

生产技术 经验总结

## 氢回收工程的改造与投运

宋红慧

(山西焦化集团有限公司化肥厂, 山西 洪洞 041606)

[摘要] 合成氨生产过程排放的尾气通过氨回收及其配套的氢回收装置回收其中的氨及氢气, 解决投运过程中存在的问题, 使尾气再进一步回收, 取得环保、经济效益双丰收。

[关键词] 氢回收; 尾气; 问题; 改进

[中图分类号] TQ 116.2 [文献标识码] B [文章编号] 1004-9932(2001)04-0019-03

### Transformation and operation of hydrogen recovery project

SONG Hong-hui

(Shanxi Coking Group Ltd; Hongdong 041606, China)

**Abstract:** Ammonia and hydrogen contained in the tail gas from the ammonia syn. Loop are recovered through ammonia/hydrogen recovery unit. The problem during the operation is solved and the tail gas is further treated, thus achieving good result in environmental protection and economic benefit.

**Key words:** hydrogen recovery; tail gas; problem; transformation

氨合成过程中排放尾气(弛放气、吹除气)的回收治理工作, 是化肥企业环保治理工作的重点项目。我公司合成氨尾气的综合利用, 经历了一个由单纯常压制氨水、回收液氨(1994年10月氨回收改造工程投运)到回收氢气(1997年6月氢回收工程投运)的过程, 寻找到了—条较好的资源综合利用途径, 不仅取得了较好的经济效益和社会效益, 同时也为进一步开发氢后产品创造了条件。

#### 1 概 况

纵观化肥行业其它兄弟厂家的尾气治理工作, 虽各有特色, 但不尽完美, 他们有的单纯制氨水, 有的氨回收成液氨, 但未配套氢回收; 有的虽上了氢回收, 但由于采用的是膜分离法, 无法回收贮罐气中的氢气, 而且预处理过程制的氨

水仍存在污染。我们在选择与氨回收相配套的氢回收模式上作了比较完备的考虑, 回收了弛放气和吹除气, 根除了尾气污染的问题。

我公司氨回收改造工程自1994年10月投运以来, 运行良好, 年回收液氨1300 t以上。氨回收排放的尾气, 其中含氢气约59%, 送燃料管网燃烧, 资源浪费严重。为了充分利用资源, 我们采用了变压吸附提氢工艺, 将产品气送回合成氨系统以增产合成氨, 解吸气仍送回燃料管网。目前从含氢混合物中提纯氢气, 工业上采用的主要有深冷分离法、膜分离法和变压吸附分离法。深冷分离法历史最久, 工艺成熟可靠, 具有容量大、收率高等缺点, 但工艺流程和设备复杂, 设备调试和操作要求严格, 投资和能耗都比较高; 膜分离法虽然工艺简单, 但存在回收率低、产品纯度不高等特点, 不利于氢后产品的开发, 并且由于其高压侧压力要求高, 低压尾气(弛放气)无法回收。在选择与氨回收相配套的氢回收装置模式上, 我们排除了前两种方法。而采用了变压吸附分离法。我们采用的是四塔二均工艺, 具有工艺

[收稿日期] 2001-02-23

[作者简介] 宋红慧(1968-), 女, 山西洪洞人, 1991年毕业于太原理工大学, 工程师

流程简单, 设备少, 自动化程度高, 能耗低, 产品纯度高特点。另外不需要动力设备, 在气源压力下即可吸附提浓, 常压下脱附再生, 吸附前后压差变化不大, 产品气可直接配入高压机入口, 整个运行过程几乎无动力消耗, 且可根据需要对产品气纯度作相应调整。考虑到除氨塔采用稀氨水循环使用, 尾气氨含量较高, 而氨分子极性较强, 不易脱附的特点, 变压吸附前设一级变温吸附干燥装置, 使入变压吸附装置前氨含量 $< 200 \times 10^{-6}$ 。氢回收工程 1997 年 6 月 10 日试车, 运行至今, 受原料气量限制, 平均处理气量为  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  左右 (设计处理能力为  $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ )。产品气量大约为  $500 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

## 2 设计中存在的问题与改造情况

原氨回收吸收塔为填料塔, 净化度不高, 一般尾气氨含量为  $0.5\% \sim 1.0\%$ , 为满足氢回收工艺要求, 将尾气氨含量降至  $0.1\%$  以下, 将原来的填料塔改为等温板式泡罩塔。投用过程中存在以下问题

### 2.1 除氨塔降液管偏小

试车过程中, 发现除氨塔严重带液, 经分析和计算, 原因为除氨塔降液管流通面积不够。原设计除氨塔降液管为 DN 25 的管子两根, 对其进行校核, 两根降液管每小时最多可以流过  $0.708 \text{ m}^3$  的液体。而进入除氨塔的稀氨水流量为  $1.5 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ , 原降液管远不能满足工艺要求, 因此, 重新确定降液管。

选降液管液体流速  $w$  为  $0.15 \text{ m/s}$ , 稀氨水流量为  $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ , 查管径、流量、流速关系算图, 并根据塔板的实际情况, 降液管选为 DN 50 的管子二根。

最上一层塔板与旋流除沫器距离为  $230 \text{ mm}$ , 小于塔板间距 ( $250 \text{ mm}$ ), 气液分离空间不够, 经过校核计算, 10 层板足以满足洗氨要求, 因此决定去掉最上一层塔板, 将 11 层塔板改为 10 层。经改造后彻底根除了带液问题。

### 2.2 除氨塔压力不易调节

除氨塔压力调节阀 PV - 03, 型号为 ZMAN - 16K, DN 80, 阀前压力为  $1.5 \text{ MPa}$ , 压差为  $0.01 \text{ MPa}$ 。开车过程及氨回收单独投运时, 由于尾气不带压, 压差约为  $1.5 \text{ MPa}$ , 使用 PV - 03 起不到稳定除氨塔压力的作用。因而用原吸收塔调节阀

PV - 01 临时代用, 该阀型号为 ZMBM - 64K, DN 25, 阀前压力为  $1.5 \text{ MPa}$ , 阀后为  $0.4 \text{ MPa}$ , 投运氨回收时, 采用旁路阀辅助调节, 可基本满足生产要求。

### 2.3 除氨塔浓氨水出口管线偏小

除氨塔浓氨水出口管线原设计为 DN 25, 位于除氨塔底, 不能满足工艺要求, 在征得设计单位同意后, 在塔下部增开一个 DN 50 的管口作浓氨水出口管线, 原 DN 25 管线作排污管用, 由于新开的管口距气相入口较近, 其向下的弯头长度不够, 运行过程中液相夹带气泡, 将弯头长度加至  $200 \text{ mm}$ , 解决了浓氨水带液和底部排污问题, 保证了吸收和蒸氨系统的稳定运行。

### 2.4 干燥塔升降压速率过快

变温吸附系统干燥塔为两台, 一塔吸附时另一塔再生。干燥塔吸附时压力为  $1.5 \text{ MPa}$ , 再生时压力为  $0.03 \text{ MPa}$  左右。切换过程中, 只有  $2 \sim 3$  秒时间进行均压, 然后直接切换, 充卸压速率过快造成了诸多不良后果:

- (1) 所装填吸附剂 13X 分子筛粉化严重;
- (2) 程控座板阀密封垫严重磨损、内漏;
- (3) 内漏导致原料气大量损失, 解吸气压力居高不下;
- (4) 切换过程不平稳, 影响吸附压力。

我们从以下两方面进行了改造。

(1) 吸附剂由 13X 分子筛更换为强度较大的活性氧化铝。

(2) 在干燥部分液压控制系统上增加单项节流阀, 使切换时阀门缓缓打开 (大约  $8 \sim 10 \text{ s}$ ), 降低了升降压速率。

改造后, 干燥部分运行状况得到了较大改善, 投运之后运行基本稳定。

## 3 氢回收的运行效果

### 3.1 运行情况

表 1 是 1997 年 9 月 19 日~ 28 日氢回收运行的部分数据。

从表 1 可以看出, 由于目前合成氨系统低负荷运行, 入氢回收原料气流量最大为  $1606 \text{ m}^3/\text{h}$ , 最小为  $626.9 \text{ m}^3/\text{h}$ , 平均为  $1145 \text{ m}^3/\text{h}$ 。氢气回收率最高为  $86.5\%$ , 最低为  $64.9\%$ , 平均为  $75.6\%$ 。产品气流量平均为  $588.9 \text{ m}^3/\text{h}$ , 纯度为  $89.8\%$ 。

表 1 氢回收运行情况  
(1997 年 9 月 19~ 28 日)

日期	原料气流量 m <sup>3</sup> /h	产品气流量 m <sup>3</sup> /h	产品气纯度 %	氢回收率 %
19	1300.5	779.5	85.7	86.5
20	1155.6	634.5	89.1	82.6
21	1606.0	880.5	76.3	81.1
22	1462.1	819.8	90.0	85.2
23	1210.6	537.4	91.8	68.8
24	1420.8	727.3	98.3	76.4
25	756.0	315.2	92.8	65.4
26	1279.0	653.6	90.9	77.6
27	631.6	288.5	86.6	66.8
28	626.9	251.8	95.7	64.9
平均	1145.0	588.9	89.8	75.6

其间, 监测干燥塔后氨含量最高为  $82 \times 10^{-6}$ , 产品气中 CH<sub>4</sub> 含量最高一次为 2.5%, 一般在 1.0% 左右, 能满足工艺要求。

### 3.2 增产合成氨

在目前系统低负荷生产情况下, 按吨氨消耗 H<sub>2</sub> 量为 2190 m<sup>3</sup> (设计消耗值) 计算, 氢回收所产氢气每小时增产合成氨 0.24 t, 每年生产时间以 8000 小时计, 每年增产合成氨 1920 t。每年去燃料管网气量为 4450 km<sup>3</sup>。

### 3.3 对优化合成操作条件的意义

氢回收产品气流量以 588.9 m<sup>3</sup>/h 计, 纯度为 89.8%, 送入合成系统后, 除按氢氮比为 3:1 消耗掉 180.21 m<sup>3</sup>/h 氢气外, 每小时积累氢气 348.62 m<sup>3</sup>, 合成氨系统新鲜气量以 20000 m<sup>3</sup>/h 计, 新鲜氢为 75%, 加入氢回收产品气后, 新鲜氢为 75.4%。

合成塔循环气量以 100 km<sup>3</sup> 计, 10 小时循环氢可提高 3.5%。

以上计算表明, 根据合成氨系统的具体操作条件, 通过调整氢回收的产品气纯度, 可获得不同比例的氢氮混合气, 送入合成系统后, 可在一定范围内调整氢氮比, 优化合成操作条件。因此开好氢回收, 氢回收, 也是搞好化肥系统氨碳平衡的重要条件之一。

## 4 存在问题及改进建议

### 4.1 除氨塔压力调节问题

除氨塔现采用 PV-01 调节阀, 在氢回收投运及气量变化较大时, 需开旁路阀手动调节, 存在一定的安全隐患, 建议采用图 1 所示办法进行改造, 这样, 在氨回收单独运行时, PV-03 全开,

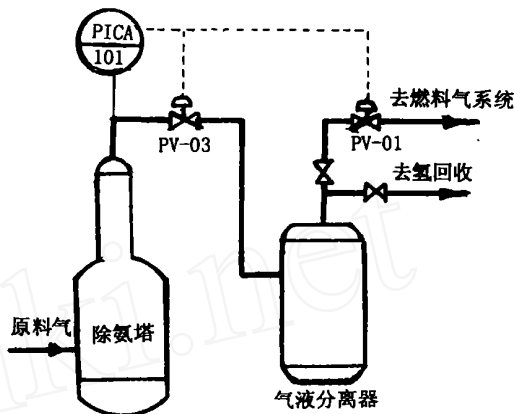


图 5 除氨塔压力调节改造方案

投运 PV-01。氢回收投运后, 投运 PV-03, 并且在系统发生超压及事故状态时, PV-01 可自动打开泄压。

### 4.2 干燥系统的充泄压问题

干燥系统经过改造, 运行状况得到了较大的改善, 但仍存在以下问题:

- (1) 均压时解吸气瞬间断气;
- (2) 切换时仍不够平稳, 影响吸附压力;
- (3) 切换时升降压速率仍偏大, 影响吸附剂的使用寿命。

建议增设泄压管线和解吸气近路管线 (图 2 中虚线部分), 在切换前提前充压, 切换后缓慢泄压 (如图 2 所示), 以确保干燥塔及吸附剂安全。1998 年改造时, 在干燥塔入口增设了充压管线, 用液压程控截止阀控制气量, 充压时间为 5m in, 基本上解决了催化剂的粉化问题。

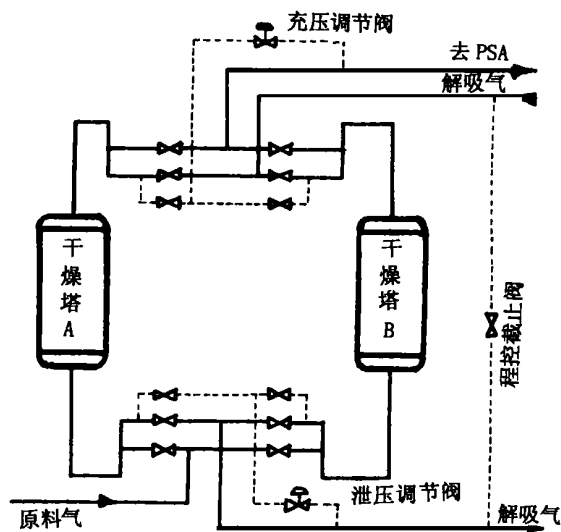


图 2 干燥系统改造方案

# 氨氮废水的处理

李艺峰

(湖南大乘资氮集团有限公司, 湖南冷水江 417506)

[中图分类号] X781.4 [文献标识码] B [文章编号] 1004-9932(2001)04-0022-02

氨氮废水的排放是当前氮肥厂较大的一类污染源。大量的氨氮废水注入江河湖泊之后,引起自然生态大面积的富营养化,不仅破坏生态平衡,而且由于局部地区水体污染严重,给工业用水的预处理带来极大的困难。为进一步改善厂区周围环境及资江水质状况,确保污染物排放达标,我公司对尿素生产过程中产生的高浓度氨氮废水进行了深度水解处理,取得了良好的效果。处理后各项指标完全达到了国家规定的排放标准。

## 1 氨氮废水的水质特征

我公司合成氨、尿素设计生产能力分别为 180 kt/a 和 300 kt/a,生产旺季氨氮废水排放量为 800~1000 m<sup>3</sup>/d。废水中的主要污染物来源于设备、管道中未反应完全残留的 CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 及尿素等,水质随生产的变化波动较大,见表 1。

表 1 氨氮废水水质

项 目	一般范围	平均值
水温/℃	40~70	55
pH	7.5~9.8	8.8
COD <sub>Cr</sub> /mg/L	1000~1800	1450
NH <sub>3</sub> -N/mg/L	10000~18500	14000
尿素/mg/L	2000~6500	4500

[收稿日期] 2001-01-30

[作者简介] 李艺峰(1963-),男,湖南冷水江人,1986年毕业于湖南大学,工程师

## 4.3 解吸气连续平稳外送问题

氨回收投运初期,解吸气一直未能得到回收,主要是解吸气压力波动大,时有时无,而影响解吸气平稳外送的因素主要有以下两方面。

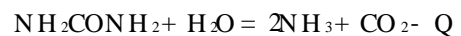
(1) 干燥塔切换过程瞬间断气,改进方案已在 4.2 中说明。

(2) 解吸气缓冲罐容积偏小,致使逆放终压

## 2 氨氮废水处理工艺流程

废水中的氨、CO<sub>2</sub>在搅拌、曝气、气提等物理作用下,易于从水中逸出,解吸就是利用蒸汽使废水中的 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 从中逸出。但在低温低压条件下,只能去除 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>,废水中的尿素很难分解。

尿素的水解按如下反应方程式进行:



为了获得满意的速率,要求在高温下反应。

从反应方程式看,应尽可能降低水解器进液中氨和 CO<sub>2</sub> 的含量,才能确保反应进行完全。因此,废水必须先解吸塔内分离出游离的 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>。我公司氨氮废水采用了二段解吸,一段高温深度水解处理工艺,工艺流程见图 1。

## 3 调试运行情况考核结果

该处理工艺的核心是水解塔和解吸塔内的温度、压力是否稳定、适宜,它直接影响到处理后冷凝液中氨氮、尿素的含量。在试运行过程中,对装置暴露的缺陷进行了多次整改,使装置具备了高负荷生产条件。

2000 年 11 月 18~20 日,公司生产部组织有关单位对该装置进行了连续 72 h 高负荷生产现场考核验收。基本上按设计能力(30 m<sup>3</sup>/h 左右)运行,装置考核的重点是解吸塔和水解器各项工

偏高(0.1 MPa 以上),而解吸气缓冲罐设计最大工作压力为 0.06 MPa, PV-10 放空量又较大,造成浪费。建议放空 PV-10 接至燃料气管线上,加以回收,同时适当增大解吸气缓冲罐的容积。1999 年 8 月利用闲置的 6400 m<sup>3</sup> 气柜,将尾气管线接至气柜入口,利用气柜缓冲稳定尾气压力,从而解决了尾气的平稳外送问题。