

1.35 MPa 全低变流程的应用和改进

高从新

(江苏丹化集团有限责任公司, 丹阳 212300)

摘要:对 1.35 MPa 全低变装置的技术改造从几个方面进行了总结:①抓好技术改造配套措施;②严格工艺技术管理,优化操作;③催化剂的寿命;④变换系统设备管道的腐蚀;⑤全低变技术的推广应用。

关键词:氮肥;全低变;技术改造

中图分类号:TQ113.264.2

文献标识码:A

Application and technical transformation of 1.35 MPa total low-temperature shift technology

GAO Cong-xin

(Jiangsu Danhua Group Co., Ltd, Danyang 212300, China)

Abstract: Experience from technical transformation of 1.35 MPa total low temperature shift equipment are summarized as follows: grasping well the complete sets of measures for technical transformation; strict management of technology and optimization of operation; lifespan of catalysts; pipe corrosion prevention of shift system; popularizing of the total low temperature shift technology.

Key words: nitrogenous fertilizer; total low temperature shift; technical transformation

1991年,江苏丹化集团(简称丹化)自行开发设计了“1.35 MPa 全低变流程”,1998年该技术被列为小氮肥十大推广项目之首。如今,该流程已在丹化运行 10 年多,经过不断改进,运行状况良好,主要操作条件稳定。笔者在本文中介绍该技术实施中的一些经验和体会。

1 抓好技术改造的配套措施

丹化公司全低变装置的技术改造应用了湖北化学所生产的 Co-Mo 低变催化剂,利用该公司现有生产基础设施和条件,在抓好技改关键和严格工艺管理、优化操作等方面,采取了若干因地制宜的技术措施。主要包括:工艺流程的合理设置;流程和设备的简化;主要设备结构的改进;气质和水质的净化及公用工程的配套;催化剂的保护措施;对一、二次脱硫的简化和改进;硫化方法的改进及反硫化的防止;循环热量及汽/气比的优化计算与控制;严格工艺管理,适当提高自控水平,便于操作控制;开停车方法的改进;强化保温措施、减少热损失等方面。

1.1 全低变流程和设备的设置与改进

(1) 简化流程

在整个主流程中,只有 1 炉、1 塔、1 个主热交换器、1 个段间冷却器、2 个水加热器和 1 个冷凝器。该流程的合成氨能力为 2.5 万 t/a,换热器总面积只有 648 m²,使全低变流程和设备都相当简单;而同等规模的某“中串低”流程设计,总换热面积就达 1 450 m²,某 1.5 万 t/a 合成氨能力的“改造式全低变流程”总换热面积为 899 m²(如折合成 2.5 万 t/a 合成氨能力时总面积可达 1 498 m²)。

(2) 全低变装置对热回收流程和热回收设备的改进

①在 1 台三段式变换炉的一、二段之间设置了 1 台面积仅 27 m²的段间冷却器,取代了换热器或蒸汽过热器;

②采用了 1 台仅 90 m²的碳钢/不锈钢复合材料的主热交换器,基本上解决了腐蚀问题;

③选用 $\Phi 1\ 200$ mm 板式饱和热水塔(而其他设计中填料式饱和热水塔大多在 $\Phi 1\ 800$ 左右)既适应

了全低变工艺热水循环量较小的要求,又节省了投资;

④配之以热水流程的改进,使热水通过热水泵→二水加→一水加→段间冷却器→饱和塔串联流程,从而提高了入饱和塔的热水温度,热回收效果好,做到了一段催化剂不加蒸汽即可维持生产,蒸汽单耗大幅度下降,每吨氨一般在0.2~0.25 t,节能降耗效益十分明显。

1.2 为“全低变流程”配套的技术措施

(1) 强化工艺气体的净化措施

为防止油水、煤灰、尘屑等杂质带入催化剂层,覆盖催化剂表面、结皮、结块及堵塞催化剂层孔隙,影响催化剂性能,堵塞设备、管道,增加系统阻力、影响生产,从技改一开始就强化了气体的净化,采取以下措施:

①在煤气柜出口总管处设置1台旋流板洗气塔,对煤气进一步降温除尘、除煤焦油。

②在湿法脱硫系统的进口和出口各设置1台清洗塔。

③在煤气进压缩机之前,新增加1套 $\Phi 2\ 800$ mm 静电除焦油塔。

④保留高压机一、二段水冷器,发挥其冷却降温及除油水的作用。

⑤在原料气二段出口,进变换系统之前,新增1台 $\Phi 2\ 000$ mm 焦炭过滤器,并定期蒸煮。

⑥高压机采用无油、少油润滑技术,尽量减少油污携带量。

(2) 抓好水质和蒸汽品质

在全低变系统中,热量的回收除主热交换器是直接换热外,主要由热水循环来完成。补充水水质直接影响循环热水的品质,含盐量高、总固体含量过高会带来一系列问题。蒸汽品质不良亦会有同样的问题。盐分的析出,会使催化剂结皮、结块,影响活性,增加阻力,影响全低变流程的生产。

丹化有自备热电站,变换系统使用的补充水是发电锅炉的一级脱盐水,水质较好;补充蒸汽是发电后的背压蒸汽,品质较好。规定的循环热水总固体质量分数 $< 5 \times 10^{-4}$,实际生产中大多在 2×10^{-4} 左右。这样的水质、汽质,对保护催化剂的性能、改善设备生产条件,延长生产周期,起到了重要的作用。

(3) 催化剂上层采用保护剂抗氧剂

一般情况下,半水煤气中含有0.4%~0.5%(体积分数)的氧气,不加处理,对Co-Mo低变催化剂将产生致命的影响。由于Co-Mo催化剂在硫化态才有

活性,氧进入系统将造成Co-Mo催化剂永久失活,特别是一段催化剂。因此,使用并用好抗氧剂,非常关键。必须进一步提高对气体的净化除氧技术,以延缓催化剂寿命。

(4) 抓好碳化二次脱硫

二次脱硫虽然不属于全低变本身的问题,但是由于变换气中 H_2S 浓度较高,严格控制碳化无硫氨水的二次脱硫,才不致于影响整个合成氨生产的全局。

2 严格技术管理,优化操作

通过生产实践,在丹化1.25 MPa全低变流程的全低变装置上,实现了长周期、稳定的生产,达到了增产节能,提高经济效益的目的。丹化的全低变装置并没有采取多少特殊的措施,只是有一个比较好的全低变流程和与之相配套的设备,有许多是原有的基础设施。在气体的净化上,仅仅增加了1台静电除焦油塔,而新增的焦炭过滤器在很多化肥厂的变换系统都有;水质、汽质条件不变。

经过近10年来的生产实践,我们体会到严格执行工艺指标,注意对 O_2 、 H_2S 含量以及汽气比的控制,不断优化操作对于减缓设备腐蚀,延长催化剂使用寿命,使全低变长期稳定运行,达到增产、节能降耗,安全生产十分关键。生产实践证明,强化管理十分重要。

3 催化剂寿命

要控制好全低变装置,关键问题是要保护催化剂。我们的体会是,第一,要配套并用好催化剂保护剂——脱氧剂;第二,抓好气质、水质、蒸汽品质,尽量防止或减少油水、煤灰、尘屑杂物带入催化剂层;第三,严格控制各项工艺指标,如 O_2 、 H_2S 、汽/气比等,防止反硫化,避免伤害催化剂活性,从工艺方面保护好催化剂。近10年来,除因外界因素(大运河断航疏浚整治)导致一次催化剂氯离子中毒外,催化剂从未发生过反硫化及其他损害催化剂的问题。

4 变换系统设备管道的腐蚀问题

加压变换系统部分设备管道的腐蚀是多年来的老大难问题。对于全低变技术,由于半水煤气中含有较高的 H_2S ,腐蚀会更厉害一些。实践证明,该系统延长了设备寿命,延长了生产周期,基本上解决了全低变的腐蚀问题。

(1)多年来饱和热水塔及出口管道未发现明显的腐蚀。加压变换系统的饱和塔及其出口管道是监

测重点,每年都要进入饱和塔塔内检测,对于出口管道除测量壁厚外,还采用钻洞检测,均未发现有明显的腐蚀。例如饱和塔塔板采用 4 mm 厚碳钢筛板,只在第一、二块发现有局部冲蚀,其他塔板大部分完好。

(2)对于加压变换设备,要完全做到不腐蚀,不更新是不可能的。除主热交换器是不锈钢/碳钢复合材料外,变换系统的设备、管道全部采用碳钢。更换及修复的设备有:主热交换器(半侧),第一水加热器 1 台,冷凝器 2 台(其中 1 台是使用 10 多年的氨冷器代用)和段间换热器 2 台,腐蚀情况大致如下:

主热交换器。壳体采用碳钢,管束为不锈钢,管束内走半水煤气。后来发现个别不锈钢管泄漏,说明不锈钢也会被腐蚀。据有关文献分析,腐蚀机理为半水煤气中含有 O_2 、 H_2O 及 H_2S 等酸性气体,在 $200^\circ C$ 以下, H_2S 在有 O_2 及 H_2O 存在下,形成 SO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} ,即使是不锈钢,长久运行也难耐其腐蚀。

第一水加热器。经计算其局部管壁温度接近露点,当主热交换器发生泄漏时,半水煤气直接进入第一水加热器即易引起腐蚀(有 O_2 及酸性气体存在)。

段间冷却器。因设备太小,纯属冲蚀穿孔,未冲蚀处管束完好,表面光亮。

除采取若干一般防护措施外,采用调控循环水水质的办法,控制 pH 值在 8~9,以减缓腐蚀。实践证明,凡是系统内工艺气体及热水能到达的地点,都能起到防护作用;而在工艺管线的死角,曾局部发生焊缝腐蚀泄漏。因此,配管上应尽量减少死角。这种情况说明,只要采取适当的防护措施,全低变的设备、管道腐蚀并不是很严重的,甚至比传统的加压变换系统还要好一些。

值得注意的是,采用气相加氨的办法来调控循

环加热水,pH 值 8~9。这样,当循环水 pH 值达到 8~9 时,在气相有过量氨气存在。生产表明,这个办法有明显抑制腐蚀和缓蚀作用。气相加氨的部位在饱和塔的下部,首先对饱和塔起到缓蚀作用。这一办法提供同行单位参考,其原因和机理尚待进一步研究。

5 全低变技术的推广应用

经过较长的生产实践考验,全低变的工业生产应用技术已经成熟,运行安全可靠,节能降耗效果明显,经济效益显著,该技术的先进性近年在国内外已引起关注,许多专家认为它是继“中串低”流程以来变换技术的又一次革命,可以在氮肥行业加以推广。全低变技术的推广应用可以采用典型的全低变流程,亦可采用改造式全低变流程。大体上有 3 种方式:

(1)对于拟新建变换系统的,可以按全低变流程的技术要求,依照各自的计划,重新设计和布局,这种改造比较理想。

(2)对于原加压中变系统,只要局部改造,调整一些设备,更换全低变耐硫 Co-Mo 催化剂,即可实现。

(3)对于原是“中串低”流程的厂,改造较为容易,只要对工艺流程和设备加以调整,更换催化剂后,即可实现全低变生产。改造后不仅可以去掉不少设备,大大减少换热面积,而且可以提高生产能力,甚至产量可以翻番。

应该提醒的是全低变技术改造应根据该技术自身的特点和需要,采取若干相应的技术措施,特别是催化剂的保护措施,而不是简单地更换一下低变催化剂就能够完成。■

2002 年《现代化工》增刊征订通知

经有关方面审查并批准,《现代化工》于 2002 年 6 月 30 日出版 1 期增刊。该期增刊共征集和精选论文 59 篇,其中“专论与评述”2 篇,“技术进展”22 篇,“科研与开发”15 篇,“工艺与设备”9 篇,“环保与安全”4 篇,“管理之窗”2 篇和“知识介绍”5 篇,总页码 210 页。增刊现开始在全国范围内征订,工本费为 40 元/本(含邮费),有意者请与本刊编辑部联系,数量有限,欲购从速! 凡是 2002 年《现代化工》的订户,仅付 10 元邮挂费即可得到增刊。

电话:010-64444090/64444095 转 837~842 传真:010-64437104 E-mail:mei@mail.encic.gov.cn

邮购方式:欲购买增刊者,可通过银行电汇或邮局汇款

汇款请寄:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

开户行:农行亚运村支行营业室;帐号:30922770-1610

帐户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司