

MDEA 脱碳的优化操作带给企业的经济效益

张 鹏 (山西天脊潞安化工有限公司, 山西 潞城 047500)

摘 要: 我国经济不断发展, 工业碳排放量越来越大, 积极探索碳排放控制技术具有较大的现实意义, 而工业脱碳技术能够有效将碳元素转化成为碳酸盐物质从而降低碳排放, 为城市节能环保发展提供助力。尤其是当前我国碳中和事业不断推进, 脱碳技术的应用符合各领域发展需要, 本文首先就 MDEA 脱碳系统技术的原理进行了分析, 而后就其生产流程进行了介绍, 进而针对其优化操作措施所带来的经济效益进行探讨, 以期为同仁提供些许参考。

关键词: MDEA 脱碳系统; 生产; 问题分析; 经济效益

MDEA 脱碳系统是化工企业生产装置中的重要一环, 由于脱碳在焦炉气处理中占据重要地位, 脱碳效率和脱碳质量在一定程度上主宰着整个焦炉气处理生产系统运行的稳定性, 而 MDEA 脱碳系统因为具备低能耗等应用优势受到化工生产企业的认可与青睐, 从而得到广泛应用。通过对 MDEA 脱碳系统生产中的各种问题进行有效梳理总结, 同时探索相应的优化措施, 可有利于进一步提高脱碳质量与脱碳效率, 从而降低系统能耗, 得以提高企业经济效益。

1 MDEA 溶液吸收 CO₂ 的原理

N- 甲基二乙醇胺在普通状态下能与二氧化碳和水产生非常缓慢的化学反应, 生成碳酸氢盐类物质和质子化合物, 利用它的慢速反应能让一种胺类活化剂产生与二氧化碳的反应, 生成大量氨基甲酸酯, 再通过和 N- 甲基二乙醇胺水溶液发生化学反应把它吸收的二氧化碳再转移出去, 从而使活化剂本身得以再生, 如此周而复始。这个过程活化剂起到催化剂的作用。MDEA 脱碳原理模拟图如图 1:

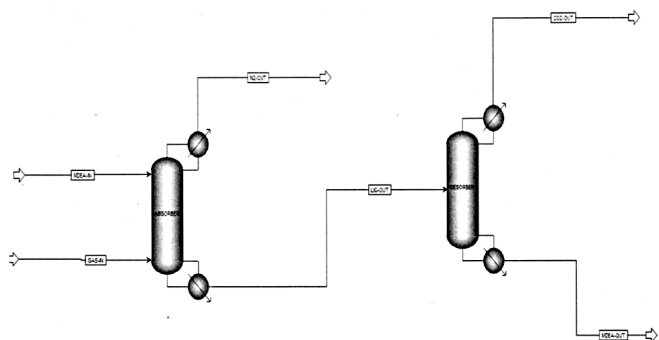


图 1 MDEA 脱碳原理模拟图

N- 甲基二乙醇胺溶液同时具有化学和物理两方面的溶剂性能, 它对二氧化碳具有极强的吸收能力, 可实现低高度吸收塔和溶液循环量比较小的环境中的气体净化度。如果给二氧化碳施加超过 1 巴

的分压, N- 甲基二乙醇胺就能表现出很强的物理吸收性能, 这时它的溶液再生不会有太多能耗, 二氧化碳吸收塔就是利用这种原理设计建造成上下两段的形式, 保证转化气净化度达标。首先半贫液和转化气在二氧化碳吸收塔下段内产生逆流接触, 再逆流接触到贫液, 此时贫液量在塔内溶液总量中占比已经很少了, 但是它经过一系列专业处理后, 溶液内部也只残余很少的二氧化碳含量, 转化气内的二氧化碳由此得以脱除, 从而达到技术标准允许的指标数据, 气体能有效保障净化度。

从技术原理看能随意调节溶液浓度, 具体操作过程中却非如此。生产环节还需结合能耗与活性组分的消耗, 还有腐蚀性等因素对实际浓度进行适度调节, 如果加大 N- 甲基二乙醇胺溶液有效浓度含量, 能加快二氧化碳的吸收和溶解速度 (如图 2)。

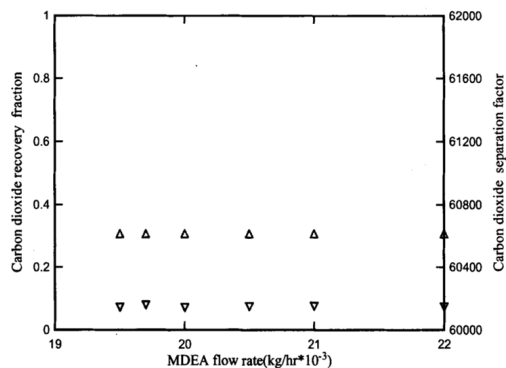


图 2 MDEA 溶液流量二氧化碳捕集效率和分离因子的影响

但是增幅会随着持续加大的浓度变得越来越小, 溶液粘度却越来越大, 对吸收二氧化碳带来不利影响。所以, 通常只控制 N- 甲基二乙醇胺脱碳溶液 20%-50% 的浓度范围, 以稳定剂和促进剂为活化剂成分, 可加快吸收速率, 让溶液表层降低张力, 同时还须有适量缓蚀剂加入, 溶液的起泡和腐蚀性能可有效控制, 对溶液对二氧化碳的吸收有好

处。

2 MDEA 脱碳系统生产流程

2.1 吸收系统

转化气从前工序转化工段过来向吸收塔下段进发,和 N-甲基二乙醇胺半贫液产生上下相反方向的逆流接触,原存于转化气中的二氧化碳被 N-甲基二乙醇胺溶液吸收,转化气实现了脱碳而净化,内部的游离水由净化气分离器脱除,进入冷凝液回收单元,后期系统改造后用于变换气的脱碳工艺。

2.2 闪蒸系统

富胺液由吸收塔底部外流后到达富液闪蒸槽,在 0.6MPa 的压力下降压解吸出大部分 H_2 、 N_2 及部分 CO_2 气体,闪蒸气冷却之后回收至气柜。

2.3 再生系统

富胺液由闪蒸槽底部外流被节流并实施专业升温处理后在再生塔上段闪蒸,内部夹带的多余气体被脱除,富胺液在再生塔以从上到下的形式流动,塔内此时有蒸汽逆流正在上升,二者实现接触,富胺液内的二氧化碳被气提。再沸器安置在再生塔底部,由它负责为再生提供热量,贫胺热液从塔底外流完成热量回收、增压后到达吸收塔上段供给循环使用。位于再生塔顶部的二氧化碳经冷却处理到达专用分液罐,分离出来的二氧化碳气体经过专业处理供费托合成调节氢碳比,完成油蜡产品加工,冷凝液则回流到再生塔顶部待用。

3 MDEA 系统生产过程存在的问题

3.1 脱碳系统出口 CO_2 浓度过高

合成气达到多大程度的净化是合成氨生产的关键技术指标,若合成气含有太多的残碳,鉴于甲烷化炉的反应形式为放热,若此时炉内二氧化碳含量太大,会导致偏高的炉内床层温度,炉内催化剂的有效作用也会被削弱。

3.2 脱碳装置出口夹带氢气

如果脱碳设备出口在生产过程中二氧化碳夹带大量氢气,则表明生产环节氢元素被白白流失而造成资源浪费,同时还严重降低化工产品的质量,企业会因此蒙受经济效益的损失。这种不利情况的诱因有下列几点:一是设备运行。企业的脱碳设备系统中换热器的地位非常重要,如果换热器出现严重泄漏问题,一氧化碳发生炉的设备会发生跳车,引发氢元素大量泄漏,二是管道因腐蚀而产生的铁离子和前工序催化粉尘侵入生产环节,进而进入脱碳溶液,造成溶液降低洁净度而极易产生起泡,由此大量氢元素被二氧化碳携带出去造成资源浪费。

3.3 MDEA 装置腐蚀

N-甲基二乙醇胺脱碳工艺的应用设备受腐蚀因素影响很大,目前国内在此类脱碳设备应用过程中产生腐蚀的因素主要有以下几种:第一,硫化氢和二氧化碳气体遇到高温条件会在湍流区对设备造成严重腐蚀,N-甲基二乙醇胺溶液的使用过程虽然不对运行中的设备带来负面影响,但是不排除溶液内部含有污染物质,它们也会引起设备腐蚀。第二,使用 N-甲基二乙醇胺溶液脱碳会用到活化剂,它的降解也能引起设备腐蚀。N-甲基二乙醇胺溶液本身性质稳定,一旦加入活化剂就会产生某种程度的降解,给运行中的设备带来腐蚀,影响设备质量。第三,设备的生产制造过程如果焊缝部位没有很好进行热处理,产生应力腐蚀是一种大概率现象。

4 节能降耗优化措施的经济收益

4.1 脱碳系统出口二氧化碳浓度过高

此类脱碳设备出口出现过高的二氧化碳含量问题非常常见,导致这种问题的原因很多,原因不同则对应的处理方法也不一样,举例来说,让吸收塔降低气液比,气提处理时鼓风机加大打气力度,溶液进一步纯化,强力吸收富胺液出口流量等都是有效措施。我公司具体调整是每周定期做好 MDEA 溶液浓度分析,未优化操作前每月消耗 MDEA 溶液 2000kg,年累计消耗量达 20t,合人民币约 50 万元,通过回收二氧化碳管线冷凝液及富液闪蒸槽闪蒸气增加旁路等技术改造,年累计节省脱碳溶液消耗约 10t-12t 左右,每年可节省原辅材料消耗 30 余万元,并申报了实用新型专利申请。

4.2 脱碳系统出口夹带氢元素

溶液管控对脱碳系统运行来说比较错综复杂,要求从业人员必须具备极高的专业素质,需要对溶液进行增纯处理,还要管控起泡,冒液,滴液和泄漏等问题,进而有效控制二氧化碳对氢元素的异常夹带。要实现上述优化措施,第一,日常运维要懂得经验积累,提升自身专业技能,脱碳液位须严格控制波动问题,确保生产质量的提升;第二,生产设备的更新须及时,溶液加强过滤力度,升级过滤网,实时监控滤芯性能,对残留在滤网上的物质进行认真分析,加强针对性处理。现场所用板式换热器有重量轻、占地面积小、换热效率高的优点。实际使用过程中,前工序带入系统的触媒灰,结焦,油污垢,降解沉积物,腐蚀产物,聚合物,水中钙、镁离子形成的水垢,管道设备中未清洗吹扫干净

的杂质等,均会对板换的正常运行造成严重影响。由于板式换热器的流道间隙较小,直径大于1.5mm以上的颗粒杂质很容易堵塞换热片通道,使板式换热器流通截面较小,进而降低板式换热器的换热效率,影响设备的安全和工艺指标的控制,严重时会造成后续设备所需要物料的不稳定供给,非停车处理不可。未进行改造前,板式换热器堵塞后直接影响机泵入口溶液的流量,系统低负荷时还可满足生产需求,随系统负荷增加,严重时系统工艺指标出现明显偏差,造成工艺系统被迫减产减量,影响企业收益。根据历次检修情况分析,该装置从停车检修至完成回装需耗时约25h左右,不仅消耗人力物力,还会造成后系统合成油装置的停车,按每小时影响油蜡产量约15t,累计减产约375t左右,造成经济损失约190余万元。通过改进,避免了板式换热器的堵塞情况,只需做到定期清洗Y型过滤网即可,下一步改进在过滤网前后加设压力表,当压力差变化到一定程度立即进行清洗。

4.3 MDEA 装置腐蚀

生产规划对脱碳设备的材质准确选型非常关键,结合生产过程的密切监控,能最大限度地规避设备腐蚀的概率,还要对闪蒸过程产生酸性气体的速度,以及设备其他方面引起腐蚀的速度进行严格控制,这就要求生产企业加强设备运行过程的监控力度,定期净化系统生产设备,防止过多积垢让生产设备降低运行质量。期间为了彻底的解决转化气再沸器因腐蚀造成泄漏的问题,同时降低检修维护成本,特进行技改。再沸器采用固定管板式设计,且液相走壳程,气相走管程,液相运行温度为90℃-117℃,气相为155℃-170℃,再沸器为卧式、液相单进双出设计。换热管距管板液相侧3mm的区域内,有0.125mm的间隙存在,当间隙中的液体在高温下极易气化,产生气泡,发生汽蚀。造成该区域内换热管表面出现麻点状凹坑,致使换热管外壁减薄,最终发生泄漏。重新核算效率及使用温度,将液相走管程,气相走壳程,这样可避免管板间隙发生汽蚀现象。由于现场场地有限,将卧式改为立式,并将原有再沸器内部修复后,回装原位置,与新增换热器并联,保留原有再沸器,进行紧急备用。此次改造可确保合成氨能够满负荷运行,日产360t液氨。每日多产30t液氨,液氨单价为3100元,每日可挽回经济损失9.3万元。增收合计:

每月可增收 $9.3 \times 30 = 279$ 万元

每年可增收 $279 \times 12 = 3348$ 万元

同时整个改造过程盘活了闲置资产,节省304不锈钢换热器采购费用为90万元;施工用304不锈钢管DN400共计100m、DN500共计30m;304不锈钢弯头DN400共计12个、DN500共计2个;以及304不锈钢阀门DN400共计4个、DN500共计1个,总费用200万元。节约施工成本合计:设备及备件材料采购费用90万元+200万元=290万元。再沸器频繁发生泄漏也是很多同类型企业所遇到的共性问题,一直未得到有效改变。此技改方案可引导更多的同类型企业摆脱困境,降低维修费用。

5 结束语

相关人员都了解,在目前的化工生产装置中,对MDEA脱碳系统的应用非常广泛,而脱碳质量和脱碳效果是整个化工生产系统能够持续稳定运行的重要因素,调查MDEA脱碳系统生产情况可以发现,实际生产中仍有一些不足问题的存在,因此当务之急就是详细分析MDEA脱碳系统生产中的实际问题,并有效探讨针对性优化措施。

参考文献:

- [1] 马驰原.活化MDEA脱除二氧化碳技术在合成氨装置上的应用[J].化工设计通讯,2018,44(5):1.
- [2] 杨丽淑.MDEA脱碳技术在我公司的应用[J].中氮肥,2007(2):29-30.
- [3] 李娜,杜少杰,张舒宁,等.新型MDEA-TETA混合胺解吸CO₂的动力学研究[J].化学工程,2017,45(7):4.
- [4] 刘刚.CO₂在AMP促进的MDEA水溶液中的吸收特性研究[D].保定:华北电力大学,2017.
- [5] 陆诗建,李欣泽,赵东亚,等.TETA-MDEA复合溶液吸收与解吸CO₂实验研究[J].山东化工,2019,48(7):7.
- [6] 张国鹏.MDEA脱碳二氧化碳吸收塔腐蚀问题探究[J].中国特种设备安全,2021(22).
- [7] 张卫风,邓兆雄,邱雪霏,等.基于MDEA混合胺CO₂富液的膜解吸法试验研究[J].动力工程学报,2020,40(9):7.
- [8] 张卫风,马伟春,邱雪霏.MDEA-PG吸收剂联合中空纤维膜接触器脱除烟气中CO₂[J].应用化工,2018,47(02):302-305+311.
- [9] 杨国宝.MDEA脱碳工艺技术在河池化工公司的应用[J].化工技术与开发,2006,35(8):4.
- [10] 卢友明,颜廷会.MDEA法脱碳工艺在我厂的应用[J].氮肥设计,2014(6):42-43.