

分子筛吸附器带水原因及预防措施

秦 龙 (国能榆林化工有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 空分装置在全国具有普遍性, 纯化系统是安全操作的重点之一。如果在纯化过程中, 分子筛吸附器带水, 会导致分子筛吸附器的吸附性能下降、缩短其使用寿命, 带水严重时, 甚至冻裂相关管线和设备, 这就涉及到停车检修, 在损耗公司人力物力的同时也带来安全隐患。这就应根据分子筛吸附器带水问题的原因制定合理的合理预防措施。本文就分子筛吸附器展开研究, 首先概述空分装置、空气的压缩预冷流程、分子筛吸附的原理及分子筛的构成、分子筛吸附器的流程及作用, 之后分析分子筛吸附器带水的原因, 并针对带水原因制定合理的预防措施, 控制分子筛吸附器带水问题恶化, 保障分子筛吸附器运行的安全性和空气组分净化的处理效果。

关键词: 分子筛吸附器; 空冷塔; 带水问题; 预防措施

0 引言

在进行空气净化时, 分子筛吸附器起着至关重要的作用, 需要强化分子筛吸附器在其中的应用力度。而对于分子筛吸附器运行过程中出现的带水问题来说, 就应从实际诱因角度出发规划合理预防措施。保证分子筛吸附器基础系统运行效果和关联性, 维持分子筛吸附器实际作用, 并在保障分子筛吸附器达到空气净化作用的同时, 预防分子筛吸附器带水问题。

1 空分装置的单元组成及重要作用

本套空分装置由空分系统、两台氮气外压缩系统、氮气液化系统、空压站、以及后备系统构成。这套空分装置的主要作用向全厂提供高压氧气、低压氧气、高压氮气、中压氮气、低压氮气、低低压氮气及事故氮气及仪表空气、工厂空气。空分系统以及后备系统工艺技术及成套设备由杭氧股份有限公司提供技术支持。

其中, 空分系统的工艺流程和设备组成是: 空气的过滤和压缩、空气中水份和二氧化碳的清除、空气被冷却到液化温度、冷量的制取、液化、精馏、危险杂质的排除。空压站采用二开一备, 离心空气压缩机压缩、余热再生干燥器进行干燥的工艺流程。设置一台容积为 177m^3 、储存压力为增压机机末级的仪表空气储罐, 满足事故状态持续供应 30min 仪表空气的能力。后备系统包括: 氧气系统、氮气系统。氮气外压缩系统: 一台压缩能力为 $56000\text{Nm}^3/\text{h}$ 产品氮气压缩机, 使用 $3 \times 100000\text{Nm}^3/\text{h}$ O_2 空分装置提供的低低压氮气压缩后提供低压氮气; 原 SSMT0 空分一台压缩能力为 $35000\text{Nm}^3/\text{h}$ 产品氮气压缩机备用状态。外液化系统: 外液化系统液化能力为 150t/d 液氮, 产品进入后备系统液氮储罐备, 工艺采用氮气循环增压、高低温膨胀机并联的双膨胀气体液化工艺流程。

2 空气的压缩预冷流程

空分装置的主要生产过程包括空气的压缩预冷、空气净化、换热、制冷与精馏。

压缩预冷: 加工的空气中通常都会含有少量的水蒸汽、二氧化碳 (CO_2)、乙炔 (C_2H_2) 和碳氢化合物 (C_nH_m) 及少许灰尘杂质。在空分生产工艺过程中, 需要先通过

空气过滤器过滤掉空气的灰尘等机械杂质, 再通过空压机将其压缩到 0.47MPa (G), 之后从下至上通过空冷塔降温, 在空冷塔内, 空气通过常温水冷却至 10°C 左右, 同时除去空气中大部分的水溶性有害物质, 经过压缩预冷后的空气再进入分子筛吸附器进行净化。

3 分子筛吸附的原理及分子筛的构成

3.1 分子筛吸附原理

吸附是一种物理现象, 无化学反应, 并且过程可逆, 产生吸附的作用力是吸附质与吸附剂分子之间的引力, 以及已被吸附的吸附质分子与吸附质分子间的引力, 即范德华力。由于分子间引力普遍存在于吸附剂和吸附质之间, 仅以一种吸附剂可吸附许多不同种类的气体, 但随着吸附质与吸附剂的种类不同, 分子间的吸引力大小各异, 因此吸附量可因物系不同而相差很大。

3.2 分子筛构成

分子筛是一种人工合成的无机吸附剂, 是一种碱金属硅铝酸盐。将分子筛加热, 脱去结晶水, 其晶体结构不变, 同时形成与外部相通的均匀微孔, 形成丰富的内表面 ($800\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 克分子筛)。比此微孔小的分子可吸进孔内, 把大于微孔的分子挡在孔外, 从而把分子大小不同的混合物分离, 起到筛分分子的作用, 故称分子筛。分子筛作为吸附剂, 同样可以吸附多种气体, 正如前面提到的, 由于分子筛与被吸附的气体种类不同而不同。所以分子筛在吸附过程中具有明显的倾向性。小相似的分子, 极性愈大, 则愈易被分子筛吸附。不饱和性愈大的分子, 愈易被分子筛吸附。

4 分子筛吸附器的流程及作用

现代空分装置中的纯化系统部分, 都普遍采用分子筛吸附器来净化空气中的水份、二氧化碳 (CO_2)、乙炔 (C_2H_2) 及其他碳氢化合物 (C_nH_m), 空气中的水和二氧化碳一旦进入后续的低温设备内, 形成冰和干冰, 很容易造成设备冻堵, 所以需要空气先通过分子筛吸附器去除其中的水份和 CO_2 等, 以确保空分设备平稳安全运行。

空分装置中, 空气纯化部分的分子筛吸附器, 如图 1, 由二个卧式圆柱形容器 V1401A 和 V1401B 构成, 容

器内部填充有专用的分子筛吸附剂（13X型的分子筛和氧化铝），V1401A和V1401B相互交替使用，一台净化空气时，另外一台进行再生。

利用分子筛吸附器纯化系统不仅简化了操作流程，而且相对过去使用的冻结法来净化空气，分子筛吸附器纯化系统还具备以下优点：延长了单个分子筛吸附器的使用时间，减少切换次数和切换过程中造成的空气损失；同时因为减少了切换次数，也降低了换热器因频繁切换而产生的交变应力及频繁冻结造成的腐蚀，增长了换热器的寿命。另外，分子筛流程还有以下优点：

大大延长了吸附器的切换时间，减少了空气的切换损失，保持精馏塔工况的平稳，有利于精馏及提氩。避免了板式换热器频频切换产生的交变应力及因水分和CO₂周期性的冻结而导致的腐蚀，延长板式换热器的使用寿命。

4.1 分子筛及吸附原理

吸附是一种物理现象，无化学反应，并且过程可逆，产生吸附的作用力是吸附质与吸附剂分子之间的引力，以及已被吸附的吸附质分子与吸附质分子间的引力，即范德华力。由于分子间引力普遍存在于吸附剂和吸附质之间，仅以一种吸附剂可吸附许多不同种类的气体，但随着吸附质与吸附剂的种类不同，分子间的吸引力大小各异，因此吸附量可因物系不同而相差很大。

4.2 分子筛构成及特性

分子筛是一种人工合成的无机吸附剂，是一种碱金属硅铝酸盐。如13X型典型分子式为： $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将分子筛加热，脱去结晶水，其晶体结构不变，同时形成与外部相通的均匀微孔，形成丰富的内表面（800~1000m²/1克分子筛）。比此微孔小的分子可吸进孔内，把大于微孔的分子挡在孔外，从而把分子大小不同的混合物分离，起到筛分分子的作用，故称分子筛。13X型的分子筛，其微孔的孔径为10埃，可以吸附临界直径不大于10埃的分子。

分子筛作为吸附剂，同样可以吸附多种气体，正如前面提到的，由于分子筛与被吸附的气体种类不同而不同。所以分子筛在吸附过程中具有明显的倾向性。小相似的分子，极性愈大，则愈易被分子筛吸附。不饱和性愈大的分子，愈易被分子筛吸附。根据上述特点，对于空气中的H₂O、CO₂、C₂H₂及其他C_nH_m等杂质来说，分子筛的吸附顺序依次为：

H₂O > H₂S > NH₃ > SO₂ > CO₂（吸附碱性气体的顺序）及H₂O > C₃H₆ > C₂H₂ > C₂H₄、CO₂、C₃H₈ > C₂H₆ > CH₄（吸附碳氢化合物的顺序）

分子筛对CH₄和C₂H₆的吸附能力很低，基本上在吸附器工作不久就被通过，C₂H₄和C₃H₈仅能除去90%左右。分子筛的吸附容量除了与吸附质的种类有关外，还与吸附质的浓度和温度有关。在物理吸附中，提高压力（即提高吸附质的分压），降低吸附温度都有利于增大吸附量。物理吸附与气体在固体表面上凝结很相似。

正如同气体凝结时放出液化热一样，气体分子在被吸附过程中也将释放吸附热，引起吸附床层的工作温度升高，从而影响吸附剂的吸附容量。因此，进入分子筛的空气温度越低越好。

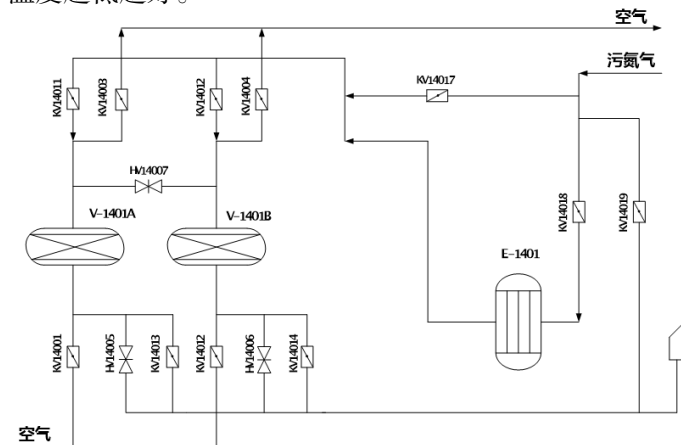


图1 分子筛吸附器系统流程图

5 分子筛吸附器带水问题的原因

生产中，就分子筛吸附器展开研究，导致分子筛吸附器出现带水问题的原因主要表现在以下几个方面：

在分子筛吸附器运行和停止状态下可能会因为空冷塔压力波动较大而出现气流不稳，进而导致空气气流对水的夹带，使空气与水没有得到有效分离，进入分子筛出现带水问题，对分子筛的吸附能力造成影响。

如果和分子筛吸附器相连的空冷塔液位比较高，超过空气管道，导致空冷塔内的循环水进入空气管线当中，循环水就会通过空气管线直接进入分子筛吸附器当中，分子筛吸附器的运行也会受到带水问题的干扰。

空冷塔系统内的循环水加药计量过大或循环水水质不好，会使循环水中带有泡沫，在空气通过空冷塔冷却后，造成空气夹带，大量的泡沫进入空气，进而造成大量水通过空气进入分子筛，导致了分子筛带水问题。

蒸气加热器E1401蒸气内漏。E1401为分子筛再生提供热量，在E1401内，蒸气用来提高污氮温度，加热后的污氮气为分子筛再生提供热量。如果E1401发生蒸汽泄露，且蒸汽压力较大，超过污氮气压力时，蒸汽就会窜入污氮气管线；导致污氮气带水进入分子筛，间接造成分子筛带水，如果带水严重就会导致分子筛失效，需停车更换分子筛吸附剂；如果泄漏量小，分子筛吸附能力会下降，吸附效果不好，影响分子筛吸附器的正常运行，致使管线冻裂，降低空气净化质量。

空气进入分子筛吸附器前的温度控制过高，空冷塔的冷却效果变差或人为操作导致，就会影响空冷塔与分子筛吸附器的连接效果和实际运行水平，空冷塔运行状态受到影响，降低分子筛吸附器的吸附效果，使得分子筛出现少量带水，导致空气中的水、二氧化碳等杂质也会被带到冷箱内。

停车检修时，空冷塔内部没有压力，循环水回水带压力时，且空冷塔回水阀未关严，导致循环水通过回水阀泄露进空冷塔底部，造成空冷塔液位过高，再开车时

没有及时排液,导致部分水被空气带进分子筛吸附器,造成分子筛带水问题。

分子筛吸附器未按程序切换,使用时间太久,会使其吸附能力下降。没有达到净化空气中的水、二氧化碳、 C_2H_2 及其他 C_nH_m 的效果,导致分子筛带水。

6 分子筛吸附器带水的预防措施

6.1 控制空冷塔状态

不同分子筛吸附器连接的空冷塔运行状态和综合规模存在一定差异,这就应结合分子筛吸附器现实作用和空气液化工作实际开展要求对空冷塔状态进行有效调整,使得空冷塔状态可以全面符合分子筛吸附器运行和带水问题预防要求。维持分子筛吸附器运行的稳定性和实际作用,彰显分子筛吸附器与空冷塔的关联效果。

①严格控制来自空压机的空气进入空冷塔内的压力,按照操作规程操作,先通气待压力大于 0.45MPa 稳定后,再通水,避免因压力波动较大造成的气液夹带;

②依照操作规程严格控制空冷塔夜位:冬季注意防冻凝检查,避免因温度过低造成空冷塔液位计冻堵失灵,液位控制失效,极易导致空冷塔的液位过高,造成气液夹带;加强液位控制阀门监护,确保保持正常开度;③停车检修时,确保空冷塔内水排净,关闭空冷塔循环水进水阀,同时打开与分子筛吸附器空冷塔相关的排放阀,及时排放空冷塔中的水。保证分子筛吸附器与空冷塔之间连接效果,解决分子筛吸附器带水问题。

6.2 供水岗位严格把控水质

供水岗位严格把控进入空冷塔内循环水水质,按要求加入药剂,加入药剂量不能过大,避免因循环水产生大量泡沫或是水垢严重而造成的分子筛带水问题。

6.3 合理布置空冷塔顶端雾沫分离器

对分子筛吸附器连接空冷塔进行设计时,在空冷塔顶端合理布置雾沫分离器,强化空气与循环水的分离效果,去除水中泡沫,避免分子筛吸附器因空冷塔内循环水的影响而出现带水问题,保证雾沫分离器的规模和雾沫分离效果达到合理状态。

6.4 对蒸汽加热器 E1401 进行改造

排放阀设计自动溢流管,当液位超过设计值时自动排水^[6],保障加热器内没有残余水。

6.5 加强操作精度

严格把控空冷塔的冷却效果,确保冷却后空气温度在 10℃ 左右,平稳操作,出现异常时及时处理,避免空冷塔出口温度过高。

6.6 特殊再生析出水份、二氧化碳等,确保再生切换程序正常运行

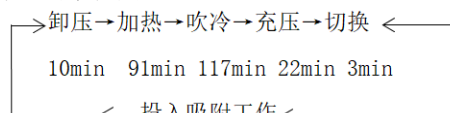
6.6.1 特殊再生过程

空分装置中空气净化部分的分子筛吸附器,由二个卧式圆柱形容器 V1401A 和 V1401B 构成,容器内部填充专用的分子筛吸附剂。

分子筛吸附正常运行状态下,V1401A、V1401B 按程序交替使用,例如 V1401A 为吸附工作时,V1401B 则

为再生状态。在空气经过 V1401A 时,其中的水份、二氧化碳和其他碳氢化合物被 V1401A 吸收,达到净化空气的目的。V1401A 运行到程序规定时间后,就需要进行再生,析出其中的水份及二氧化碳等,在 V1401A 再生的同时,切换至 V1401B 进行吸附工作,V1401A 再生后重新投入使用,继续吸附空气中的水分、二氧化碳等,如此反复,V1401A 和 V1401B 交替工作。

一般分子筛吸附器的再生过程为:



分子筛整个再生过程通过 DCS 顺控来严格控制,严格按程序控制切换过程中的时间、压力、压差及阀门的开关状态等,一旦程序出现卡顿无法正常切换,及时联系仪表处理,避免单个分子筛使用时间过长,造成分子筛带水。

6.6.2 注意事项

①手动操作充压阀门时应缓慢开启,避免系统压力波动过大发生分子筛冲床事故;②分子筛各切换阶段加强监控各阀门的反馈信号准确、动作情况正常;③活化完毕后,根据试车计划,若停车需关闭分子筛进出口阀门并维持分子筛吸附筒微正压状态,防止湿空气进入;④注意分子筛工作中的冷吹峰值,加热和冷吹后的峰值都会发生变化,最显著的是冷吹后温度会下降并且出现平头峰,平头峰的曲线距离越长,说明分子筛进水量越大。

7 结语

为保证分子筛吸附器带水问题的处理效果和整体运行的稳定性,就应结合分子筛吸附器的运行原理和出现带水问题的原因制定相关的预防措施,降低分子筛吸附器在实际运行过程中出现带水问题的可能性,并将分子筛吸附器在空气净化和组分分离中作用表现出来。同时还应考虑操作原因、系统原因和设备运行等多方面因素,以强化分子筛吸附器运行效果和实际作用,有效预防分子筛吸附器带水问题,借此发挥分子筛吸附器的实际作用。

参考文献:

- [1] 王嘉龙. 分子筛带水的原因及预防措施[J]. 科技风, 2019(31):132.
- [2] 陈博阳, 宁静. 合成氨装置分子筛常见故障及处理[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(01):2+5.
- [3] 范鑫辰, 余咸早, 等. 乙酸乙酯脱水的分子筛吸附动力学实验研究[J]. 应用化工, 2020, 49(05):1187-1190.
- [4] 夏冬. 分子筛吸附器进水故障分析和处理[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(08).
- [5] 谢湘斌. 分子筛带水的原因及预防措施[J]. 科技与创新, 2015, 20.
- [6] 李楷, 黄武, 王金娟. 分子筛吸附器带水原因及预防措施[J]. 山西化工, 2008, 28(01).