反, 周键, 王挺, 等. 一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法: CN, 103388161A[P]. 2012-08-20.
- [13] 王三反, 周键, 王挺, 等. 一种用于金属氯化物精炼的膜电积槽: CN, 102839396A[P]. 2012-12-16.
- [14] Zhou J, Wang S F, Song X S. Electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic reactor[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1706-1713. ■