

工艺与设备

尾气循环流化氨化制备粒状磷铵过程分析与现场试验

杜怀明^{1,3}, 周 勇², 朱家骅², 黄卫星², 王江平⁴, 郭仕伟⁴, 张红映⁴, 徐 春⁴

(1. 四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000; 2. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065;

3. 四川大学化工学院化学工程与技术博士后流动站, 四川 成都 610065;

4. 宏福总公司瓮福磷肥厂, 贵州 福泉 550501)

摘要:针对磷铵生产过程高含湿尾气排放量大的特点,首次提出了尾气循环流化氨化制备粒状磷铵新工艺,研究了高含湿气体条件下喷雾流化、氨化反应、结晶干燥一体化工艺过程。工艺计算结果表明,尾气循环条件下系统热效率达 59.52%,比传统干燥技术提高约 1 倍。设计建成了千吨级中试装置,并在现场运行条件下考察了系统的放大规律和操作弹性,为该技术的产业化开发和推广奠定了基础。

关键词:尾气循环;流化-氨化;反应-干燥;过程耦合;磷铵

中图分类号:TQ444.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)12-0062-04

Process analysis and pilot experiment for granular ammonium phosphate production by fluidizing ammonification and granulation

DU Huai-ming^{1,3}, ZHOU Yong², ZHU Jia-hua², HUANG Wei-xing², WANG Jiang-ping⁴,

GUO Shi-wei⁴, ZHANG Hong-ying⁴, XU Chun⁴

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Chemical Engineering and Technology Postdoctoral Mobile Research Station, Sichuan University,

Chengdu 610065, China; 4. Wengfu Phosphor Fertilizer Plant, Hongfu Enterprise Co. Ltd., Fuquan 550501, China)

Abstract: According to the characteristics of the tail gas, i. e. high humidity and huge, a novel process of granular ammonium phosphate production by fluidizing ammonification and granulation with tail gas recycling is put forward, to study the process coupling between spraying fluidizing ammonification, crystallization and drying. The process calculation result for the novel process show that the coupled process of reaction, granulation and drying has a heat utilization efficiency of 59.52%, which is about two times of that of the traditional dryer. The scaling research is carried out by design and built a pilot test device with MAP production capacity of 1 000 t/a, and the scaling law and operational flexibility are studied in the pilot test, which provide a basic for the process's industrialization development and popularization.

Key words: tail gas recycling; fluidizing ammonification; reaction-drying; processes coupling; ammonium phosphate

磷酸二铵和磷酸一铵(DAP 和 MAP, 统称磷铵)是我国农业上大规模施用的高效化学复合肥,“十五”以来我国磷复肥产业发展迅猛,产量年均递增 13%~14%,已达 1 280 万 t/a(折算为 P₂O₅)而居世界首位^[1]。

目前,我国粒状磷铵生产广泛采用喷浆造粒工艺,即造粒和干燥在 1 个设备内完成,料浆中所含水分分数 25%~35%的水分要靠热空气干燥。由于

空气热容量和湿容量小,所以热空气流量很大(约 5 000 m³/t),导致气体输送能耗高,且产生的大量尾气因难以处理和再利用而造成严重的环境污染。因此,必须通过技术创新,改进工艺,实现源头上的节能减排^[2]。

根据绿色化学原理和循环经济原则,国家科技部和中国石油与化学工业协会编制的“我国磷复肥行业未来十五年重大关键技术发展”规划,已将资源

收稿日期:2009-07-22

基金项目:国家“863”计划资助项目(2006AA05Z235)

作者简介:杜怀明(1976-),男,博士,讲师,主要从事绿色化工工艺及装备开发研究, susedhm@163.com;朱家骅(1953-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事资源与环境化工及装备方面的研究,通讯联系人, jhzh@scu.edu.cn。

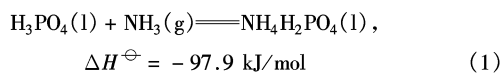
节约、环境友好的磷复肥工业循环经济路线和关键技术发展纳入国家科技发展战略。当前亟需解决的问题是提高已具有1200万~1300万t/a产能的现有装置的清洁生产技术水平,提高环境效益的同时突出技术经济优势^[3-4]。

笔者在对国内现有磷铵装置尾气排放进行热力学分析的基础上,提出尾气循环流化氨化制备粒状磷铵的工艺原理和关键技术,并且在实验室研究的基础上进行了现场中试^[5],证明了该技术的可行性和技术经济价值。

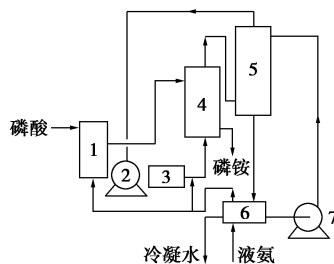
1 节能原理与工艺设计

“尾气循环流化氨化制备粒状磷铵”工艺将氨化反应与造粒干燥过程耦合在一起,以磷酸氨化反应热为干燥的主要热源,同时将尾气循环,以进一步利用尾气余热,且无尾气排放,从而实现节能减排。

磷酸与氨化合在液相生成磷酸一铵(MAP)的热化学反应式见式(1):



在温度和压力变化幅度不大的前提下,反应热变化也不大,但是对传热梯度空间大小影响十分敏感^[6]。传统的料浆浓缩法中和温度低,反应温度实际上是系统最低温度,大部分反应热消耗于料浆的升温,不可逆程度很大,降低了热能再利用的空间;造粒工段料浆温度相对更高,反应热有更高的利用空间,但由于进入该工段的料浆中和度较高,在造粒器中反应量少,可利用的反应热也就少,且造粒尾气直接排放,没有再利用。该工艺与之不同,流化床造粒器集氨化和造粒干燥于一体,床层温度处于物料流程中的最高温度点(床层操作温度约100℃),造粒料浆中和度控制在0.4左右,使更多的中和反应在系统最高温度下进行(见工艺原理图1),从而可让更多的反应热直接用于颗粒干燥,将用于升温的热量降到了最小、反应热梯度利用的空间达到最大。



1—料浆槽;2—风机;3—过热器;4—流化床;5—尾气净化器;
6—低温热汇;7—水循环泵

图1 尾气循环流化氨化工艺原理图

另一方面,流化床排出的干燥尾气温度的约100℃,经净化、除湿后降温到约80℃,与环境尚有约50℃的温差,因此尾气直接排放的可用能损失很大。所以,该工艺设置尾气封闭循环,排出系统的只有除湿冷凝水,实现了干燥尾气的直接再利用和节能减排。

2 中试工艺分析

在国家“863”计划支持下,在贵州宏福公司磷铵分厂进行了现场试验,试验所用原料均与生产现场一致,考察了以流化床为关键设备的反应-干燥-结晶过程和设备在现场条件下的运行稳定性。

2.1 系统能量、物料利用情况

表1是本工艺尾气循环条件下(I)和传统工艺采用新鲜空气作为流化干燥介质(II)的系统热量利用表,从表1中可以看出,系统对热量的利用主要包括料浆水分的蒸发 Q_{ev} 、料浆的升温 Q_1 和氨气的升温 Q_2 ;系统获得的热量主要来自外界通过热交换器提供给流化介质的显热 Q_f 和氨化反应热 Q_r 。

系统热效率(η)按式(2)计算,为系统获得的能量 $Q_a(Q_f + Q_r)$ 与系统实际利用的能量 $Q_e(Q_{ev} + Q_1 + Q_2)$ 之比。

$$\eta = Q_e / Q_a \times 100\% \quad (2)$$

表1 系统热量利用表

项目	能量输入		能量消耗	
	热量/ $\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$		项目	热量/ $\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$
	I	II		
Q_f	90024.27	202554.60	Q_{ev}	65264.57
Q_r	24256.61	24256.61	Q_1	2022.05
Q_a	114280.88	226811.20	Q_2	727.86
$\eta/\%$	59.52	29.99	Q_e	68014.48

注:计算基准为绝干产品45 kg/h,料浆含水率41.3%,中和度0.35。

根据表1的结果,可计算得到尾气循环与采用新鲜空气干燥条件下系统的热效率分别为 $\eta_1 = 59.52\%$, $\eta_2 = 29.99\%$,由此可见尾气循环时热效率提高了将近1倍。这一方面是由于采用了尾气封闭循环时尾气的余热得到利用,使系统热效率提高;另一方面,氨化反应热相当于提供了内热源,而流化床内热源的热利用率很高(约100%),从而使系统的热效率提高。

物料衡算即质量衡算是了解物质流向的主要手段。对于连续化工生产过程,物料衡算即为单位

时间内进、出系统的物质总量守恒。对于该流化-干燥-造粒耦合过程,系统物料衡算是计算产品收率和衡量设备物料利用率的主要指标。对于流化氨化造粒过程,产品理论产量(M_t)可通过料浆流率和中和度求得,实际产品量(M_e)通过计量直接得到。系统产品收率 η' 按式(3)计算:

$$\eta' = M_t/M_e \times 100\% \quad (3)$$

2.2 系统关键参数的确定

设循环进入床层的尾气为 70℃ 的饱和气体 ($H_s = 0.276$),绝干空气流量为 940 kg/h,则床层出口干燥尾气湿度为:

$$H = (m_G H_s + \Delta m)/m_G = (940 \times 0.276 + 53.16)/940 = 0.332 \text{ kg(H}_2\text{O)/kg(干空气)} \quad (4)$$

式(4)中, Δm 为系统蒸发的水分量(kg/h),设计条件下为 53.16 kg/h。所以尾气水蒸气分压 $p(\text{H}_2\text{O}) = 35.29 \text{ kPa}$ (常压操作),由此可得出出口尾气露点温度为 $t_d = 72.86^\circ\text{C}$ ^[7]。因此,干燥过程使尾气的露点温度只升高了 2.86℃,可见其对干燥过程传热推动力的影响很小,可忽略。

在床层操作条件下(100℃,常压),水蒸气的饱和压力为 $p_s = 101.3 \text{ kPa}$,所以,干燥尾气的相对湿度(φ)为:

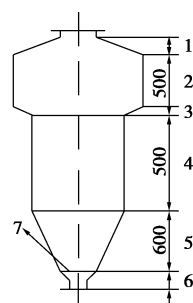
$$\varphi = p/p_s \times 100\% = 35.29/101.35 \times 100\% = 34.8\% \quad (5)$$

由文献[8]查得,磷酸一铵在 100℃ 下的临界相对湿度为 55%,可见干燥尾气出口湿度远小于该条件下被干燥物料的临界相对湿度,即物料在床层中将被干燥而不会吸湿,循环尾气温度仍具有上升空间。但根据传统磷铵干燥系统设计和生产经验,必须使干燥尾气出口相对湿度比出口条件下产品的临界相对湿度低 10% 以上^[9]。

3 现场试验

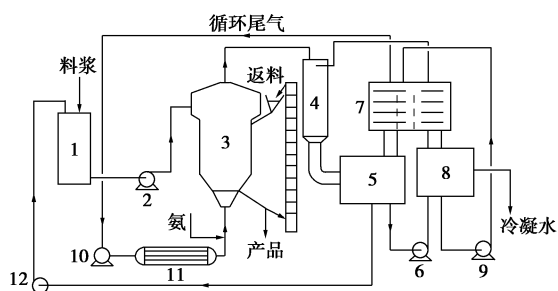
从上述分析可知,尾气循环流化氨化造粒工艺,其尾气循环温度、循环尾气湿含量和造粒操作条件至关重要且相互影响。单纯的高湿气体冷凝脱湿以及含湿气体干燥造粒已有不少工业应用^[10],同时也提出了许多值得探索的科学问题^[11-12]。该研究涉及的过程耦合方式尚未见报道。理论研究与数值模拟是该工作的另一部分,而针对性的现场试验对清洁生产技术开发更显重要。

本文中用一锥形流化床(材质 316 L,结构如图 2)为核心设备进行了尾气循环-流化干燥造粒过程耦合的现场试验。现场试验流程如图 3 所示。



1—上锥;2—扩大段;3—下锥;4—筒体段;5—锥形段;
6—进气段;7—分布板

图 2 流化床结构示意图



1—料浆槽;2,6,9,12—泵;3—流化床;4—酸洗器;
5—酸浆槽;7—水洗器;8—水槽;10—风机;11—过热器

图 3 流化氨化一体化制备磷铵中试流程图

造粒干燥流化床出口含湿尾气经过两节冷凝脱湿后,与补入新鲜空气混合作为流化干燥介质进入预热器,预热后的气体进入流化床,实现尾气封闭循环。试验所用料浆和氨气均来自生产系统管线,其他介质取自公用工程。由于热损失,实际循环的尾气温度只有 65~68℃(洗涤器出口温度控制为 70℃),从冷凝脱湿的角度来看,这更有利于尾气湿分的脱除,并且不会影响二次能源的利用。

一组典型的实验参数为:循环尾气流量为 1 500 m³/h(绝干空气约 940 kg/h);返料 20 kg/h,返料温度 80℃;料浆 P₂O₅ 质量分数 50%~55%,中和度 0.30~0.45;循环尾气温度控制为 65~75℃。检测床层操作温度 T_{bed} 、料浆喷淋量 V_L 和产品量、产品中和度等参数,根据式(2)、式(3)确定过程的热量

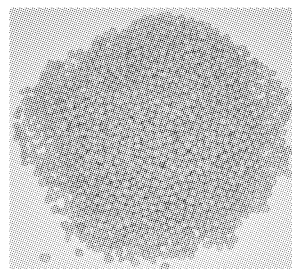


图 4 中试产品图片

利用率 η 和产品收率 η' 。表 2 为实验数据记录表,图 4 为中试产品。

表 2 中试物料、能量衡算

序号	操作方式	喷浆速率/ kg·h ⁻¹	料浆中和度	料浆含水率/%	产品收率 η' /%	热效率 η /%
1	间歇	21.3	0.45	35.2	95.58	33.20
2	间歇	32.5	0.45	45.4	96.1	49.44
3	间歇	40.6	0.35	40.0	98.3	45.82
4	连续	61.1	0.34	49.0	93.8	54.71
5	连续	70.8	0.35	41.3	96.7	59.50
6	连续	101.6	0.42	42.2	98.8	60.01

试验装置在生产现场条件下平稳运行 2 个多月,没有因为装置本身的问题而停车。大多数工况下床层操作温度不超过 100℃,尾气冷凝脱湿后温度低于 70℃。系统热量利用率稳定在 55%~60% 的水平,比传统磷铵干燥装置高 25% 以上,并且不产生大气排放物。现场试验证明了“尾气循环流化氨化制备粒状磷铵”工艺集成上的可行性,并为进一步的工业性试验提供了可靠的依据。

4 结语

(1)首次提出取消干燥热风炉、尾气封闭循环的磷铵节能新工艺,通过系统集成和过程耦合,使反应热直接用于料浆水分的蒸发,增大了反应热利用的空间梯度。计算结果表明,尾气经过床层后的相对湿度可以控制在 35% 以下,比磷酸一铵产品同温度下的临界相对湿度(即产品吸湿点)低 20% 以上,干燥传质推动力能够实现本研究提出的反应-造粒-干燥耦合过程,饱和温度上升不足 3℃,这从产品水分质量分数低于 0.5% 的实测结果得到了证明。

(2)理论计算表明,在设计条件下(床层温度 100℃,循环尾气温度 70℃),尾气封闭循环工艺的热效率为 59.52%,采用新鲜空气的热效率为 29.99%,仅为前者的 50.4%。中试研究结果也表明,尾气循环条件下的系统热效率在 60% 左右,与

设计指标吻合较好。

(3)实验结果表明,尾气循环流化氨化工艺具有操作弹性大、原料适应性强的优点,其对料浆含水率的适用范围为 25%~60%,中和度 0.30~0.45。中试研究结果表明的“尾气循环流化氨化制备粒状磷铵”工艺切实可行,整个系统从未因尾气循环而堵塞或停车,设备关键参数一直保持稳定;通过对管道和洗涤系统的检查,均未发现粉尘沉积或其他异常;另一方面,系统物料衡算结果表明,系统产品收率均在 95% 以上,说明循环尾气粉尘夹带率低,在管道和设备沉积的几率很小。中试研究结果为该技术的进一步开发和产业化推广奠定了基础。

参考文献

- [1] 林乐. 我国磷复肥工业发展现状和展望[J]. 磷肥与复肥, 2004, 19(1): 1-5.
- [2] 朱家骅, 夏素兰, 美国强, 等. 磷酸二铵尾气洗涤增湿-磷酸-铵料浆气提浓缩[J]. 四川大学学报: 工程版, 2002, 34(5): 1-4.
- [3] 朱家骅, 夏素兰, 杜怀明, 等. DAP 尾气循环联产 MAP 过程分析与现场实验[J]. 化工学报, 2004, 55(2): 1982-1988.
- [4] 朱家骅, 卢旭晨, 李静海, 等. 化工学科发展战略: 资源导向的化学工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 刘义明, 夏素兰, 余徽, 等. 过热蒸汽流化床制备粒状磷酸一铵的实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(5): 26-28.
- [6] 化工部建设协调司, 化工部硫磷设计技术中心. 磷酸磷铵重钙技术与设计[M]. 上册. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [7] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [8] 张允湘. 磷肥及复合肥工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [9] Hydro Fertilizer Technology. Basic Engineering Package-conversion to DAP/MAP Production, Section 2: Process Description[M]. Netherland: 1999.
- [10] 热交换器设计手册(中译本)[M]. 下册. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [11] Sakurai A, Shiotsu M, Hata K. Effect of system pressure on minimum film boiling temperature for various liquids[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 1990, 3(4): 450-457.
- [12] Sarma P K, Reddy M A, Bergles A E, et al. Condensation of vapors on a fin in the presence of non-condensable gas[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2001, 44(17): 3233-3240. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, E-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)