

硝酸厂联产纳米碳酸钙和甲醇的 “三联产”绿色新工艺

颜 鑫

(湖南化工职业技术学院化工系, 湖南 株洲 412004)

摘要: 简述了氨氧化制取硝酸的基本过程, 分析了硝酸厂联产纳米碳酸钙的可行性和有利条件, 提出了硝酸厂联产硝酸、纳米碳酸钙、甲醇的“三联产”绿色合成新工艺, 新工艺在节能降耗, 提高原料气利用率和综合效益有潜在优势。

关键词: “三联产”绿色新工艺; 硝酸厂; 合成氨; 甲醇; 纳米碳酸钙

中图分类号: TQ111.2; TQ351.274

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0064-03

New tri-cogeneration green technology for nitrate acid factory with methanol and nanocalcium carbonate production

YAN Xin

(Department of Chemical Engineering, Hunan Chemical Engineering Profession and Technology College, Zhuzhou 412004, China)

Abstract: The basic production process of nitrate acid by ammonia oxidation is briefly introduced, the feasibility and advantages for joint production of nanocalcium carbonate in a nitrate factory is analyzed, the new tri-cogeneration green technology of nitrate acid, nanocalcium carbonate and methanol is put forward, the new process has potential advantages for energy saving, improvement of utilization of feed gas and comprehensive benefits, etc..

Key words: new tri-cogeneration green technology; nitrate acid factory; synthetic ammonia; methanol; nanometer calcium carbonate

1 硝酸厂联产纳米碳酸钙的可行性和有利条件

1.1 硝酸生产的基本过程

当前我国稀硝酸生产方法分为常压法、综合法、加压法和双加压法。用氨氧化制取硝酸的过程是以铂、铑、钨贵金属作为催化剂, 先将氨氧化为 NO, 然后将 NO 氧化成 NO₂, 再用水吸收 NO₂, 即得稀硝酸; 最后将稀硝酸进行浓缩制得浓硝酸。氨氧化制取硝酸主要有以下 2 个生产工序。

1.1.1 合成氨工序

我国中小型合成氨工艺主要是以煤和焦炭为主原料的路线。其主要步骤如下:

(1) 造气过程。以空气和水蒸气为气化剂, 或以富氧空气和水蒸气为气化剂, 在高温下与煤、焦炭反应制取半水煤气(或低氮半水煤气)工序。典型低氮半水煤气净化精制各阶段的组成参见文献[2]。

(2) 净化过程。主要包括硫化物湿法脱除、CO 变换、CO₂ 脱碳、精脱硫、精脱氯(选择性采用), 在新

型联醇工艺中还包括甲醇合成等。新型联醇工艺中要求净化气中硫化物体积分数 $< 0.1 \times 10^{-6}$, CO + CO₂ 体积分数 $< 1\%$ 。

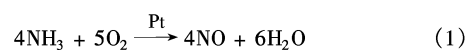
(3) 原料气精制。原始的精制工艺有铜洗精制工艺, 比较先进的有双甲(醇烷化)精制工艺, 最先进的精制工艺有醇烃化工艺和醇醚化工艺等。新型联醇工艺中要求精制工序的最终结果要求达到精炼气中 CO + CO₂ 体积分数 $\leq 1 \times 10^{-5}$ 。

(4) 原料气压缩和氨合成工序。

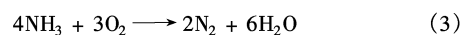
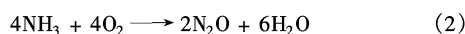
1.1.2 氨催化氧化和制备硝酸工序

(1) 在铂等催化剂作用下, 氨与氧作用可以有如下列的反应:

主反应



副反应



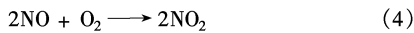
(2) NO 的氧化工序, 氨氧化生成 NO, 继续氧化

收稿日期: 2009-04-01; 修回日期: 2009-06-29

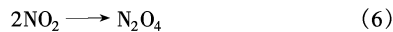
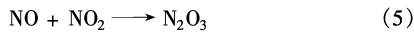
作者简介: 颜鑫(1967-), 男, 硕士, 教授, 湖南省应用化工技术专业带头人, 主要从事无机化工教学及化工工艺和纳米粉体材料的研究工作, 0733-8633310, hnhgyanxin@126.com。

便可制得高价的氮氧化物 NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_4 。

主反应



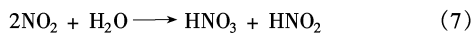
副反应



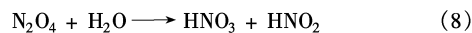
其中 NO 氧化生成 NO_2 是硝酸生产中的控制步骤。

(3) 氮氧化物的吸收工序,除了 NO 外,氮氧化物都能与水进行吸收反应,其化学反应式分别如下:

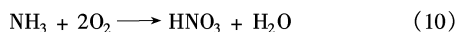
主反应



副反应



在工业生产中, NO_2 被水吸收生成硝酸时仍有部分 NO 放出,所以在吸收过程中必须考虑 NO 的再氧化和再吸收的问题。以氨为原料生产硝酸的总反应式如下:



实际生产中,氨的转化率一般为 96% 左右,则每合成 1 t 硝酸约需合成氨 0.29 t。

(4) 稀硝酸的浓缩,一是经饱和硝酸镁溶液或浓硫酸作脱水剂,再串联精馏装置生产成浓硝酸;另一种是用液体 N_2O_4 、纯氧和水,在加压下直接合成浓硝酸,其中前者应用较为广泛。

1.2 硝酸厂联产纳米碳酸钙的可行性

硝酸工业必须配套有中小型合成氨装置,但硝酸生产本身并不需要二氧化碳,因此其合成氨过程所产约 30% 的二氧化碳全部为富余气体。以煤原料、间歇法造气、合成氨并生产硝酸的过程,氨和二氧化碳的摩尔比为 (1.1 ~ 1.2):1,二者质量比约为 1:2,因此,一个产能 4 万 t/a 合成氨的硝酸厂富余二氧化碳总量为 8 万 t/a,全国硝酸厂富余的二氧化碳将达 221 万 t/a^[2]。如果硝酸生产过程结合新型联醇工艺,则可将部分 CO 和 CO_2 转化为甲醇,不仅提高了原料气的利用率,而且降低了合成氨过程脱碳和铜洗负荷(甚至可以去掉铜洗工序),显著降低合成氨过程的能耗和物耗,同时实现了硝酸和甲醇的联合生产。但联醇工艺仍然只能消纳部分 CO 和 CO_2 ,在硝酸工业中合成氨工艺所富余的二氧化碳仍然是相当惊人的。虽然二氧化碳经进一步精脱硫和深度净化后在食品、医药等领域都有着广泛的用途,但如果采用石灰乳作为脱除 CO_2 的脱碳剂并

产纳米碳酸钙,无疑是其中一种更为理想的选择。

纳米碳酸钙作为一种用量最大、用途最广、附加值较高的纳米级粉体材料,广泛应用于橡胶、塑料、涂料、油墨、日化等行业,在国内外受到广泛关注,纳米碳酸钙行业在我国正处于快速成长阶段。本文将传统的硝酸工业与新兴的纳米碳酸钙产业实现联合生产,二者互相促进、相得益彰,这给改造我国传统的硝酸工业、充分利用硝酸厂富余的大量 CO_2 、使 CO_2 基本实现零排放、开发联产纳米碳酸钙的新工艺展示了广阔的前景^[2]。

1.3 硝酸厂联产纳米碳酸钙的有利条件

硝酸厂存在大量富余的高纯度 CO_2 ,其 CO_2 体积分数高达 98.5% 以上,这种高浓度二氧化碳比起普通的石灰窑气来生产纳米碳酸钙具有如下优势^[2]:

(1) 高浓度 CO_2 有利于纳米碳酸钙的生成。高浓度 CO_2 在碳化反应初期将大大提高碳化反应速率、碳酸钙的过饱和度和碳酸钙的成核速度,因而有利于超微碳酸钙晶核的快速形成。

(2) 高浓度 CO_2 有利于控制纳米碳酸钙产品的平均粒径大小和粒度分布。由于碳化反应速率快,碳化反应的时间将大大缩短,亦即碳酸钙晶体的生长时间大大缩短,因而对控制产品平均粒径大小和粒度分布也是行之有效的,为碳酸钙产品的超微细化创造了良好的条件。

(3) 高浓度 CO_2 有利于生产食品和药品专用的纳米碳酸钙。合成氨装置副产的高浓度二氧化碳经精脱硫后几乎不含硫、磷等有害杂质,对生产高档纳米碳酸钙、食品和药品专用的纳米碳酸钙提供了理想的条件。

2 “三联产绿色新工艺”流程

2.1 “三联产绿色新工艺”流程

硝酸厂的中小型合成氨装置结合现在具有精脱硫装置、吹除气和弛放气回收装置的新型联醇工艺,硝酸厂联产纳米碳酸钙的“三联产绿色工艺”流程示意图如图 1 所示。

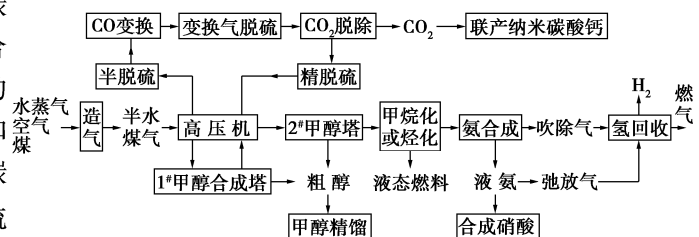


图 1 三联产绿色新工艺流程图示意图

2.2 “三联产绿色新工艺”流程的主要特点

(1)新工艺中对微量杂质的净化已经完全摒弃了传统的铜洗工序,而是采用了甲醇化、甲烷化或烃化新工艺,利用变换气 CO、CO₂ 中来联产甲醇,将降低 CO 变换率和大幅度降低变换过程水蒸气的消耗,从而有效降低脱碳负荷和合成氨系统的物耗和能耗,提高原料气利用率。

(2)其 1# 甲醇合成塔属于低压操作,以生产甲醇为主,其粗甲醇中含含较低的醚和多元醇等杂质,其质量要好于高压法生产的粗甲醇;其 2# 甲醇合成塔与合成氨等压操作,属高压操作,以深度净化为主,以确保醇后气中 CO + CO₂ 体积分数达到 0.1% ~ 0.3%,这是因为高压法有利于提高甲醇转化率和工艺气体的净化度。实际生产中,根据其催化剂的新旧程度,即活性大小,二者的角色可以互换,以充分发挥催化剂的使用效率,提高单位催化剂的甲醇产量^[1]。

(3)湖南安淳节能技术有限公司采用以铜铁为主要活性组分的烃化催化剂取代甲烷化催化剂,则醇后气中 CO + CO₂ 在烃化过程可生产多元醇、多元烃等在水冷器中大部分能冷凝为液体的物质(液体燃料),使净化气中甲烷的含量显著减小,从而大大减小氨合成过程中循环气的放空气量,最终将减小单位质量氨的原料气消耗量^[3]。

(4)甲烷化或烃化与氨合成等压下进行,可免除工艺气体再经过压缩机升压而造成润滑油污染气体这一环节,可方便地利用氨合成反应余热来预热甲烷化或烃化进口气体,在醇后气中 CO + CO₂ 体积分数仅为 0.3% ~ 0.7% 的情况下,而不必开电炉来维持反应,以有效地降低能耗^[3]。

(5)将氨合成过程循环气中的吹除气和液氨贮罐产生的弛放气集中起来去氢气回收装置,利用真空纤维或通过变压吸附法等进行氢气回收而返回系统,以充分利用宝贵的氢气资源来合成甲醇和氨,余下的废气是以甲烷为主的气体燃料。

(6)精脱硫和精脱氯等深度净化技术的发展,使联醇催化剂的使用寿命由原来的 2 ~ 4 月延长到 12 ~ 16 月,最长纪录已达 4 年 6 个月;每立方米联醇催化剂的甲醇生产能力也由原来的 500 ~ 800 t/a,一跃到目前的 4 000 t/a 以上,最高纪录甚至已达 9 270 t/a^[4],使联醇工艺的优越性开始得到了充分的展现,也为硝酸厂联产纳米碳酸钙创造了条件。

(7)合成氨和硝酸生产过程都是高度连续化生产过程,要实现三联产新工艺,必须要求纳米碳酸钙

的生产过程也是高度连续化生产工艺,生产纳米碳酸钙的三级连续鼓泡碳化法新工艺的提出,为合成氨(硝酸)、甲醇和纳米碳酸钙三者联合生产创造了条件,使合成氨副产的高浓度二氧化碳的利用率达到 90% 以上^[5],从而使硝酸生产过程的二氧化碳基本实现零排放。

2.3 “三联产绿色工艺”的效益分析

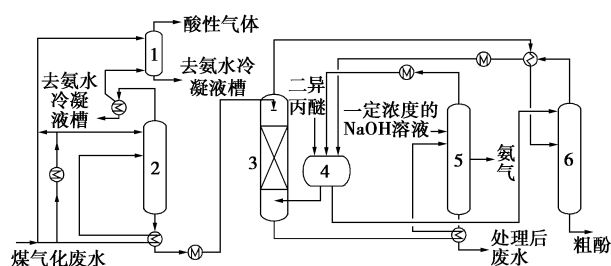
将单纯的合成氨工艺(简称单氨工艺)与联醇工艺和三联产工艺进行比较,三者的经济效益分析如表 1。为简便起见,特进行如下假设:①单氨工艺的合成氨年产量、联醇工艺和三联产工艺的总氨(合成氨与甲醇总产量)产量都为 4 万 t/a;②联醇工艺和三联产工艺中的醇氨比(甲醇与总氨之比)可以在一定的范围内进行调节(10% ~ 50%),在此设定为通常的 30%,则甲醇和氨产量分别为 1.2 万 t 和 2.8 万 t;③单氨工艺中铜洗所消耗的部分 CO + CO₂、联醇工艺和三联产工艺中醇烃化所消耗的部分 CO + CO₂ 数量相同,且都为 1%;④CO₂ 联产纳米碳酸钙时利用率为 90%,纳米碳酸钙市场价格在 1 600 ~ 3 000 元/t,其利润率为 10% ~ 20%,则硝酸厂联产纳米碳酸钙的平均利润约为 5 645 万元/a;⑤合成氨作为化肥工业的原料,属于微利产品,其市场价格一般稳定在 1 500 ~ 1 700 元/t,其利润率仅约为 5%;甲醇作为一种常规化工原料,其市场价格波动较大,近年一般在 1 600 ~ 4 000 元/t,利润率随市场需求变化较大,一般为 5% ~ 20%。

表 1 单氨工艺、联醇工艺和三联产工艺经济效益比较

项目	单氨工艺	联醇工艺	三联产工艺
主要产品种类	NH ₃	NH ₃ + CH ₃ OH	NH ₃ + CH ₃ OH + CaCO ₃
工艺特点	中变 + 低 变 + 铜洗或全 低变 + 铜洗	中变 + 醇 烃化工艺	中变 + 醇烃 化工艺 + 连续 鼓泡碳化
CO 变换率/%	93 ~ 96	80 ~ 82	80 ~ 82
水蒸气比例	(4 ~ 5):1	(2 ~ 3):1	(2 ~ 3):1
变换气中 CO ₂ 利用率/%	0	少量	90
原料气利用率/%	约 70	75 ~ 80	96 ~ 98
纳米 CaCO ₃ 产量/ 万 t·a ⁻¹	0	0	16.36
经济效益/万 t·a ⁻¹	320	599	6244
经济效益比例	1	1.87	19.5
万元产值能耗 比例估算	1.0	0.8	0.5

(下转第 68 页)

夹带的二异丙醚,冷凝后回用;从侧线采出氨水汽,釜液处理后的废水进入后续的生化处理工序。



1—氨洗涤塔;2—脱酸塔;3—转盘萃取塔;4—溶剂循环槽;
5—水塔;6—酚塔

图 1 煤气化废水原有分离工艺流程简图

该分离工艺主要分为汽提脱酸、萃取脱酚、脱氨和溶剂回收 4 个部分。在运行过程中,该工艺主要存在以下几个问题:脱酸塔对酸性气体即 CO_2 和 H_2S 的脱除率较低;脱酸塔塔釜出水的 pH 过高,大大降低了萃取塔的萃取效率;水塔的加碱量较大,加碱量约为 3 t/d,从成本角度考虑不够经济;处理后废水酚含量和 COD 值超标。酚质量浓度为 800 ~ 1 400 mg/L, COD 质量浓度约 6 000 mg/L,超出后续生化工段的处理能力,并造成酚的浪费;碳铵结晶导致塔、换热器等设备严重结垢和堵塞,影响了设备的正常运行和工作效率;在运行过程中,塔设备出现液泛和侧采带液等问题。

2 新工艺设计和工业应用

为使处理后废水中酚含量和 COD 达标,满足后

(上接第 66 页)

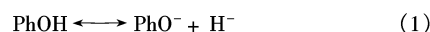
以文献[2]中低氮半水煤气组成(体积分数: H_2 39%, CO 30%, CO_2 9%, N_2 20%, H_2S 1.2%, O_2 0.3%, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 0.5%)为基准,则每合成 1 t(总)氨在 CO 变换率、变换过程蒸汽消耗、变换气中 CO_2 利用率和能耗大小和经济效益估算等如表 1。

当然,实际生产中三联产工艺的投资将明显增大,且短时间内纳米碳酸钙的产能也不一定能得到充分发挥,其经济效益很难在短时间内到达表 2 中如此高的比例,但三联产工艺在节能降耗、原料气利用率和综合经济效益方面都具有巨大的潜在优势是无疑的。

3 结论

综上所述,传统的硝酸工业完全有条件发展成为硝酸、甲醇和纳米碳酸钙三者联合生产的大联产

续生化处理要求,必须提高萃取塔的萃取效率。萃取效率低的原因是经过脱酸后废水的高 pH 所致。原有工艺萃取的废水 pH 为 8.5 ~ 9.5,当 $\text{pH} > 8.0$ 时,苯酚开始发生如下电离:



离解出的 PhO^- 亲水性增强,在水中的溶解度大幅度提高,从而造成分配系数的下降。而氨类物质在废水中形成缓冲体系,降低其 pH 所需成本相对较高,所以考虑改变原有工艺中先脱酸、萃取脱酚、再脱氨的分离工序,即将脱氨工序提前,除氨后的废水 pH 降低,为萃取工序提供了良好的环境,提高了萃取脱酚效率。

针对废水脱酸脱氨,在石油石化工业常采用水蒸气汽提工艺(单塔、双塔 2 种)。在煤气化废水分离新工艺中,采用石油石化工业广泛应用的单塔加压侧线抽出汽提工艺。华南理工大学研究人员在溶剂萃取脱酚^[4-7]、整个煤气化污水处理的过程设计方面进行了大量的基础研究^[8],并形成了一系列自有知识产权^[9-10]。新工艺已经在东北某气化厂顺利实施,初步运行已获得好的出水指标。新流程示意图如图 2 所示。

单塔加压侧线抽出汽提工艺在石油石化工业应用较多,具有投资少、操作简单、能耗低等优点。但在煤气化废水处理领域,采用 1 个塔内同时脱除 H_2S 、 CO_2 等酸性气和氨的工艺之前未有报道。单塔工艺采用加压高温汽提,能够较大程度地脱除废水中的游离氨,节省加碱的投资成本。同时维持一定

绿色新工艺,并副产液体燃料(醇醚燃料)和气体燃料(甲烷)。这种“三联产绿色工艺”不仅符合目前国际化工行业的发展趋势,而且对进一步提高现有硝酸生产工艺的原料利用率、使二氧化碳基本实现零排放和促进硝酸厂产品的多元化方面都具有重要意义,确实是一种值得大力研究和着力推广的绿色新工艺。

参考文献

- [1] 颜鑫. 新型联醇工艺生产控制的关键工序探讨[J]. 化工设计, 2007(2): 11 - 14.
- [2] 颜鑫, 王佩良, 舒均杰. 纳米碳酸钙关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 湖南安淳高新技术有限公司. 醇醚物及醇烃物和合成氨联产工艺: 中国, 02109000. 9[P]. 2003 - 04 - 23.
- [4] 孔渝华, 王先厚, 李仕禄. 15 年常温精脱硫新技术的进展[J]. 化肥设计, 2004(5): 46 - 50.
- [5] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. 生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺[J]. 现代化工, 2003, 23(1): 46 - 48. ■