

化工生产含氨尾气吸收装置优化改造

戴 锋, 薛光才

(湖北沙隆达股份有限公司, 湖北 荆州 434001)

摘要:分析了化工生产中氨尾气吸收方法的优缺点。根据氨在水中的溶解度和溶解热在不同条件下的变化规律,提出了对现有尾气吸收装置的优化改造方案。运行数据表明,氨的吸收率大幅提高,不仅有效改善了环境,还起到了变废为宝、节能降耗的作用。

关键词:含氨尾气;填料吸收;降膜吸收;溶解度;积分溶解热;高浓度氨水;优化;循环

中图分类号:TQ450.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0118-04

Optimization of ammonia-containing offgas absorption device in chemical plant

DAI Feng, XUE Guang-cai

(Hubei Sanonda Co., Ltd., Jingzhou 434001, China)

Abstract: The advantages and disadvantages of ammonia-containing offgas absorption method in chemical production are analyzed. Based on the variation of solubility and heat of ammonia in water under different conditions, an optimization method for existing ammonia-containing offgas absorption device is proposed. The operation data show that the absorption rate of ammonia has been greatly increased, which not only effectively improves the environment problems but also turns waste into treasure, saving energy and reducing consumption.

Key words: ammonia-containing offgas; filled tower absorption; falling film absorption; solubility; integral heat of solution; high concentration of ammonia; optimization; circulation

氨在生产过程中,若控制不好,造成氨的非控制性施放,不仅会对操作人员造成身体上的损害,还存在一定的火灾爆炸的隐患。另外,向环境中排放较多的氨还会造成水体富营养化、大气污染等一系列问题。而在化工生产中减少氨的排放,不仅能消除隐患、减少污染,还能实现变废为宝,提高经济效益。

化工生产中的氨一般有2种来源,一是作为反应的原料,由于过量而没有反应完的,比如过量的氨水与对硝基氯苯反应制备对硝基苯胺,过量的氨与丙烯进行氨氧化生产丙烯腈等;另一种是反应过程中生成的,比如熔融法生成氰尿酸,亚氨基二乙腈碱解等。根据来源的不同,待回收利用氨含量也会有所不同。一般来讲,未反应完的氨(指气氨)纯度较高(90%以上,气体氨均为体积分数,下同),而反应生成氨则可能混有空气等其他气体,含量在10%左右。所以各种设计手册上会有针对性地提出不同的回收方案,比如对高浓度的氨使用压缩冷却液化的办法回收,其优点是便于储存及使用,缺点是在压缩过程中会带入机油,从而影响产品品质;对于低浓度的气氨,使用填料塔进行回收,制成稀氨水,缺点是需要大量的清水,且产生的稀氨水使用价值不高。

1 化工生产氨尾气处理现状

由于化工生产过程的复杂性,在实际应用中,虽

然都没有简单套用手册上的方法进行氨回收,但很多情况下,不论氨浓度的高低,都使用填料吸收,最多再加一级喷淋吸收,所以效果大多不太理想。

比如,张广第等^[1]通过在装置的不同区域设置抽风系统,把生产过程中产生的含氨尾气引入吸收塔进行水洗吸收。改善了现场环境,使得氨的排放达到了环境标准限值以下。但是产生90 t/d以上的2%(溶液中氨含量均为质量分数,下同)左右的稀氨水,由于浓度太低,不论是自用还是外售都会存在一定的问题。

而台念强等^[2]则利用填料吸收塔对来自不同系统、含氨量不同的尾气进行循环吸收。吸收液为工艺冷凝液及硝酸的混合物,得到含较高浓度硝酸铵的吸收液。吸收液一部分继续循环,一部分进入中和装置进行回收利用。该方法的特点是磷肥生产企业可以利用富余的硝酸与气氨生成盐进行回收,回收效率高,生成铵盐还可以作为肥料出售。但对其他类型化工企业而言,该方法的成本较高,即使这类企业有副产酸(最多的是盐酸),其中的杂质含量也较多,不能作为化肥进行销售。

为了降低废水中氨氮含量,张红兵^[3]利用汽提法回收工艺冷凝液中所含有1%的铵盐。他根据冷凝液pH与游离氨的量呈正比例关系这一特点,通过加入NaOH调节pH到11,然后使用低压蒸汽蒸

出游离氨,进入回收利用系统。蒸馏母液使用 CO_2 进行中和后达标排放。该方法的特点是,利用强碱对溶液中的铵根离子进行转换,然后加热蒸出氨。但最终的母液仍需要中和,不论使用什么酸,都会引入另外一种盐。

对于排放量不稳定的氨尾气,钟鑫^[4]则通过在尾气吸收塔后加一级填料吸收的办法,解决了放空气中氨不稳定排放时的波动。同时填料塔也采取循环吸收的方法,当浓度达到一定后(一般应在5%以下),即把该稀氨水转入前一级的氨水循环槽。填料塔继续补充清水,提高了吸收效果,实现了尾气达标排放。该方法的特点是,在前一级吸收时考虑了放热量大的问题,通过换热器,能得到较高浓度的氨水(10%~16%)。因使用循环水降温,在夏季气温较高时,可能存在第一级吸收氨水浓度变低,而填料塔吸收效率会打折扣的问题。

针对压力较高的氨尾气(2.0 MPa左右),中科院理化所的张武等^[5]利用 Joule Thomson 效应,通过节流膨胀的方法来降低含氨尾气的温度,然后让膨胀做功后的尾气给高压尾气降温,从而实现低压尾气所含氨的液化,从而达到分离氨的目的。该方法的特点是不会产生稀氨水,分离效果好,运行成本低,唯一的不足是需要高压的换热器。

总之,不论采取何种方式,化工生产回收的氨中或多或少都会含有杂质。若用回收的低品味氨制成铵盐,即使满足 GB 535—1995 要求,也不能外卖。因为该标准只适用于由合成氨与硫酸中和所制得的硫酸铵、炼焦所制得的副产硫酸铵。所以如何提高回收氨水的浓度,返回装置中作为原料,才是更可行的办法。这就需要根据生产的具体情况,充分考虑氨溶解于水的特性进行综合设计,实现达到减少氨排放的同时,又能提高回收氨水的浓度的目的。

2 氨吸收过程的特性分析

2.1 氨在水中的溶解度

查询相关物性手册^[6],得知氨在不同温度、压力下水溶液的质量分数如表1所示。

从表1可知,在常温常压(100 kPa,20℃)下,氨的溶解度为34.4%,即该最大值是其溶液上面全部为氨时的质量分数。所以工业上常用的氨水质量分数为17%,因为常温常压下17%的氨水溶液的蒸气压约为23 kPa^[6],即溶液上方氨含量最大能达到23%(气相体积分数),所以常压氨水储罐若不液封,氨挥发很快。而在蒸馏含氨的废水时,即使蒸到

100℃沸腾,最后蒸馏残液内还是会有1.5%(液体为质量分数)左右的氨,这是因为釜内在蒸馏时的绝对压力要稍稍>100 kPa。但若是残液内氨含量超过6%,则是有其他问题,因为仅仅在蒸馏釜后面配个吸收装置的情况下,釜内绝压达到200 kPa的可能性也比较小。

表1 不同温度压力下氨的溶解度(质量分数) %

压强/ kPa	温度/℃					
	0	10	20	30	40	50
100	47.1	40.4	34.4	28.9	23.9	18.9
200	61.0	52.3	45.4	39.1	33.5	28.3
400	93.8	71.1	59.9	51.9	45.3	39.5

压强/ kPa	温度/℃				
	60	70	80	90	100
100	14.3	9.9	6.0	2.8	0.0
200	23.2	18.3	13.8	9.8	6.1
400	34.0	29.0	24.2	19.6	15.3

2.2 氨的溶解热

氨的溶解热分为积分溶解热和微分溶解热。积分溶解热即氨溶于水得到某一浓度氨水时,每摩尔溶解氨所释放的热量;而微分溶解热是指氨溶于一定浓度的氨水后,氨水浓度不发生变化,每摩尔溶解氨所释放的热量。

氨在溶于不同浓度氨水所释放的热量如表2^[7-8]所示。

表2 氨的溶解热 线 kJ/mol

溶解热	质量分数/%				
	0	10	20	30	40
微分溶解热	34.59	34.25	32.79	29.72	22.94
积分溶解热	35.41	33.54	32.97	32.20	30.72

文献[1]中所述用填料塔吸收尾气氨,计算其溶解热引起的温度升高。已知用水量4 t/h,吸收氨66.25 kg/h,该浓度下的积分溶解热取35.38 kJ/mol溶解氨;水的比热容为4.18 kJ/(kg·K),稀氨水的比热容取4.25 kJ/(kg·K)。算得氨的溶解热 $Q = 66.25 \div 17 \times 1000 \times 35.38 = 1.38 \times 10^5$ kJ;稀氨水的温升为 $\Delta t = Q \div [(4000 + 66.25) \times 4.25] \approx 8^\circ\text{C}$ 。若是想使稀氨水更具有利用价值,则提高稀氨水浓度至10%,此时需要的水量只有596 kg,稀氨水的温升为 $\Delta t = Q \div [662.5 \times 4.30] \approx 48^\circ\text{C}$ 。

若常温下不给稀氨水降温,则其温度可达70℃。根据表1数据,常压下该温度的氨水浓度最

大为 9.9%，所以必须移走吸收过程中放出的大量热才能提高氨的吸收率，使其浓度达到目标值。若不降温，循环的氨水进入吸收装置后，不仅吸收不了氨，它本身还会解吸出部分氨来。

文献[2]中，含氨尾气与硝酸在填料塔内反应，生成硝酸铵溶液。理论上，此反应是酸碱中和，当硝酸足够时，填料塔出口气体中不会含氨，但是该处含的氨仍然比较多(38 kg/h)，且波动较大。根据中和吸收放出大量热的特性，可以认为是由于溶液温度较高，氨气向溶液中扩散不及时所致。根据已有的数据对该溶液温度进行估计(仅以氨的溶解热进行计算)：

中和吸收了氨 590 kg/h，生成的硝铵溶液 5 048 kg/h(质量分数 55%)，该溶液比热容为 2.73 kJ/(kg·K)。

设中和的过程是氨先溶解得到质量分数 55% 的氨水溶液，积分溶解热为 28.71 kJ/mol 溶解氨。

溶解放热 $Q = 590 \div 17 \times 28.71 \times 1000 = 9.96 \times 10^5$ kJ。

溶液温升 $\Delta t = Q \div [5048 \times 2.73] \approx 72^\circ\text{C}$ 。

若考虑中和热后，温升会更高。因此，塔内吸收液的温度至少在 90℃ 以上，此温度下氨仅能溶解质量分数 2.8%，即可以认为出塔气体中仍含氨是由于温升较大而引起的。

由于出口含氨 38 kg/h，仍然超过 GB 14554—1993《恶臭污染物排放标准》中氨的排放限值(排气筒高度 15 m，排放量 < 4.9 kg/h)的要求，因此可在复档除沫器前加一级冷凝器，降低出口气体温度(降至 40℃)，从而达到降低氨排放量的目的，计算过程如下：

60℃ 饱和空气的密度为 0.981 kg/m³，出口气体量为 32 436 × 0.981 = 31 820 kg/h，含水 31 820 × 19.3% = 6141 kg/h。

40℃ 饱和空气含水体积分数 7.4%，含水 31 820 × 7.4% = 2 355 kg/h。

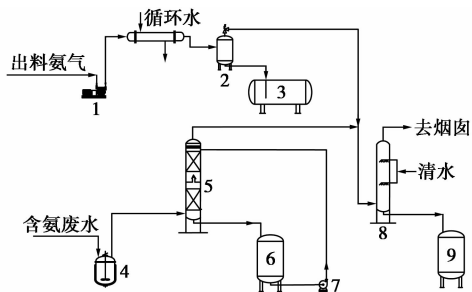
所以，降低尾气出口温度至 40℃ 后，含水减少 6 141 - 2 355 = 3 786 kg/h。尾气中氨 38 kg/h 即使全溶解于水中，浓度仅为 1%，远低于该温度下的氨水饱和浓度。可以认为通过把尾气温度降低的办法能有效减少排氨量，解决尾气含氨量波动大的问题。

3 化工生产氨尾气吸收改造

3.1 原有工艺概况

本公司原有 1 套氨吸收装置，用于吸收百草枯

反应合成后过量的氨。当前的流程是：出料时，大量的氨经氨压机压缩冷却后变成液氨，进入液氨储罐；滤液及洗涤水中含的氨采用蒸馏的办法制成氨水。流程简图如图 1。



1—氨压机；2—惰气分离器；3—液氨储罐；4—蒸氨釜；
5—氨气吸收塔；6—氨水储罐；7—氨水循环泵；
8—尾气塔；9—稀氨水储罐

图 1 改造前的流程示意图

3.2 存在的问题及原因分析

百草枯的氰氨法工艺是利用液氨作溶剂，反应完之后，需要对氨进行回收。对泄压过程采用氨压机压缩冷却液化的方法进行回收，效果虽然较好，但是液氨中会含有机油及水分，循环套用时会影响产品的品质。另外，在减压排氨的过程中，随着氨的气化也会带出部分非氨物料(中间体产品)进入氨压机、冷凝器和储罐，增加设备的维护费用。

减压排氨完成后，含氨废水进入蒸氨釜进行蒸馏，由于该废水含氨较高(质量分数 20% 左右)，蒸馏操作时会发生吸收不完全的情况，造成大量的氨从烟囱中逸出，影响现场大气环境。

收集蒸馏操作的相关数据，算出不同蒸馏时间下的吸收率如表 3 所示。

表 3 吸收流程改造前的氨回收率

时间/ h	氨水罐			稀氨水罐			吸收 率/%
	液位/ L	密度/ (t·m ⁻³)	质量分 数/%	液位/ L	密度/ (t·m ⁻³)	质量分 数/%	
5 始	6560	0.944	13.5	1000	0.988	2.13	52.0
	末	7340	0.931	16.0	1980	0.978	
8 始	5000	0.952	11.2	1500	0.984	2.87	66.9
	末	5950	0.934	15.3	2850	0.976	
10 始	6100	0.950	12.0	1800	0.989	1.76	74.4
	末	7120	0.934	15.6	3640	0.981	

生产中的蒸馏时间一般为 5 h，延长蒸馏时间后，吸收率有所上升。这是由于控制蒸馏速度后，单位时间蒸出的氨量变少，塔的吸收率变高。但即使

是蒸馏时间延长1倍,仍有25%氨排入大气,说明氨吸收放热影响了吸收效果。

3.3 吸收流程优化及效果

为了提高氨的吸收率,缩短蒸馏时间,需要移走氨的溶解热,所以在氨气吸收塔及储罐间加1个换热器;在尾气塔与稀氨水储罐间也加1个换热器,另外再加1个循环泵使稀氨水循环起来。如图2所示。

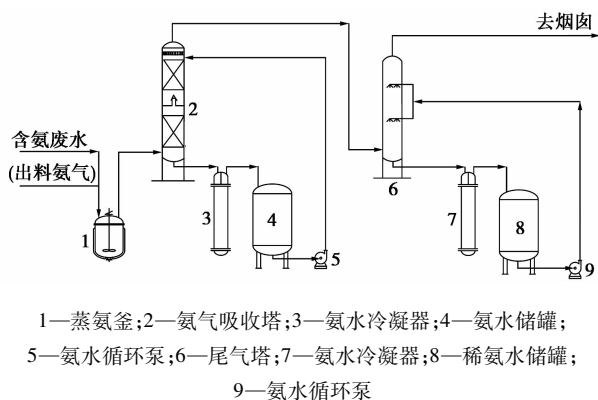


图2 改造后的流程示意图

经过一段时间的运行后,分别得到蒸馏时间在5~8 h的吸收率(表4)。从表4中数据可以看出,使用换热器对吸收液降温后,吸收率大幅升高,达到预期的效果。把蒸馏时间控制在7 h,并对当月的生产数据进行统计,进一步验证了优化改造后的吸收效果。运行期间,装置及厂区周围的大气环境也得到很好的改善,未有浓烈的氨味逸出。

表4 吸收流程改造后的氨吸收率

时间/h	氨水罐			稀氨水罐			吸收率/%
	液位/L	密度/(t·m ⁻³)	质量分数/%	液位/L	密度/(t·m ⁻³)	质量分数/%	
5 始	8500	0.940	14.3	4500	0.990	1.70	79.4
	9480	0.932	16.9	4850	0.980	4.22	
6 始	6200	0.946	12.9	5000	0.983	3.27	88.5
	7360	0.935	16.5	5420	0.974	5.91	
7 始	6700	0.951	12.3	4100	0.985	2.71	97.5
	8050	0.936	16.1	4460	0.974	6.07	
8 始	7000	0.944	13.7	5200	0.986	2.45	96.9
	8280	0.930	17.2	5530	0.976	5.31	

鉴于出料氨气直接压缩冷却成液氨带来的诸多问题,可以对流程进一步优化,即把出料氨气通入蒸氨釜(见图2),并控制氨气减压时间,让吸收塔充分吸收。另外,为了获得高浓度的氨水(30%以上),换热器可用冷冻盐水降温,便于氨水的综合利用。

4 结语

化工生产中含氨尾气的吸收情况不同于合成氨等化肥行业,在设计时要根据实际情况综合考虑。对低浓度含氨尾气,采用填料塔及喷淋塔时,也不能忽略氨的溶解热对吸收效率的影响。生产实践证明,在对出塔吸收液进行降温后,稀氨水的吸收能力大大提高,不仅能起到节能降耗的作用,还产生了较大的环境效益。

对于高浓度氨气的吸收,由于溶解热相当大,可以使用湿壁式降膜塔^[9-11],这样便于移走大量的溶解热,制备更有利用价值的高浓度氨水。

参考文献

- [1] 张广第,李叶. 氨尾气综合回收治理[J]. 广州化工,2011,39(13):133-134.
- [2] 台念强,李刚. 酸磷肥装置含氨尾气系统改造[J]. 安全和环境,2003,3(2):19-21.
- [3] 张红兵. 用汽提技术回收硝酸磷肥装置工艺冷凝液中的氨[J]. 磷肥与复肥,2011,26(2):42-44.
- [4] 钟鑫. 合成氨厂含氨尾气达标排放新方法[J]. 企业科技与发展:下半月,2010,26(10):31-32.
- [5] 张武,王文川,杨中维,等. 动力氨回收技术简介[J]. 化肥工业,2006,33(1):6-8,30.
- [6] 刘光启,马连湘. 化学化工物性数据手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:587.
- [7] 石化部化工设计院. 肥工艺设计手册(理化数据分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1977:676.
- [8] 陈庚华,翁心浩. 水溶液过量焓和溶解热的计算[J]. 化学工程,1985,14(4):28-31.
- [9] 武润宇,武卫东. 水降膜吸收传热传质强化的研究进展[J]. 低温与超导,2010,38(12):49-53.
- [10] 陈其殷. 膜吸氨制备氨盐水[J]. 纯碱工业,1987,25(2):12-15.
- [11] 王自升,黄根生. 谈膜式吸收塔[J]. 中国氯碱,1992,12(7):28-30. ■