

文章编号:1674-2869(2011)06-0056-05

磷肥工业废气污染源监察要素分析

杨光忠¹, 赵朋飞¹, 王华俊¹, 邓 方², 胡金映¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省辐射环境管理站, 湖北 武汉 430072)

摘 要:我国的磷肥工业以生产磷铵为主, 磷铵生产包括磷酸制备和磷酸一铵或磷酸二铵的生产两个部分. 根据磷酸、磷酸一铵和磷酸二铵生产工艺及产排污环节分析, 该工业行业废气污染物以工业粉尘及氟化物为主, 其产排污系数受多种因素影响, 本文通过建立多元非线性模型, 运用麦夸特法(Marguardt)推算出了不同生产工艺和不同环境管理水平下废气中粉尘、氟化物的产排污系数经验模型.

关键词:磷肥工业; 废气污染源; 产排环节点; 产排污系数经验模型

中图分类号: X328

文献标识码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2011. 06. 012

0 引 言

在环境保护的日常工作中, 污染源监察是指环境监察部门依据环保法律、法规对辖区内污染源所释放污染物的排放、污染治理、污染事故的责任归属以及有关环保法规执行情况进行的现场调查、取证并参与处理具体执法的行为. 污染源监察具有广泛性、日常化、及时性和局限性特点^[1]. 强化污染源监察是适应我国经济快速增长、环境问题集中暴发、环保问题亟待解决的需要.

磷肥工业关乎我国国家安全和国民经济命脉. “十一五”期间, 我国磷肥工业得到了长足发展, 产品总量已位居世界第一, 产品结构不断优化, 逐步以大型高浓度磷复肥(即磷铵)为主^[2]. 在磷肥工业快速发展的同时, 废气排放量亦在急剧增加, 造成的环境污染日趋严重, 环境纠纷日趋增多, 环境问题日益突出. 但目前我国环境监察队伍人员专业素质不能适应新时期的要求^[3], 为此, 国家环保部已开展对不同行业的环境监察要素进行研究. 迄今为止我国已发布味精、制浆造纸等 4 个行业的现场环境监察指南, 但对磷肥工业环境监察要素研究尚属空白, 加强对磷肥工业污染源的研究已迫在眉睫. 本文结合相关磷肥企业, 对磷肥工业废气污染源产排环节点和产排污系数进行系统分析, 为我国制定磷肥工业环境监察技术规范提供技术参考, 为提高全国磷肥工业环境监察水平的提高提供技术服务.

1 生产工艺及产排污环节分析

现阶段, 我国的磷肥工业以生产磷铵为主, 包括磷酸的制备和磷酸一铵或磷酸二铵的生产两个部分. 磷铵产品的生产工艺主要有传统法和料浆法. 传统磷铵工业的生产方法是先将二水物湿法磷酸浓缩为 50%~54% P_2O_5 (质量分数) 的浓磷酸, 然后氨化、造粒、干燥制得磷铵. 料浆法是直接用二水物湿法磷酸为原料氨化、中和、浓缩, 经干燥制得磷铵^[4]. 我国的磷矿开采已有 90 多年历史, 高品位磷矿的开采已近尾声, 采出的磷矿绝大多数属中低品位, 生产出的磷酸不能直接满足料浆法生产磷酸二铵的需要, 为节约能耗和生产成本, 目前和将来一段时间内多以料浆法生产磷酸一铵, 以传统法生产磷酸二铵.

1.1 湿法磷酸生产工艺及产排污环节

我国磷铵生产企业都采用湿法磷酸工艺. 矿山采出的磷矿石经破碎、筛分后进入磨机. 破碎、筛分产生的含尘废气 G_1 经除尘器处理后排放. 矿石在磨机中磨制成含水约 35% 的磷矿浆, 通过矿浆泵送入萃取反应槽与硫酸反应, 生成的磷酸送到闪蒸冷却器, 冷凝液回收至循环水池, 未凝气 G_3 中主要含有水蒸汽和少量氟化物, 由真空泵排出, 属无组织排放. 萃取槽及消化槽排出的含氟气体经文丘里洗涤塔、旋流板塔循环洗涤, 洗涤后的尾气 G_2 高空排放, 尾气中的污染因子为氟化物, 洗涤液为氟硅酸溶液, 回收后综合利用. 消化后的料浆经过滤机过滤, 滤液为稀磷酸, 石膏滤饼经脱水

收稿日期: 2011-04-29

作者简介: 杨光忠(1965-), 男, 湖北荆州人, 教授, 硕士. 研究方向: 水污染控制及环境管理.

后送往磷石膏渣场堆存. 滤液经真空浓缩得到含 P_2O_5 质量分数为 48%~52% 的磷酸. 闪蒸室中逸出的含 HF 、 SiF_4 、水蒸气及少量磷酸雾的气体,经系统旋风除沫器分离出气体中夹带的酸雾,进入两级氟吸收塔进行洗涤吸收,得到含 10% 氟硅酸

溶液,该溶液回收综合利用. 洗涤后的气体再进入冷凝器后,用循环冷却水冷凝,不凝性气体 G_4 经真空泵高空排放,不凝气体中主要污染物为氟化物.

磷酸生产工艺流程及产排污环节如图 1.

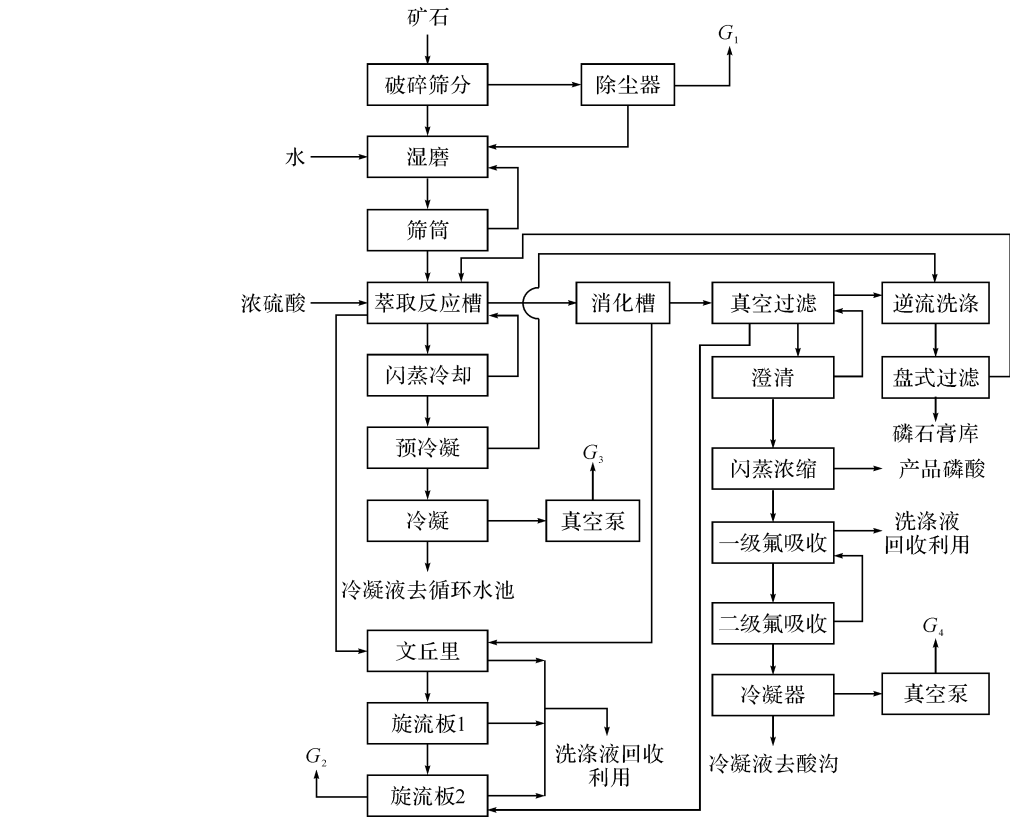


图 1 湿法磷酸工艺流程及产排污环节图

Fig. 1 Technological process and pollution yielding chain of phosphoric acidsection by wet process

1.2 料浆法磷酸一铵生产工艺及产排污节点

随着我国磷矿资源特别是高品位磷矿资料的减少,料浆法生产工艺已成为我国高浓度磷肥工业的主导工艺路线之一^[5].

其工艺过程为:将磷酸泵入氨化反应器,与气氨反应生成磷酸一铵料浆,用泵将料浆送入蒸发闪蒸室蒸发水分,经双效蒸发浓缩后的料浆由泵送往干燥塔逆流干燥(或转鼓造粒干燥),同时室外冷空气经热风炉加热后借助喷雾干燥塔的抽力自塔底吸入,干燥后的成品经底部排出. 热风炉加热产生的废气 G_5 主要含 SO_2 、烟尘,经脱硫除尘设施处理后高空排放;干燥废气 G_6 经沉降室沉降和洗涤后高空排放,废气中主要含有少量粉尘、氨、氟化物. 干燥后的产品经粉碎机粉碎后进行计量包装. 产生的含尘废气经除尘器处理,再喷水洗涤后高空排放.

生产工艺流程及产排污环节如图 2.

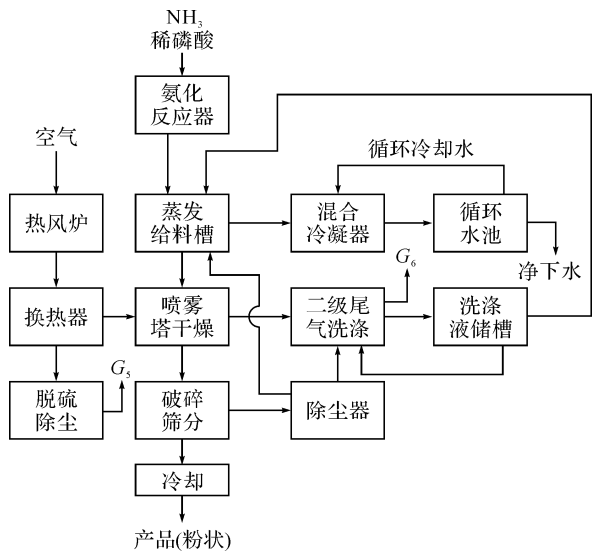


图 2 料浆法磷酸一铵生产工艺流程及产排污环节图

Fig. 2 Technological process and pollution yielding chain of MAP Production by slurry concentration process

1.3 传统法磷酸二铵生产工艺及产排污环节

磷酸二铵生产工艺包括反应、造粒工序、干燥、筛分及尾气洗涤等工序^[6]。

其生产过程为:将浓磷酸泵入预中和槽,加入氨和二级洗涤系统洗涤液进行中和反应,反应废气进入二级洗涤系统,反应产物通过料浆泵送入反应造粒系统,或将浓磷酸直接泵入管式反应器,并加入氨和预洗涤器洗涤液进行中和反应,反应产物进入反应造粒系统,补加氨继续反应,反应废气经预洗涤器洗涤后进入二级洗涤系统,成粒后的物料送入干燥机。热风炉产生的热风经除尘器除尘后直接进入干燥机,干燥机产生的尾气 G_7 经旋风除尘器和洗涤塔处理后高空排放。干燥机中结块或大块物料通过尾部的滚筒筛自动破碎,破碎后的物料提升到筛分系统,筛分产生的粉尘进入布袋除尘器,筛分合格物料经冷却、包裹后包装出售。旋风除尘和布袋除尘回收的物料返回反应造粒系统回用,预洗涤器、旋风除尘、布袋除尘后的废气进入二级洗涤系统进一步处理后高空排放。

生产工艺流程及产排污环节如图 3。

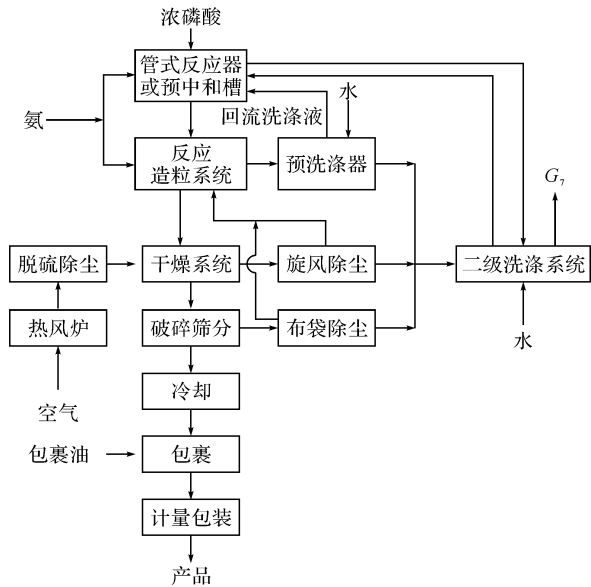


图 3 传统法磷酸二铵生产工艺流程及产排污环节图

Fig. 3 Technological process and pollution yielding chain of DAP Production by traditional process

2 产排污系数

不同的原料路线、工艺过程和多种多样的管理模式,导致产排污系数也不尽相同。本文在调研湖北、云南、贵州、四川、江苏等地磷铵产品生产企业的基础上,采用非线性最小二乘方法^[7-8](麦夸

特法,Marquardt^[9-10])进行分析,应用柯布-道格拉斯方程对建立的多元非线性模型进行拟合,推算出不同生产工艺废气中粉尘、氟化物的产排污系数经验模型。

2.1 建立模型

柯布-道格拉斯方程是美国数学家 C. W. Cobd 和经济学家 P. H. Douglas 提出的模型:

$$y=a x_1^{b_1} x_2^{b_2} \cdots x_m^{b_m} \tag{1}$$

用于分析时,式(1)中的 y 表示产生量, x_1, x_2, \cdots, x_m 表示自变量, a, b_1, b_2, \cdots, b_m 为待定参数。

根据生产工艺技术的现场调查,对磷铵生产企业进行划类选典,将 y 定义为产污量,kg/t; x_1 表示磷矿消耗,t/t; x_2 表示磷矿石中氟含量,%; x_3 表示环境管理水平; a, b_1, b_2, b_3 为所求参数。

令 $c_1=a, c_2=b_1, c_3=b_2, c_4=b_3$,模型方程则变为:

$$y=c_1 x_1^{c_2} x_2^{c_3} x_3^{c_4} \tag{2}$$

对于排污系数,在产污量确定基础上主要取决于污染防治措施,引入变量 x_4 表示污染物去除率($0 \leq x_4 < 1$),则模型方程为:

$$y=c_1 x_1^{c_2} x_2^{c_3} x_3^{c_4} (1-x_4) \tag{3}$$

2.2 模型分析

2.2.1 企业产排污数据 调研企业环保相关技术数据见表 1。

2.2.2 产排污统计分析结果

a. 料浆法磷酸一铵产排污统计分析结果。

将表 1 中统计数据代入式(2),经拟合计算后系数 c_i 的相关阵为:

①粉尘

$$c_{i \text{ 粉尘}} = \begin{bmatrix} 1.0000 & -0.9974 & -0.9996 \\ -0.9974 & 1.0000 & 0.9949 \\ -0.9996 & 0.9949 & 1.0000 \end{bmatrix};$$
$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_4 \end{bmatrix}_{\text{粉尘}} = \begin{bmatrix} 0.0717 \\ 3.8084 \\ 0.1363 \end{bmatrix}$$

则磷酸一铵工艺废气中粉尘产污系数经验模型为:

$$y_{\text{粉尘}}=0.0717 x_1^{3.8084} x_3^{0.1363} \tag{4}$$

由式(3)得,磷酸一铵工艺废气中粉尘排污系数经验模型为:

$$y_{\text{粉尘}}=0.0717 x_1^{3.8084} x_3^{0.1363} (1-x_4) \tag{5}$$

模型检验, F 值为 164.835 2,显著水平 $p=0.0060$,达极显著水平。决定系数 $R^2=0.9940$,说明该模型能很好地拟合实际调研数据。

表 1 企业环保相关技术数据
Table 1 Technical data related to enterprise environmental

产品工艺	企业名称	磷矿消耗/ (t·t ⁻¹)	磷矿中氟 含量/%	环境管理 水平	污染物 指标	产污量/ (kg·t ⁻¹)	污染防治 措施	排污量/ (kg·t ⁻¹)
磷酸一铵 (料浆法)	湖北某公司	1.438		88	粉尘	0.525	直排	0.525
	云南某公司	1.424		92		0.510		0.510
	贵州某公司	1.445		86		0.537		0.537
	四川某公司	1.452		83		0.542		0.542
	江苏某公司	1.467		80		0.560		0.560
	湖北某公司	1.438	2.90	88	氟化物	15.912	文丘里+ 二级旋流 洗涤	0.715
	云南某公司	1.424	2.71	92		15.906		0.714
	贵州某公司	1.445	3.01	86		15.916		0.716
	四川某公司	1.452	2.96	83		15.922		0.718
	江苏某公司	1.467	2.76	80		15.935		0.720
磷酸二铵 (传统法)	湖北某公司	1.652		83	粉尘	0.627	直排	0.627
	云南某公司	1.657		80		0.642		0.642
	贵州某公司	1.640		88		0.611		0.611
	四川某公司	1.643		90		0.593		0.593
	江苏某公司	1.640		92		0.580		0.580
	湖北某公司	1.652	2.90	83	氟化物	18.273	文丘里+ 二级旋流 洗涤	0.821
	云南某公司	1.657	2.71	80		18.274		0.826
	贵州某公司	1.648	3.01	85		18.270		0.824
	四川某公司	1.643	2.96	90		18.262		0.822
	江苏某公司	1.640	2.76	92		18.254		0.820

注:对于环境管理水平,运用《磷肥行业清洁生产评价指标体系(试行)》中定性评价方法确定。

②氟化物

c_i 氟化物=

1.000 0

−0.997 1

−0.272 9

−0.999 5

−0.997 1

1.000 0

0.241 3

0.995 2

−0.272 9

0.241 3

1.000 0

0.258 9

−0.999 5

0.995 2

0.258 9

1.000 0

;

c_1

c_2

c_3

c_4

氟化物

=

15.938 5

0.047 0

−0.002 9

−0.003 5

则磷酸一铵工艺废气中氟化物产污系数经验模型为:

$y_{\text{氟化物}}=15.938\ 5x_1^{0.047\ 0}x_2^{-0.002\ 9}x_3^{-0.003\ 5}$

(6)

由式(3)得,磷酸一铵工艺废气中氟化物排污系数经验模型为:

$y_{\text{氟化物}}=15.938\ 5x_1^{0.047\ 0}x_2^{-0.002\ 9}x_3^{-0.003\ 5}(1-x_4)$

(7)

模型检验, F 值为 438.550 3,显著水平 $p=0.035\ 1$,达显著水平.决定系数 $R^2=0.999\ 2$,说明该模型能很好地拟合实际调研数据.

b. 传统法磷酸二铵产排污统计分析结果

将表 1 中统计数据代入式(2),经拟合计算后系数 c_i 的相关阵为:

①粉尘

1.0000

−0.9991

−0.9979

−0.9991

1.0000

0.9942

−0.9979

0.9942

1.0000

;

c_1

c_2

c_4

粉尘

=

0.034 2

7.372 1

−0.179 7

则磷酸二铵工艺废气中粉尘产污系数经验模型为:

$y_{\text{粉尘}}=0.034\ 2x_1^{7.372\ 1}x_3^{-0.179\ 7}$

(8)

由式(3)得,磷酸二铵工艺废气中粉尘排污系数经验模型为:

$y_{\text{粉尘}}=0.034\ 2x_1^{7.372\ 1}x_3^{-0.179\ 7}(1-x_4)$

(9)

模型检验, F 值为 256.856 9,显著水平 $p=0.003\ 9$,达极显著水平.决定系数 $R^2=0.996\ 1$,说明该模型能很好地拟合实际调研数据.

②氟化物

c_i 氟化物=

1.000 0

−0.999 5

−0.613 7

−0.998 4

−0.999 5

1.000 0

0.629 2

0.996 3

−0.631 7

0.629 2

1.000 0

0.614 1

−0.998 4

0.96 3

0.614 1

1.000 0

;

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix}_{\text{氟化物}} = \begin{bmatrix} 17.579\ 4 \\ 0.087\ 1 \\ 0.003\ 6 \\ -0.002\ 0 \end{bmatrix}$$

则磷酸二铵工艺废气中氟化物产污系数经验模型为：

$$y_{\text{氟化物}} = 17.579\ 4x_1^{0.087\ 1}x_2^{0.003\ 6}x_3^{-0.002\ 0} \quad (10)$$

由式(3)得,磷酸二铵工艺废气中氟化物排污系数经验模型为：

$$y_{\text{氟化物}} = 17.579\ 4x_1^{0.087\ 1}x_2^{0.003\ 6}x_3^{-0.002\ 0}(1-x_4) \quad (11)$$

模型检验, F 值为 247.082 1, 显著水平 $p = 0.046\ 7$, 达显著水平. 决定系数 $R^2 = 0.998\ 7$, 说明该模型能很好地拟合实际调研数据.

3 结论与建议

本文从生产工艺进行分析,明确了湿法磷酸、料浆法磷酸一铵和传统法磷酸二铵产排污环节,通过建立多元非线性模型,运用麦夸特法推算出了磷酸一铵工艺废气中粉尘及氟化物,磷酸二铵工艺废气中粉尘及氟化物 4 个产污系数经验模型和磷酸一铵工艺废气中粉尘及氟化物,磷酸二铵工艺废气中粉尘及氟化物 4 个排污系数经验模型,在一定程度上可为磷肥工业废气污染源监察、企业环境管理提供技术参考,促进磷肥生产企业健康和谐发展. 结合研究要素提出如下建议:**a.** 提高各级环境监测站的监测能力建设,有针对性地

监测,体现行业环境管理特点.**b.** 加强对环境监察人员的技能培训,将现有环境监察研究成果及时转化为生产力,从生产全过程加大监管力度,推动污染减排,科学执法、服务于民.

参考文献：

[1] 刘大银,毕亚凡. 污染源监察[M]. 北京:高等教育出版社,2006:13-16.

[2] 张永志. 磷肥行业产业结构调整意见[J]. 磷肥与复肥,2009,24(5):1-4.

[3] 梅明. 环境监察概论[M]. 北京:高等教育出版社,2008:3-6.

[4] 应建康,吕松,钟本和,等. 料浆法磷铵工艺的历史和近期技术进展[J]. 磷肥与复肥,2003,18(6):18-20.

[5] 应建康,吕松,钟本和,等. 关于料浆法磷铵工艺几个问题的说明[J]. 磷肥与复肥,2004,19(5):30-32.

[6] 段付岗. 磷酸二铵装置的节能减排技术[J]. 硫磷设计与粉体工程,2009(1):20-24.

[7] 谢兰,高东红. 非线性回归方法的应用与比较[J]. 数学的实践与认识,2009,39(10):117-121.

[8] 郑洲顺,普乐. 非线性最小二乘问题的一种迭代解法[J]. 数学理论与应用,2002(6):22.

[9] 赵睿,邹正银,孙新革,等. 准噶尔盆地稠油油藏产能预测新方法[J]. 新疆石油地质,2008,29(2):244-246.

[10] 张欣,尹瑞平,王建. 克什克腾大东沟小流域水土流失治理效益分析[J]. 水土保持研究,2006,19(5):255-259.

Analysis on inspection factors of exhaust pollution source in phosphate fertilizer industry

YANG Guang-zhong¹, ZHAO Peng-fei¹, WANG Hua-jun¹, DENG Fang², HU Jin-ying¹

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Radiation Environmental Management Station of Hubei Province, Wuhan 430072, China)

Abstract: China's phosphate fertilizer industry are specialised in AP production, including phosphoric acid production, monoammonium phosphate and diammonium phosphate production. With the analysis on the processing technique and pollution yielding chain of phosphoric acid, MAP and DAP production, the key exhaust emission amounts are industrial dust and fluoride, the coefficients of producing and emitting pollutants of which are influenced by many factors. Through building multi-parameter nonlinear model and applying Michael Marquardt method, the article projected out empirical models of coefficients of producing and emitting pollutants, which is for dust and fluoride of waste gas in different processing technique and environmental management levels.

Key words: phosphate fertilizer industry; exhaust pollution source; pollution producing and emitting node; empirical model of coefficients of producing and emitting pollutants

本文编辑: 龚晓宁