

增氧间歇式气化生产合成氨原料气的分析

张 莉¹,张凤葵³,吴 鹏¹,丁 瑶²

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;2. 武汉工程大学化工与制药学院,
湖北 武汉 430074;3. 中国五环工程有限公司,湖北 武汉 430073)

摘 要:针对我国氮肥 UGI 型固定床层造气炉运行的现状,依据造气过程放热和吸热循环平衡的原则,开发了增氧间歇式气化生产合成氨原料气技术.应用结果表明,该技术节省了造气过程的煤耗,优化了吹风、制气等过程的时间,增加了半水煤气的产量,减少了 CO₂ 硫化物的排放.

关键词:合成氨;增氧气化;节耗;环保

中图分类号:TQ113.26⁺4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.008

0 引 言

我国合成氨总产量约 9 500 万吨,除了 33% 的合成氨是由重油和天然气为原料制得的,其它 67% 是利用无烟块煤(自然块煤、人工型煤)为原料而制得,全国采用常压固定床间歇式气化法生产合成氨约 6300 万吨左右^[1].

固定床间歇制气因其原料一无烟块煤易得、以空气为气化剂、常压工作的特点,使得设备制造容易,在所有制气工艺中投资最少,特别是中小型氨厂的主要制气工艺.几十年来,我国氮肥厂为我国的农业作出了巨大的贡献,然而按照当前的生产水平,平均吨氨能耗达 1 500~1 600 千克标煤,严重制约着企业的经济效益的提高.

增氧间歇式气化生产合成氨原料气技术,对改革现行煤气化工艺,节省煤耗,提高企业的经济效益,建设“资源节约型和环境友好型”社会具有及其重要的作用.

1 增氧间歇式气化过程及装置

1.1 增氧间歇式气化过程

常规间歇式气化合成氨原料气,是一种放热和吸热循环平衡的过程,是利用以空气和蒸汽作为气化剂,在固定床层造气炉内进行固相燃烧、气化、气相燃烧、气相反应,反应系统中还包括热裂解反应,是一种间接式恢复制气过程消耗的热量的工艺过程^[2].

增氧间歇式气化过程是在原生产装置基础

上,针对间歇式气化合成氨原料气五个循环过程,采用高于 21% 氧含量的混合空气代替一般的空气,优化循环过程入炉空气中氧气含量,充分发挥吹风和制气过程反应的效率,尽量减少吹风,间接弥补制气时消耗的热量,为蒸汽分解生成半水煤气需要的热量提供条件,发挥有效碳和蒸汽的利用效率^[3].

1.2 增氧间歇式气化装置

我国工业化空气分离制氧技术有三种方法,深冷空分法、PSA 和 VPSA 变压吸附法、膜分离法,各种制氧技术特点如下:

a. 深冷空分特点:制氧规模达到 40 000~78 000 m³/h,装置规模大型化才能显示单位能耗低,装置投资费用低.

b. VPSA 及 PSA 变压吸附特点:制氧纯度在 90%~93%,<5 000 m³/h 制氧规模装置,具有较深冷空分投资和生产成本低的特有优势.

c. 膜分离法特点:制氧体积分数达到 28%~30%,装置规模 1 000~3 500 m³/h 尚处于开发阶段.

本研究采用的增氧间歇式气化装置是在 VPSA 变压吸附基础上进行改造的专有技术,其创新点在于:**a.** 增氧空气的含氧质量浓度达到 30% 左右;**b.** 较大地增加碳层反应热量,每生产 1 t NH₃ 增加 620 000 kJ 左右热量;**c.** 节能减排,由于减少吹风气的生成量,每生产 1 t NH₃ 减少原料煤损失量约 130 t 左右,减少 CO₂ 排放量约 120 m³(标).**d.** 每年增产合成氨产量 60 万吨.

2 增氧间歇式气化技术分析

2.1 固定床间歇吹风、制气存在的主要问题

以空气生产半水煤气的固定床间歇制气,是将空气、蒸汽同时通过炽热的炭层,制取符合氨合成要求的半水煤气。其过程分为空气吹风和蒸汽制气两大阶段,共 5 个步序。煤气中氮来自空气,氢来自蒸汽分解,碳来源于燃料。由于半水煤气中 CO 经后续变换可转化成等体积的合成氨原料气 H_2 ,所以在一定的氢氮比下[如 $(CO+H_2)/N_2=3:1$],用单位燃料获得最大量、高浓度的 CO 和 H_2 是造气阶段的目标。固定床间歇制气主要存在下述问题^[4]:

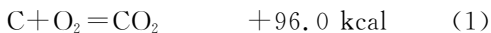
a. 制气过程消耗热量大。由于空气中 N_2 含量高达 78% 以及氢氮比的限制,制气过程中加入的空气量较少,热量产生有限,使蒸汽分解的吸热反应难以达到自热平衡。为维持分解温度,通过吹风蓄热,但吹风阶段时间越长,吹风消耗燃料越多。

b. 吹风阶段床层温度受到限制。床层温度升得越高,排放气中二氧化碳还原为一氧化碳的量越多,随吹风气排放造成的潜热损失也越大;吹风需要的时间越长,吹风排放气体量越大,气流带出的显热也越多。同时,温度过高又会使燃料中灰分软化熔融,粘于炉壁,造成“结疤”。

c. 制气阶段蒸汽分解率低。在允许的床层温度下,为提高产气率,蒸汽流速通常控制较高,蒸汽的平均分解率在 45% 左右,造成大量蒸汽浪费。同时未分解的蒸汽将带出大量的热量,导致吹风、制气各阶段消耗增加。

2.2 增氧吹风

煤气发生炉内碳与氧的反应及吹风过程的反应主要有:



氧化层中空气中的氧迅速消耗, CO_2 的浓度急速上升,放出热量;还原区内反应生成的 CO_2 与 C 反应,吸收热量,降低燃料层的温度,因此在吹风中要尽可能地减少 CO_2 的还原反应^[5]。

提高吹风空气中的 O_2 含量,加快放热反应的速度,增加了反应生成的热量,提高了氧化层的温度。而 CO_2 的还原反应在还原层进行,反应速度与碳的氧化速度相比要慢的多,其吸收的热量变化不大,这样,则相应地提高了发生炉燃料层温度,尤其是氧化层温度。但氧浓度需要控制。氧浓度小

于 40% 时,煤的着火温度和燃尽温度均随着氧浓度的增加而降低,大于 40% 时,降低不明显。氧浓度过高将造成燃烧强度太强,炉膛温度急剧升高,造成煤的烧结。

增氧吹风的优势主要体现在:

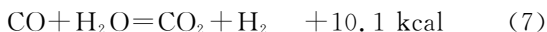
a. 提高氧体积分数可改善煤中可燃质的整体分解及燃烧速率,缩短燃烧时间,使煤的反应活性增强,综合燃烧特性指数提高,较大幅度节省煤的耗量。缩短燃烧时间相应可增加制气时间,提高煤气化产量。

b. 虽然空气中氧体积分数为 25% 时,烟气中的 CO_2 、 SO_2 体积分数是普通空气燃烧的 1.18 倍,但富氧燃烧可较大幅度节能降耗,因而由于减少燃料消耗可大大地减少 CO_2 、 SO_2 的排放。

c. 在煤气化过程中,空气吹净回收炉温处于最低状态,也应当采用高浓度增氧空气,不仅可回收造气炉中残留的煤气,微量平衡合成氨原料气中氮气,还可迅速提高制气过程后的炉温,减少吹风过程消耗的氧气量,节省吹风的时间。

2.3 增氧制气

制气过程的反应主要有:



制气过程中增加 O_2 的体积分数,一方面可以提高 O_2 扩散推动力,另一方面可弥补制气温度的降低,提高蒸汽分解率,增加 CO、 H_2 的平衡浓度,以提高产气量,相应也减少吹风时间。同时,制气过程中也要避免过氧。蒸汽及富氧的配比适当,可获得较高的蒸汽分解率,当入炉蒸汽量大,气化层温度降低,不利于气化反应;入炉蒸汽少,炉温升高,易结块,不利于炉况稳定。一般地,当反应温度达到 900 °C 以上时,生成气中将含有等量的 H_2 与 CO,其它组分几乎为零,因此提高燃料层温度,有利于蒸汽的分解,水煤气的质量也越好,产量也增大。

增氧制气的优势主要体现在:

a. 可弥补制气过程中炉温的下降,由于原料煤在高体积分数的氧的条件下助燃,提高了炉温,使蒸汽与炽热的碳层分解反应时产生的有效气体中一氧化碳和氢的体积分数增加,相应的二氧化碳含量减少,提高了半水煤气的质量,因而增加了煤气产量。

b. 碳层温度提高,分解率也提高,相应可减少蒸汽消耗。

c. 弥补了制气温度,相应减少了吹风时间,节省降耗,减少 CO_2 、 SO_2 的排放。

值得注意的是,为实现增氧间歇式气化合成氨原料气技术,提高增氧空气体积分数,特别是增氧空气吹风,必需要注意 UGI 型固定床层的物料均匀分布,否则会造成局部偏流过氧造成结疤现象,恶化稳定生产.

3 增氧间歇式气化技术的应用实例

3.1 某企业原有工艺主要生产数据

某企业实物煤发热量 6 358 kcal/kg 煤,其中碳、氢+氧、氮、硫、灰分和水分重量百分比分别为 74.94、3.13、0.85、0.2、15.76、5.3,单炉一天消耗原料煤量 66.7 t/d,吨合成氨原料气消耗量 3 300 m³(标).

3.2 增氧间歇式气化效果

3.2.1 增氧吹风的效果 根据企业提供的生产数据,采用增氧制气技术,分别进行增氧吹风和制气过程应用效果分析,结果见下表 1.

采用增氧空气吹风,可以实现氧化燃料产生热量间接平衡制气过程蒸汽分解消耗的热量的损

失.增氧空气吹风既可减少吹风时间,增加制气时间,又可减少吹风气的生成量,节省有效碳的损失.

表 1 25%含氧质量分数空气吹风效果

Table 1 The air blow effect of the air of 25% oxygen mass fraction

项目	技改前	技改后	效果
吹风百分比/%	26.7%	21.29%	-5.4%
吹风时间/s	40.05	31.939	-8.11
生产每吨氨吹风空气量/[m ³ (标)]	3170.5	2663.21	-507.3
生产每吨氨吹风气生成量/[m ³ (标)]	3295.64	2628.17	-667.47
生产每吨氨减少原料煤损失量/(t 煤)	609.57	486.11	-123.46
生产每吨氨减少 CO ₂ 排放量/[m ³ (标)]	576.74	459.93	-116.81
生产每吨氨减少硫化物排放量/[m ³ (标)]	9.89	7.88	-2.0

3.2.2 增氧空气加氮制气的效果 采用增氧空气加氮制气,半水煤气成分变化见表 2.

表 2 31%含氧体积质量分数空气加氮制气时半水煤气成分变化表

Table 2 The change of semi-water gas

半水煤气 组分	半水煤气成分			生产每吨氨半水煤气产量		
	技改前/%	技改后/%	效果/%	技改前/[m ³ (标)]	技改后/[m ³ (标)]	效果/[m ³ (标)]
N ₂	18.0	18.0	0.0	594.0	703.7	+109.70
CH ₄	2.40	2.40	0.0	79.2	93.83	+14.63
O ₂	0.30	0.26	-0.04	9.9	10.2	+0.30
CO ₂	7.80	5.82	-1.98	257.4	227.51	-29.89
CO	33.00	35.02	+2.02	1 089.0	1 369.1	+280.07
H ₂	38.50	38.50	0.0	1 270.5	1 505.14	+234.64
合计	100	100		3 300	3 909	+609.45

从上表可知,半水煤气中 CO 的含量增加,CO、H₂ 的产量均增加,吨氨半水煤气产量增加,半水煤气成分和量的这种变化会使后续合成氨的合

成产量增加.

当制气时采用 28%含氧浓度空气加氮制气效果计算结果见表 3.

表 3 28%含氧质量分数空气加氮制气时增氧空气加氮效果

Table 3 The effect of adding nitrogen when using the air of 28% oxygen mass fraction

序	项目	技改前	技改后	效果
1	碳层增加反应热量/[kJ/t _{NH₃}]	236 972.9	857 044.8	+620 071.9
2	增加半水煤气产量/[m ³ (标)/t _{NH₃}]	3 200	3 606.48	+6 406.48
	增产合成氨量/(t _{NH₃} /a)	87 450.0	98 558	+611 108.4
3	原料煤节省量/(t/t _{NH₃})	1.259	1.117	-0.142
4	制气强度/[m ³ (标)/(m ² ·h)]	1 280.92	1 526.67	+6 245.75
5	气化过程总效率/%	79.38%	89.462%	+610.08%

从表中的结果可知,碳层热量增多,半水煤气产量增加,增产氨的同时相应地节省了煤量.

4 结 语

增氧间歇式气化合成氨原料气技术,实现优

化了半水煤气质量和增加了半水煤气的产量,减少吹风和制气过程中不必要的有效碳的损失.大幅度降低原料煤的消耗,减少了 CO₂ 温室气和硫化物气体的减排,为我国特有的 UGI 型固定床层造气炉开辟了新的应用前景.

参考文献:

[1] 白峰. 我国煤化工最新发展状况及前景[J]. 科技资讯, 2006, 27(19): 6-7.

[2] 喻旭春, 俞宏伟. 合成氨技术改造及问题处理[J]. 化肥工业, 2004, 22(3): 10-12.

[3] 吴林南. 送风强度对煤气发生炉气化层的影响[J]. 煤气与热力, 1987, 3(2): 27-30.

[4] 代现跃, 刘丽. 合成氨原料气净化工艺比较[J]. 云南化工, 2008(5): 54-57.

[5] 弥永丰. 合成氨原料气精制工艺技术的发展[J]. 化肥设计, 2007(3): 11-13.

Analysis of generation of syngas for synthetic ammonia by technique of intermittent gasification and oxygen enrichment

ZHANG Li¹, ZHANG Feng - kui³, WU Peng¹, DING Yao²

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
3. Wuhuan Engineering Co. , Ltd, Wuhan 430073, China)

Abstract: According to the balance principle of the circulation of the heat absorption and release in the process of gas generation, we develop a new technique which generates the synthesis gas by using the application of intermittent gasification and oxygen enrichment. The result of applying the technique shows that the application of the technique has a series of advantages such as reducing the coal consumption in the process of the gas generation, the optimization of the time in the process of blowing and manufacturing, increasing the yield of semi-water gas, and decreasing the emission of carbon dioxide and sulfide.

Key words: synthetic ammonia; oxygen enrichment and gasification; consumption reduction; environment-friendly

本文编辑:张瑞



(上接第 32 页)

Technology on preparation of concrete and efficient retarde by glucose mother liquor

CHEN Jian - chu¹, SHU Tao¹, GUO Jun - gao²

(1. Division of science and technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Preparation of sodium gluconate aqua agent was completed by the catalyst with the glucose mother liquor as raw material and hydrogen peroxide as the oxidant. Glucose conversion rate was 83%, product concentration was about 30%. The retarding effect of this product is close to the same level compared with high sodium gluconate retarder on the market on the amount of contrast medium in the concrete application.

Key words: glucose mother liquor; hydrogen peroxide; oxidant; catalytic oxidation; retarder

本文编辑:张瑞