

焦炉煤气生产合成氨、尿素项目关键问题分析

第五学英,王柱勇

(中煤焦化控股有限责任公司 北京 100011)

摘要:为合理利用焦炉煤气,实现焦炉煤气生产合成氨、尿素项目实现安稳长满优运行,通过分析项目中焦炉煤气气量及组分(特别是硫含量及杂质),选择压缩机、转化炉等主要设备,分析合成氨、尿素负荷的匹配,施工队伍等关键问题对项目建设和生产的影响。提出了焦炉煤气气量及组分确定方法,压缩机、转化炉选型要求,合成氨、尿素负荷匹配设计以及施工单位选择原则。应充分估算焦炉气量,搞清焦炉气成分,以便确定合理生产规模和主要工艺,特别要考虑焦炉气中杂质对工艺系统的影响。应选择性能可靠稳定的往复式焦炉气压缩机、净化气压缩机、循环气压缩机和 CO₂ 压缩机,保证生产安全稳定连续运行。

关键词:煤化工企业;焦炉煤气;合成氨;尿素;转化炉

中图分类号:TQ07 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2014)06-0119-03

Key problems analysis of coke - oven - gas - produced synthetic ammonia and urea project

DIWU Xueying, WANG Zhuyong

(China Coal and Coke Holdings Co., Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: In order to use coke oven gas reasonably and guarantee the coke - oven - gas - produced synthetic ammonia and urea project operate safely and stably, the project construction and its influencing factors from the aspects of coke oven gas yield and composition determination were investigated, especially sulfur content and impurities, choice of compressors and reformers, ammonia and urea loading match. The results showed that coke oven gas yield and composition determined the production scale and the main process. The influence of impurity in coke oven gas on technical system also couldn't be ignored. The stable and reliable compressors for coke oven gas, purified gas, circulating gas and CO₂ were the assurance of safe production.

Key words: coal chemical industry enterprise; coke oven gas; synthetic ammonia; urea; reformer

0 引言

炼焦产生的焦炉煤气可以作为燃料使用,也可以作为化工原料综合利用^[1-2]。作为燃料使用有焦炉煤气直接燃烧制热、制冷、发电^[3],或进一步精制生产压缩天然气^[4-5]、液化天然气^[6]等几种方式。作为化工原料可以生产甲醇、合成氨、尿素^[7]等。利用焦炉煤气合成氨和生产尿素是焦炉煤气利用较好的途径之一。中煤焦化控股有限责任公司主要从事

焦炭生产贸易及煤化工业务,下属中煤化工公司利用中煤九鑫焦化公司 200 万 t/a 焦炭生产能力生产的剩余焦炉煤气,建设 18 万 t/a 合成氨、30 万 t/a 尿素(简称 18·30 项目),于 2011 年 3 月开工建设,2013 年 2 月 27 日投产,目前运行良好。采取的主要工艺为焦化厂湿法脱硫后焦炉气经气柜去焦炉气压缩、干法脱硫、富氧催化部分氧化转化、中串低变换、N-甲基二乙醇胺(MDEA)脱碳、甲烷化精制、氨氮合成气压缩、氨合成,液氨送尿素装置生产尿

收稿日期:2014-09-17;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.031

作者简介:第五学英(1959—),男,陕西泾阳人,高级工程师,现任中煤焦化控股有限责任公司总经理,从事煤炭建设及煤炭综合利用工作。E-mail:diwuxy@cnccke.com

引用格式:第五学英,王柱勇.焦炉煤气生产合成氨、尿素项目关键问题分析[J].洁净煤技术,2014,20(6):119-121,124.

DIWU Xueying, WANG Zhuyong. Key problems analysis of coke - oven - gas - produced synthetic ammonia and urea project [J]. Clean Coal Technology 2014, 20(6): 119 - 121, 124.

素。氨合成采用 22.0 MPa 合成工艺,尿素采用改进型 CO₂ 汽提法工艺。在项目建设及试运行过程中出现了尿素与合成氨负荷不匹配,系统缺 CO₂, 盈氨多于设计量;转化炉生产能力偏小,富余量不大;CO₂ 压缩机打气量不足及振动等问题。通过对转化炉烧嘴的优化,CO₂ 压缩机本体及系统优化改造,对焦炉煤气脱硫系统进行了优化完善。

1 焦炉煤气气量及组分的确定

炼焦过程析出的挥发物,简称为粗煤气,经过焦化厂工艺流程处理,回收和精制焦油、粗苯、氨等化学产品,并得到净化的煤气,除用于回炉、管式炉、锅炉等煤气外,将剩余的煤气可以作为生产化工产品原料。

1.1 设计气量确定

利用焦炉煤气生产合成氨、尿素项目,在可研阶段应落实焦化厂剩余焦炉气量,以便确定合成氨、尿素装置的生产能力,便于项目技术经济分析及投资估算。根据焦化厂原料煤资源、焦炭市场定位,在保证焦炭质量的前提下,通过优化配煤,最大限度地提高配合煤挥发分,产生较多的煤气量,据此设计项目生产规模,不应以焦炉气未应用时产生的剩余煤气量作为设计依据。还应注意焦化厂与尿素厂工作制度的不同,焦化厂是一年 365 d 连续生产,尿素厂一般是一年 330 d 生产,所以要以焦化厂每天所能提供的焦炉气量作为设计依据。

1.2 焦炉气组分确定

气量确定后,首先要化验焦炉气中主要气体(CO、CO₂、CH₄、H₂)组分,来确定整个生产工艺是否需要补碳。其次确定焦炉气中硫含量。焦炉气中除无机硫 H₂S 外,还有一定量的有机硫存在。焦炉气中有机硫的形态复杂,尤其是硫醇、硫醚、噻吩等在焦化厂煤气粗脱硫(湿法)过程中难以去除。目前焦炉气精脱硫采用加氢干法脱硫工艺脱除有机硫^[8-9],以达到下游甲烷转化总硫小于 0.1×10^{-6} 的要求。在干法脱硫的流程设计、催化剂的选型上,除考虑脱硫外,还需综合考虑焦炉气中 O₂ 含量、烯烃含量及氧的燃烧反应、烯烃的加氢反应、CO 的加氢反应等导致的干法脱硫床层的温升及氢含量的消耗,为后续转化炉的设计,提供进入转化的气量、气体组成,不能以焦化厂输送过来的气量和气体组分作为转化炉设计依据,这样会产生偏差。精脱硫前后焦炉气成分对比见表 1。

表 1 精脱硫前后焦炉气成分体积分数 %

| 项目 | CO ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | O ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ |
|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------|----------------|
| 气柜进口 | 2.65 | 2.21 | 0.52 | 0.44 | 3.02 | 25.11 | 8.87 | 57.17 |
| 精脱硫出口 | 2.95 | — | 2.95 | 0.00 | 3.21 | 27.81 | 8.04 | 55.04 |

另外焦炉气中氨含量、焦油+粉尘、苯、萘含量的确定也很重要,直接影响焦炉气预处理、焦炉气压缩、污水处理工艺的选择。

中煤化工公司由于对焦炉气中微量物质氨、苯、萘等认识不足,焦炉气预处理工艺配置简单,仅配置 1 台高效除油器,导致后系统的变换冷凝液中化学需氧量达 3500~4500 mg/L, NH₃-N 达 1800~2500 mg/L。后改进增加了除油器装置,但因场地受限,处理能力有限,新上的除油器装置小,对 COD、NH₃-N 处理效果不理想。靠增设的 2 台除油器(装填除油剂各约 20 m³)后变换冷凝液中 COD 降到 1800~2300 mg/L, NH₃-N 降到 800~1200 mg/L,如此高的 COD、NH₃-N,不能完全直接进入现有的污水生化处理系统,导致水系统的环保风险加大,目前正在优化改造。只有充分了解焦炉气中 NH₃-N、苯、萘、(焦油+尘)等微量物质含量,同时选择合适的预处理、污水处理工艺,才能保证项目达标运行。

2 主要设备选择

2.1 动设备的选择

动设备在化工企业好比人体的心脏,一旦停止跳动,整个系统将被迫大幅度减量或切气停产,选择合适压缩机类型非常重要。利用焦炉气生产合成氨、尿素的关键动设备主要有焦炉气压缩机、氢、氮压缩机、氨合成循环机、CO₂ 压缩机等,了解工艺介质特性及工艺运行对设备选型尤为重要。压缩机有往复式压缩机和离心式压缩机^[10],往复式压缩机单台能力小,输送气体有脉动,占地大,对气体含油、苯、萘等杂质要求相对较小,特别适合高压。离心式压缩机单台能力大,气体输送平稳,占地小,但要求气体干净,投资大。一般规模小、气质不很干净的气体压缩采用往复式压缩机,且有备机;规模大、气质较干净的气体输送采用离心式压缩机,无备机。目前现有焦炉气预处理工艺不能很好地将焦炉气中(焦油+尘)、苯、萘、NH₃ 等彻底脱除,18·30 项目以下的焦炉气压缩机一般选往复式压缩机,且有备机,单机一旦需要停车处理,则启动备机,如选离心式压缩机则一旦停机检修,全系统均需作停车处理;

氨、氮气压缩机、循环机因气质好、干净、离心式及往复式均可选择; CO₂压缩机为了使得尿素系统停车封塔次数少,一般选择往复式机且有备机,选择离心式压缩机,一旦发生故障,尿素系统被迫封塔停车,如24 h内处理不好,系统需作排塔处理,这样将导致装置开停次数多、消耗高,影响生产。特别注意的是要选择压缩机质量好、应用业绩多的生产厂家,中煤化工公司选择往复式CO₂压缩机3台,2开1备,由于单台打气量不足和管道振动问题,经常要开3台,增加了能耗,影响了生产。

2.2 甲烷转化炉

富氧催化转化单元是将焦炉煤气中甲烷转化成H₂、CO合成气,是焦炉气生产合成氨的核心装置,该装置中的关键设备有转化炉、废锅、烧嘴、加热炉,其中转化炉与烧嘴的匹配性是整个转化装置的重中之重^[11-14],在整个工艺设备的设计中要综合考虑如下因素:转化炉上部燃烧空间的高度、催化剂的装填量、转化炉上部热偶的测点位置及使用材质;耐火材料(刚玉球、拱顶砖、耐火泥、耐火浇注料)的质量及筑路炉的施工精度;烧嘴端部流体流速及转化炉上部空间的温度场、速度场分布要与转化炉上部燃烧空间相匹配;转化炉夹套、烧嘴的冷却方式。

中煤化工公司转化炉上部燃烧空间较小,烧嘴端部到六角砖的距离为3.2 m,转化炉内热保护催化剂与转化催化剂的总装填容不足16 m³,烧嘴端部流速大于300 m/s,在投产初期试生产阶段,频繁导致转化炉内触媒层阻力增大,转化炉出口甲烷含量超标,系统被迫停车,打开转化炉后,催化剂床层侧吹翻,六角砖严重变形、触媒粉碎,装置操作弹性较小,系统负荷稍有波动,则难以维持生产。国内已投产的20万t/a焦炉气制甲醇、18.30项目,转化炉上部燃烧空间的适宜高度应在5.0~5.3 m,触媒用量应宜为25~29 m³,烧嘴端的流速宜小于145 m/s。目前通过烧嘴的优化改造,降低烧嘴流速,改善流场和温度场,取得较好效果,达到设计要求。

3 合成氨、尿素负荷的匹配

根据焦炉煤气组分特点,富氢缺碳^[5-6],再加之氨合成弛放气的回收利用,采取不补碳工艺的焦炉气18.30项目,合成氨、尿素负荷难以匹配(即生产18万t液氨、30万t尿素),生产结果是液氨过剩外卖,尿素装置不满负荷。H₂、CO、CO₂、CH₄、N₂、O₂、C₂H₄、C₂H₆体积分数分别为57.90%、9.08%、

2.99%、23.79%、3.39%、0.4%、2.01%、0.44%。18.30项目焦炉煤气杂质H₂S、有机硫、BTX(苯甲苯、二甲苯)焦油+尘、NH₃、HCN、萘含量分别为10、160、4000、<50、<50、<500、0.3~0.5 mg/L。18.30项目试生产情况见表2。

表2 18.30项目试生产情况

| 项目 | 液氨 | 尿素 |
|---------------------------|-------|------|
| 设计产量/(t·d ⁻¹) | 484 | 803 |
| 实际生产/(t·d ⁻¹) | 521 | 764 |
| 负荷率/% | 107.6 | 95.1 |

由表2可以看出合成氨系统在108%左右负荷生产时,与之配套的尿素负荷仅为95%左右,若尿素系统要按原设计达产,合成氨系统需按113%~15%组织生产,多余合成氨只能外销,来维持产、销系统平衡,因此不补碳的合成氨系统负荷正常设计宜按18万t的113%~115%设计,同时还需兼顾必要的设计余量(通常10%~20%)。焦炉气富氢缺碳,其脱碳工艺应选择CO₂回收率高的工艺,中煤化工公司采用MDEA脱碳工艺,出吸收塔CO₂体积分数小于0.2%,出再生塔CO₂体积分数大于98.5%。

4 施工队伍的确定

化工项目的建设,由于行业的特殊性,必须选择专业化的建队伍来组织施工。整套装置从供水、供电、公用辅助、主装置、生活设施等一般选择资质合格、业绩显著的2~3家施工队伍,齐头并进组织施工。若只选一家施工队伍,工程进度难以保证,施工力量无法调配,同时要确定施工监理、设备监造、质量监督、预算等相关机构参与项目建设,业主工程项目单位负责协调、管理上述机构,按照工程建设进度要求开展工作。

5 结论及建议

1) 充分估算焦炉气量,搞清焦炉气成分,以便确定合理生产规模和主要工艺;特别要重视焦炉煤气中杂质及有机硫含量,便于设计预处理及干法脱硫工艺。

2) 对18.30项目可选择性能可靠稳定的往复式焦炉气压缩机、净化气压缩机、循环气压缩机和CO₂压缩机,保证生产安全稳定连续运行。

3) 不补碳的18.30项目合成氨系统负荷正常

(下转第124页)

85% 循环流化床烟气脱硫法与炉内脱硫结合完全可以达到预期的脱硫效果 综合脱硫效率达到90%以上。

表2 循环流化床烟气脱硫(FGD)系统检测数据

| 日期 | 烟气量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) | SO_2 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) | | 脱硫效率/% |
|------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------|--------|
| | | FGD入口 | FGD出口 | |
| 2014-03-09 | 204422 | 915.15 | 185.70 | 77.76 |
| 2014-03-10 | 200819 | 747.66 | 165.85 | 77.29 |
| 2014-03-11 | 210339 | 1121.37 | 170.27 | 84.84 |
| 2014-03-12 | 219221 | 914.76 | 178.61 | 80.09 |
| 2014-03-13 | 215977 | 825.65 | 167.48 | 79.56 |
| 2014-03-14 | 214102 | 732.40 | 160.74 | 77.49 |
| 2014-03-15 | 215165 | 708.79 | 161.52 | 74.86 |
| 平均值 | 206136.64 | 852.26 | 170.02 | 78.84 |

4 结 语

内蒙古伊泰煤制油有限公司动力车间 $2 \times 200 \text{ t}$ 燃煤锅炉的烟气脱硫采用循环流化床法。在这套系统中循环流化床烟气脱硫法与炉内喷钙技术结合可以使 SO_2 脱除率达到90%。实践表明,循环流化床烟气脱硫工艺比较适合用于现有小机组的脱硫改造工程。与传统的湿法脱硫相比,其优点主要表现在如下方面:脱硫效率高,对高硫煤也可以达到90%,无制浆系统,节省投资和用地,脱硫剂的利用效率较

高,操作简单,运行可靠,温度适中在烟气露点以上,不需要烟气再热装置,结构紧凑,不需要占用很大的空间,脱硫塔无需加内衬,采用普通碳钢材料即可,脱硫产物为干灰,以固态形式排放,不会产生二次污染。但是,该方法也存在一些不足,如对锅炉负荷的变化适应性差,运行控制要求较高^[7-8]。目前该方法在伊泰连续稳定运行已有半年时间,这也为国内其他同类型机组选择脱硫方法提供了借鉴意义。

参考文献:

- [1] 李后森,杭志莹.彭城电厂回旋式循环流化床烟气干法脱硫技术的应用[J].电力环境保护,2006(15):5-8.
- [2] 李若萍.循环流化床干法烟气脱硫技术的应用[J].江西电力,2009(1):32-34.
- [3] 魏恩宗,王乃华,程世庆,等.运行参数对半干法烟气脱硫性能的影响[J].环境工程,2002,20(6):35-39.
- [4] 祁宁,张悦,陆诗谔,等.循环流化床烟气脱硫机理研究:物料平衡与脱硫效率[J].辽宁化工,2003,32(4):180-182.
- [5] 王忠喜,高霞红.循环流化床烟气脱硫技术及其环境经济可行性探讨[J].污染防治技术,2007,20(2):64-67.
- [6] 中国中轻国际工程有限公司.内蒙古伊泰煤制油有限公司 $2 \times 200 \text{ t/h}$ 锅炉烟气脱硫工程设计说明书[R].鄂尔多斯:内蒙古伊泰煤制油有限责任公司,2013:21-31.
- [7] 王雷,章明川,周月桂,等.半干法烟气脱硫工艺探讨及其进展[J].锅炉技术,2006,36(1):70-74.
- [8] 魏恩宗,程世庆,王乃华,等.半干法烟气脱硫性能实验及其机理分析[J].电力环境保护,2006,19(1):49-52.

(上接第121页)

设计宜按18万t的113%~115%设计,同时还需兼顾必要的设计余量(通常10%~20%)。

4) 选择2~3家有资质、有经验的施工队伍参加建设,利于项目建设进度和工程质量控制。

参考文献:

- [1] 李殿君.独立焦化厂焦炉煤气综合利用途径及经济分析[J].洁净煤技术,2007,13(6):40-44.
- [2] 王柱勇,杨滨,刘旺生,等.独立焦化厂焦炉煤气综合利用方式的选择研究[J].应用化工,2006,35(S1):381-391.
- [3] 杨滨,王柱勇.焦炉煤气发电方式及应用[C]//中国煤炭加工与综合利用技术、市场、产业化发展战略研讨会论文集.西安:中国化工学会,2005:244-246.
- [4] 熊志建,邓蜀平,蒋云峰,等.中国焦炉煤气制天然气技术进展及经济性分析[J].洁净煤技术,2010,16(5):1-4.
- [5] 王清华.焦炉煤气制甲醇与制天然气对比分析[J].中国石油和化工标准与质量,2013(12):26.
- [6] 姚占强,任小坤,孙郁何,等.焦炉煤气综合利用制取液化天然

气[J].燃料与化工,2009,40(6):44-46.

- [7] 钱伯章.国内首套焦炉煤气制尿素装置投产[J].化肥工业,2008,35(2):4.
- [8] 周晓奇,李军.新型焦炉煤气精脱硫工艺[J].化工进展,2008,27(S1):366-368.
- [9] 曹宏成,贝昆仑,王鹏.焦炉煤气制甲醇工艺中的净化脱硫探讨[C]//全国炼焦行业协会利用焦炉煤气生产甲醇暨应用研讨会论文集.北京:中国炼焦行业协会,2005:40-43.
- [10] 陈丽萍,李克兵.焦炉煤气制甲醇装置中焦炉气压缩机形式和相匹配的净化工艺选择[C]//全国炼焦行业协会利用焦炉煤气生产甲醇暨应用研讨会论文集.北京:中国炼焦行业协会,2005:73-77.
- [11] 白越川.焦炉煤气催化部分氧化转化炉的设计与运行[J].科技情报开发与经济,2008(20):190-192.
- [12] 吴永霞,代正华,李伟锋,等.焦炉气催化部分氧化的数值模拟[J].化学工程,2008,36(7):28-31.
- [13] 邢涛,金同喜,商青.焦炉气部分氧化之转化炉优化改造[J].广州化工,2011(17):99-100.
- [14] 成海柱,张永发,李香兰.焦炉煤气转化反应器的数值模拟[J].煤炭转化,2010,33(3):38-40.