合成氨工艺中废氨综合回收利用

韩亚伟

（河南省中原大化集团有限责任公司，河南 濮阳 457000）

［摘 要］介绍合成氨工艺中产生含氨废水、废气的工序，以及废氨治理的措施及存在问题。将合成新鲜气的冷凝液、冷冻回路氨冷器导淋定期排放液氨、氨回收单元的稀氨水和液氨泵排放的气氨等，生产$w(NH_3·H_2O)$约10%的稀氨水，送往尿素装置得到$w(NH_3·H_2O)$ 30%的氨水，配制成$w(NH_3·H_2O)$为20%左右氨水用于动力装置。该技术不仅能够有效回收废氨，解决环境保护问题，还能创造可观的经济效益。

［关键词］合成氨装置；废氨；回收利用

［中图分类号］TQ113.29 ［文献标志码］B ［文章编号］2097-4566（2024）09-0066-04

Comprehensive recovery and utilization of waste ammonia in synthetic ammonia process

HAN Yawei

（*Zhongyuan Dahua Group Company Ltd. Henan*, *Puyang* 457000, *China*）

Abstract: The process producing ammonia wastewater and waste gas in the synthetic ammonia process, as well as the measures and existing problems for treating waste ammonia are introduced. The condensate of synthetic fresh gas, regularly discharge liquid ammonia from the ammonia cooler of the refrigeration circuit, dilute ammonia water from the ammonia recovery unit, and gas ammonia discharged from the liquid ammonia pump are collected to produce dilute ammonia water with a concentration of about 10%, which is transported to the urea plant to prepare ammonia water with a concentration of about 30%, and then ammonia water with a concentrations of 20% is obtained for use in the power plant. Not only can it effectively recycle waste ammonia to solve environmental protection problems, but also create considerable economic benefits.

Key words: synthetic ammonia plant; waste ammonia; recovery and utilization

0 引言

氨是一种重要的无机化工产品，在我国占有重要的经济地位。氨可以生产多种农业氮肥，如尿素、硫酸铵、碳酸氢铵等；此外，氨还是重要的工业原料，是医药、染料、塑料、石油化工、合成纤维等的重要生产原料。合成氨是化工行业中能源消耗大户，对居民的日常生活有着重要影响，面对日益紧迫的环境保护和资源紧张问题，合成氨工艺开发更加高效、节能和环保的技术越发重要。

在我国，合成氨工业普遍存在生产管理水平低、规模小、能耗高、水污染、大气污染等问题。合成氨装置中大量含氨废气或废水直接排入环境，不仅会造成产品氨损失，浪费资源，而且污染环境，对人体健康造成危害。氨属于恶臭污染物[1]，恶臭污染物排放标准GB 14554—1993中明确规定氨厂界无组织排放（指没有排放筒或排放筒高度低于15 m的氨排放）的限制为5 mg/m^3。回收废氨，可减少氨的排放，降低运行成本，实现废物资源化，减少废水排放，提高污水处理产能。随着环保政策不断加码，回收装置废氨成为合成氨装置的重点工作。

国内外提出了较多的氨氮废水治理方法。国外的治理方法有利用二级生物处理-生物滤池和鼓风曝气法、沸石和硅藻土吸附法、氨脱除回收法和双塔汽提法等。我国在氨氮废水治理方面主要采用蒸汽汽提法、活性污泥法、沸石吸附法和曝气法等。但这种终端处理方法存在废水浓度低、排放量大、处理工艺复杂且成本高的特点，效果不佳。合成氨企业产生的氨污染，本质上是产品的流失，更是资源浪费。只有通过采用清洁生产工艺，加强全过程控制，在生产过程中减少氨氮污染物的排放，才能从根本上解决氨氮的超标排放问题[2]。

近些年，对于废稀氨水回收利用，人们做了大

［收稿日期］2024-01-25

［作者简介］韩亚伟（1988-），男，河南濮阳人，助理工程师，从事生产管理工作。E-mail：1031173850@qq.com

量研究创新工作，对于主要生产NH_4HCO_3产品的企业，可将工艺中的稀氨水提高浓度送入碳化工段生产出NH_4HCO_3，使稀氨水得到回收与利用。而合成氨企业生产的产品主要是液氨、尿素以及碳酸氢氨，排放氨氮未能有效回收利用，造成的环保问题仍未得到有效解决。因此，急需发展一种适应当前国内中小型合成氨企业的氨回收利用技术。

冯素敏等根据合成氨企业排放废水组成和排放特点，在技术经济方面进行了多种方案论证，提出在铜洗工段采用循环提浓排放废稀氨水方法制取工业氨水，在合成工段用精馏方法将排放的废稀氨水制成液氨，以及采用CASS生物技术处理综合污水实现达标排放的治理方案。此外，以河北省某化工有限公司和秦皇岛市某化肥厂为实验基地，重点对稀氨水回收利用和综合污水排放治理进行了系统全面的研究。研究表明：采用精馏制取液氨技术回收废稀氨水，采用CASS生物处理技术处理综合污水，在进水氨氮和COD质量浓度分别为180、1 000 mg/L的情况下，氨氮的去除率达到76%，COD的去除率达到88%，有较好的去除氨氮和有机物效果。该成果推广应用后，合成氨企业能够全部回收利用废稀氨水且综合污水能达标排放，体现良好的经济效益、环境效益和社会效益[3]。

乐亭县化工总厂针对合成氨工艺稀氨水回收利用进行技术改造，对碳化工段的氨回收工艺、合成气氨回收工艺以及铜洗再生气净氨工艺进行了改造，使稀氨水回收率大幅度提高，合成氨生产工艺没有废稀氨水排放，取得了良好的经济效益和社会效益[4]。

成都天然气化工厂合成氨车间，采用“计量加入、分段回收、逐级提浓”法进行合成氨生产的氨回收和稀氨水治理，实现了合成氨生产的水平衡，提高了气氨回收率，降低了消耗，在经济、节能和环保等方面取得了显著的效益[5]。

陈文灏等利用CO_2和NH_3沸点的差异，用精馏的方法实现NH_3和CO_2的回收利用。稀氨水从塔顶部送入，沿着塔板逐层下流。而蒸汽从塔底加入，经过塔板上的浮阀与下流的液体接触交换热量和介质，塔下部液体中CO_2和NH_3含量越来越少，上部蒸汽中CO_2和NH_3含量越来越多，至塔顶时蒸汽将液体中绝大部分的CO_2和NH_3解吸出来[6]。

陈龙通过对碳化综合塔回收清洗段进行改造，采用含碳氨水集成分离技术，不仅氨氮排放达标（即实现稀氨水零排放），还取得了一定的经济效益、环境效益[7]。

稀氨水全回收新工艺，依据气液相际吸收传质的原理，并利用分级来强化吸收的方法，使气相中的可溶物能够充分溶解到液相中，使气相的净化度高、液相浓度逐步提高，从而达到全回收。此法工艺简单，投资少，见效快，运行可靠[8]。

河南能源集团中原大化有限责任公司年产30万t合成氨装置，以天然气为原料，日产合成氨1 000 t，采用德国UHDE—AMV低能耗工艺流程。对装置中含氨废水、废气进行回收利用，不仅能有效解决含氨废水、废气带来的环保问题，还能够有效降低成本，创造可观的经济效益。

1　技改前合成氨装置废氨处理方法

1.1　合成氨工艺流程及产生含氨废水、废气工序

合成氨工艺流程见图1，以天然气为主要原料先经加氢脱硫，预热后通入蒸汽混合进行一段转化，然后加入空气燃烧进行二段转化，将CH_4转化为H_2、CO_2和CO，经高温变换将大部分CO转化为CO_2，低温变换将剩余小部分CO转化为CO_2，进入脱碳单元吸收塔将CO_2脱除，得到氮氢混合气，经甲烷炉将剩余的极少量的CO_2和CO转化为CH_4，制得氢气、氮气摩尔比约为3的混合气，经合成气压缩机进入氨合成塔合成气氨，经氨压缩机制得产品液氨送往尿素装置，合成回路中释放的驰放气经氨回收单元回收氨、氢回收单元回收氢。

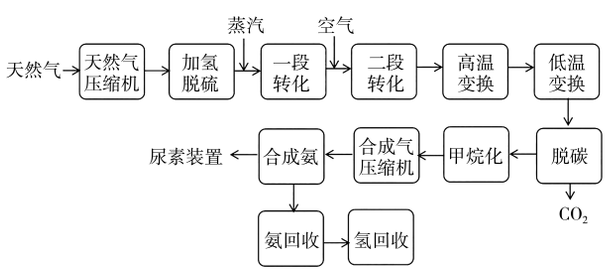

图1　合成氨工艺流程

Fig. 1　Process flow of synthetic ammonia

合成氨装置生产中产生废氨水的工序有合成气压缩机段分离器导淋，冷冻回路氨冷器底部导淋、氨水泵密封氨水、氨回收吸收塔底部导淋；产生气氨的工序有液氨泵排气、氨收集器排放。

1.1.1　合成气压缩机段分离器导淋

甲烷化冷却后的N_2、H_2混合气中存在极少量的水蒸气和CO_2，这些含氧化合物不仅是合成氨催化剂的有毒物质，还可能堵塞管道，危害设备安全稳定运行。为了确保合成氨装置安全稳定运行，必须清除极少量的水蒸气和CO_2，具体工艺流程见图

2，主要是合成气经合成气压缩机低压缸入口分离器1、低压缸出口分离器2、高压缸出口经第一氨冷器冷却后经过分离器3入合成回路循环段。合成气体中少量的水、CO_2和氨分离冷凝液经分离器1、2、3导淋排放至氨水收集罐。

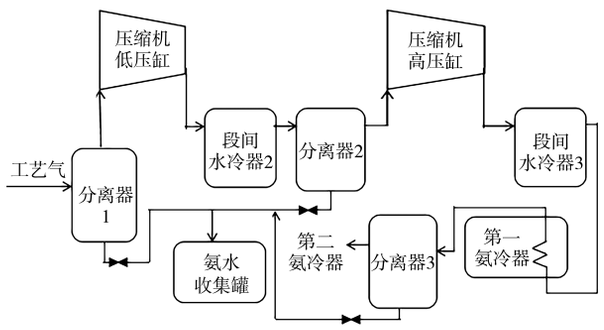

图2　合成气压缩机段回收稀氨水

Fig. 2　Recovery of dilute ammonia water between stage of synthetic gas compressor

1.1.2　冷冻回路氨冷器底部导淋

氨回收单元的汽提塔是将合成回路和氨闪蒸槽来的驰放气经吸收塔吸收形成的氨水溶液进行汽提，汽提塔顶逸出的气氨$w(NH_3)$达99.9%以上，用循环水冷凝器冷却为液氨，部分作回流使用，剩余液氨作为成品送至氨闪蒸槽。循环水冷凝器中不能冷凝的惰气及少量未冷凝的气氨从循环水冷凝器顶部排出，入惰气冷却器进一步冷凝回收。由于不凝气中含有少量水分及氨回收单元汽提塔运行不稳定等因素，较多的水分进入惰气冷却器，进而进入氨压缩机的氨冷冻系统，使液氨中水含量逐渐增加，液氨蒸发效果变差，第一氨冷器和第二氨冷器在正常运行中液位出现波动现象，制冷效果变差，且合成回路中合成气入合成塔前组分中氨含量增高，影响合成氨反应，严重时使合成回路压力升高，甚至影响到装置的生产负荷。在冷冻系统中，液氨在氨压缩机中循环利用，随液氨蒸发，液氨中的水分在第一氨冷器、第二氨冷器和气体冷却器中累积，故需定期从氨冷器和气体冷却器导淋排放水至氨水收集罐，增加液氨纯度，保证氨压缩机稳定运行，提高运行效率[9]。

1.1.3　氨水泵密封氨水

在氨回收单元，来自汽提塔的贫液经贫液氨水泵送至吸收塔，来自吸收塔的富液经富液氨水泵送至汽提塔。富液氨水泵为柱塞泵，柱塞泵的填料函均采用动态水进行密封，由于填料在长期运行中会产生磨损，进而出现密封泄漏的情况，泄漏出来的氨水由于排放量小直接排至地沟。

1.1.4　氨回收吸收塔底部导淋

合成氨装置大修停车前，氨回收单元要环保交出，为减少氨排放，需要将氨水充分回收，因此需要在切断合成回路驰放气后将氨回收单元加蒸汽保压循环，关小液氨排放阀，当分析汽提塔的氨水$w(NH_3)$小于0.1%时，停止输入加热蒸汽，停止循环，泄压至50 kPa以下，边充氮气边将含有少量氨的废水回收至氨水收集罐内，将氨回收单元内的水排净。

1.1.5　液氨泵排气

液氨泵启动前要充分冷却排气，可以防止泵体产生温差应力和启动后产生汽蚀现象。此外，由于液氨泵为离心泵，在长时间运行后泵密封会发生泄漏，氨就会进入乙二醇罐，氨在常温常压下极易挥发[10]，尤其在夏季高温时，乙二醇罐内产生压力，当压力过高时，会产生报警，为防止乙二醇上部安全阀起跳，可稍开一点排气阀降低压力。由于排气所释放气体量很小，直接排入大气中。

1.1.6　氨收集器气氨排放

如图3所示，氨压缩机将气氨压缩入氨冷凝器，气氨冷凝为液氨。液氨入氨收集罐，不凝气由氨冷凝器顶部和氨收集罐顶部排出并后入惰气冷却器，冷却后惰气去燃料系统。若惰气长时间不放空，会使氨压缩机出口压力持续升高，进而触发氨压缩机连锁保护系统造成停车，尤其夏季高温天气，装置循环水温度较高，氨压缩机高负荷运行，且设备技术改造造成排气不畅，会使氨压缩机出口压力升高，若排放不及时，需要将氨收集器顶部排气阀打开降低出口压力，保护氨压缩机安全稳定运行。

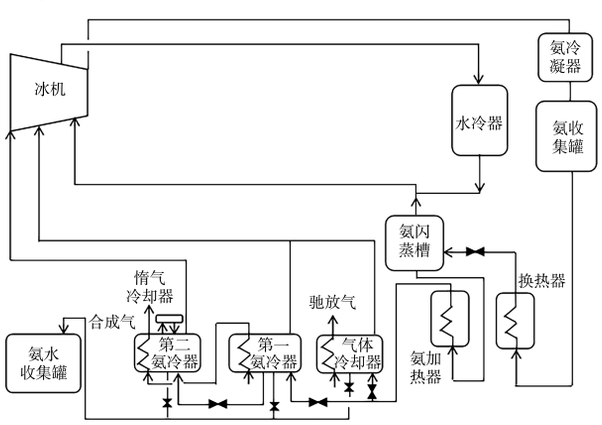

图3　氨冷器回收液氨

Fig. 3　Recovery of liquid ammonia with ammonia cooler

1.2　废氨治理措施及存在问题

合成气压缩机段分离器和氨回收吸收塔底部氨

水浓度极低且排水量大，而冷冻回路氨冷器底部导淋氨水浓度高、排量小，都直接回收至氨水收集罐混合。氨水泵密封氨水、液氨泵排气和氨收集器气氨排放量较小直接排入地沟或大气中。氨水收集罐中的氨水由于浓度低以低价出售，造成了氨损失，且少量排放的含氨废水、废气直接排入地沟或大气中，造成氨资源浪费，现场生产条件恶劣，环保问题凸显，增加了污水处理费用。

2　合成氨装置废氨处理改进

2.1　改进措施

河南能源集团中原大化有限责任公司合成氨装置顺应时代发展，节能降耗，由于将回收的低浓度氨水通过精馏回收为高纯度液氨成本太高，现通过以下技术改造回收废氨：（1）液氨泵排气管线增加ϕ33 mm管线引至氨水收集罐；（2）氨收集器气氨排气增加ϕ33 mm管线引排至氨水收集罐；（3）氨水泵密封氨水增加ϕ33 mm管线送至氨冷器导淋处管线，一并送至氨水收集罐；（4）氨水收集罐氨水泵出口管线增加ϕ100 mm管线，通过液位启动泵将$w(NH_3\cdot H_2O)$约10%的氨水送至尿素装置，在尿素装置中得到$w(NH_3\cdot H_2O)$约为30%后，配成$w(NH_3\cdot H_2O)$约20%的氨水供动力装置使用。

2.2　改进后取得的成效

合成氨装置通过氨水收集罐回收合成新鲜气的冷凝液、冷冻回路氨冷器导淋定期排放液氨、氨回收单元的稀氨水和液氨泵排放的气氨等，在稳定生产情况下，每天产生20 t $w(NH_3\cdot H_2O)$约10%的稀氨水，通过尿素装置得到$w(NH_3\cdot H_2O)$ 30%的氨水，然后配制成$w(NH_3\cdot H_2O)$约20%氨水用于动力装置，减少产品氨消耗，按每年生产300 d计算，可节省600 t液氨，1 t液氨按3 000元计算，每年可节约180万元，创造了可观的经济效益。废氨水和废氨气引入氨水收集罐，提高了氨回收率，稀氨水零排放，极大改善了现场生产环境，解决环保问题，减轻了污水处理负荷，降低了运行成本。

3　结束语

通过合成氨装置废氨回收技改项目，将合成氨装置生产中排放的废氨均回收至氨水收集罐，提高了氨回收率，稀氨水零排放，每天产生20 t $w(NH_3\cdot H_2O)$约10%的氨水送至尿素装置，得到$w(NH_3\cdot H_2O)$ 30%的氨水，配制成$w(NH_3\cdot H_2O)$约20%的氨水送至动力装置加以利用。废氨的回收不仅极大地节约氨资源，杜绝废氨排放，而且改善工作环境，解决环保问题。

［参考文献］

［1］ 鄢小林.合成氨装置排放性气氨的回收利用及改造情况[J].石油石化绿色低碳,2017,2(6):36-39.
YAN X L. Improving gas ammonia recovery in ammonia plant [J]. Green Petroleum & Petrochemicals,2017,2(6):36-39.

［2］ 翁平.论合成氨厂氨氮废水的清洁工艺的途径[J].福建化工,1998(3):15-17.
WENG P. Discussion on the cleaning process of ammonia nitrogen wastewater in ammonia synthesis plant [J]. Fujian Chemical Industry,1998(3):15-17.

［3］ 景胜元.合成氨工业水污染治理技术[J].节能与环保,2023(6):66-68.
JING S Y. Analysis of water pollution control technology in ammonia industry [J]. Energy Conservation & Environmental Protection,2023(6):66-68.

［4］ 周俊杰,王纯华.合成氨厂稀氨水的综合回收[J].河北化工,1998(2):27-28.
ZHOU J J, WANG C H. Comprehensive recovery of dilute ammonia water in ammonia synthesis plant[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry,1998(2):27-28.

［5］ 方宗仁.氨回收和稀氨水的治理[J].化工环保,1986(3):150-152.
FANG Z R. Ammonia recovery and treatment of dilute ammonia water[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1986(3):150-152.

［6］ 陈文灏,赵敏和.从废稀氨水中回收氨新技术[J].环境保护,1988(2):22.
CHEN W H, ZHAO M H. New technology for recovering ammonia from waste dilute ammonia water[J]. Environmental Protection,1988(2):22.

［7］ 陈龙.浅谈合成氨厂稀氨水零排放的实现[J].化工设计通讯,1999(4):22-24.
CHEN L. On the realization of zero discharge of dilute ammonia water in ammonia synthesis plant [J]. Chemical Engineering Design Communications,1999(4):22-24.

［8］ 李明英.稀氨水全回收新工艺[J].江苏化工,1992(4):41.
LI M Y. New technology of full recovery of dilute ammonia water [J]. Jiangsu Chemical Industry,1992(4):41.

［9］ 尤永平,韩冬敏,董艳伟,等.合成氨装置氨冷冻系统带水的原因及应对措施[J].石化技术与应用,2015,33(4):332-335.
YOU Y P, HAN D M, DONG Y W, et al. Reasons and countermeasures of ammonia refrigeration system with water in a synthetic ammonia unit [J]. Petrochemical Technology & Application,2015,33(4):332-335.

［10］ 蔡振宇,陈珂.液氨泵机械密封失效分析及改进[J].大氮肥,2008,31(4):257-259.
CAI Z Y, CHEN K. Failure Analysis of mechanical sealing of liquid ammonia pump and its improvement [J]. Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry,2008,31(4):257-259.