

CO₂ 汽提法尿素工艺中的节能措施及效益分析

杨春林 (盐湖元品化工有限责任公司, 青海 格尔木 816099)

摘要: 文章概述传统汽提法与消耗蒸汽的原因。并归纳出 CO₂ 汽提法中几点基本的节能措施, 如控制蒸汽消耗量、加强设备腐蚀处理等。进一步讨论节能改造举措, 以水解解析与尾气吸收两个系统为例, 讨论运行流程、主要问题与改造设计效果。

关键词: CO₂ 汽提法; 尿素; 节能

CO₂ 汽提法生产尿素的活动中, 很多热能没有被充分利用, 直接由循环水冷却带走, 使热能被大量浪费。另外, 在循环水消耗热能的过程中, 冷却水自身温度上升, 冷却系统管道出现结垢的问题。这些均不利于节能生产。下文主要探讨该种尿素工艺中有关的节能问题。

1 CO₂ 汽提法

1.1 传统汽提法

尿素生产中比较常用的工艺是汽提法, 结合具体的技术, 可以分成氨气与 CO₂ 两种, 国内大多使用后者, 制作难度偏低, 操作简便, 生产步骤少。但池式反应器的运用令尿素框架高度下降, 未能在减少蒸汽消耗方面起到明显作用。传统 CO₂ 汽提法工艺制作尿素中, 利用高低压分解和回收等方式, 主要特征是在运行期间, 控制温度和压力参数, 使制作过程中始终处于压力偏低的状态, 生产环节较少。从高压下降到低压的阶段, 作业比较便利, 实际能耗不多。此外, 转化率偏低, 使尿素实际产量始终难以有效提高。国内尿素生产工业中曾经多次引进设备参数, 在 2011 年, 我国引进博大装置参数, 运行温度是 184.3℃, 生产压力是 14.2MPa, 而氨碳比为 3.12, 水碳比是 0.513, CO₂ 转化率接近 60%, 每吨产量会消耗 920kg 蒸汽量。

1.2 消耗蒸汽原因

CO₂ 汽提法下蒸汽系统包含水解塔与蒸汽饱和器、汽提塔等部分。压力 2.5MPa 的蒸汽注入到水解塔与汽提塔内, 经过冷凝处理后, 来到高压饱和器。其中, 汽提塔的负荷状态受到 CO₂ 转化率与自身效率影响, 使 CO₂ 转化率提升, 氨基甲酸铵分解量减少, 造成汽提塔工作负荷下降, 相应的生产效率自然会提高^[1]。

1.2.1 CO₂ 转化率

其对于尿素合成塔的运行效率有明显影响, 主要干扰条件有温度与氨碳比、水碳比等。在尿素的合成反应中, 氨气与 CO₂ 形成的氨基甲酸铵, 经过脱水处

理得到尿素。在设定温度区间内, 合理提高反应温度, 这样可加快产出尿素的速度, 使 CO₂ 转化率随之上升。在蒸汽反应下, 温度持续升高, 相应的介质腐蚀随之加剧。针对该种问题, 不得不投入造价更高的抗腐蚀材质。在普通工艺参数下, 氨碳比提高, 使平衡压力上升, 过剩氨循环规模扩大, 平衡压力继续提高, 令动力实际消耗增多, 进一步加剧氨循环过程的负荷程度, 继而造成高压圈水量上升, 抑制 CO₂ 转化。

1.2.2 汽提效率

CO₂ 注入汽提塔内, 顶部分布器中会有合成塔液流动, CO₂ 由底部进入, 在合成塔液与 CO₂ 接触后, 发生分解反应, CO₂ 由顶部输入, 运送到高压的甲铵冷凝器中, 随即降低氨分压, 提高分解速度, 产生尿素。在此环节中, 需要明确的问题是: 适度压力可优化 CO₂ 汽提; 尿素溶液在温度提升中, 游离速度提高, 继而加快分解, 有利于吸收; 汽提塔内, 通过气液分布能平衡气液比, 在该比例保持在较高的状态时, 运行效率自然提升。另外, 如果水碳比提升, CO₂ 转化率会下降, 对于汽提效果没有太大帮助, 可适度缩减汽提率。在传统 CO₂ 汽提工艺下, 适度减少分解吸收环节的氨基甲酸铵, 能下调汽提效率。

2 CO₂ 汽提法中基本节能措施

2.1 降低蒸汽消耗量

在 CO₂ 汽提法下, 氨碳比每提升 1‰, 水碳比同样会上升, 保持 CO₂ 转化率趋于稳定, 并且提高氨碳比, 在降低蒸汽消耗方面没有明显帮助。传统 CO₂ 汽提法下, 为控制蒸汽消耗量, 可以尝试降低汽提塔的工作负荷。尿素生产过程中, 回收的氨基甲酸铵内部水分含量偏低, 不足 0.3MPa 的氨基甲酸铵液体量减少, 针对该种情况, 应当提升水压, 使汽提塔的蒸汽消耗量下降。运用传统 CO₂ 汽提法时, 冷凝器内水分处于低温状态, 不能分解加热源, 通常要搭配中压闪蒸设施。无加热源的情况下, 运行负荷容易被干扰, 所以

中压闪蒸程序是不能缺少的。

2.2 部分节能措施

首先, 高压的钾铵泵以及液氨泵都可选择电机变频调速设备, 可以有效下调每吨尿素生产过程的电耗, 具有良好的节能作用。其次, 尿素设备具有 14MPa 合成压力, 和水溶液循环工艺的尿素生产合成压力更低, 同样能起到减少电能消耗的作用。最后, 优化设计常压和低压吸收塔, 由高压洗涤器输出的高压尾气不立即放空, 需先进行降压处理, 待其压力达到 0.4MPa 后, 再送进低压吸收塔内, 继续吸收气体内 NH_3 与 CO_2 。从低压回收系统排放的尾气, 由常压吸收塔进行处理, 可以减少原料耗用量, 还能够降低有害气体的排放污染问题^[2]。

2.3 处理设备腐蚀

尿素制作期间, 设备腐蚀是比较普遍的情况。例如, 晶间腐蚀, 使焊机缝的熔合线遭受腐蚀。溶液内硫化物与水分均会使不锈钢出现敏化反应。该种反应会使材料承受连续腐蚀, 由外向内慢慢侵蚀, 最终产生比较严重的损伤。另外, 均匀腐蚀也是尿素制作中较为多见的问题, 这会使金属材料表面逐渐缺少光泽、粗糙。而选择性腐蚀, 则主要针对缝隙, 使生产机组备受损害, 运行效率下降。 CO_2 汽提法制作尿素时, 通常是由于介质温度与物料出现变化, 前者会使高压装置出现腐蚀问题, 对于尿素设备来说主要面临的是还原性腐蚀, 促使原液还原物质形成, 继而加剧电化学腐蚀程度。而介质物料改变同样会干扰高压设备的正常状态。制作尿素期间, 电化学腐蚀会随之加剧。面对上述问题, 日常应对腐蚀问题中, 厂家需选用更好的材料, 控制腐蚀率, 使整体生产能耗下降。另外, 尿素生产期间, 还会因为某些条件的干扰导致停产, 高压物料封塔运行时, 内部含氧量下降, 其他物料不断消耗中, 通常仅能保持一日, 倘若在此期间没有添加新物料, 便要实施排放处理。

2.4 更换分布器

以实践生产层面来讲, CO_2 汽提法运行中, 是对高压合成系统中的反应液进行处理, 使未能充分反应的液体得以继续反应, 由此控制之后工序实际负荷。所以, 如果汽提效果偏差, 会使低压负荷随之提升, 增加放空损失以及原料氨的耗用。而 CO_2 汽提效率容易被很多因素干扰, 比如分布器孔径规格不统一, 会使液体分布不均, 导致形成的液膜厚度同样有差异, 在这种工况下 CO_2 汽提效果很难保障。过去许多生产

商配置的液体分布器一般会连续运行较长时间, 日常检修操作也只是更换个别零部件。分布器运行中, 承受着高离散度的阻力, 造成汽提塔液体实际分布不均, 影响汽提运行效果, 提高低压吸收压力参数, 超出允许范围。更换的分布器配备小孔, 使阻力比较集中, 离散度明显下降, 液体得以均匀分布, 优化汽提效果, 继而达到节能的目的。

3 CO_2 汽提法下节能改造措施

某尿素生产厂家, 共有三套加工设备, 其中有两套均选用 CO_2 汽提法。在数年生产实践中, 总结一些经验, 尝试以节能为目标, 对设备进行合理化改造。

3.1 水解解析系统

3.1.1 运行程序

在该系统中, 解析給料泵把对氨水进行加压处理, 并把带有 CO_2 、尿素与 NH_3 工艺冷凝液通过解析换热器, 运送到第一解析塔内, 具体流量要结合此解析塔运行能力与氨水槽内液位情况, 通过阀门调节流量。温度参数则是通过换热器副线控制, 始终保持在 117°C , 由顶部第三块塔板注入解析塔内。回流液达到塔内第一块塔板时, 塔板温度约为 115°C , 尽量控制塔中气相含水量, 使回流液含量增加。第一解析塔内, 利用从水解塔与第二解析塔注入气体, 将冷凝液内 CO_2 与 NH_3 成功汽提。在第一解析塔输出的液体内还会有微量 NH_3 与 CO_2 、尿素, 此时借助水解塔加压液体, 通过换热器重返水解塔, 该环节中水解塔底部运行压力是 1.96MPa, 温度是 215°C , 停留时长是 40min 上下, 利用 2.5MPa 蒸汽进行加热, 蒸汽通过流量调节阀直接送到水解塔底部。从水解塔底部输出的液相通过水解换热器, 以及调节阀, 送到第二解析塔进一步处理^[3]。在该塔底部温度参数调整到水沸点, 令底部废液内尿素与氨的质量分数分别在 5×10^{-6} 和 50×10^{-6} 以下, 通过解析换热器以及废水冷却器后进入循环水系统内。

从第一解析塔顶部产出的气体则利用回流冷凝器处理。在该冷凝器内, 气液混合物通过液位槽完成分离处理, 其中气相由调节阀转移到常压吸收塔内, 液相送进水流泵, 经过加压后部分回到第一解析塔中, 控制塔顶出气温度, 其他部分则运送到低压甲铵冷凝器内。在回流液内, NH_3 与 CO_2 的质量分数分别是 37% 和 24%, 结晶温度达到 30°C 。而设备运行温度则要超过结晶温度, 机组设计参数是 57°C 。为避免回流冷凝器发生结晶, 不可以把约为 32°C 的循环冷却水不

加任何处理就送到冷凝器,所以在机组设计中增加调温水冷却设备。在调温系统中,冷却水自成一个完整的循环,通过泵把温水送到冷凝器管侧,在吸收足够热量后重返温水循环泵入口。在水温提高中,进一步打开调节阀,待温度上升后,循环水中的一部分会转移到回水总管内,而温度相对偏低的循环水则送到自循环系统内。而自循环部分对水温的调节是以水流冷凝器的壳体不产生结晶为标准,通常处于 40℃-45℃ 之间。

3.1.2 改造方案及效果

在上述运行流程中,回流冷凝器壳体进气的温度能达到 120℃,这会提高管内结垢的可能性,几乎需要每年进行一次全面清理。原本的冷凝器装配 U 形管,该种管材底部不利于清理,并且清洗中脱落物质容易留在此处,导致实际可利用管径严重缩小,循环水流量难以提高。在这种情况下,解析气相很难完全冷凝,使回流液温度由 60℃ 上升到 75℃ 左右,液位槽放空阀从 15% 开度调整到 100%,为保障冷凝效果,甚至还要开启副线阀,使防控量提高,而如此会有更多气氨防控,不仅会污染环境,还会消耗大量原料,导致生产代价上升。对此的节能改造设计:去掉温水循环泵,将原本半封闭的调温水冷却部分,改成不封闭结构。冷却水可被直接送进回流冷凝器内,而温度调节阀设置在回水管部分,对送进冷凝器内的水量进行控制,以此调节出液温度,保障温度始终超过 55℃。针对原本管道方面的问题,选择装配换热面积更大的回流冷凝器,以保障设备连续运行效果。

经过上述改造调整后,回水温度能保持 55℃ 以上,而回流液可控制在 60℃ 上下,同时放空阀的开度也被大幅度缩小,一直维持在 15% 左右,并且也没有出现结晶堵塞的问题。此外,因为去掉温水循环泵,大约每小时能节省 50kW·h 的电量,放空氨则可下降 107t 左右。

3.2 尾气吸收系统

3.2.1 运行流程

低压系统与解析水解的放空气注入常压吸收塔的第二填料段下部,而对应上部则注入来自 0.4MPa 吸收塔下液。同时为提高循环规模与吸收成效,送进常压塔内的吸收液通过循环泵,由冷却器处理后直接抽送到常压吸收塔的第二段填料吸收。另外,常压吸收塔的中部配备溢流口,循环吸收过程中液体能借此转移到氨水槽内。

3.2.2 优化方案与效果

在此系统中,原设计主要问题有:一是吸收塔下液内的氨质量分数超过 12%,如果直接由常压吸收塔引入,极易出现闪蒸的情况,引发气相带液。其次,常压吸收塔内的液体氨含量较多,加之循环提浓,导致该吸收塔的处理效果下降,而低压放空气内 CO₂ 质量分数偏大,常压吸收塔下液的结晶处于 55℃ 上下。机组运行中经常出现结晶,导致管道被堵,不利于持续生产。最后,常压的吸收塔下液,对应管道是倒 U 形,此处通过液封实现调节液位。但如果塔压太高,会使液封失效,使塔中出现空液位,在常压吸收塔内的气体注入氨水槽内,继而破坏该部分的液封,令氨水槽不断冒气,使生产现场条件受到污染。对此采取的改造设计为:第一,常压吸收塔部分,将原本循环续收变成利用吸收泵抽取氨水,用于塔内吸收液,这可以控制液体浓度,保障吸收作用,以免由于结晶造成堵塞。第二,对于倒 U 形管的液封,调整成在底部出液管处安设调节阀的方式控制,以免由于液位变化,使常压气体进入氨水槽。第三,将旧设备作为尾气吸收塔,进一步处理吸收塔排放的尾气,吸收液采用软水,尽量控制尾气内氨含量,控制放空损失。

通过改造处理后,可以降低对应吸收塔下液添加量,有效减少“带液”的情况。另外在常压吸收塔部分,循环吸收液内的 CO₂ 从 15% 下调到 8%,管道也没有出现堵塞的问题。结合系统运行负荷,控制软水应用量,继而保障吸收效果。同时,通过尾气吸收塔二次吸收之后,氨能下降到 0.5% 以内,每生产 1t 尿素能节省 2kg 左右的气氨。

4 结束语

CO₂ 汽提法经过数年来发展,如今的运行作业程序比较简单,得到广泛运用。如今,各行业纷纷加入到节能改造行列,尿素生产期间,可重点考虑电能与蒸汽等方面的消耗控制。因此,建议在实践生产中,能够结合系统各部分状态,优化机组结构,尽量提升吸收效果,增加单位产量,实现节能降耗。

参考文献:

- [1] 陈庆鹤.CO₂ 汽提法尿素工艺中的节能方法[J]. 化工设计通讯,2022(02):1-3.
- [2] 夏炎华,等. 高压洗涤器在 CO₂ 汽提法尿素工艺中的作用分析[J]. 氮肥与合成气,2021(03):12-13+24.
- [3] 王付生.CO₂ 汽提法尿素装置高压设备入塔检测前的工艺处理[J]. 中氮肥,2020(02):37-40.