

变换冷凝液汽提装置的作用及优化分析

王 阳*, 尹程达, 李 颖, 蔡国斌
(东华工程科技股份有限公司, 安徽 合肥 230024)

摘要:介绍了变换冷凝液汽提装置在保证气化和变换运行稳定性中的作用,并结合项目实践分析了汽提装置运行中的痛点。针对某大型 IGCC 煤气化项目的优化,提出了一体式闭式汽提流程有助于解决变换汽提装置运行的问题,实现气化和变换水系统氨氮含量的有效控制,同时起到良好的节能降耗效果并降低业主运行维护的成本。

关键词:煤气化;变换;水系统;氨循环;冷凝液汽提

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0232-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.042

Role and optimization analysis of CO shift condensate stripping unit

WANG Yang*, YIN Cheng-da, LI Ying, CAI Guo-bin

(East China Engineering Science and Technology Co., Ltd., Hefei 230024, China)

Abstract: Role of the CO shift condensate stripping unit in ensuring the stable operation of coal gasification and CO shift units is introduced, and the troubles in the operation of the stripping unit are analyzed in combination with the project practices. Aiming at the optimization of a large-scale IGCC coal gasification project, the integrated closed single-column stripping process is proposed to help solve the problems in the operation of the CO shift condensate stripping, and realize the effective control of ammoniacal nitrogen content in the water system of coal gasification and CO shift units. In addition, it has a good effect of energy saving and consumption reduction with reducing the cost of operation and maintenance of the owner too.

Key words: coal gasification; CO shift; water system; ammonia recycle; condensate stripping

我国能源资源结构总体上呈现“富煤、贫油、少气”的特点,资源禀赋决定了煤化工产业的必要性,而煤炭资源的高效利用尤其是新型煤化工的发展是重大能源课题^[1-2]。在“双碳”大背景下,IGCC(integrated gasification combined cycle)技术的开发有望实现煤炭资源的资源化利用,与传统煤电技术相比,具有发电效率高、污染物排放低和二氧化碳捕集成本低的优势^[3]。其中,煤气化和净化装置是 IGCC 技术的核心,通过煤在高压氮气(或二氧化碳)的带动下进入气化炉,与空分系统送出的纯氧在气化炉内发生气化反应,生成的合成气(有效气为 CO 和 H₂)经变换及热回收再经低温甲醇洗脱碳和 PSA 提氢后送到燃气轮机做功发电,燃气轮机的高温排气进入余热锅炉加热给水,产生过热蒸汽驱动汽轮机发电。因此,气化和净化作为上游装置,运行稳定性对整体能耗控制和成本管控尤为重要。然而,大量煤化工项目表明原煤中的氮元素经气化反应后生成的氨如果不及及时外排,会在水系统中富集造成水系统 pH 和氨氮含量升高,最终导致设备管道的腐蚀和堵塞影响装置稳定性。水系统中的氨主要通过渣水闪蒸系统酸性

气外排、部分废水外排到污水处理以及变换汽提装置除去^[4-5]。其中,汽提除氨是气化和变换水系统中氨去除最主要的方式,汽提装置的运行稳定性、出口冷凝液的氨氮指标和汽提装置能耗是重要的考核指标。

本文中针对某 IGCC 煤气化项目的优化,分析了氨在气化和变换水系统中的循环富集过程,结合大量汽提装置的运行经验,分析了不同汽提流程的痛点,针对性地提出一体式闭式汽提流程,并给出优化措施和建议,可供同类装置借鉴。

1 汽提系统分析

相较于气化装置和变换主装置而言,变换尾端的汽提装置规模虽小,但是重要性不容忽视。汽提的目的就是利用低压蒸汽除去变换冷凝液中的氨,氨含量达标的冷凝液送回气化装置,气化和变换系统中大部分富集在变换冷凝液中的氨经蒸汽汽提后随酸性气送往下游硫回收装置烧氨处理掉。本文中结合某大型 IGCC 煤气化项目流程,介绍了氨在水系统中的循环过程,分析了汽提装置的痛点问题并对该项目汽提方案提出了优化。

收稿日期:2024-04-15;修回日期:2024-07-03

作者简介:王阳(1995-),男,硕士,助理工程师,从事煤及生物质气化、低阶煤热解提质利用、CO 变换和烯烃及其中高端下游产品的工艺设计开发,通讯联系人,wangyang49@chinaeccc.com。

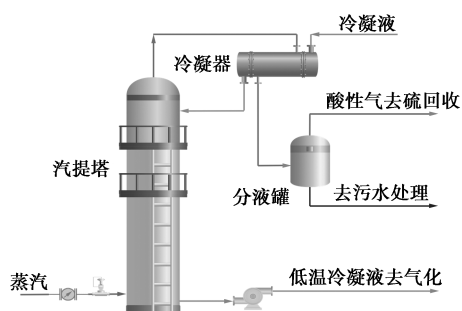


图 2 某项目单塔开式流程示意图

单塔汽提流程实质上根据酸性气分液后是否回流分为单塔开式和单塔闭式(全回流)。针对某项目运行的单塔开式流程(如图 2),工艺流程简单,仅采用一个汽提塔,低温变换冷凝液经酸性气预热后进入塔顶,塔底用饱和蒸汽汽提。其中,塔顶的酸性气经冷凝后进入分液罐分离出冷凝液送往污水处理装置,顶部的酸性气继续送往硫回收装置处理。然而,该流程主要的痛点在于设备布置较分散,管线系统复杂,材质和控温效果差易导致腐蚀和堵塞加重,以及外排的污水难处理,大幅增加生产成本。

某项目在单塔流程的基础上进行了改进,采用双塔开式流程(如图 3),利用 CO_2 、 NH_3 和 H_2S 挥发能力存在差异的特点,冷凝液经预热后,先进入到二氧化碳塔汽提塔塔顶,塔釜则用氨汽提塔顶酸性气进行汽提,冷凝液又进入氨汽提塔经饱和蒸汽汽提后送回气化装置。二氧化碳塔汽提塔顶酸性气中含有大量 CO_2 、少量 NH_3 和少量 H_2S ,经冷凝后冷凝液进入氨汽提塔水冷器,酸性气送往硫回收处理。氨汽提塔顶部酸性气中含有大量 NH_3 和少量 H_2S 、 CO_2 等杂质,经冷凝后分离出冷凝液送污水处理,酸性气送往硫回收处理。双塔开式流程初衷是想通过双塔实现氨和碳的分离,避免腐蚀和堵塞,但是实际运行中因煤质波动大和水冷器及设备操作难度大等原因使得效果很差,并未完全解决问题,反倒相较于单塔

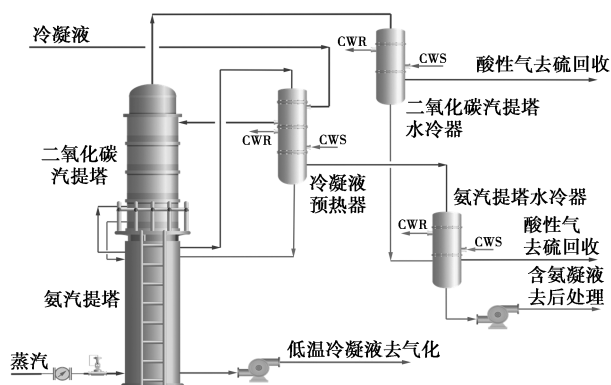


图 3 某项目双塔开式流程示意图

来说大大增加了设备的投资和操作的难度,使得成本飙升。

针对以上典型汽提流程存在的问题,某项目开发出了一种新型的汽提流程,采用一体式塔结构(如图 4),将原本冷凝液换热器架在塔顶,塔顶酸性气经冷凝后依重力回流到塔内继续参与汽提,提高汽提效率的同时也降低了设备布置和管线系统的复杂程度。其次,通过增设过热器实现酸性气温度的控制,如果酸性气管道保温效果较差也可以适当提高蒸汽用量提高出口温度,可以有效降低因温度过低($<80^\circ\text{C}$)引起铵盐结晶析出导致腐蚀堵塞的风险。此外,单塔闭式的流程设计避免了废水外排,氨在水系统内循环后被除去,减缓了污水处理压力。然而,一体式单塔闭式流程在操作中水冷器壳程循环水控制难度大,使得出口酸性气温度往往低于设计的 90°C ,长时间引起水冷器换热管由于铵盐结晶引起腐蚀堵塞,此外过热器设计余量较保守以及出口酸性气管道保温效果差调节不及时也会引起管道腐蚀堵塞的问题。

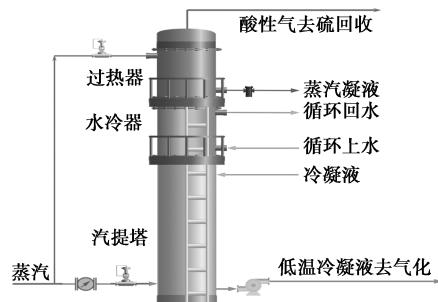


图 4 某项目单塔闭式流程示意图

2.2 优化措施与建议

汽提装置的优化不仅要考虑附属设备和管道的防腐和防堵,还要考虑能量的有效利用。通过 1.2 节汽提典型痛难点的分析可知,一般腐蚀和堵塞的重点发生区域集中在汽提塔的塔板(填料)、冷凝液换热器的换热管和附属酸性气管道等。腐蚀的发生主要是由于复杂的水系统环境造成,可以通过选用合适的材质来进行预防腐蚀加重。而堵塞主要诱因是设备和管道长期在低温下操作($<80^\circ\text{C}$),可以通过设计上的优化和多重保证措施来预防铵盐结晶发生。针对单塔闭式流程,其设备布置和管线系统简单,但从能量有效利用来看,低温冷凝液一般是 40°C 左右,直接进入汽提塔内不利于汽提效率的提升,建议先利用低温冷凝液进入塔顶冷凝器中先回收掉塔顶酸性气的热量,这样不仅使得进入塔顶的冷凝液在合适的温度(90°C)下操作而提高汽提

效率,也能减少循环水的使用且提高操作的可靠性,优化后的流程如图5所示。

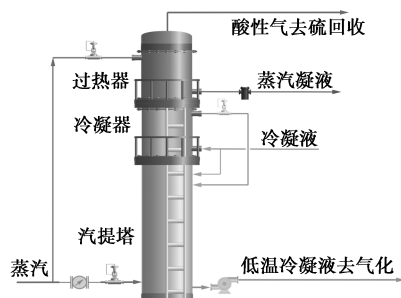


图5 单塔闭式汽提优化流程示意图

首先,防腐的措施应重点集中在材质的提升上,一般的300系列奥氏体不锈钢(如S30403、S30408和S32168)很难长时间抵抗住 NH_4COO^- 、 Cl^- 和 H_2S 等的腐蚀,通过挂片实验和项目实践来看,建议将汽提塔塔板(填料)材质换成钛材等抗腐蚀性强的材质。从经济性的角度来看,钛材价格较贵,而腐蚀的重点区域集中在塔顶凝液回流集中的区域,可以将腐蚀较轻的塔下半部区域换成较经济的S31603,塔体则采用S31603。其中,塔顶冷凝液换热器的换热管是腐蚀重点发生的区域,建议将换热管材质提升为钛材。从优化后运行结果来看,汽提装置运行情况良好,并未出现明显的腐蚀和堵塞发生^[11-12]。

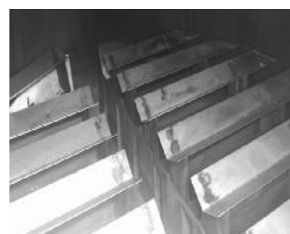
其次,防堵的措施应当重点关注在酸性气温度的控制和堵塞及时响应上。一般出口酸性气压力和安全阀都设置在出口去硫回收管线上,存在冷凝液换热器或汽提塔堵塞而无法及时响应的风险,建议放置到汽提塔塔顶,并在冷凝液换热器出口设置压力报警。优化后流程实现了酸性气和低温冷凝液温度的匹配,建议在冷凝器出口设置温度报警并在低温冷凝液管线上设置自控阀组配合调节。管线系统的温度控制建议通过过热器蒸汽调节阀和出口温度的配合调节,以及防止出口酸性气管道保温效果差而加装夹套。

3 结果与讨论

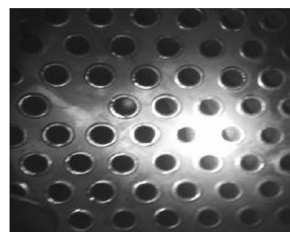
通过对以往设计的汽提装置运行情况进行回访,选取腐蚀经常性发生的汽提塔和冷凝液换热器作为对象进行情况分析,如图6(a)、(b)。此次回访汽提系统的改造中,汽提塔塔体采用的是S31603,塔顶冷却器壳程筒体采用的是S32168,换热管采用钛材,管板采用S32168+钛材,塔内件则选用钛材+S31603。从图6(a)来看,汽提塔筒体和内件没有被腐蚀的痕迹,表面光亮,部分内件表面附着

有黄色的垢,根据现场经验推断可能是硫化物。从图6(b)来看,管板表面清洁光滑,几乎没有留下液体附着的痕迹,完好无损且没有被腐蚀的痕迹。据业主反馈,可能由于现场操作没有严格按照设计要求来,一般饱和蒸汽的用量偏少,塔釜冷凝液中氨含量易超标,引起腐蚀,但是相较于同类型汽提装置,该套装置几乎不存在腐蚀情况发生,更没有出现设备和管道堵塞的问题,汽提效果能达到保证值。

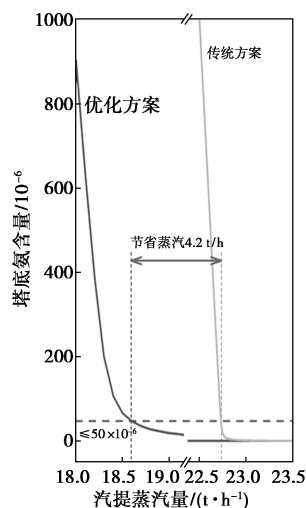
此外,汽提蒸汽的用量是衡量汽提运行能耗的重要指标,相较于一些项目长期使用的循环水冷却式单塔闭式流程(水冷方案),本优化方案不仅能节省循环水的消耗,更能大大降低业主操作蒸汽用量。较水冷方案来看,利用低温冷凝液代替循环水来冷却塔顶酸性气,提高了进塔冷凝液温度且提高了汽提效率,同时降低了循环水消耗。利用流程模拟软件Aspen Plus进行计算,结果表明优化流程较水冷流程能降低大约230 t/h的循环水消耗,大大减轻了全厂循环水管网的压力。此外,汽提效率的提高意味着汽提蒸汽用量的减少,从图6(c)的趋势来看,在满足同一设计指标的情况下,即塔釜氨含量 50×10^{-6} ,优化方案可以为业主节省4.2 t/h蒸汽的消耗。按每吨0.5 MPa饱和蒸汽80元的价格估算,每年能为业主节省约270万元操作费用。



(a) 汽提塔腐蚀情况



(b) 冷凝液换热器腐蚀情况



(c) 单塔闭式优化方案蒸汽指标

图6 单塔闭式优化流运行效果分析

因此,从有效解决汽提装置典型痛难点的角度来看,单塔闭式汽提流程有着明显的优势,通过优化方案的辅助可以实现汽提系统的精准控制,不仅提高了汽提效率,还大大降低了能耗指标和业主运行维护成本,起到了很好的节能降耗的示范作用。

(下转第241页)

关系,最终形成了一种预测 MTO 工业反应器产品气选择性的方法。该方法将产品气选择性与催化剂在反应器中平均停留时间、再生催化剂定炭及甲醇重时空速关联起来,可以量化描述 3 个参数的变化对产品气选择性的影响。预测模型通过引入校正因子一定程度上克服了工业装置与实验装置在反应压力、产品气停留时间上的差异及其带来的影响。

模型对于甲醇制烯烃工业装置正常运行期间主要产品选择性的预测比较准确,其中对于乙烯、丙烯、乙烯+丙烯选择性的预测误差分别为 0.91%、0.80%和 0.55%,对于 C₄ 的预测误差为 1.81%。另外,预测模型还可用于工业装置操作参数的优化,以获得最高两烯收率为目标,辅助装置确定最优操作点。该方法同样适用于催化剂择形效应控制产品气组成且随停留时间显著变化的其他反应体系。

参考文献

- [1] Mihail R. Kinetic model for methanol conversion to olefins[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1983, 22: 532-538.
- [2] Park T Y, Froment G F. Kinetic model of the methanol to olefins process. 1. model formulation [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 4172-4186.
- [3] Park T Y, Froment G F. Kinetic model of the methanol to olefins process. 2. experimental results, model discrimination, and parameter

- estimation[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 4187-4196.
- [4] 王亮,王智权,袁志宏,等.工业甲醇制烯烃 MTO 反应再生系统机理模型构建方法;CN202210351913.2[P]. 2022-06-24.
- [5] Bos A N, Tromp P J. Conversion of methanol to lower olefins. kinetic modeling, reactor simulation, and selection[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 3808-3816.
- [6] Gayubo A G, Aguayu A T, Sanchez del Campo A E, et al. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 292-300.
- [7] 齐国祯. 甲醇制烯烃(MTO)反应过程研究[D]. 上海:华东理工大学, 2006.
- [8] Hereijgers B P C, Bleken F, Nilsen M H, et al. Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2009, 264: 77-87.
- [9] Kaarsholm M, Joensen F, Nerlov J, et al. Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 5527-5532.
- [10] Haw J F, Song W, Marcus D M. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res, 2003, 36: 317-326.
- [11] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation in the MTO reaction over SAPO-34 [J]. Catal Lett, 1993, 20: 329-336.
- [12] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from mechanism studies[J]. J Catal, 1994, 149: 458-464.
- [13] Ding J S, Hua W Q. Featured chemical industrial parks in China: History, current status and outlook [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2012, 63: 43-53. ■

(上接第 235 页)

4 结语

变换汽提装置在脱除气化和变换水系统中的氨中起到了至关重要的作用,有效避免了氨在水系统中的富集,从而避免了气化和变换系统中附属设备、管道和阀门的腐蚀和堵塞。通过以往项目经验来看,着重分析了汽提装置典型的痛难点以及以往主流汽提流程的问题,提出了一种一体式单塔闭式汽提流程,并针对性给出了优化的措施与建议。从结果来看,目前汽提装置运行良好,未见明显的腐蚀和堵塞影响生产,并且实现了能量的有效利用,以期为同类型装置提供借鉴。

参考文献

- [1] 邓志茹. 我国能源供求预测研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2011.
- [2] 陈乐,李立,马越. 新型煤化工产业技术及经济性分析[J]. 现代

- 化工, 2015, 35(1): 6-10.
- [3] 于利红,李滕,李彩艳,等. 整体煤气化联合循环发电系统发展现状[J]. 山东化工, 2020, 49(22): 109-111.
- [4] 代厚鑫,张先锋. 水煤浆气化过程中氨的转化及系统中 NH₃ 含量控制[J]. 煤化工, 2021, 49(5): 40-43.
- [5] 刘岸. CO 变换凝液汽提运行前后水系统分析[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 197-200.
- [6] 徐健. 煤气化特性及氨的迁徙规律试验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012.
- [7] 陈忠,袁帅,梁钦锋,等. 水煤浆气流床气化过程中氨的迁移[J]. 化工学报, 2008, 59(11): 2884-2890.
- [8] 李志,张跃强. CO 变换汽提系统腐蚀问题及技改措施[J]. 氮肥技术, 2020, 41(6): 6-8.
- [9] 刘胜凯,郑康,朱俊. 关于变换凝液汽提塔腐蚀问题探讨[J]. 天津化工, 2017, 31(6): 28-30.
- [10] 张金华. 变换凝液汽提系统腐蚀原因探讨[J]. 小氮肥, 2014, 42(8): 13-15.
- [11] 熊同国,张洋. 变换凝液汽提工艺对设备设计选材的影响[J]. 化肥设计, 2012, 50(4): 18-20.
- [12] 余汪炎,盖伟伟,王荣陈. 变换汽提塔塔内件更换钛材总结[J]. 小氮肥, 2016, 44(11): 14-16. ■