

我国合成氨工业节能减排技术进展

陈志勇, 卢建军, 苗茂谦*

(太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 简述了我国合成氨工业在造气系统、净化系统、合成系统中关键节能减排技术的应用, 分析了这些技术的节能减排效益, 同时提出了相应意见建议。

关键词: 合成氨; 节能减排; 效益

中图分类号: TQ113.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0012-05

Progress of technology of energy saving in ammonia synthesis industry in China

CHEN Zhi-yong, LU Jian-jun, MIAO Mao-qian*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The application of synthetic ammonia industry in the key technology of energy conservation and emissions reduction for the systems of gas generating, purification and synthesis are introduced. The benefits of energy conservation and emissions reduction are analyzed. At the same time, the corresponding suggestions are put forward.

Key words: ammonia synthesis; energy saving; benefit

氨是一种具有多种用途的基础化工产品, 在确保国家粮食安全和能源安全方面具有不可替代的作用^[1-4]。2013年我国合成氨总产量6 197.7万t, 占全球合成氨产量的1/3, 为全球产量第一。同时, 合成氨工业也是高耗能、高排污行业。据报道^[5-6], 合成氨工业吨氨生产成本能源需求占70%以上, 能耗占全世界能耗的3%。我国合成氨工业每年污染物排放约90.9万t, 排水量约21.3亿m³。在当前我国合成氨工业面临能源短缺、生态破坏、排污标准三重压力的情况下, 合成氨工业的节能减排已成必然趋势。

近几年, 我国的合成氨技术快速发展, 合成氨工业在结合国外先进技术和自主研发的基础上, 成功研发出很多新设备、新工艺、新技术等, 使我国合成氨工业在节能减排方面有了显著进步。现从3方面将我国合成氨工业节能减排技术简述如下。

1 造气系统节能减排技术

1.1 煤气化技术

煤气化是合成氨过程中能耗最多的一步, 占总

能耗的60%~70%^[7]。我国主要以煤为原料造气, 煤制合成氨产量占全国合成氨产量约80%^[8]。从2013年我国氮肥工业协会提供的数据可知, 无烟煤和非无烟煤占合成氨原料比例分别为59.3%和17.1%, 非无烟煤的利用率仍然较低。近几年, 由于无烟块煤价格不断上涨, 为拓宽原料路线, 使用其他廉价的非无烟煤资源, 从国外引进与国内自主研发的多种煤气化技术已逐步在各地合成氨企业中广泛应用。

推广应用的煤气化技术主要有SHELL粉煤加压气化、GSP粉煤加压气化、HT-L航天炉粉煤加压气化、GE水煤浆加压气化、多喷嘴水煤浆加压气化、单喷嘴多元料浆加压气化、水煤浆水冷壁加压气化等气流床气化技术(部分煤气化技术应用情况见表1)。煤气化技术提升了煤种适应性, 提高了气化强度, 提升了单系列生产能力和碳转化率, 降低了耗氧量, 节能与经济效益明显。

由于每种煤气化技术各有利弊, 因此如何选择煤气化技术就显得尤为重要。应该从煤种适应性、工艺技术指标、经济效益指标、安全环保等角度综合考虑, 选择最合理、最经济的煤气化技术。

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAC14B04)

作者简介: 陈志勇(1989-), 男, 硕士生; 苗茂谦(1955-), 男, 教授, 高级工程师, 从事催化净化理论研究, 通讯联系人, 0351-6010190, miaomao-qian@tyut.edu.cn。

表1 部分煤气化技术应用情况

煤气化方法	气化压力/MPa	气化温度/℃	单炉投煤量/(t·d ⁻¹)	CO + H ₂ 体积分数/%	氧气耗/(m ³ ·t ⁻¹)	厂数
SHELL 干粉煤	2.0,4.0	1400 ~ 1700	2 500	90 ~ 94	330 ~ 360	15
GSP 干粉煤	2.0,4.0	≤2000	720 ~ 2 000	90 ~ 94	330 ~ 360	1
HT-L 干粉煤	4.0	1300 ~ 1990	1000 ~ 2000	90 ~ 92	300 ~ 325	5
多喷嘴水煤浆	4.0,6.5	1250 ~ 1600	750 ~ 2 000	83 ~ 86	330 ~ 380	10
单喷嘴多元料浆	1.3,4.0,6.5	1400	750 ~ 1800	80 ~ 86	357 ~ 420	8
水煤浆水冷壁	4.0	1500	750	≥80	390 ~ 400	1

1.2 粉煤成型技术

随煤矿大型采煤机械的使用及运输装卸过程中煤的破碎,产生了大量的粉煤(高达60%~70%)^[9]。粉煤燃烧效率低且污染严重,另一方面粉煤价格较块煤低很多,因此粉煤成型技术是节能减排的必然趋势。

我国成功应用的粉煤成型技术主要有石灰碳化煤球、黏土煤球、腐植酸煤棒(或煤球)及复合黏结剂成型技术,其中腐植酸煤棒(或煤球)成型技术已在湖北、湖南等地广泛应用。从企业使用情况看,取得了如下效益^[10]:①原料煤成本较块煤降低20%~25%;②提高热效率,节约煤炭用量约30%;③烟尘排放量减排71%~89%,SO₂减排50%~60%。

黏结剂的选择是粉煤成型技术的关键。有机-无机复合黏结剂结合了有机黏结剂结合性能好和无机黏结剂价格低的优点,制备的型煤在可燃性、热稳定性等方面明显高于有机、无机黏结剂,备受企业及科研工作者的青睐,因此复合黏结剂必然成为粉煤成型技术发展的趋势。

(上接第11页)

为原料生产聚丙烯无论在经济性上还是技术上都具有可行性。此外,褐煤是最年轻的煤种,在煤化作用下会经烟煤转变为无烟煤。相比褐煤,烟煤和无烟煤是能源利用率更高、更清洁的优质煤种。因此,为了避免浪费资源、污染环境,建议我国在没有寻求到特别合适的褐煤加工利用途径的时候,尽可能地保护褐煤资源,待今后条件成熟或褐煤经一定地质年代转变为优质煤种以后再大规模地开发利用。

参考文献

[1] 唐宏青. 现代煤化工新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-44.

1.3 造气炉机电一体化,不停炉自动加煤、自动出渣(或灰)技术

目前大部分企业造气炉加煤方法已从手动改为自动,但出渣(或灰)仍然采用停炉手动下灰门操作,造成易漏煤气、环境污染严重、生产能力受限等一系列问题。

为此,河北德隆科技、河北长江液压机电、湖北三盟机械制造有限公司研制了机电一体化不停炉下灰装置和不停炉液压排渣机,并在湖北新洋丰、山西兰花科创、山西晋丰高平等几十家企业试用成功。其中湖北新洋丰合成氨厂以较低的成本创新了自动下灰技术,该技术在安全、环保、节能减排、降低工人劳动强度等方面具有显著效益。该技术使造气炉不停炉连续造气成为事实,是固定床间歇造气向节能减排方向提升的新手段。

虽然该技术已试用成功,但能成功应用该技术的企业并不多。主要是由于各企业的生产设备及工艺不同,在改造时面临的问题不同,导致改造后的效果不同。因此企业应该借鉴相关设备技改经验,制定合理技改方案,更好地发挥该技术节能减排潜力。

[2] Lu Xin, Yu Zhufeng, Wu Lixin, et al. Policy study on development and utilization of clean coal technology in China[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 475-484.

[3] 温吉洋, 矫岫琴. 褐煤地区煤化工产业发展模式探索[J]. 煤质技术, 2006, (6): 44-45.

[4] 陈继军, 孙鹏. 劣质煤现阶段是否要大规模开发引发争议——褐煤, 该如何利用? [J]. 中国石油和化工, 2013, (11): 30-33.

[5] Stiegel G J, Maxwell R C. Gasification technology: The path to clean, affordable energy in the 21st century[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 71: 79-97.

[6] Collot Anne-Gaëlle. Matching gasification technologies to coal properties[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 65: 191-212.

[7] 钱卫, 解强, 杨晓光, 等. 热解条件对气化水焦浆用半焦性质的影响[J]. 中国煤炭, 2012, 38(7): 72-76. ■

1.4 富氧气化技术

为提升固定床间歇气化技术水平,该技术在原有工艺的吹风、上行造气、吹净 3 个阶段中使用的空气中补充部分氧气,从而提高空气中的氧含量,使这 3 个过程向有利于气化的方向进行。该技术已成功应用于福建三明化工有限公司及柳州化工股份有限公司等,从企业使用情况看,取得了如下效益^[11-12]: ①吹风加氧,缩短吹风时间 10% ~ 15%; ②吨氨节原料煤 80 ~ 120 kg,耗纯氧 80 ~ 130 m³; ③当空气中氧的体积分数增至 24% ~ 27% 时,气化强度可提高 18% ~ 20%,渣中残碳由约 23% 降至 17%。

富氧气化技术有 2 种不同的工艺路线,分别为增氧气化工艺和纯氧气化工艺。从现有技改情况看,增氧气化工艺投资小、耗氧量高,纯氧气化工艺投资大、耗氧量低。由于 2 种气化工艺的运行情况均未经相关部门统一认证,无法评估各自优缺点,因此企业应结合原料煤质、气化装置、工艺技术、安全环保等角度,选择经济、合理的富氧气化技术。

1.5 三废流化混燃炉技术

吹风气温度 300 ~ 400℃,热值一般在 1 200 ~ 2 000 kJ/m³。造气炉渣含 15% ~ 20% 的碳,热值波动范围较大,低至 3 350 kJ/kg,高达 12 560 kJ/kg^[13]。原有吹风气、炉渣热量回收技术对这部分能量的回收利用率较低。

近几年,吹风气余热回收技术在原有低温吹风气潜热回收技术基础上做了不少改进与创新,成功开发了三废流化混燃炉技术(部分企业三废混燃炉使用情况见表 2),实现了同时回收吹风气 and 造气炉渣余热的目标。从企业使用情况看,该技术具有运行安全性能高、燃烧系统阻力低、热能回收合理、使用寿命长等优点。

表 2 部分企业三废混燃炉使用情况

企业名称	混燃炉		除尘器	余热锅炉型号	配套发电功率/kW	年经济效益
	直径/mm	直径/mm				
河北无极	6200	5200	-25	-3.82/450	1500	2100 万元
山东盛源化肥	9000	6500	-35	-3.82/450	6000	1770 万元
安徽涡阳三星	8500	6500	-60	-3.82/450	供发电	年节标煤 4.61 万 t
云南昆明神农	6800	5500	-60	-3.82/450	3000	年节标煤 3.54 万 t

2 净化系统节能减排技术

2.1 脱硫技术

2.1.1 机械过滤与间歇熔硫组合式硫回收技术

硫回收是湿法脱硫工艺的关键环节,直接影响硫吸收和硫再生效果。传统硫回收普遍采用间歇式熔硫与连续式熔硫工艺,随着合成氨工业规模的不断扩大,采用连续式熔硫工艺比例增大。该工艺经过多年使用暴露出脱硫液中副盐生成多,蒸汽、纯碱等原料消耗大,脱硫效率低等一系列问题。

为此,长春东狮科贸、烟台核工业同兴、山西阳煤丰喜肥业等有限公司对硫回收技术进行了改进与创新,成功研发了机械过滤与间歇熔硫组合式硫回收技术,解决了传统连续熔硫工艺存在的问题。从企业使用情况看^[14],该技术具有低副盐含量,低蒸汽、纯碱等消耗,高脱硫效率和硫回收效率等优点,节能与经济效益明显。

2.1.2 新型高效变换脱硫技术

由于变换气压力大、CO₂ 含量高,使用传统填料型变脱塔存在脱硫效率低、溶液循环量大、容易堵塔、塔阻高等缺点。为此,长春东狮科贸、石家庄正元塔器设备、山东明升达等有限公司研发了 QYD 复合无填料变脱硫技术和高效板式变脱硫技术。从企业使用情况看,该技术具有硫吸收效率高(>96%)、塔阻低(18 ~ 22 kPa)、溶液循环比小(比传统小 50% 左右)、碱耗低(比传统低 30% 左右)等优点,节能与经济效益明显。

2.2 变换技术

2.2.1 低气耗全低变换技术

由于中串低变换技术存在催化剂粉化严重、出口 CO 含量波动大、变换系统阻力大等缺点^[15],华北华烁科技股份有限公司成功研发了低气耗全低变换技术(部分企业低气耗全低变换技术使用情况见表 3)。该技术经过企业不断改进与创新,取得了明显的节能减排效益。在出系统煤气 CO 体积分数为

表 3 部分企业低气耗全低变换技术使用情况

企业名称	变换气量/(m ³ ·h ⁻¹)	变换气系统阻力/MPa	出系统气中 CO 体积分数/%	吨氨蒸
				汽消耗/kg
安徽晋煤中能化工	70000	0.762	3.5 ~ 4.0	0
山西永济中农化工	36000	0.8	<1.5	120
湖北三宁化工	50000	0.8	1.5	135
江苏晋煤恒盛化工	66000	1.98	2.8 ~ 3.0	195
河南卫辉豫北化工	70000	0.8	1.5	200

1.5%左右时,吨氨蒸汽消耗 $<200\text{ kg}^{[16]}$ 。

2.2.2 等温变换技术

随着新型气化技术的不断使用,传统变换工艺中多段反应、多次换热调温、蒸汽消耗高等问题更加突出,当入变换煤气中CO体积分数高达50%~70%时,传统变换工艺已不再适用。为此,湖南安淳高新技术、石家庄正元塔器设备、南京敦先化工科技等有限公司开展了等温变换炉及相应工艺技术的研发创新,并先后在新疆天业集团、石家庄中冀正元化工、湖南安乡晋煤金牛化工等有限公司试用成功。从企业使用情况看,该技术具有流程短、系统阻力小、CO转换率高、操作简单等优点,节能与经济效益明显。

2.3 脱碳技术

低能耗变压吸附脱碳技术是对变换气中大量 CO_2 (体积分数为18%~30%)的净化过程,主要是利用吸附剂对变换气中不同组分的吸附能力随压力变换而呈现差异的特性,对变换气中的不同气体组分进行选择性的吸附。西南化工研究设计院首次成功采用该技术脱除合成氨变换气中 CO_2 ,经过企业多年不断改进和创新,低能耗变压吸附脱碳技术已成为合成氨行业中使用最多的脱碳技术。从企业使用情况看^[17],该技术具有能耗低、不消耗蒸汽、脱碳后 CH_4 体积分数可降低到0.2%~0.4%、操作简单等优点,节能与经济效益明显。部分企业低能耗变压吸附脱碳技术使用情况见表4。

表4 低能耗变压吸附脱碳技术使用情况

企业名称	处理气量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	进口 CO_2 体积分数/%	出口 CO_2 体积分数/%	使用效果
江苏晋煤恒盛	166200~176800	27.46	0.2~0.6	与传统变压吸附脱碳(PSA)法相比,吨氨节电50 kWh
贵州兴义宜化	12 000	26.4	0.2	与碳丙法相比,吨氨节电90 kWh
河南心连心	38 000	26.0	1.0	与碳丙法相比,吨氨节电30 kWh
阳煤丰喜临猗	29 500	28~28.5	<0.6	与N-甲基二乙醇胺(MDEA)法相比,吨氨节电44 kWh

3 合成系统节能减排技术

3.1 低压合成氨技术

随着合成氨技术不断提升,合成氨已逐步向低压力、低速度、高净值的低耗能方向发展。在学习国外合成氨先进技术基础上,鲁西化工集团、石家庄正元塔器设备、南京国昌化工等有限公司改进了各种低压合成氨技术,取得了显著成果。尤其是鲁西化工集团股份有限公司于2011年10月完全采用国产化技术成功研发了大型低压合成氨项目——年产36万t合成氨装置^[18]。该装置以煤为原料生产液氨产品,设计压力15 MPa,生产能力1 200 t/d,是第一套完全采用我国自主知识产权的大型低压合成氨装置,标志着我国已全面掌握大型低压合成氨项目的全套自主技术,结束了低压合成氨关键技术长期依赖国外的局面。

3.2 合成尾气深度利用技术

该技术采用低温精馏工艺,先将合成尾气冷却到一定温度,然后利用尾气中不同组分沸点上的差异进行精馏,得到甲烷、氧气、氢气、氮气等各种气体或液体产品。从企业使用情况看,该技术具有如下优点。

(1)全组分分离,可实现零排放,使尾气全部转

变为产品或原料。甲烷制成LNG($\text{CH}_4 \geq 95\%$),作清洁能源使用;Ar制成LAr(99.999%),作商品出售;液氨供企业氨加工自用; H_2 与 N_2 可返合成氨系统作原料。

(2)经济效益显著。以年产20万t合成氨规模计算,每年可增加利润1 300万元左右,投资回收期3年左右。

(3)该技术改变了以往尾气作燃料仅回收热量的做法,是合成尾气回收向深度利用发展的一项有效途径。

3.3 溴化锂制冷机技术

该技术将合成氨过程的低位余热作为溴化锂制冷机组的热源,以溴化锂水溶液作为工质(其中水为制冷剂,溴化锂溶液为吸收剂),利用吸收剂极易吸收制冷剂的性质,通过溴化锂溶液浓度不断变化使制冷剂在一封闭的系统中不断地循环,从而可连续不断地制取冷水,用于合成氨工艺气体、脱碳吸收液等工艺的冷却或为合成氨塔冷却器、冰机水冷器、氢氮压缩机等提供冷水。从企业应用情况看,该技术具有充分利用低位余热、降低生产成本、提高氢氮压缩机打气量、降低冷却器负荷等优点,尤其是夏季高温时,其节能降耗效果更为突出。

4 意见和建议

4.1 促进气头合成氨工业调整转型

由于天然气价格不断上调,合成氨企业用气将受到很大限制,同时企业效益也受很大影响。为此企业应该“调结构、转方式”,将压力转换为动力,在原有设备和技术上不断改革创新,降低天然气的消耗,促进气头合成氨工业的调整转型。

4.2 淘汰落后产能,关闭高排污、高耗能合成氨企业

根据2014年3月21日召开的节能减排及应对气候变化工作会议精神,国家将坚定不移地推动合成氨工业的节能减排。企业要努力走出一条能耗排放做“减法”、经济发展做“加法”的创新路,找准节能减排与促进发展的平衡点。为此,要淘汰落后产能,关闭高排污、高耗能合成氨企业,化解合成氨产能过剩压力。

4.3 化解产能过剩,调整产业结构

产能过剩是制约合成氨工业经济平稳运行的关键问题。针对造成我国合成氨工业产能过剩原因较复杂的现状,应该大力贯彻中央提出的“尊重规律、分业施策、多管齐下、标本兼治”的方针,切实做好以下3方面的工作。一是抓住产能过剩契机,加快产业结构调整;二是充分发挥市场在资源配置中的决定性作用,用市场这双无形的“手”化解产能过剩问题;三是建立健全对产能过剩企业过剩情况的监测预警机制,对出现的新问题及时提出解决对策。

4.4 继续推进技术创新,抢占产业转型先机

合成氨企业一定要把技术创新始终摆在企业发展战略的核心位置,坚持“自动化、信息化、差异化、高端化”的发展方向,同时加大研发投入,加强与高等院校及科研院所的研发合作,培养创新型人才,抢占产业转型先机,走出一条经济效益高、能耗及环境污染低的创新路。

4.5 强化责任制度,加大问责力度

要强化责任制度,把合成氨厂的造气炉改造、脱硫、脱碳、除尘等任务指标分配到各地区各企业,对完不成任务的企业,要加大问责力度;对非法偷排、超标排放、逃避监测等“伤天害人”行为和监管失职渎职重拳打击;对违反相关规章制度的企业、单位、责任人严惩不贷。

5 结语

从我国能源资源和国家政策角度考虑,合成氨

工业的节能减排具有重大意义。在当前合成氨技术已经比较成熟的情况下,合成氨工业节能减排的关键在于原料和产品的调整及新技术、新设备、新催化剂的应用。在大力推进现有节能减排技术的同时,企业要加强节能减排技术的改进与创新,走产、学、研相结合的创新路,同高校、研究院、设计院等协同创新,共同促进合成氨工业节能减排技术的发展。

参考文献

- [1] Li H Q, Bao W J, Xiu C H, *et al.* Energy conservation and circular economy in China's process industries [J]. *Energy*, 2010, 35: 4273 - 4281.
- [2] Hong J L, Li X Z. Speeding up cleaner production in China through the improvement of cleaner production audit [J]. *J Clean Prod*, 2013, 40: 129 - 135.
- [3] Daisuke M, Tetsuo T. A comparative study of ammonia energy systems as a future energy carrier, with particular reference to vehicle use in Japan [J]. *Energy*, 2014, 68: 428 - 436.
- [4] Ali M, Shahin R, Ali J, *et al.* Energy use efficiency and greenhouse gas emissions of farming systems in north Iran [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 30: 724 - 733.
- [5] 徐松华, 王文富, 李涛, 等. 探讨节能减排技术在合成氨生产中的应用 [J]. *科技信息*, 2011, (25): 393 - 394.
- [6] 刘化章. 合成氨工业节能减排的分析 [J]. *化工进展*, 2011, 30 (6): 1147 - 1157.
- [7] Zhou W, Zhu B, Li Q, *et al.* CO₂ emissions and mitigation potential in China's ammonia industry [J]. *Energ Policy*, 2010, 38: 3701 - 3709.
- [8] 於子方. 合成氨行业节能技术综述 [J]. *氮肥技术*, 2010, 31 (3): 1 - 5.
- [9] 吴冉. 煤粉冷压成型粘结剂的研究进展 [J]. *云南化工*, 2014, 41 (2): 35 - 37.
- [10] 张云, 付东升, 郑化安, 等. 型煤黏结剂的研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(1): 24 - 28.
- [11] 尚俊法, 王国耀. 固定床气化增氧技术的探讨 [J]. *氮肥技术*, 2011, 32(6): 7 - 10.
- [12] 于俊涛. 2[#]合成氨系统节能技改项目方案的选择 [J]. *化工设计通讯*, 2013, 39(3): 41 - 42.
- [13] 梁明超. 吹风气余热回收装置的发展状况与前景展望 [J]. *氮肥技术*, 2013, 34(1): 13 - 16.
- [14] 刘晓坤. 半水煤气脱硫间歇熔硫回收工艺运行小结 [J]. *小氮肥*, 2013, 41(8): 8 - 9.
- [15] 金艳锋, 邓小东. 中串低变换改全低变工艺运行总结 [J]. *化肥工业*, 2013, 40(2): 49 - 50.
- [16] 於子方. 煤制合成氨节能降耗技术综述 [J]. *中氮肥*, 2013, (1): 1 - 5.
- [17] 张凡军. 变压吸附(PSA)脱碳改造小结 [J]. *氮肥技术*, 2013, 34 (1): 18 - 20.
- [18] 钱伯章. 大型低压合成氨工艺全面国产化 [J]. *大氮肥*, 2012, 35 (1): 16. ■