

# New process for recycling ammonia containing condensate in chemical industry and co producing ammonium bicarbonate

Jingwei Yu Xiaolong Zhu Wei Cheng Buchao Zhang

Xi'an Aerospace Source Power Engineering Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710000, China

## Abstract

In response to the difficult problem of treating ammonia containing condensate in the coal chemical industry, this article adopts a new three-step process of "pretreatment stripping separation carbonization synthesis" to achieve efficient recovery and directional conversion of ammonia nitrogen resources in ammonia containing condensate. The results showed that the process significantly improved the separation efficiency and reaction selectivity of  $\text{NH}_3$  and  $\text{CO}_2$  by optimizing the flash tank, precise control of the stripping tower, and innovative design of the ammonium bicarbonate synthesis unit, resulting in a product purity of over 98.7%. The operational data shows that the resource consumption is better than the design value, with an annual output of 19000 tons of ammonium bicarbonate, an annual income of 11.4 million yuan, a static investment payback period of about 4.6 years, and a  $\text{NO}_x$  emission reduction penalty of 3 million yuan per year, which has both economic and environmental benefits.

## Keywords

chemical ammonia containing condensate; Recycling; Co production of ammonium bicarbonate; workmanship

## 化工含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺

于经伟 朱晓龙 程伟 张步超

西安航天源动力工程有限公司, 中国·陕西 西安 710000

## 摘要

针对煤化工行业含氨凝液处理难题, 本文采用“预处理-汽提分离-碳化合成”三步法新工艺, 实现了含氨凝液中氨氮资源的高效回收与定向转化。结果表明, 该工艺通过闪蒸罐优化、汽提塔精确控制及碳酸氢铵合成单元创新设计, 显著提升了  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_2$  的分离效率与反应选择性, 产品纯度达98.7%以上。运行数据显示, 资源单耗优于设计值, 年产量1.9万吨碳酸氢铵, 年收入1140万元, 静态投资回收期约4.6年, 同时减少  $\text{NO}_x$  排放罚款300万元/年, 兼具经济与环保效益。

## 关键词

化工含氨凝液; 循环利用; 联产碳酸氢铵; 工艺

## 1 引言

煤化工水煤气变换工段中,  $\text{CO}$  在催化剂作用下生成  $\text{H}_2$  的同时伴随副反应产生微量氨, 这些氨易富集于工艺冷凝液中形成高氨氮废水。传统热汽提法处理此类含氨凝液时, 尾气因成分复杂难以直接利用, 通常采用焚烧或硫回收方式处置, 但此过程不仅造成氮氧化物排放超标, 还引发设备腐蚀与能源浪费等问题。据统计, 每吨含氨凝液的处理需消耗约 0.3 吨蒸汽, 年运行成本高达千万元以上, 显著增加企业经济负担。针对上述问题, 本研究提出一种含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵的新工艺, 通过精准调控组分浓度与优化反应耦合条件, 将废水中氨氮资源化转化为农用氮肥碳酸氢铵。该工艺基于氨的化学特性, 结合吸收、解析与结晶等

单元操作, 实现污染物高效分离与定向转化, 从而大幅降低废水处理能耗并减少二次污染风险。

## 2 现有工艺存在问题分析

### 2.1 硫回收工段焚烧缺陷

硫回收工段中含氨尾气焚烧处理存在显著技术缺陷, 其核心问题集中于氮氧化物生成与催化剂失活两方面。制硫炉内  $1200^\circ\text{C}$  高温环境下,  $\text{NH}_3$  部分氧化反应不可避免地生成  $\text{NO}_x$ , 其化学路径涉及  $\text{NH}_3$  的热分解及与氧气的氧化反应。当尾气中  $\text{NH}_3$  含量超过 5% 时,  $\text{NO}_x$  浓度可达  $200\text{--}300\text{ mg/Nm}^3$ , 远超《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) 规定的  $100\text{ mg/Nm}^3$  限值, 导致排放超标并加剧大气污染。同时, 残余  $\text{NH}_3$  与  $\text{SO}_2$  在系统内发生副反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , 该化合物进一步转化为硫酸盐沉积于 Claus 催化剂表面, 引发催化剂硫酸盐化现象, 改变了催化剂表面活性位点的化学性质, 显著降低了其对  $\text{H}_2\text{S}$  选择性氧化的

【作者简介】于经伟(1995-), 男, 中国山东青岛人, 硕士, 工程师设计员, 从事能源化工废气治理研究。

催化效率,导致催化剂寿命缩短30%~40%,增加运行成本与维护频率。上述问题相互作用形成恶性循环,高温焚烧虽可部分消除NH<sub>3</sub>,但伴随NO<sub>x</sub>生成与催化剂性能劣化,工艺整体效率受到严重制约。

## 2.2 火炬焚烧问题

火炬焚烧处理含氨尾气面临不完全分解与能耗过高的双重挑战。在火炬系统中,尾气停留时间不足导致NH<sub>3</sub>分子难以充分裂解,其分解效率显著受限于反应动力学条件,未完全分解的NH<sub>3</sub>在高温条件下易与酸性气体生成铵盐气溶胶,这些颗粒物随烟气扩散后沉降于周边土壤,造成局部区域氮素累积,对生态环境形成潜在威胁。同时,火炬操作需维持较高温度以确保燃烧效率,但此过程依赖外部燃料补充,尤其当尾气热值较低时,天然气消耗量显著增加,导致运行成本居高不下;而能源浪费问题进一步凸显传统火炬技术的经济性短板。此外,火炬燃烧过程中复杂的化学反应路径使得尾气组分变化难以精确控制,增加了污染物排放的不确定性。为此,工艺优化需从反应条件与能量利用效率入手,通过延长气体停留时间或引入辅助技术提升NH<sub>3</sub>分解率,同时探索余热回收与替代燃料方案,降低能源损耗。

## 3 工艺改造方案

化工含氨凝液处理采用“预处理-汽提分离-碳化合成”三步法技术路线,实现资源高效回收与污染物定向转化。首先通过闪蒸操作对含氨凝液进行预处理,利用温度与压力变化促使溶解性工艺气如H<sub>2</sub>、CO等从液相中逸出并回收,显著降低后续单元的处理负荷。闪蒸后的凝液进入汽提塔进行精馏分离,通过优化操作参数调控NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>的摩尔比至1:1-1.2范围,确保反应物浓度满足碳酸氢铵合成需求。随后,在碳化合成阶段,NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>在水相环境中直接反应生成目标产物NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>,此一步法工艺通过强化气液传质与反应动力学特性,提升产品纯度至98.7%以上。反应体系中水作为介质不仅促进NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>溶解,还为离子化过程提供稳定环境,从而保证产物结晶质量。

## 4 技术方案实施

### 4.1 含氨凝液汽提单元设计

#### 4.1.1 闪蒸罐优化

闪蒸罐在0.65 MPa压力和70℃温度条件下运行,基于亨利定律( $H_{NH_3}=0.76 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$ ),通过调节气液平衡实现溶解态H<sub>2</sub>与CO的高效脱除,脱除率可达90%。此过程充分利用了气体溶解度随压力降低而减小的热力学特性,确保后续汽提分离单元负荷显著降低。而水洗塔采用规整填料,其比表面积达250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,为气液两相传质提供充足接触界面,同时软水喷淋密度设定为8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h),以强化传质效率并减少液泛现象的发生。NH<sub>3</sub>回收率在该条件下超过95%,得益于水对氨的良好溶解性能以及填料结构对气液分布均匀性的优化。水洗塔的设计不仅实现了NH<sub>3</sub>的高效捕集,

还有效避免了尾气中氨氮的二次排放问题。上述操作参数的选择与设备设计紧密结合了物化性质与工程实践需求,确保工艺稳定性与经济性兼顾,为含氨凝液中氨氮资源的高效回收提供了可靠保障,同时为后续碳酸氢铵合成奠定了优质原料基础<sup>[1]</sup>。

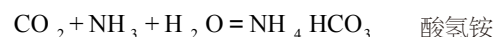
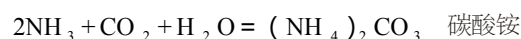
#### 4.1.2 汽提塔运行

汽提塔塔板结构与热力学条件的精确控制直接决定了NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>的分离效率及气相摩尔比的调控精度,本文采用25层浮阀塔板设计,通过调节汽液比在0.8-1.2范围内,确保气液两相充分接触并实现高效传质。通过优化浮阀塔板的开孔率与气液流动特性,避免了漏液与雾沫夹带现象的发生,同时提升了操作弹性。基于NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元相图的热力学分析,塔顶温度严格控制在105℃,塔底温度维持在130℃,利用各组分在不同温度下的挥发度差异实现选择性分离。此条件下,NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>在气相中的摩尔比稳定在1.05,为后续碳酸氢铵合成提供理想反应物配比。热力学分析表明,温度梯度的合理分布不仅促进了NH<sub>3</sub>的高效脱除,还有效抑制了CO<sub>2</sub>过量逸出导致的资源浪费。汽提塔运行过程中,操作参数的选择兼顾了分离效率与能耗平衡,确保工艺稳定性与经济性协调统一。

### 4.2 碳酸氢铵合成单元创新

#### 4.2.1 反应机理

碳酸氢铵合成单元通过优化反应机理与工艺设计实现高效资源转化,其核心在于含氨尾气中NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>比例的预先调控为后续反应提供了理想条件。在该单元中,用水吸收NH<sub>3</sub>的同时引入CO<sub>2</sub>,一步法完成NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>的生成反应。液相体系中,NH<sub>3</sub>溶解后形成NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与OH<sup>-</sup>,与CO<sub>2</sub>溶于水生成的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>直接反应生成目标产物NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>。此过程涉及两步化学反应路径:首先部分NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O生成中间体(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,随后进一步与CO<sub>2</sub>反应转化为NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>。通过液相循环吸收强化传质效率,逐步形成碳酸氢铵饱和溶液,再经离心分离获得符合GB3559—2001国家标准的固体产品。但值得注意的是,在反应过程中工作人员要严格控制液相组成与操作条件,避免副产物累积影响产物纯度,从而提升了原料利用率<sup>[2]</sup>。上述工艺充分利用了气液相间传质与化学反应的协同作用,结合热力学与动力学原理优化反应路径,确保目标产物选择性与结晶质量。该工艺涉及的总化学反应如下:



#### 4.2.2 设备选型

碳酸氢铵合成单元的设备选型围绕主碳化塔与离心分离装置展开,其设计参数与操作条件经过精确优化以满足工艺需求。主碳化塔规格为φ3.2×24 m,内置蛇管冷却器,换热面积达400 m<sup>2</sup>,NH<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>在液相中反应生成NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>的过程伴随显著放热(ΔH=-84.5 kJ/mol),蛇

管冷却器通过移除反应热维持体系温度稳定，科学控制局部过热现象，避免其出现过大的副反应。在控制晶浆密度过程中，要将其控制在 30%~35% 范围，在保证晶体充分生长的基础上，避免其浓度过高，从而引发晶簇现象，全面提升产品结晶质量与分离效率。而离心分离选用卧式螺旋离心机，转速设定为 2500 rpm，利用离心力场实现固液高效分离，将母液循环率控制在 70%~75%，通过部分母液回流至碳化塔补充反应物浓度，显著提高原料利用率并减少废水排放<sup>[1]</sup>。

5 技术经济评价

5.1 运行指标对比

某年产 180 万 t 煤制甲醇项目于 2017 年 10 月成功实施了含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺，其运行结果表明该技术具备显著的技术经济优势。通过对实际运行数据与设计指标的对比分析，发现各项资源单耗均优于预期水平，含氨尾气消耗从设计值 1866.7Nm<sup>3</sup>/t 降至 1207.7Nm<sup>3</sup>/t，软水单耗从 0.239t/t 优化至 0.236t/t，电力消耗也由 44.3kWh/t 下降至 35.0kWh/t，体现了工艺对能源和物料的高效利用。循环水与新鲜水单耗分别从 138.1t/t 和 2.9t/t 降低至 126.0t/t 和 1.8t/t，进一步验证了水资源节约效果。蒸汽单耗虽略有上升，但整体热能利用率仍符合预期。值得注意的是，脱硫剂完全退出使用，碳铵添加剂与氮气消耗量极低，说明工艺在环保与经济性方面实现了双重优化（见表 1）。

运行结果表明，该工艺不仅能够完全处理煤化工项目产生的含氨凝液，还为全厂生产与检修计划提供了可靠保障。通过将污染物转化为高附加值的碳酸氢铵产品，有效降低了废水处理成本并创造了额外经济效益。从技术角度看，工艺通过精准调控反应条件与优化设备选型，显著提升了资源回收率与产品纯度；从经济角度看，较低的单耗指标直接减少了运行成本，同时避免了传统处理方式中尾气焚烧或排放带来的环境风险与额外支出<sup>[4]</sup>。

表 1 运行指标对比

| 序号 | 名称    | 设计单耗                     | 实际单耗                    |
|----|-------|--------------------------|-------------------------|
| 1  | 含氨尾气  | 1866.7Nm <sup>3</sup> /t | 1207.7m <sup>3</sup> /t |
| 2  | 软水    | 0.239t/t                 | 0.236t/t                |
| 3  | 电     | 44/3Wh/t                 | 35.0kWh/t               |
| 4  | 循环水   | 138.1t/t                 | 126.0t/t                |
| 5  | 新鲜水   | 2.9t/t                   | 1.8t/t                  |
| 6  | 蒸汽    | 0.07t/t                  | 0.15t/t                 |
| 7  | 脱硫剂   | 0.17t/t                  | --                      |
| 8  | 碳铵添加剂 | 0.04                     | 0.05t/t                 |
| 9  | 氮气    | 0.24                     | --                      |

5.2 经济效益

经济效益分析表明，其投资与收益结构合理，且具备长期可持续性。目前，该项目装置建设费用为 5200 万元，通过年产 1.9 万吨 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 实现经济价值，按市场单价 600 元/吨计算，年收入达 1140 万元，静态投资回收期约为 4.6 年，着重体现了工艺的技术可行性。同时，上述工艺通过将含氨凝液中的氨氮转化为高附加值农用氮肥，规避了传统处理方式中尾气焚烧或排放带来的二次污染问题，同时减少了 NO<sub>x</sub> 排放罚款约 300 万元/年，显著降低了环境成本，进一步缩短了实际投资回收周期，全面提升项目的经济效益。从运营角度看，工艺通过优化资源单耗与提高原料利用率，降低了运行成本，增强了盈利能力，环境成本节约部分直接转化为企业的额外收益，凸显了绿色化工技术在经济效益与环保效益上的协同作用。综合分析表明，该工艺不仅解决了煤化工行业含氨废水处理难题，还将污染物转化为可销售产品，实现了经济价值与环境责任的统一<sup>[5]</sup>。

6 结语

综上所述，本文研究了化工含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺，从工艺缺陷分析到技术方案实施，系统阐述了该工艺的技术原理、设备选型与运行效果。研究表明，新工艺通过优化反应条件与设备设计，成功将含氨凝液转化为高附加值的碳酸氢铵产品，解决了传统焚烧工艺中 NO<sub>x</sub> 超标、催化剂失活及能耗过高等问题，显著降低了环境成本与运行费用。经济效益分析进一步验证了其长期可持续性，为煤化工行业的绿色转型提供了重要参考。未来研究可围绕提升工艺智能化水平展开，如引入在线监测与自动控制系统，以进一步提高操作精度与资源利用率；同时探索副产物综合利用途径，开发更多高附加值产品，推动化工行业向资源节约型与环境友好型方向发展，助力实现“双碳”目标下的可持续发展战略。

参考文献

[1] 王岩森,侯丹丹,祁丽亚,等. 水性聚氨酯增强聚乙烯醇凝胶材料的制备及性能[J]. 石油化工,2023,52(4):498-506.

[2] 林姝彤. 水泥窑尾气中氨的固体酸吸收及循环利用技术研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.

[3] 王玥晖. 多功能聚氨酯基油水分离膜的可控设计及性能研究[D]. 吉林:吉林大学,2024.

[4] 杨海霞. 高锂离子迁移数凝胶聚合物电解质用于锂金属电池[D]. 北京:北京化工大学,2023.

[5] 王辉. 气化装置外排废水氨氮高分析与处理[J]. 广州化工, 2024,52(8):170-172,185.