

焦炉煤气中脱氨工艺技术分析及其经济性探讨

卢 波 (贵州盘江电投天能焦化有限公司, 贵州 盘州 553531)

摘 要: 炼焦过程中, 煤中氮元素一部分与氢化合生成氨。在煤气净化工艺中, 像氨这种腐蚀性介质会腐蚀设备, 使粗苯回收工序洗油乳化变质。另外, 煤气当中含有的氨燃烧后会产生污染环境的氮氧化合物, 因此对煤气中的氨进行脱出是必要的。本文通过对不同氨回收方法的进行分析, 重点通过探讨饱和器法生产硫酸铵和磷酸吸收氨法生产无水氨工艺, 通过技术及经济性对比分析, 饱和器法生产硫酸铵工艺在焦炉煤气脱氨中应用场景较为广泛。旨在通过研究, 为之后的理论研究与脱氨实践工作提供理论支持。

关键词: 氨; 饱和器法生产硫酸铵; 磷酸吸收氨法生产无水氨; 经济性

1 回收炼焦化学产品的目的和意义

近年来, 由于我国经济飞速的发展, 对能源及化工原材料的需求不断地增加。目前我国能源总量有限, 尤其是石油资源十分短缺, 煤炭资源比较丰富。因此, 在双碳背景下对煤的高效综合利用和扩大化学原材料的提取将成为煤炭行业的重点研究方向。

炼焦工业是煤炭的综合利用的一种体现。煤炭在炼焦时除有 75% 左右变成焦炭外, 还约有 25% 生成各种化学产品和煤气。回收这些化学品对煤炭资源的综合利用和国民经济建设有着重要意义。从焦炉产生的荒煤气, 经过煤气净化装置, 利用各种冷却器和各种吸收剂处理, 能够提取出一些化学产品, 如粗苯、氨、硫磺、焦油、硫化氢等, 也可以获得净焦炉煤气。粗苯和粗焦油都是成分比较复杂的半成品, 经精制加工后, 可得到许多具有极为广泛用途的原料产品。硫化氢经过催化反应可生产硫磺, 同时, 对氰化氢和硫化氢进行回收, 对水污染和大气污染情况的缓解有较好效果, 利用环境保护工作开展, 也能帮助减少腐蚀设备问题出现。焦炉煤气当中的氨作用较多, 如完成浓氨水、硫酸铵与无水氨的制备; 包含的氢物质对氨的合成有利, 用来制造尿素、硝酸铵、碳酸氢铵等化肥, 这些产品可以直接支援农业生产。

2 焦炉煤气中氨回收方法的现状

对于焦炉煤气中氨的脱除, 现有常用的工艺有三种类型, 分别是: 即水洗氨法、硫酸吸收氨法和磷酸吸收氨法。

2.1 水洗氨法

该方法是采用软水当做吸收液, 将煤气中的氨回收, 净化焦炉煤气。氨在回收之后, 会被制作成氮肥, 再进行再一步的分解。该方法有: 制浓氨水法、间接法、联碱法和氨分解法。

2.1.1 制浓氨水法

制浓氨水法是以软水为吸收液吸收煤气中的氨, 氨水经蒸馏后得到浓氨水。水洗氨过程基本属于物理吸收, 吸收率与吸收条件的气液两相界面平衡性存在着密切的相关性, 吸收速度与两相界面上的分压差有关。氨水经蒸馏得到 18~20% 的浓氨水。

2.1.2 间接法

间接法是经初冷器后的煤气在洗氨塔内用水洗氨, 将得到的稀氨水与冷凝工段来的剩余氨水一起送入蒸氨塔蒸馏, 蒸出的氨汽全部进入饱和器被硫酸吸收生成硫酸铵。

2.1.3 联碱法

联碱法的原料是浓氨水, 联合使用碱、氯化铵的方式加工浓氨水, 形成氯化铵。此种方法是将浓氨水与生产当中的循环母液, 按照特定比例制作成原料氨水, 再使用泵将加工好的原料氨水加入到盐塔中溶解洗盐, 然后得到氨水盐。泵入到碳化塔中, 采用压缩机送入二氧化碳, 形成碳化反应, 得到氯化钠母液与碳酸氢钠结晶。

2.1.4 氨分解

该技术是对氨气进行处理的热催化技术, 氨汽通过专用的混合室进入反应器, 在进入反应区前, 先在混合室内与参加反应的空气和补充用的焦炉煤气混合。在反应器顶部空间内, 反应温度达 1000~1150℃ 时, 分解反应立即开始, 在底部大约 900℃ 的催化床内反应结束。

2.2 硫酸吸收氨法

硫酸吸收氨法是用硫酸吸收煤气中的氨, 净化煤气的同时制成硫酸铵。该方法有: 饱和器法和酸洗塔法。

饱和器法是用含有硫酸的母液在饱和器内对煤气进行喷洒, 硫酸和氨反应生成硫酸铵, 并在饱和器的

结晶室生产硫铵晶体。饱和器法根据煤气与母液的接触方式不同,有鼓泡式和喷淋式两种饱和器生产硫铵的方法。

2.2.1 鼓泡式饱和器法

鼓泡式饱和器法是将煤气经过预热器预热到 65℃ 左右,然后与蒸氨塔来的氨气一起进入饱和器,煤气中氨被硫酸吸收后进入除酸器,除去所夹带的酸雾后送入后续工段。饱和器后煤气中的氨含量一般要求低于 0.03g/m³。饱和器母液中生产的硫铵晶体母液用泵送至结晶槽,在结晶槽内结晶长大并沉降于底部。通过离心机、干燥器等设备脱水后进行包装外售。

2.2.2 喷淋式饱和器法

该方法是利用煤气预热器将煤气预热到 60~70℃,进入到饱和器中。在喷淋式饱和器的上段,分成沿着饱和器水平方向的两股气流,进入到环形室当中开展环形流动。同时还使用循环母液喷洒(游离酸含量在 3~4%),将煤气当中的氨吸收掉。之前形成的两股煤气合成一股之后进入到饱和器的后室,再使用母液完成二次喷洒,将煤气中的氨去除掉。煤气沿着切线方向进入到除酸器中,将煤气当中夹带的酸雾滴液去除。从上部出口管离开饱和器,经过捕雾器将煤气中的微量酸雾捕捉后,进入到最终的冷洗苯阶段,经过此种方法处理后的煤气,所含有的氨量通常低于 0.05g/m³。待结晶室里的硫铵晶体达到一定程度后,使用结晶泵把晶体和一部分母液送到结晶槽当中。硫铵晶体经过离心机、干燥器等设备脱水后进行包装外售。

2.2.3 酸洗塔法

酸洗塔法是在喷淋式酸洗塔当中,使用硫酸将煤气当中的氨吸收进来,再把母液转移到政法结晶容器当中进行浓缩结晶,可以生产出颗粒较大的结晶硫铵。

酸洗塔为两段喷洒空塔。下部为第一段,用 2.5% 稀硫酸进行喷洒吸收。上部为第二段,煤气中的氨,使用酸度为 3~4% 的母液喷洒吸收。含氨由 6g/m³ 将至 0.1g/m³。如果上段母液酸度控制在 10%,可使塔后煤气含氨量低于 0.03g/m³。

2.3 磷酸吸收氨法

磷酸吸收氨法以磷酸溶液为吸收液,回收煤气中的氨,是煤气净化的同时得到氨制成磷肥或无水氨。该方法有制磷酸氢二铵法和无水氨法。

2.3.1 磷酸氢二铵法

磷酸氢二铵法是用磷酸为吸收液吸收煤气中的氨,直接生产磷酸氢二铵。

2.3.2 无水氨法

无水氨法是利用磷酸铵吸收焦炉煤气中的氨、吸氨富液解吸以及解吸所得氨气冷凝液精馏,得到无水氨。无水氨的生产有两种形式:一是用磷酸一铵贫液在吸收塔内直接吸收煤气中的氨而形成磷酸二铵富液。富液经过解吸及精馏生产无水氨。二是用磷酸一铵贫液在吸收塔内吸收来自蒸氨装置送来的氨蒸汽中的氨而形成磷酸二铵富液,富液通过解吸及精馏生产无水氨。这两种形式的无水氨生产工艺流程除原料气不同外,其余基本相同。

3 饱和器法生产硫铵和磷酸吸收氨法生产无水氨工艺介绍

3.1 饱和器法生产硫铵工艺

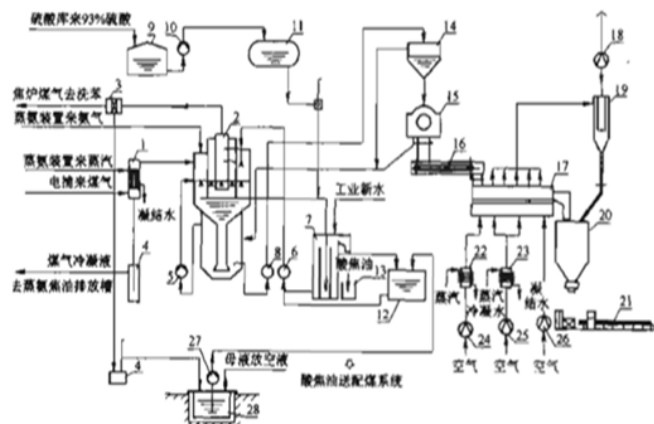
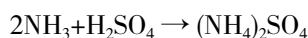


图1 饱和器法生产硫铵工艺流程图

如图1,从脱硫工段当中得到处理的煤气,经过预热器会进入到喷淋式饱和器当中,在此处,煤气分为两股进入到环形室中。使用循环母液完成喷洒,母液中的硫酸会吸收氨。之后煤气形成一股,进入到后室,经母液最后一次喷淋进饱和器内旋风式除酸器,将煤气中携带的酸雾去除之后,送入到洗脱苯工段中。饱和器母液中生产的硫铵晶体母液用泵送至结晶槽,在结晶槽内结晶长大并沉降于底部。通过离心机、干燥器等设备脱水后进行包装外售。该方法所坚持的原理是:煤气中的氨通过硫酸吸收,得到硫铵,使用到的反应公式为:



3.2 磷酸吸收氨法生产无水氨工艺

如图2所示,从脱硫工段来的焦炉煤气进入吸收塔下段,煤气中的氨在吸收塔内与磷酸铵溶液逆流接触被吸收,合格的煤气从塔顶出来进入洗脱苯工段终冷洗苯装置。吸收塔中的循环富液中抽出一部分进入解吸塔与解吸塔底部的 1.6MPa 中压蒸汽接触,解析

富液中的氨，富液成为贫液。从塔底出来的贫液，需要通过贫富转换器，部分液体冷却，回到吸收塔上段完成循环喷洒。从解析塔的塔顶能够解析出氨蒸汽，经过冷却器将氨蒸汽冷凝成氨水后再经精馏塔进行精馏，从塔顶逸出的氨气（浓度 $\geq 99.8\%$ ），经精馏塔冷凝器冷凝成液氨后流至回流罐，大部分液氨经产品回流泵抽回精馏塔作回流，剩余部分送至液氨贮槽作为产品外售。其工艺原理为：用磷酸溶液吸收煤气中的氨、磷酸富液的解吸和解吸得氨气冷凝液（浓氨水）的精馏。其化学反应式为：

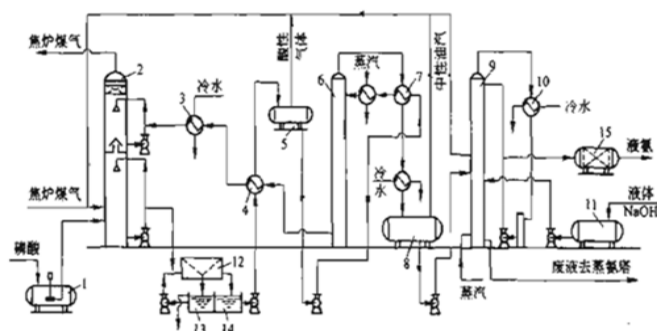
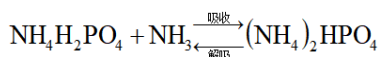


图2 磷酸吸收氨法生产无水氨工艺流程图

4 饱和器法生产硫铵和磷酸吸收氨法生产无水氨工艺对比

4.1 技术对比

表1是无水氨所采用的饱和器法生产硫铵与磷酸吸收氨方法对比情况，从表中可以看出，饱和器法生产硫铵的工艺流程操作便利性优于磷酸吸收氨方法。

表1 饱和器法生产硫铵和

磷酸吸收氨法生产无水氨工艺技术对比

项目	饱和器法 生产硫铵工艺	磷酸吸收氨法 生产无水氨工艺
适用性	焦炉煤气脱氨工序	焦炉煤气脱氨工序
工艺性比较	设备少，工艺流程简单	设备多、多个控制点
主要消耗物资	硫酸	中压蒸汽、磷酸
次要消耗物资	包装袋	氢氧化钠
产品用途	化学工业用作双氧水、铵明矾和氯化铵生产的原料农业上用作氮肥，适用于一般土壤和作物	用于制尿素、铵态氮肥以及硝酸、炸药、合成纤维等

4.2 经济性对比

以130万t/a的焦化装置为例，对比分析两种工艺的经济性。从表2中看出，饱和器法生产硫铵工艺的投入费用比磷酸吸收氨法生产无水氨工艺投入费用低约500万元。后期生产运行时，饱和器法生产硫铵工艺的投入费用比磷酸吸收氨法生产无水氨工艺投入

费用高192.67万元。但当无水氨储量超过一定临界量时，就会变成重大危险源进行管控，管控成本增加，安全风险增大。

表2 饱和器法生产硫铵和磷酸

吸收氨法生产无水氨工艺技术对比经济性对比

项目	饱和器法生产硫铵工艺			磷酸吸收氨法生产无水氨工艺		
	消耗	单价	成本	消耗	单价	成本
每套设备投资	1套	1500万元	1500万元	1套	2000万元	2000万元
硫酸	13514t	717元/t	968.95万元	—	—	—
磷酸	—	—	—	37t	5590	20.68
氢氧化钠	—	—	—	200	1280	25.6
中压蒸汽	—	—	—	73000	100	730

5 结束语

焦炉煤气中脱氨的工艺技术的分析及经济性探讨，主要获得以下几个结论：①饱和器法生产硫铵工艺具有设备少，工艺流程简单的特点，目前在各焦化厂运行比较多，技术成熟；②磷酸吸收氨法生产无水氨工艺投入高，运行成本较饱和器法生产硫铵工艺低，但当无水氨储量超过一定临界量时，就会变成重大危险源进行管控，管控成本增加，安全风险增大；③综合各方面因素，在焦化厂及周边区域对无水氨的需求量不大时，饱和器法生产硫铵工艺较为合理。但在焦化厂及周边区域对无水氨的需求量大时，从无水氨安全管理的角度，磷酸吸收氨法生产无水氨工艺，值得被进一步推广和应用。

参考文献：

- [1] 何建平，李辉. 炼焦化工产品回收技术 [M]. 北京：冶金工业出版社，2006.
- [2] 肖瑞华，白金峰. 煤化工产品工艺学 [M]. 北京：冶金工业出版社，2003.
- [3] 许晓海. 炼焦化工实用手册 [M]. 北京：冶金工业出版社，1996.
- [4] 郭树才. 煤化工工艺学 [M]. 北京：化学工业出版社，2006.
- [5] 库咸熙. 炼焦化工产品回收与加工 [M]. 北京：冶金工业出版社，1985.
- [6] 李训明. 焦炉煤气脱氨工艺的选择 [J]. 化工管理，2014(11):2.
- [7] 刘家林，张超群. 焦炉煤气脱硫、脱氨工艺的合理配置及组合新工艺 [J]. 煤化工，2012,40(1):4.
- [8] 周黎琴. 酒钢焦化厂焦炉煤气脱氨工艺的选择 [J]. 酒钢科技，2014(3):4.