

工艺与设备

天然气脱硫气-肥-氯-碱多联产循环工艺

朱家骅, 夏素兰

(四川大学化工学院多相流传质与反应工程重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:根据原子经济观点提出以碳当量计入化学加工能耗后的有效原子利用率,能够更完整地描述过程的原子经济性。基于此提出从天然气脱硫再生酸气出发的气-肥-氯-碱多联产循环工艺,其有效原子利用率接近1,产品附加值增长超过156%。

关键词:复合肥料;天然气脱硫再生酸气;循环法;多联产;有效原子利用率

中图分类号:TQ444.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)02-0044-04

Recirculation process for multi-production of fertilizer-chlorine-sodium carbonate from the residues of natural gas desulfurization

ZHU Jia-hua, XIA Su-lan

(Province Key Laboratory of Multiphase Fluid Mass Transfer and Reaction Engineering, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: From the viewpoint of atomic economy, the atom effective utilization, namely AUE, in which the consumed energy in the chemical process is accounted in the form of equivalent carbon amount, was proposed to scale the atom economy level of the process more precisely. Accordingly a recirculation process for multi-production of fertilizer-chlorine-sodium carbonate from the residuals of natural gas desulfurization was developed with the value of AUE close to 1.0 and the ratio of product added value exceeding 156%.

Key words: compound fertilizer; residua of natural gas desulfurization; recirculation process; multi-production; atom effective utilization

天然气开采在我国能源战略中具有十分重要的地位。我国西南地区酸性天然气储量巨大,酸性气开采比例日渐上升,预测到2020年天然气伴生H₂S体积分数高达15%~17%的酸性气田将成为“川气东输”的主力气田,届时每年需要从酸性气中脱出的H₂S气体将超过100万t。因此发展天然气脱硫资源化技术已经成为我国能源、资源和环境领域一项十分紧迫的任务^[1]。

硫是我国紧缺资源品种之一,主要用于磷肥生产,分解磷矿石消耗的硫酸每年达2000万t,折合600多万t硫磺,目前通过进口硫磺来弥补硫资源不足。国际市场上硫磺的一个主要来源就是克劳斯法从天然气和石油脱硫再生酸气H₂S生产硫磺:首先用空气将再生酸气H₂S部分氧化为SO₂,再在H₂S与SO₂摩尔比为2:1的条件下发生催化反应生成硫磺。而硫磺制硫酸反过来又用空气把其重新氧化成SO₂及SO₃,这从资源利用的角度是一种浪费。

近年来,德国鲁奇(Lurgi)和丹麦托普索(Haldor Topsoe)等公司开发了H₂S直接制硫酸的湿法硫酸(WSA)技术^[2],国外已经有天然气脱硫装置采用。为了解决WSA技术中SO₃与水气共存极易形成酸雾的问题,目前WSA工艺装置和环保设备造价很高,国内仅引进用于一些小规模的冶炼尾气处理装置。应该说,WSA工艺对我国大规模发展天然气脱硫资源化技术很有价值,需要解决的问题是:应该拥有自主知识产权的湿法硫酸尾气酸雾处理技术,使之经济上可行;硫酸产品必须就地、就近使用,避免储运环节制约天然气生产;必须使硫以环境友好的形态进入生态循环,避免成为污染物。针对上述问题,笔者根据绿色化学原理和循环经济指导原则,提出一个从天然气脱硫再生酸气出发的化肥与氯-碱多联产循环工艺^[3],构成一个能量自给的氮、磷、钾三元化肥加工体系,并联产纯碱和液氯。

收稿日期:2004-11-15;修回日期:2004-12-15

基金项目:国家高技术研究发展计划(No.2002AA647020)和高等学校博士点基金(No.20010610027)资助

作者简介:朱家骅(1953-),男,博士,教授,主要研究方向为化工清洁生产技术,028-85402105,85405220,jhzh@scu.edu.cn。

1 原子经济性的能量观

绿色化学提出理想原子经济反应概念,即原料分子中的原子百分之百转化为产物^[4],原子利用率(atom utilization, AU)定义为:

$$AU = \frac{\text{目标产物的摩尔质量}}{\text{化工过程产物所有物种摩尔质量之和}} \quad (1)$$

从资源转化的角度,上述原子利用率的定义显得并不完善。因为如果不计能量消耗,则总可以找到化学加工的途径把原料分子中所有的原子转化为产品,使 $AU = 1$,但其经济性无从体现。

笔者提议以碳当量(C_{con})代表资源转化过程所耗费的能量,用如下定义的有效原子利用率(AU_e)可以更完整地表达过程的原子经济性:

$$AU_e = \frac{\text{目标产物的摩尔质量}}{\text{化工过程产物所有物种摩尔质量之和}} \cdot \frac{C_{\text{con}}}{\text{目标产物的摩尔质量}} \quad (2)$$

引入能量消耗和有效原子利用率的概念对以资源转化和能源消耗为特征的化肥工艺有重要意义。例如从酸气直接制硫酸的 WSA 工艺与从酸气制硫磺、再由硫磺制硫酸的过程相比,获得等量的目标产物,前者耗用的能量更少,因此 AU_e 更高。

提高 AU_e 的另一条途径是增加目标产物的生成量(或减少废物排放量)。例如,用硫酸分解磷矿石的传统生产技术获得 1 t 目标产物 P_2O_5 要产生 4~5 t 磷石膏($CaSO_4$)废弃物, AU_e 很低,每年耗用的 600 多万 t 硫(折算为单质)资源变成了 3 000 多万 t 磷石膏废弃物,在全国各地堆积如山,资源浪费和环境污染的状况亟待改善。

另一个化肥品种氯化铵(NH_4Cl)带来的隐形资源环境问题更加不容忽视。 NH_4Cl 中所有的原子都被算作化肥产品,实际上 Cl 元素对农作物不仅没有营养作用,而且对土壤和水有危害。据不完全统计,我国仅十大联碱厂每年副产农用 NH_4Cl 就超过 400 万 t,施入土壤的 Cl 元素所产生的生态环境问题亟待评估。另一方面,氯资源又是持续增长的聚氯乙烯(PVC)等合成材料工业的紧缺原料,氯碱行业追逐氯产品利润不惜将烧碱作为廉价副产物。两相对照,更见把大量氯资源施入土壤造成了资源与环境的双重负担。

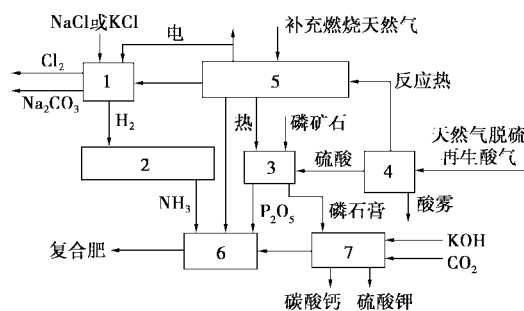
基于上述分析,笔者围绕天然气脱硫资源化利用提出化肥与氯-碱多联产循环工艺,将传统工艺磷石膏废弃物中的硫资源、联碱工艺的氯资源加工为高价位的产品,并且不增加总过程的 C_{con} 值,这样

能够双倍提高上述资源转化过程的 AU_e 。

2 工艺过程与关键技术

2.1 流程简述

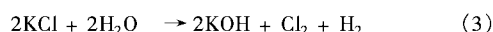
从天然气脱硫再生酸气出发的肥-氯-碱多联产循环工艺见图 1,其优势在于以一个产品生产过程产生的废弃物与热量作为另一个产品的原料和能源,因此把单品种生产的废物治理过程变成产品循环加工生态工业过程,基本实现零排放,而且能量自给,使 AU_e 接近 1。



1—电解槽;2—合成氨转化器;3—湿法磷酸装置;4—湿法硫酸装置;5—热电装置;6—复合肥装置;7—磷石膏转化装置

图 1 天然气脱硫再生酸气生产化肥与氯-碱多联产工艺

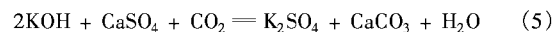
天然气脱硫再生酸气湿法制得的硫酸用于磷石膏酸解,反应热用于发电(及补充部分天然气燃烧热),供给 2 套离子膜电解装置,电解氯化钾获得 3 个产品:



电解氯化钠也获得 3 个产品:



其中氯直接作为商品,氢作为合成氨原料,氢氧化钾碱液用于吸收湿法硫酸尾气酸雾后,再在 CO_2 存在的条件下将磷石膏转化为硫酸钾和碳酸钙:



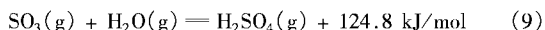
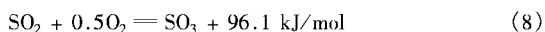
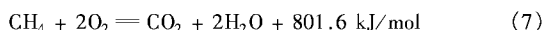
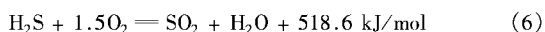
氢氧化钠碱液用于吸收燃烧尾气 CO_2 生产纯碱,至此,进入循环工艺圈的天然气脱硫再生酸气和其他化工原料(包括燃烧尾气 CO_2)都转化成氮、磷、钾化学肥料(NH_3 、 H_3PO_4 、 K_2SO_4)和液氯、纯碱等产品,以及可作为水泥原料的碳酸钙。

由此可见,从天然气脱硫再生酸气出发的化肥与氯-碱多联产循环工艺,全部产品都可以计入“目标产物的摩尔质量”,因此 AU_e 可达最大化,具有原理上的先进性。

2.2 天然气脱硫再生酸气制硫酸

天然气脱硫再生酸气含 H_2S 体积分数为 40% ~

70%, 其余成分主要是甲烷, 这是优良的硫酸原料。但此技术目前为鲁奇和托普索等公司拥有^[5-6], 我国尚无自主知识产权技术。再生酸气制硫酸的主要反应有氧化(包括所含的甲烷氧化)、转化和吸收 3 个过程:



1 mol 再生酸气(设 H_2S 和 CH_4 各占 50%)高温下进行氧化和转化反应, 释放化学能 660.1 kJ。按以天然气为原料的合成氨实际消耗进行当量折算, 相当于用再生酸气每生产 1 t 硫酸同时具有提供 0.432 t 合成氨原料的能力, 关键是采取何种路线使实际过程的 AU_e 最高。

2.3 电解氯化钾(钠)制合成氨原料气

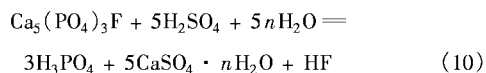
电解水制氢本身是清洁过程, 曾经是合成氨的原料路线之一, 其生产 1 mol 合成氨的理论能耗(428.4 kJ)也并不比其他路线高, 但由于电/燃料价格比和热-电转换效率问题而逐渐被化石原料造气所取代。但是, 如果电解过程的目标产物是其他高价位产品, 例如电解氯化钾工艺中, 氢是副产物, 由于电能是循环工艺圈内由化学反应热转化(效率 50%)而来的, C_{con} 并未增加, 因此该过程会有很高的 AU_e 。电解氯化钠溶液制取合成氨原料气, 也可以获得与此类似的过程经济性。

2.4 酸雾治理和磷石膏废弃物资源化

如果实现零排放的过程并不额外增加 C_{con} 值, 则 AU_e 值接近 1。循环法多联产工艺以此为指导原则, 提出利用电解得到的 KOH 溶液吸收酸雾并把磷石膏转化为硫酸钾的方法。

天然气脱硫再生酸气制硫酸工艺中的酸雾问题是制约该工艺推广的重要原因之一, 无论防与治成本(即 AU_e 中的 C_{con}) 都很高, 显然使过程经济性下降。循环法工艺利用电解所得到的 KOH 溶液吸收酸雾, 是净化率较高且较容易进行的酸碱中和反应, 要点在于产物硫酸钾正好又是该工艺的钾肥目标产物。将废气污染物治理过程与产品加工过程合二为一以提高过程经济性, 是循环法工艺的特点。

由循环法多联产工艺再生酸气制得的硫酸直接用于加工磷矿石生产磷肥:



产生的磷石膏废弃物也在工艺圈内转化为硫酸钾产

品, 而且该过程与上述酸雾净化过程同步, 即利用燃烧废气中的 CO_2 在 KOH 溶液中使 CaSO_4 转化为硫酸钾和碳酸钙, 因此以整个循环工艺圈为系统, 进入循环工艺圈的再生酸气、氯化钾和磷矿石原料中参加反应的所有元素全部转化成了氮、磷、钾化学肥料(NH_3 、 H_3PO_4 、 K_2SO_4) 和液氯、氟化物以及水泥原料碳酸钙等产品, 实现了零排放。全过程所需能量均由反应热提供, 不增加 C_{con} 值, 所以循环过程的 AU_e 值为 1。

3 技术经济分析

笔者从我国西南气田某天然气净化厂引进克劳斯法硫磺回收装置的脱硫再生酸气(H_2S 体积分数为 50%, 实际负荷为 4 000 m^3/h) 出发, 结合目前电力、化肥和氯碱市场情况提出一个技术经济分析的参考例。

成套装置包括再生酸气制硫酸 6 万 t/a, 湿法磷酸(按 100% P_2O_5 计) 2.5 万 t/a, 配套磷石膏制硫酸钾 10 万 t/a; 离子膜氢氧化钾 6.5 万 t/a(液氯 4 万 t/a), 离子膜氢氧化钠 6 万 t/a(液氯 5 万 t/a), 2 套装置副产氢气配套合成氨 15 000 t/a; 硫基复合肥(S-NPK) 10 万 t/a 和料浆法磷酸一铵(MAP) 3 万 t/a。

设置离子膜氢氧化钠装置的目的是: ①补充副产氢气, 使合成氨有适宜的规模并满足多元复合肥 N-P-K 比例的要求; ②分离回收氯资源, 以减轻将其作为化肥施用而造成资源与环境的双重负荷。该工艺自备余热发电, 利用燃烧尾气 CO_2 将电解液加工为 8 万 t/a 纯碱, 即使单纯从成本核算也是盈利的。

公用工程包括: 配合再生酸气氧化和转化废热锅炉设置 40 MW 燃气-蒸汽轮机联合发电装置(热-电效率 35%), 以补充燃料天然气 7 500 m^3/h ; 1 500 m^3/h 变压吸附制 N_2 装置, 供合成氨生产用, 副产的富氧供再生酸气氧化制硫酸用。

需要指出, 产品收率、热-电效率等与绿色化学中的原子利用率是不同范畴的概念, 彼此并无直接关系。该工艺采用的技术除 6 万 t/a 再生酸气制硫酸和配套 10 万 t/a 磷石膏转化制硫酸钾技术尚需工业试验外, 其余都是带一定先进性的成熟技术。

全套装置投资估算为 5 亿 ~ 6 亿元, 其中, 原料与产品价格按 2004 年前 10 个月市场报价均值, 产品收率以 98% 计, 5.7 万 t/a 副产碳酸钙未计入产品。天然气脱硫再生酸气生产化肥与氯-碱多联产

的产出与增值情况见表1。

表1 天然气脱硫再生酸气生产化肥与氯-碱多联产
产出与增值表

项目	规模 ^① / t·a ⁻¹ (m ³ ·a ⁻¹)	单价 ^② / 元·t ⁻¹ (元·m ⁻³)	成本/ 万元·a ⁻¹	产值/ 万元·a ⁻¹
再生酸气	28.6 × 10 ⁶	0.80	2300	
燃料天然气	54.0 × 10 ⁶	0.80	4320	
KCl	87400	1400	12240	
NaCl	88720	350	3110	
磷矿石	85000	200	1700	
S-NPK	100000	1800		18000
MAP	30000	1400		4200
Cl ₂	90000	1800		16200
硫酸钾	62900	1800		11340
纯碱	80000	1250		10000
合计			23700	59700
产品附加值				36000

注:①和②中,气体规模和单价的单位分别为 m³/a 和元/m³,液体或固体规模和单价的单位分别为 t/a 和元/t。

上述分析结果表明,从常规技术经济角度看,该工艺产品附加值的增长率超过 156%,表明该工艺是具有很强的市场竞争力、“物尽其用”的清洁生产工艺,过程 AU₀ 值接近 1。

4 结论

(1)从原子经济观点出发,指出考察原子利用率必须兼顾化学加工过程所耗费的能量,并提出以碳当量形式计入所耗费的能量,得到的有效原子利用率可以更完整地表达过程的原子经济性。

(2)提出从天然气脱硫再生酸气出发的肥-氯-碱多联产循环法工艺,过程的有效原子利用率接近 1,从理论上该循环工艺圈是一个理想的原子经济反应的组合。

(3)按常规技术经济分析方法,该工艺产品附加值增长率超过 156%,表明了清洁工艺“物尽其用”的生命力。

参考文献

- [1] 高立新,颜廷昭.[J].石油与天然气化工,2001,30(4):190-192.
- [2] 王爱群,陈美红.[J].硫酸工业,2001,(3):20-24.
- [3] 朱家骅,夏素兰.重质纯碱联氨生产高浓度复合肥[P].CN 200410040444.4,2004-08-16.
- [4] 林乐.[J].磷肥与复肥,2004,19(1):1-5.
- [5] Devito S C. Designing safer chemicals[A]. In: Devito S C, Garrett R L. Green chemistry for pollution prevention[C]. Washington D C: ACS Symposium No. 640,1996.16.
- [6] 汤桂华,赵增泰,郑冲.硫酸[M].北京:化学工业出版社,1999.196.■

最新出版——《化工新材料产品目录》

中国化工信息中心主编,各相关专业协会支持,《化工新材料》编辑部承编的《化工新材料产品目录》已于近期出版。《化工新材料产品目录》为国内初次以化工新材料为主题并对化工新材料产品进行定义分类的企业和产品名录,全面汇集化工新材料领域所涉及生产企业、营销公司及研究单位的基本机构信息与主要研究、生产及销售的产品信息。《化工新材料产品目录》收录有约 2 000 余家企业,近 5 000 种化工新材料产品信息,涉及产品包括有机硅氟材料、工程塑料及合金、特种橡胶及制品、纳米超细化工材料、功能材料、高科技纤维及复合材料、新型及专用涂料、特种胶粘剂及密封材料、电子电气用化工材料、汽车用化工材料、新型化学建材、抗菌材料等。《化工新材料

产品目录》一经出版,除在国内发行外,还将在各种相关展会、专业会议上大量销售,将为关注及致力于化工新材料领域的各方人士提供一产、学、研、用一体化的信息平台,给企业的发展带来无限商机。

《化工新材料产品目录》正文共 400 页,定价:195 元/本(含邮寄费),欢迎广大读者订阅。

《化工新材料》编辑部联系方式:

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:(010)64437113

传真:(010)64437113

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室