

我国部分大型煤头合成氨厂存在的致命隐忧

颜鑫^{1*}, 文焕², 李练昆², 罗水清², 魏义兰¹

(1. 湖南化工职业技术学院化工学院, 湖南 株洲 412000;

2. 中石化巴陵分公司氮肥事业部, 湖南 岳阳 414000)

摘要:以一家已经停产尿素的大型煤头合成氨厂为例,分析了由于停产尿素、火炬系统、克劳斯装置回收 H₂S 和甲烷化精制等工艺缺陷,造成大量排放高浓度 CO₂、火炬装置浪费和污染惊人、吨氨综合能耗较高等高排放、高能耗、高碳等致命隐忧。其他一些大型煤头合成氨厂也存在类似问题,需要引起有关部门和生产企业的高度关注。本文提出了克劳斯装置回收硫磺代替 H₂S, 高浓度 CO₂ 大部分回收用于生产尿素或轻质碳酸钙,用液氮洗涤法取代甲烷化、或者用醇醚化催化剂取代甲烷化催化剂等低能耗、低排放、低碳的大型煤头合成氨新工艺。

关键词:大型煤头合成氨厂; CO₂ 排放; 能耗; 高碳

中图分类号: 441.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0001-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.001

Fatally secret worry of some large coal based synthetic ammonia plant in China

YAN Xin^{1*}, WEN Huan², LI Lian-kun², LUO Shui-qing², WEI Yi-lan¹

(1. Chemical Industry Institute of Hunan Chemical Technology College, Zhuzhou 412000, China;

2. Nitrogen Division of Baling Company of SINOPEC, Yueyang 414000, China)

Abstract: Taking a large coal based synthetic ammonia plant of SINOPEC as an example, which has stopped the production of urea, the fatally secret worries because of the process defects are analyzed, including discharge of high concentration of CO₂, frightful waste and pollution of the torch device, high comprehensive energy consumption per ton of ammonia, and so on. The similar problems are also found in other large coal based synthetic ammonia plants. It needs to be paid much attention by the relevant departments and production enterprises. To solve these problems, a new process for synthetic ammonia production involving the use of Klaus device for recycling sulfur, recovery of high concentration CO₂ to produce urea or light calcium carbonate, application of liquid nitrogen washing method and alcohol ether catalyst, etc., is proposed in the end.

Key words: large coal synthetic ammonia plant; high CO₂ emissions; energy consumption; high carbon

众所周知,近年来我国的中小型合成氨厂纷纷关停并转,特别是生产碳铵的小氮肥厂,有专家预言“碳铵这个我国特有的、曾经为农业生产和粮食增产做出过重大贡献的化肥品种,即将退出历史舞台”^[1-4]。油头合成氨和气头合成氨也纷纷进行“油改煤”、“气改煤”为特点的原料结构调整,而大型煤头合成氨厂被普遍看成是我国合成氨氮肥工业未来的发展趋势^[1-4]。然而,十多年来合成氨工业的发展并未从根本上扭转行业产能过剩的基本局面,有些大型煤头合成氨厂纷纷选择停产微利的尿素、成为一家为其他化工行业提供合成氨中间产品的单纯合成氨厂,这种逐利行为及其他工艺方面的缺陷可能引发一系列致命的隐忧。本文以中石化某氮肥厂(以下简称该厂)为例,探讨了我国部分大型煤头合成氨厂普遍存在的致命隐忧。

1 案例工厂概况

1.1 工艺流程简介

该厂为20世纪70年代国家引进的22家大型氮肥厂之一,原属于油头合成氨氮肥企业。鉴于本世纪初石油价格高涨,公司决定与壳牌公司合作,将油头改为粉煤气化为特点的煤头合成氨氮肥企业,前后用三年时间、总计投资13亿元,于2006年正式形成了年产45万t合成氨、60万t尿素的生产能力。2013年底选择停产了微利的尿素,其主要产品为年产45万t合成氨和30万t双氧水,液氨一半用于生产己内酰胺,其余全部外卖。该厂工艺流程主要包括壳牌粉煤气化、耐硫变换、低温甲醇洗涤、甲烷化、氨合成、PSA氢回收等装置。其工艺流程示意图如图1所示。

收稿日期:2016-02-18

作者简介:颜鑫(1967-),男,工学硕士,三级教授,长期从事合成氨、甲醇和纳米碳酸钙等方面的生产技术研究工作和教学工作,通讯联系人, hnhgyanxin@126.com。

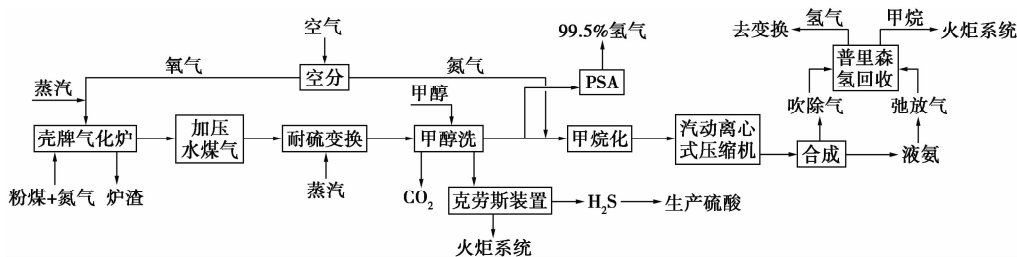


图 1 案例工厂的工艺流程示意图

1.2 工艺流程的主要特点

1.2.1 采用壳牌粉煤气化技术的合成氨工艺

该厂是国内最早采用壳牌粉煤气化工艺的合成氨企业,要求 90% 的粉煤 $< 90 \mu\text{m}$,采用富氧连续气化反应,气化压力为 4.0 MPa,气化温度高达 $1\ 600 \sim 1\ 700^\circ\text{C}$,采用半废锅流程,碳转化率高达 99%,以熔融态排渣,灰渣中残炭量不足 1%,主要成分是呈椭球形状的玻璃态硅酸铝盐(俗称“巧克力豆”)、少量无色透明的针状晶须矿物微晶、少量未燃尽的残炭颗粒等,化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,另含少量 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等。灰渣无污染、易堆放,是优质的水泥配料,其活性优于普通粉煤灰。作为火山灰反应的活性成分,壳牌粉煤灰中玻璃体含量高,大大提高了其化学活性,有利于提高混凝土强度^[5]。该厂典型的煤气组成(体积分数,下同)及生产允许范围值见表 1。

表 1 案例工厂典型的煤气组成及生产允许范围值

成分	体积分数/%			
	CO	H ₂	N ₂	CO ₂
煤气组成	61.3	22.0	14.0	2.4
允许值	57.9 ~ 63.9	21 ~ 28	< 14	2.0 ~ 4.5
成分	COS/10 ⁻⁶			
煤气组成	1.6	0.10	0.08	144
允许值	< 300	< 0.2	< 1.5	< 3000

可见,煤气中有效氢(CO + H₂)含量为 83.3%,甲烷和有机硫均为微量,由于采用氮气输送粉煤,故煤气中含有约 14% 的氮气。壳牌粉煤气化工艺不足之处是对煤种和煤质有较高的要求,目前氮氨采用陕西煤和河南煤按一定比例配烧,由于不能采用本地煤,一定程度上推高了原料成本。

1.2.2 三级串联耐硫变换工艺

CO 变换过程采用钴钼耐硫变换催化剂、采用预变换→中变→低变为特点的三级串联变换工艺,汽气比为 1:1,氢碳比为(1.6 ~ 1.7):1,汽气比仅为中变工艺的一半,变换率却可达 99.0% 以上,变换气中残余 CO 仅为 0.4%。可见,汽气比不高,可通

过增加变换工艺级数来达到相当高的变换率。再加上预变换工序利用粗煤气冷激时产生的蒸汽,变换过程蒸汽消耗量相当低。

1.2.3 低温甲醇洗净化工艺

壳牌粉煤加压气化工艺中,气化温度高,水煤气中有机硫仅为微量,耐硫变换反应之后,又有 98% ~ 99% 的有机硫转变为 H₂S,故进入低温甲醇洗工序的原料气中几乎没有有机硫,采用低温甲醇洗工艺技术就将 H₂S 和 CO₂ 一次脱至 H₂S $< 1 \times 10^{-7}$ 、CO₂ $< 2 \times 10^{-5}$ 的目标。该工艺利用低温甲醇(-50 ~ -60℃)对 CO₂ 和 H₂S 良好的选择吸收性,集脱硫、脱碳于一体,具有同时吸收、先后解吸和分别回收 CO₂ 和 H₂S 特点,使该工艺比中小型煤头合成氨厂需要湿法粗脱硫→有机硫转化→粗脱硫→干法精脱硫→脱碳的脱硫脱碳过程要简单和高效得多。但该厂的低温甲醇洗净化工艺的致命隐患是硫化物以 H₂S 形式回收,然后提供给下游厂家生产硫酸,一旦硫酸生产出现事故或产品滞销等问题,都可能造成大量含高浓度 H₂S 的气体被迫通过火炬系统排放。

1.2.4 甲烷化精制工艺

大型煤头合成氨企业普遍采用液氮洗涤精制工艺和甲烷化工艺。

液氮洗涤精制工艺集原料气精制和氢氮比调节于一体,精制气纯度很高,其氢气和氮气之和可达 99.99%,惰气含量在 0.01% 以内。因此,液氮洗涤精制工艺可有效降低氨合成循环气中惰气含量、氨合成过程放空气量和弛放气量,达到提高氨净值、降低吨氨原料气消耗的目的,尤其是与低温甲醇洗涤工艺相配套,这种冷法净化工艺与冷法精制工艺相配套的组合工艺,在节能降耗方面有着甲烷化工艺无可比拟的优越性^[1,4]。

甲烷化精制工艺的最大特点是工艺和操作简单、投资少、运行平稳,气体净化度也可高达 CO + CO₂ $< 1 \times 10^{-6}$ 的精度,满足氨合成催化剂使用寿命可达 10 年的要求。甲烷化精制工艺最大的缺点是

甲烷化产生甲烷,使精炼气中甲烷体积分数达到0.6%,进入氨合成塔后将造成放空气量达 $160 \text{ m}^3/\text{t}$ (NH_3),显著增大了氢回收装置负荷,而液氮洗涤精制工艺几乎不排放空气。

但原料气精制工序为什么要采用甲烷化而不选择液氮洗涤法?最大的理由是液氮洗涤法虽然综合效益好、能耗低,但投资大、操作复杂;而甲烷化虽然综合效益差、能耗较高,但投资小、操作很简单。

2 案例工厂工艺存在的致命隐忧

2.1 需要排放数量庞大的高浓度 CO_2

停产尿素使该厂失去了大量消纳 CO_2 的源头,年产60万t尿素能够消纳的 CO_2 质量 M_{CO_2} ,可由尿素合成的化学反应方程式 $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 估算:

$$M_{\text{CO}_2} = (60 \times 44) / 60 = 44 \text{ 万 t/a}$$

停产尿素以后,该厂一年将总共排放的高浓度 CO_2 可从煤气组成中有效氢 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 和总碳 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) 含量的相互关系来估算。

45万t的液氨约需要氢气:由 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ 可知,氢气质量为 $(45 \times 3 \times 2) / (2 \times 17) = 7.94 \text{ 万 t/a}$,折算成标准体积 V_{H_2} 约为:

$$V_{\text{H}_2} = [(7.94 \times 10^7) / 2] \times 22.4 \text{ m}^3 \approx 8.9 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$$

表1煤气中的有效氢 ($\text{CO} + \text{H}_2$) = 83.2%,根据变换气中残余 CO 为0.4%,则 CO 变换率为99.35%,甲烷化需要3倍于 CO 的 H_2 ,加上残余的 CO ,相当于有效氢1.6%转变为了甲烷;表1煤气中总碳量 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) = 63.5%,虽然其中有少量转化为甲烷,但甲烷最终也通过火炬系统转化为 CO_2 ;因此煤气中总碳量 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) 最终将全部转化为 CO_2 排放掉,因此,煤气中 CO_2 总体积 V_{CO_2} 为:

$$V_{\text{CO}_2} = (8.9 \times 10^8 \times 63.5\%) / (83.2\% - 1.6\%) \approx 6.93 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$$

折算成 CO_2 质量 M_{CO_2}' 为:

$$M_{\text{CO}_2}' = (6.93 \times 10^8 \times 44) / (22.4 \times 10^4 \times 10^3) \approx 136 \text{ 万 t/a}$$

可见,年产45万t合成氨过程中产生的 CO_2 达氨产量的3倍,停产尿素后,除了约20万t CO_2 回收用于制备干冰、食品级的 CO_2 外,仍然将有116万t CO_2 需要排放,使该厂的碳排放量达到2.58 t $\text{CO}_2/\text{t NH}_3$,成为名符其实的高碳产品。合成氨过程中产生的 CO_2 是98.5%以上的高浓度气体,这不仅是资源的巨大浪费,同时也是温室气体的巨大来源,为此企业每年要支付巨额的环保罚款。

2.2 火炬装置浪费和污染惊人

由于含 NH_3 火炬气与含 H_2S 和 CO_2 的火炬气是不能混合处理的^[6-7],所以大型煤头合成氨装置中通常需要分别设置酸性气火炬系统来处理含 H_2S 和 CO_2 的酸性气体、设置氨火炬处理系统来处理 NH_3 含量较高的碱性气体。考虑到火炬排放气中有 H_2S 和氨类有毒可燃气体,二者都需要采用高架火炬进行燃烧^[6-7]。同时,酸性气中 CO_2 含量高达50%,是低热值气体,需要配入甲烷气来助燃。

火炬装置是每天24h燃烧的“长明灯”,火炬尾气的主要成分是 SO_2 、 CO_2 和 NO_x 等有毒有害气体。由于 H_2S 和 NH_3 含量的不确定性和不稳定性,因此,排放的 SO_2 和 NO_x 等有毒有害气体数量无法准确估计,但数量巨大。甲烷数量可以进行较准确的估算,甲烷来源于氢气回收装置,以精炼气中甲烷0.6% (体积分数) 含量计算,每吨氨需要精炼气3000 m^3 ,年产45万t液氨装置可产生甲烷810万 m^3 ,以目前民用天然气价格2.45元/ m^3 计算达1984.5万元,浪费是非常惊人的!

2.3 吨氨综合能耗高

该厂的吨氨综合能耗达53 GJ/t,明显高于先进大型煤头合成氨的能耗标准(35~41 GJ/t)^[8]。除了火炬系统白白损失的大量甲烷外,整个合成氨工艺中最不合理的因素就是甲烷化精制工艺。

首先,低温甲醇洗属于冷法净化工艺,而甲烷化工艺属于热法精制工艺,二者搭配造成“冷热病”,这是吨氨综合能耗较高原因之一^[1]。

其次,就是配氮的位置不合理。配氮之前原料气中氮气含量约为14%,需要配氮到25%,该厂的配氮步骤位于低温甲醇洗和甲烷化之间,这是不合理的。因为配入的氮气相当于甲烷化反应的一种惰性气体,降低了甲烷化的反应物分压,不利于甲烷化的化学平衡;同时由于配入氮气的温度较低,这需要大量的高温余热来预热甲烷化原料气达到160℃以上,不利于甲烷化的热量平衡;同时,甲烷化之后的精炼气又需要冷却到常温,其中的氮气纯粹起到一个“瞎折腾”的作用。可见,如果配氮位于甲烷化之后,节能降耗效果应该是立竿见影的。

3 低能耗、低排放、低碳的大型煤头合成氨新工艺

根据以上分析,针对该厂目前工艺缺陷提出图2和图3两种低能耗、低排放、低碳的大型煤头合成氨新工艺设想。

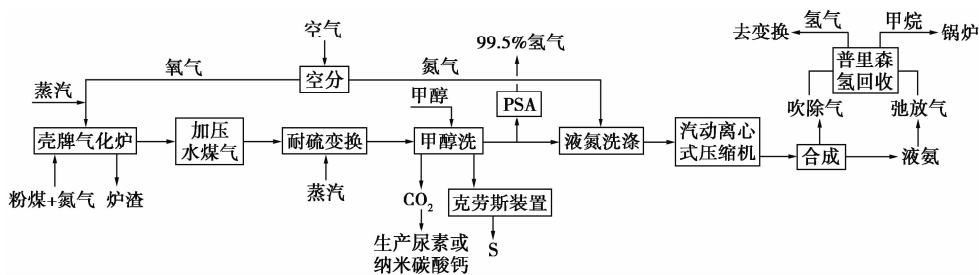


图2 大型煤头合成氨新工艺示意图之一

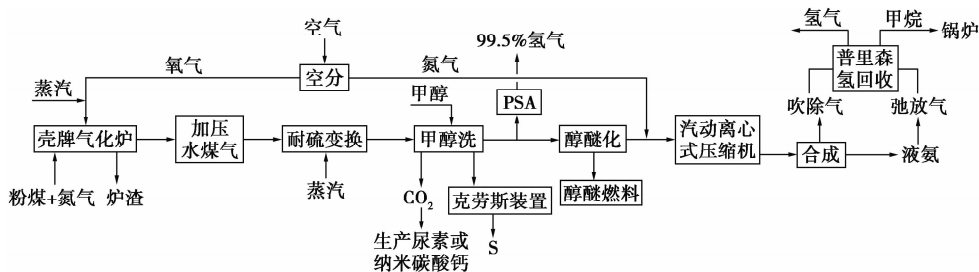


图3 大型煤头合成氨新工艺示意图之二

其主要特点如下:

(1) 煤气中 H_2S 如果通过克劳斯装置以固态硫磺形式回收, 便于保存, 避免了以 H_2S 形式回收时, 一旦后续硫酸生产和销售出现问题时, 被迫造成大量 H_2S 排空。火炬系统只有在发生事故或开车停车时偶尔使用, 避免火炬系统作为一种常态设备, 中小型煤头合成氨厂就没有设置常态的火炬系统, 这点值得借鉴。

(2) 大量高浓度 CO_2 必须大部分回收用于生产尿素或轻质(纳米)碳酸钙等^[1,9-11], 这是合成氨低碳化和低排放的必然选择。

(3) 对原料气精制工艺进行重大调整。一是用液氮洗涤法取代甲烷化工艺(如图2所示), 此法一劳永逸, 但投资较大; 二是用醇醚化催化剂取代甲烷化催化剂, 醇醚化产物在高压常温下大部分为液态燃料产品, 只需在甲烷化工艺中增加一个气液分离装置, 就可明显减少进入氨合成系统的惰气数量, 显著减少放空气量; 同时将配氮步骤置于醇醚化之后(如图3所示), 这样原有甲烷化工艺虽然改动很少, 投资也很少, 却有利于降低能耗, 减少排放。

(4) 氨合成过程的放空气、弛放气等通过 PSA 装置或膜分离装置回收 H_2 返回变换系统, 而醇醚燃料可作为锅炉燃料或民用燃料, 这是降低生产成本和综合能耗的重要举措。

4 结束语

停产尿素的大型煤头合成氨厂在全国范围内还有很多家, 这些合成氨厂也面临案例工厂类似的高

排放、高能耗、高碳等隐忧。在节能减排成为一种基本国策、低碳经济发展风起云涌、治理雾霾将成为一种新常态时, 这些停产尿素、存在常态火炬系统、克劳斯装置回收 H_2S 和甲烷化精制等工艺缺陷的大型煤头合成氨厂的未来命运确实堪忧, 这需要引起有关部门和生产企业的高度关注。

参考文献

- [1] 颜鑫. 中小型合成氨厂与大型煤头合成氨厂的技术差距分析[J]. 化肥设计, 2015, 53(6): 1-6.
- [2] 刘化章. 合成氨工业: 过去、现在和未来——合成氨工业创立100周年回顾、启迪和挑战[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 1995-2005.
- [3] 高力. 氮肥行业2012年经济运行分析及2013年展望[J]. 中国石油和化工经济分析, 2013, (5): 35-37.
- [4] 颜鑫. 我国合成氨工业的回顾与展望——纪念世界合成氨工业100周年[J]. 化肥设计, 2013, 51(5): 1-6.
- [5] 郭丹, 李华, 汪飞. 壳牌煤气化粉煤灰的特性研究[J]. 粉煤灰, 2012, (5): 5-7.
- [6] 余化. 浅析大型煤化工项目火炬系统设计[J]. 化肥设计, 2012, 50(8): 21-23.
- [7] 刘海峰. 大型煤化工联合装置火炬系统的设置[J]. 石油工程建设, 2013, (4): 61-64.
- [8] 於子方. 合成氨行业能耗现状与主要节能途径[J]. 小氮肥, 2009, 37(2): 1-4.
- [9] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. 氮肥厂联产超细碳酸钙新工艺[J]. 化肥工业, 2003, 30(1): 20-23.
- [10] 颜鑫, 阳铁建, 陈东旭. 小型氮肥企业联产轻质碳酸钙新工艺[J]. 化肥设计, 2013, 51(2): 26-28.
- [11] 颜鑫, 王佩良, 刘跃进. 联产超细碳酸钙的尿素合成新工艺[J]. 化工生产与技术, 2003, 10(3): 8-10.
- [12] 曹仑, 张卫峰, 高力, 等. 中国合成氨生产能源消耗状况及其节能潜力[J]. 化肥工业, 2008, 35(2): 20-24. ■