

重油为原料的中型氨厂改煤头的方案

阎承信 烟台化工设计院 264001

摘 要 本文提出用国内成熟的碎煤加压气化和变压吸附制氢技术改造重油气化工厂的设想方案,并进行了比较,建议采用碎煤加压气化法改造重油气化厂。

关键词 加压气化 氨 煤

引 言

我国现有以重油(或渣油)为原料的中型氨厂共 14 家,由于炼油工业对重质油的加工利用率连年提高,使重油价格在世界范围内普遍上升。我国近年来由于油价放开,重油价格上涨较多,从 1994 年 5 月 1 日起,重油出厂价为 800 元/t,目前已高达 1200 元/t,这样使得以重油为原料生产尿素的中型化肥厂亏损严重(国家对尿素出厂限价),企业难以生存,为搞活这些化肥企业,以廉价丰富的煤炭资源代替高价的重油来改造这些企业势在必行。

1 对已提出的几种改造方案的浅析

1.1 采用德士古煤气化技术

以水煤浆为原料,在 3.2MPa 压力下操作,选用同鲁南相同的气化炉炉径,每台炉可产氨 10 万 t/a (但必须有备用炉),此方案适用刘家峡、浩良河、兴平等化肥厂的改造。如按 10 万 t/a 合成氨规模考虑,则尚应新建一套 3 000m³/h ~ 5 000m³/h 空分装置,由于原有的变换和净化装置不是耐硫变换,煤气中 CO₂ 含量高等,基本不能适应煤头的要求,需进行重大的改造或增建装置。只有压缩和氨合成及生产尿素装置,可以继续使用。公用工程尚应增设配套供电和循环水等设施,其总改造投资约需 4 亿元^[1]。

采用德士古技术的难题是:

(1) 投资特高,个别的设备和材料需要引进,专利技术费用也很高。

(2) 德士古气化技术对煤质的要求极其严格,操作管理水平要求也很高。目前炉衬及烧嘴寿命均较短。

(3) 用水煤浆气化氧耗高,炉的出口温度在 1 400℃,又难以产生高压蒸汽,且过程产生的 CO₂ 较多,因此在用热法净化时,技术经济指标不够先进,而折旧费和维修费极高(更换一炉热面耐火砖需 400 万元 ~ 800 万元)。因而生产成本不会象预想的那样,因采用了低价煤而得到降低。

综上所述,德士古法用于改造重油气化的氨厂,由于投资特高,如果没有就地廉价的原料煤供应,生产成本就不能大幅度的降低,而工厂又不能很快地扭亏为盈,反而背上了新的还贷的包袱。因此,此类工厂难以接受这个方案。

1.2 无烟煤富氧气化技术

鉴于重油气化氨厂目前均有空分装置,为改善环保条件,提高气化效率,采用富氧和蒸汽作为气化剂,用常压固定层炉(Φ3 600 炉)进行无烟煤连续气化生产氨。如按工厂现有空分装置平衡,可保证年产合成氨达 10 万 t 以上,另外由于富氧制得的半水煤气中含有氮气,其气量远远超过原重油气化的气量,因此原装置的气化、净化的变换装置均不能完全适应富氧气化的要求,须增建一套完整的净化和变换装置及公用工程等,这样总改造投资约须 1.5 亿 ~ 2.0 亿元^[2]。

采用富氧气化的好处是:可以应用小粒子(8mm ~ 25mm)的无烟煤,全部装置国内均可解决,不必引进。

本方案的缺点是:常压气化电耗高,对原重油气化系统装置的改动较大,占地面积也较大。

1.3 其它煤气化技术

国内已引进的 U-Gas 气化法,在技术上尚不够完善,目前不具备大批量推广采用的条件。

道(Dow)气化工艺和干煤粉加压气化工艺(Koppers 公司的 PRENFLO 工艺),虽然各有其优

点和特点,但与德士古法都有共性的问题。循环流化床气化技术是一个很有前途的方法,尚待试点后才能有结论。

国内应用最多的常压固定层间歇气化虽有很多优点,但由于其生产能力小,效率低,环境污染严重,自动化水平低,技术陈旧,在技术高度发展的今天不能再采用这项技术。

2 用国内成熟的技术优化组合改造重油氨厂的方案

用国内成熟的碎煤加压气化和变压吸附制氢技术改造重油气化工厂的方案没有引起人们的注意,也不曾有人提出此方案。一般认为,碎煤加压气化的气体质量不佳,还含有焦油、酚等副产品需处理,但结合重油气化氨厂的特点仔细考虑,能否取其碎煤加压气化的长处,克服其短处,合理地与其它先进技术优化组合,达到技术成熟可靠、投资省、生产成本低、经济和环境效益比较好的目的。现提出两个改造的设想方案,供讨论研究。

2.1 改造方案

2.1.1 改造方案 ——单产氨 用现有空分装置

表 1 碎煤加压气化尾气的空气部分氧化制氨气体平衡数据

组分	氧气	原料气	变换气	脱碳气	PSA 氢	PSA 尾气	空气	转化气	变换气	脱碳气	甲烷化气	合成气
H ₂		40.86	51.73	87.04	100	40.17		32.54	41.24	48.31	47.47	74.64
N ₂	0.1	0.11	0.09	0.14		0.67	78.08	49.26	42.91	50.27	51.08	24.66
Ar	0.4	0.07	0.06	0.10		0.45	0.94	0.72	0.63	0.73	0.75	0.36
O ₂	99.5	—	—	—		—	20.95	—	—	—	—	—
CH ₄		7.83	6.39	10.76		49.66		0.19	0.16	0.19	0.70	0.34
CO		23.49	0.79	1.34		6.16		15.19	0.34	0.40	—	—
CO ₂		26.80	40.25	0.1		0.46	0.03	2.10	14.72	0.10	—	—
H ₂ S+ COS		0.46	0.38	—		—	—	—	—	—	—	—
其他 C _n H _m		0.38	0.31	0.52		2.42	—	—	—	—	—	—
m ³ /tNH ₃	447	2 567	3 125	1 857	1 455	402	885	1 409	1 617	1 381	1 359	2 814
14.32												
tNH ₃ /h	6 400	36 753	44 750	26 592	20 836	5 757	12 673	20 177	23 155	19 776	19 461	40 296

这个方案的好处是原重油气化系统的装置大部分均可利用,改造工作量小,改造过程基本不影响老系统生产。另外,氧耗低,每吨 NH₃ 耗 447m³ 氧。现有两套 3 200m³/h 空分装置,可产氨 14.32t/h,比现在重油气化提高 1/3 产量。如氧气能力有富余的工厂,还可以进一步提高产量。

2.1.2 改造方案 ——联产甲醇 变压吸附 (PSA) 制氢装置以前的流程同方案。将尾气的部分氧化改为纯氧部分氧化,可以直接得到 H₂ 与 CO

的氧气全部供碎煤加压气化炉使用,采用贫煤、瘦煤或无烟煤为原料,所得的粗煤气经变换和冷却,然后脱硫和脱碳,如果用热法净化,前面要考虑脱油问题。再用变压吸附法(PSA)制得纯氢供后面合成氨使用。

变压吸附的尾气(甲烷馏分)含甲烷约 50% ~ 60%,供现有的重油气化系统作为原料,用空气进行部分氧化,得到的多氮煤气,经现有的变换和脱碳及甲烷化装置净化后,与主线的纯氢混合,再经现有的合成气压缩机送至氨合成装置生产氨。其方块流程示于图 1,气体平衡数据见表 1。

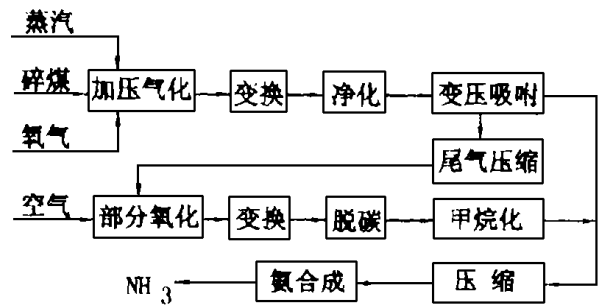


图 1 改造方案 ——单产氨工艺流程示意图¹⁾

注: 1) 图中粗线为利用原有装置。

的量之比 2 的甲醇合成气,不必经变换、脱硫、脱碳等工序,可直接进压缩机送至甲醇合成工序。变压吸附制得的纯氢与氮压机来的纯氮混合,经合成气压缩机送氨合成工序合成氨。其方块流程示于图 2,气体平衡数据见表 2。

此方案的好处是氨和甲醇生产系统的流程简单,气体精制,效率高,工序少。原重油系统的脱硫、变换、脱碳等装置,可以经适当改造用于煤加压气化系统。该方案的另一好处是联产甲醇的数量可以在

一定范围内进行调节, 这对工厂适应市场的需要大有好处。如按三套 3 200m³/h 空分装置平衡, 可产生成氨 11. 45t/h, 联产甲醇 5. 54t/h, 如市场需要化肥量大时, 可调节使氨产量达到 14t/h ~ 15t/h。联产甲醇的好处是工厂经营较为灵活, 效益较好。

2. 2 几个方案的比较

2. 2. 1 比较的基础

现提出四个方案进行比较:

- (1) 德士古法;
- (2) 富氧常压连续气化法;
- (3) 碎煤加压气化单产氨;
- (4) 碎煤加压气化联产甲醇。

各方案采用的煤种及组成列于表 3。以现有两套 3 200m³/h 空分装置和氨合成等高压部分的能力

具有 10 万 t/a 的规模为基准。

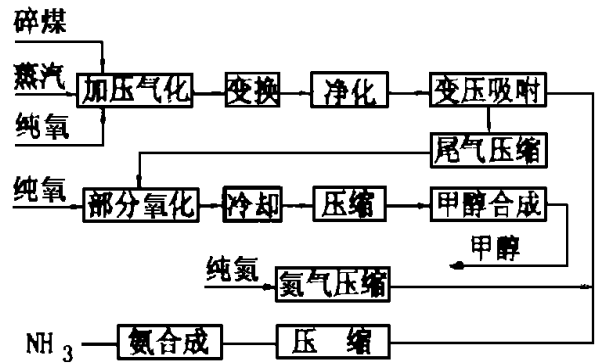


图 2 改造方案 —— 联产甲醇工艺流程示意图¹⁾

注: 1) 图中粗线为利用原装置。

2. 2. 2 各方案气体组成及气体流量比较列于表 4、表 5, 以每吨 NH₃ 耗氢 2 100m³ 为基准。

表 2 碎煤加压气化尾气的纯氧部分氧化联产甲醇气体平衡数据

%

组分	氧气	原料气	变换气	脱碳气	PSA 氢	纯氮	合成气	PSA 尾气	氧气	甲醇合成气	
H ₂		40. 86	51. 23	87. 04	100		75	40. 17		67. 11	
N ₂	0. 1	0. 11	0. 09	0. 14		100	25	0. 67	0. 10	0. 37	
Ar	0. 4	0. 07	0. 06	0. 10				0. 45	0. 40	0. 32	
O ₂	99. 5	—	—	—				—	99. 50	—	
CH ₄		7. 83	6. 39	10. 76				49. 66		0. 19	
CO		23. 49	0. 79	1. 34				6. 16		30. 27	
CO ₂		26. 80	40. 25	0. 10				0. 46		1. 74	
H ₂ S		0. 46	0. 38	—				—		—	
其他 C _n H _m		0. 38	0. 31	0. 52				2. 42		—	
m ³ /tNH ₃	622	3 573	4 350	2 585	2 025	675	2 700	m ³ /tNH ₃	560	213	1 063
11. 45								m ³ /t 醇	1 159	440	2 200
tNH ₃ /h	7 122	40 910	49 810	29 600	23 186	7 729	30 915	5. 54t 醇/h	6 420	2 438	12 188

表 3 各比较方案的煤种及组成

组分/ %	M	C	H	O	S	N	A	Q _低 /kJ·kg ⁻¹
德士古用烟煤(干基 d)	干	69. 36	4. 36	5. 93	1. 30	1. 31	17. 74	27 403
富氧用无烟煤(收到基 ar)	5. 14	68. 21	2. 84	5. 07	0. 32	0. 87	17. 55	24 621
碎煤气化用贫煤(空气干燥基 ad)	0. 62	74. 71	3. 88	2. 61	1. 63	1. 10	15. 45	29 447

表 4 水煤浆气化(鲁南型)的气体组成及流量

%

组分	氧气	原料气	变换气	脱碳气	甲烷化	氮气	混合气
H ₂		35. 152	55. 373	98. 352	98. 310		74. 46
N ₂	0. 1	0. 563	0. 395	0. 702	0. 719	100	24. 81
Ar	0. 4	0. 135	0. 094	0. 167	0. 171		0. 13
O ₂	99. 5	—	—	—	—		
CH ₄		0. 011	0. 007	0. 012	0. 800		0. 60
CO		45. 366	0. 368	0. 654	—		
CO ₂		18. 300	43. 454	0. 113	—		
H ₂ S		0. 454	0. 308	—	—		
其他		0. 019	0. 001	—	—		
m ³ /tNH ₃	926	2 726	3 936	2 216	2 163	693	2 856
10. 37 tNH ₃ /h	9 600	28 270	40 820	22 980	22 430	7 190	29 620

表 5 无烟煤富氧化的气体组成及流量

%

组分	氧气	空气	原料气	变换气	脱碳气	甲烷气
H ₂			33.194	48.281	73.77	73.31
N ₂	0.1	78.06	20.679	16.01	24.462	24.88
Ar	0.4	0.94	0.468	0.363	0.555	0.565
O ₂	99.5	20.96	—	—	—	—
CH ₄			0.58	0.45	0.688	1.245
CO			29.522	0.273	0.417	—
CO ₂		0.04	15.472	34.58	0.108	—
H ₂ S			0.083	0.005	—	—
其他			0.002	0.038	—	—
m ³ /tNH ₃	428	906	3 467	4 460	2 919	2 870
14.95 tNH ₃ /h	6 400	13 545	51 832	66 677	43 639	42 907

2.2.3 主要技术经济指标(见表 6)

表 6 各方案的主要技术经济指标

序号	项目	德士古法	富氧气化法	碎煤加压单产氨	碎煤加压联产甲醇	备注
1	空分能力(99.5% O ₂)/m ³ ·h ⁻¹	9 600	6 400	6 400	9 600	
2	每吨氨耗纯氧/(m ³ /tNH ₃)	926	428	447	622/440	重油为 686
3	(小时产氨/甲醇)/t·h ⁻¹	10.37	14.95	14.32	11.45/5.54	
4	(年产量氨/甲醇)/万 t·a ⁻¹	7.50	10.76	10.31	8.24/4.0	
5	主要增建和改造内容	增建 3 200m ³ /h 空分一套, Φ2 700 德士古炉二套, 磨煤制浆及灰渣水处理装置一套, 改造原变换、净化等	增建 Φ3 600 常压气化炉四套, 煤气低压机五套, 常压脱硫装置一套, 改造变换、净化系统, 增建氨回收装置一套	增建 Φ2 800 碎煤加压炉三台, 变换装置二套, 净化装置一套, 变压吸附装置一套, 甲烷压缩机一台, 煤气水处理装置一套	增建 3 200m ³ /h 空分装置一套, 碎煤加压炉三台, 变换装置二套, 变压吸附装置一套, 甲烷压缩机, 甲醇合成及精制装置一套, 改造原净化装置, 增建煤气水处理装置一套	
6	改造投资/亿元	3.0~4.0(含 1 940 万美元)	1.5~2.0	1.5~2.0(不包括锅炉)	2.1~2.5(不包括锅炉)	第一部分费用(煤基准有差别)
7	原料煤消耗(单耗)/(t/tNH ₃)	1.407	1.294	1.13	1.065	
8	吨氨耗电/(kW·h/tNH ₃)	1 636	1 779	1 280	1 313/1 171	
9	副产蒸汽(0.5MPa)/(t/tNH ₃)	1.60	—	1.2	0.90	
10	吨氨车间成本/(元/tNH ₃)	1 294.75	1 181.53	963.50	1 009.00/973.50	
11	尿素制造成本/元·t ⁻¹	1 035.80	945.22	770.80	807.20/1 168.20	
12	尿素工厂成本/元·t ⁻¹	1 465.80	1 345.22	1 170.8	1 207.2/1 469.53	尿素售价 1 600
13	工厂总产值/万元·a ⁻¹	20 000	28 693	27 493	21 973/9 500	元/t, 甲醇售价
14	工厂总成本/万元·a ⁻¹	18 322.5	24 124	20 118	16 579/5 584	2 500 元/t
15	工厂毛利/万元·a ⁻¹	1 677.5	4 569	7 375	5 394/3 916	

3 几个技术问题的说明

3.1 采用的煤种及煤气水的处理

碎煤加压气化炉对煤的适应性比较强, 只要是粘结性不是特强的煤均可使用。本方案推荐采用贫

煤、瘦煤和无烟煤为原料, 这样煤气水的处理系统比较简单。要采用瘦煤和贫煤及无烟煤为原料时, 煤气水的处理均可采用较简单的汽提法解决。不过最好用中压汽提, 汽提后含有酚和氨等杂质的中压蒸汽, 经过热后返回碎煤加压气化炉作为气化剂使用, 这样避免了排空的二次污染, 并回收了有效组分, 降低了物耗和能耗。

3.2 碎煤加压气化技术的优势

碎煤加压气化技术成熟可靠,简单易行,可全部国产化。碎煤气化,不需要制浆,也不存在输送的困难,只要筛分合要求,气化的生产是稳定可靠的,没有液渣炉的灰渣水的分离、沉淀及结垢、堵塞等问题,也没有炉衬和烧嘴的寿命问题,目前世界上有300多台碎煤加压气化炉在运转,已有60多年历史,有成熟可靠的经验供借鉴,而且技术的难度和要求远远低于德士古炉。从现实出发,目前采用碎煤加压气化炉改造重油气化的氨厂是切实可行的。

3.3 关于脱碳净化和变压吸附技术的应用

重油气化和煤气化的煤气由于 CO_2 含量高,采用热法净化热耗太高,所以大都采用冷法(即低温甲醇洗和氮洗)净化。在采用冷法净化时,用氮洗装置最后把关,无疑是经济合理的。本方案推荐采用变压吸附法(PSA法)净化制纯氢,然后与纯氮混合制氨合成气的方案,这样做不但流程简单,而且消耗低,操作管理也较方便。

变压吸附制纯氢的技术是近年发展起来的一项高新技术,具有能耗低、操作简单、自动化水平高、无环境污染、技术成熟可靠等优点。我国西南化工研究院等单位,也先后开发了PSA制纯氢装置,1996年已成功地投产了 $50\,000\text{m}^3/\text{h}$ 的纯氢装置, $60\,000\text{m}^3/\text{h}$ 的装置也即将投产,这样的规模完全能够满足重油气化工厂改造的要求。

3.4 关于甲烷馏分的利用问题

碎煤加压气化能耗较低,其主要原因是在气化炉内合成了部分 CH_4 ,此反应是放热反应,这是有利的,但产生的 CH_4 气体又不能直接用作合成气,需要通过转化间接地获得有效气,也就是要多一道工序。 CH_4 转化的技术难度不大,工艺上成熟可靠,从经济的角度来看这样做还是划得来的,比直接作燃料的价值要高。

甲烷馏分的转化可以采用蒸汽转化(如山化流程)、催化部分氧化及非催化部分氧化,本方案建议采用非催化转化。因为这样可以利用原重油气化系统的装备,节省投资,而且从经济指标来看,也不亚于蒸汽转化和催化部分氧化,特别是生产甲醇时可以直接得到合格的合成气。

4 几点看法

比较而言,德士古法是一项对操作条件要求高的高新技术,也就是说不管是煤质或各项技术条

件都必须严格满足德士古的高要求,才能取得满意的效果。具体地说,德士古法必须使用灰熔点小于 $1\,350$ (最好用熔点 $1\,300$ 以下,灰分小于 20%)的煤,而且要求煤的活性必须与熔点相适应,否则应加助熔剂或阻熔剂,这样必然引起经济问题,并增加了操作的难度。鲁南化肥厂和渭河化肥厂都曾用过 $1\,350\sim 1\,400$ 的煤,也曾加过助熔剂,但耐火材料寿命缩短,以及出现堵渣和灰水系统结垢等问题,给生产操作与管理带来很多不便。为此,鲁南化肥厂已更换了灰熔点只有 $1\,250\sim 1\,270$ 的煤种,渭河化肥厂也正在着手解决更换煤种问题^[3]。另一方面,煤炭又是一种组成和结构都极其复杂的物质,同一个煤矿不同煤层的煤质及开采方法不同,其煤质都会有所差别;如水分、可磨性、成浆性、灰的组成、灰熔点、渣的粘温特性、活性等,这些都会对德士古气化法产生影响,因此,为了满足德士古法的严格的条件要求,必须投入极大的精力和环境效益,才能取得德士古法高质量的气体和环境效益,否则生产就不能正常进行或不经济。比较而言,碎煤气化具有能耗低,装置比较简单,操作控制也易于掌握,对煤质和操作条件的要求较为宽松等优点。其煤气中的 CH_4 含量高,煤气水需要处理以及灰锁上阀检修较频繁等机械问题是可以克服的,而且要比解决德士古法昂贵的耐火材料和要求极高的条件要容易得多,其投资也比德士古法要省,生产操作控制也要容易得多,从而经济效益要比德士古法好。南非沙索尔合成油厂现年加工 $4\,000$ 万t煤炭,已运转了40多年,其成功的实践就是一个极好的例证。因此,是采用德士古法还是碎煤加压气化法或其它方法改造重油气化氨厂和改造以煤为原料的老氨厂是值得慎重行事的。只有在烟煤煤质较好,煤价便宜的地区且有创效益的条件,才可考虑采用德士古法生产化肥。本方案建议用碎煤加压气化法以无烟煤(或贫煤)为原料改造重油气化工厂。同时该方案也适用于轻油为原料、焦炉气为原料和煤为原料的大中合成氨厂的改造。

参 考 文 献

- 1 刘镜远. 煤化工, 1995(2): 14
- 2 张翊人. 化工设计, 1995(2): 1
- 3 王旭宾. 煤气与热力, 1997(6): 6

(收稿日期 1998-11-01)

Program on Ammonia Synthesis from Coal Instead of Heavy Oil at Medium-sized Ammonia Plant

Yan Chengxin

(Yantai Chemical Design Institute 264001)

Abstract The paper presents the plan of reforming the heavy oil gasification plant by using the domestic mature technology of crushed coal pressurized gasification and pressure swing absorption to produce H_2 , also, it makes a comparison between them and it prefers the crushed coal pressurized gasification.

Key words pressurized gasification, ammonia, coal

Coking Industry and Its environmental Impact in the 21st Century

Li Xiaojun

(Shanxi Province Economic Construction Investment Corp. 030013)

Abstract Prospects for the coking industry in the 21st century, the technology of coke oven and its environmental impact at home and abroad are reviewed, and suggestions for investment trend to China's coking industry are also put forward.

Key words coke-oven, environmental, suggestions

Current Situation and Prospective Analysis of Synthetic Liquid Fuels through Indirect Liquefaction

Jiang Yunfeng Wu ge Deng Shuping Yan Yaming
(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences 030001)

Abstract The current situation of several ways of producing synthetic liquid fuels through indirect liquefaction is summarized in this paper, and their characteristics are analyzed simply. The prospect of synthetic liquid fuels from coal in China has also been discussed.

Key words indirect liquefaction, synthetic liquid fuels, prospect, analysis

New Carbon Resources in the 21st Century

Zhou Jiaxian

(Shanghai Chemical Industry Design Institute 200032)

Abstract CO_2 has been attractive internationally for recent years, so the research works for conversion and application of CO_2 have advanced rapidly. CO_2 is expected to be used as a new carbon resources in the 21st century.

Key words CO_2 , carbon resources, comprehensive utilization

Research Developments of

Coal Organic Structure Property

Shen Jun Wang Zhizhong

(Chemical Engineering Department, Taiyuan University of Technology 030024)

Abstract The recent research developments of coal in organic structure model design, the aromatic ring number and size of cluster, the distribution of oxygen, nitrogen and sulphur were reviewed in order to improve coal structure study and understand it as more as possible.

Key words coal, structure, model

Importance and Technical Analysis on Building the Coal Tar Collectively Processing Plant in Shanxi Province

Yang Qingmin

(Shanxi Coking (Group) Company Ltd. 031606)

Abstract The developing trend of coal tar processing in the world and the present status of coal tar processing in China are narrated, and the necessity of building the coal tar collectively processing plant in Shanxi province and some problems on technical selection are expounded.

Key words Shanxi province, coal tar, collectively processing, technical analysis

Treatment Technology of Gasification Wastewater

Men Changgui

(North-west Research Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry 710600)

Abstract This paper provides two kinds of wastewater treatment process and their technology performance. The one is general process, and the other is zero discharge process. These processes are effective to remove the contaminants in wastewater from gasification unit.

Key words gasification, wastewater, contaminants, treatment process, technology performance

Mild Cleaning and Desulfurization of Coal

Gu Min Zhang Daijun Chen Changguo Xian Xuefu
(Chongqing University 400044)

Abstract The mild cleaning and desulfurization methods include radiation technique (microwave and ultrasonic wave), microbe method, electrochemical and chemical treatment. The most striking feature regarding these novel processes is their mild operating condition (common pressure and temperature) and low cost. This paper reviews the development of these new methods of recent years.

Key words coal, cleaning, desulfurization, mild condition

Application of ASPEN PLUS to Methanol Synthesis

Han Xiaofeng Zhang Qing Yang Jinzhu Zhang Wenxiao
(2nd Design Institute of the Ministry