

关于三聚氰胺尾气联产尿素的技术探讨

崔永成 (四川美丰化工股份有限公司, 四川 德阳 618000)

摘要: 随着经济的发展和社会的进步, 社会主义市场经济取得了突飞猛进地发展, 越来越多的行业广泛地应用三聚氰胺化工原料, 比如在涂料行业和纺织行业, 可以极大地提升产品的性能和质量。与此同时, 作为一种重要的减水剂和阻燃剂, 三聚氰胺应用于涂料行业, 主要是对防止发生严重的火灾事故有着很大的影响, 降低墙体中水分的流失和渗透。但需要指出的是, 三聚氰胺在实际的生产过程当中, 所产生大量的尾气利用率较低, 导致尾气热能被极大地浪费。正因如此, 本文探讨和研究了三聚氰胺尾气联产尿素的技术, 并针对性地提出了相应的建议。

关键词: 三聚氰胺; 联产; 尿素; 技术

0 引言

近些年以来, 三聚氰胺在各行各业应用的场景越来越多, 因此就使得三聚氰胺的生产规模日益扩张, 但生产三聚氰胺时所产生的大量尾气在实际的各种生产工艺线路中的利用将会增加能源的损耗。通常来说, 在对氨碳进行分离的作业中, 需要大量蒸汽和电能的消耗, 而且吨氨分离所消耗的成本达数千元。利用三胺尾气回收生产尿素, 即便也会造成部分能量的损耗, 但通过此法可以有效地生产硝酸钠等复合肥料, 能够保证降低能耗, 提升产品的价值。因此, 我国越来越多的化工企业开始将三聚氰胺生产装置尾气系统和硝胺联产工艺应用于三聚氰胺生产, 三聚氰胺尾气中含量较高的是二氧化碳, 可以将中和反应吸收效率降低, 同时还能够将热能损耗尽可能地降低, 提升企业的经济效益。

1 三聚氰胺尾气联产尿素技术应用现状

三聚氰胺尾气联产尿素技术的应用过程中, 高温反应器中的尿素可以转化为尿氰酸和氨, 二氧化碳在尿氰酸聚合生产三聚氰胺的过程中被释放。反应器将氨、二氧化碳和三聚氰胺气体混合排出, 经过一些列净化和降温的操作之后三聚氰胺结晶分离, 然后系统将氨和二氧化碳排出, 这就是三聚氰胺的尾气。根据相关的计算表明, 生产每吨三聚氰胺会产生 1635Nm^3 尾气。作为生产氮肥和相关化工产品重要的原料, 氨和二氧化碳可以最大化发挥其价值。在企业核算生产成本时, 三聚氰胺的制造成本已经包括了尾气原料和能耗, 因此生产出的产品所采用的原材料成本比较低, 降低了联产产品的成本。当前尿素生产厂家的三聚氰胺生产设备, 可以直接将熔融尿液作为原料, 将熔融尿素的能耗、采购、运输等成本已经节省下来, 所以生产出的三聚氰胺具有较低的成本和较强的市场竞争力, 这也是尾气联产首选尿素的重要因素。

根据尿素和三聚氰胺设备的产能和工艺的不同, 大致可以将尿素工艺分为全循环、二氧化碳汽提和氨汽提等。由于生产产能的大小存在明显差异, 在加上尿素生产的特殊性, 虽然三聚氰胺尾气联产尿素技术已探讨和研究了超过三十年的时间, 但仍然存在诸多的问题。

2 三聚氰胺以及联产尿素技术的工艺流程

2.1 三聚氰胺工艺流程

2.1.1 洗涤压缩

工艺气体通过三聚氰胺捕集器引入至尿素洗涤器当中, 和液体尿液泵输送的循环尿液接触清洗, 目的是对工艺气体中为结晶的三聚氰胺和低沸点产物进行剔除, 冷却工艺气体。洗涤完成之后, 空气消泡剂引入工艺气体和一部分尿液, 然后尿液搜集泵将分离的尿液输送至洗涤塔反应器。

2.1.2 反应合成

熔盐泵为反应提供充足的热量, 熔盐系统的循环主要是由载气预热器加热进行。工艺气体通过载气压缩机至载气预热器预热, 再输送至反应器。反应条件为温度在 $380^\circ\text{C} \sim 410^\circ\text{C}$ 之间, 压力为 0.7MPa , 熔融尿素由尿液泵输送至反应器。反应器中载气流过催化剂床的方向自下向上, 从而形成反应的气体。反应器上部的旋风分离器收集到反应产生的气体和少量催化剂颗粒之后, 在离心力的作用下分离出气体和固体。大量的颗粒会经旋风分离器返回至催化剂床, 少量的颗粒和气体由旋风分离器顶部排除反应器。熔岩炉烟气除尘的方式是静电沉淀, 再进行氨法脱硫, 符合标准之后进行排放。

2.1.3 冷却热气和气体除尘

反应器顶部排除的反应气体由加热冷却器进行冷却。冷却完成之后, 气体的温度将对下降到 340°C 左右, 烟气变为气态, 再由烟气冷凝器进行冷凝, 蒸汽冷凝过程吸收大部分热量, 蒸发形成蒸汽。烟道油采用电位差返回至冷热器中进行循环。工艺气体由热冷却器输送至热过滤器。工艺气体中三聚氰胺的高沸点产物和催化剂的细粉颗粒通过滤束进行过滤。滤管上会形成由过滤物质生成的滤饼, 从而增大过滤的阻力。经过过滤的固体产物会由热气体过滤器下部的锥形头进行收集, 通过集尘罐之后进入到储尘罐当中。上述储尘罐的顶部安装除尘器, 避免粉尘外泄, 污染大气环境。

2.1.4 结晶收集

分离三聚氰胺的脱氨产物和催化剂颗粒, 形成气体之后进入到结晶器当中。空调风扇的空调负责三聚氰胺

的结晶。反应气体在结晶器内部与冷空气充分接触混合，达到热交换的目的。分离三聚氰胺结晶物之后流入到结晶器下部的出口位置。经过出水管之后到达三聚氰胺陷阱的上部。三聚氰胺粉体经过离心力之后洒向墙壁，沿着墙壁下落，附着在三聚氰胺陷阱的下部。

2.1.5 产品的输送和包装

吹至螺旋输送机的压力是三聚氰胺捕手的下部，夹杂着三聚氰胺粉体被螺旋输送机吹送至气流输送管中，然后再被罗茨鼓风机吹出的空气输送至成品保存仓库。成品仓收集到的气体和固体混合物的流量减少，受到惯性和重力的影响，大量的三聚氰胺粉体输送至成品仓。三聚氰胺的粉体和气体分离之后在成品存储箱上部的集尘器当中下落至存储箱当中。位于仓库顶部位置的除尘器处理废弃之后，进入到尾气吸收设备处理之后排放至大气当中。成品仓底部沉淀的三聚氰胺粉体，经过旋转上料阀之后送至螺旋输送机，再进行自动的包装。包装完毕的三聚氰胺，经过专门检测部门的抽样分析合格之后，才能进行密封存储等待销售。

2.2 联产尿素技术的工艺流程

三聚氰胺在生产的过程当中，所排放的尾气达到10~20kPa，其温度可达140℃左右，吸收塔顶部在收集这些尾气之后，将会与稀硝酸合并之后向下方流动，与稀硝酸接触在一吸收塔内部发生中和反应的氨大约是48.4%左右，最终的产物是大量的硝氨，伴随着中和反应会释放出大量的热量而生成水蒸气，这些生成的水蒸气对于硝氨溶液浓度的提高有着很大的促进作用，最终的硝氨溶液浓度可以达到60%~65%左右。与此同时，硝氨工段在收集到硝氨溶液之后，吸收塔泵将会把一部分的硝氨溶液输送到位于吸收塔顶部位置的喷嘴当中，在此处进行循环。因此，务必要将硝氨溶液pH检测装置安装在循环管线的位置，以达到对硝氨溶液pH值进行检测的目的。要严格控制进入一吸收塔内部的硝酸容量，这样才能够保证尾气吸收反应在微酸的环境下顺利进行。中和反应过程当中会生成的大量水蒸气，水蒸气与二氧化碳、氨等没有发生反应的气体进行反应，并且与携带的硝氨融入吸入二吸收塔当中，对硝氨溶液的沫利用二吸收塔内部的高效除沫器进行有效清除，同时在二吸收塔的顶部位置还可以将剩余的水蒸气和二氧化碳进行排放。

3 三聚氰胺尾气联产尿素技术比较分析

3.1 联产目的

第一，可以完全的利用三聚氰胺工艺中所产生的尾气。尿素系统可以有效地降低氨气以及二氧化碳等原料的进料，通过联产工艺可以在很大程度上降低尿素的生产成本，为企业谋求更大的经济效益，但是此联产方式尿素的产量将有所降低；第二，即可以完全的利用尾气还可以降低成本提升尿素的产量，为了达到此种目的则

需要进行加大工程的改造，投资成本也较高；第三，仅仅通过利用部分尾气即对尿素系统基本上不进行更改来降低尿素的生产成本，并通过剩余的尾气来联产其他产品。虽然此种联产方式投资较小，但是所需要的联产装置性能要求较高，另外，所利用尾气的多少则受到联产尿素装置的影响，如，尿素装置的原有的设计量的5%计算，则生产1万t/a三胺装置的尾气要联产尿素36万t/a。

3.2 联产的方式及形式

联产的方式主要包括以下几种：第一，原料为三胺尾气然后重新建设一套与其相匹配的尿素装置，最后通过熔融液尿返回三胺装置作为尿素的生产原料并形成了尿素以及三胺的循环生产。河南中原大化则主要是采取此种装置来进行联产尿素的生产，虽然此种方式生产较为稳定，但是需要较大的投资成本且实施周期较长，为此，目前大部分尿素厂商主要采用尿素装置以及三胺同时设计、建设的方式；第二，采用尾气联产原有的尿素装置来进行生产。对于目前大部分的国内尿素生产厂商而言均是采用此种联产方式，譬如，四川化工、山东鲁西、中石化乌鲁木齐化肥厂等等。

联产的形式由于三聚氰胺的生产工艺不同而导致所产生尾气的压力和温度也表现出差异性。高压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为4MPa，温度为常温；低压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为25kPa左右，但尾气的温度约为140℃左右，经过改良的加压法联产工艺所排放的尾气压力为0.4MPa，温度约为140℃上下。当前的尾气联产形式主要包括：气相形式、液相形式和先液后气形式等三种：①气相形式就是对联产工艺排放的尾气不做相应的处理，直接由中压或者低压尿素吸收系统对其进行收集；②液相形式指的是氨和二氧化碳被水吸收制备成稀甲铵液，再由中压或者低压尿素吸收系统进行收集；③先液后气形式的第一步处理方式同液相形式相同，也是将尾气制备成稀甲铵液，再由加压泵将其加压至2.0MPa，然后由解析设备对其进行加热蒸馏，气相氨和二氧化碳由中压尿素系统收集，尿素吸收系统对液相氨和二氧化碳进行深度水解。需要指出的是，无论是哪种联产工艺，尾气中都会包含大量的饱和水蒸气，因此无论是采用哪种联产工艺生产尿素都会导致少量的水进入尿素，从而影响尿素的工况。相比于液相形式的联产工艺，气相形式所包含的水量相对较少。

3.3 不同工艺的三胺尾气联产比较

高压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为4MPa，尾气可不作特殊处理，由中压或者低压尿素吸收系统进行收集，能耗较低且投资较小。

低压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为0.5MPa，在尿素低压系统压力0.2MPa和中压系统压力1.7MPa之间，因此只能由低压尿素吸收系统进行收集，

再由中压系统输送至一甲泵入口,对其进行加压输送至尿素合成塔。此工艺的缺点是尿素合成系统的水和二氧化碳比例较高,导致转化率较低,主要是因为尿素低压系统吸收尾气后制备成为稀甲铵液,再由中压进行分解,输送至一甲泵加压之后才进入尿素合成塔,再加之能耗较高且严重影响尿素系统,因此并不可取。

常压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为25kPa,相比之下压力更低,尾气也是先由水吸收制备成为稀甲铵液,再由尿素低压吸收系统进行收集,然后由尿素中压系统进行收集,最终汇入尿素合成塔。但稀甲铵液经过尿素低压吸收系统后的组分浓度变化很小,主要是由于稀甲铵液自身的吸收能力早已饱和,因此相比于低压法,常压法对于尿素系统的影响和耗能还是比较高的。

改良过后的加压法三聚氰胺联产工艺所排放的尾气压力为0.4MPa,由尾气和水制备而成的稀甲铵液的浓度比常压法的要高。比如二氧化碳气体法联产尿素,尿素低压系统收集稀甲铵液。对于采用联产全循环的方法生产尿素,就需要用到加压泵,相比于常压法,此方法对于尿素系统的影响和能耗都是比较低的。

3.4 对尾气处理方式的比较

相关理论数据表明,加压降温低压法和常压法的尾气,压力高于中压系统的环境下,由中压系统对其进行收集,不仅简单而且能耗相对较低。但需要指出的是,尾气中包含少许的饱和水蒸气,经过降温加压操作之后,水蒸气会冷凝形成水,再与氨和二氧化碳结合会生成碳铵结晶物,同样是将尾气升压至2.0MPa,低压法只需要一级压缩即可完成,而常压法需要两级压缩才能实现。气体经过压缩之后会升温,在输送出系统之前要对其进行降温处理,或者输送至二级压缩。若对气体进行降温处理,就会生成结晶物,而若不对其进行降温处理,那会增大一级出气的设备和管路通径。抑或是不进行降温处理输送至二级压缩,形成绝热压缩的工况,增大压缩机的能耗。不管是离心式压缩机还是活塞式压缩机,只要在压缩气体的过程当中对其进行降温处理,都有生成碳铵结晶物的可能性,使压缩机的转子、活塞或者气缸等部位附着结晶物,导致设备部件和运行平衡磨损增大。与此同时,压缩机自身的转子轴封或者活塞杆的密封都会出现气体泄漏的情况,此情况也会导致结晶物的形成,从而对设备造成不利的影响。总而言之,加压、降温尾气的方法不可取。更为稳妥的方法是将尾气与水制备成稀甲铵液,在对其进行加压处理,保证联产工艺以液体形式进行。

4 三聚氰胺联产尿素技术应用中存在的问题以及解决策略

4.1 二吸塔气相带液

在一吸收塔内部,伴随着中和反应的进行会生成大

量的蒸汽,其与未反应的二氧化碳会一起排放到大气当中,这会给大气环境造成严重破坏。所以,二吸收设备的改进势在必行。具体来说,就是放掉二吸收内部原有的四段填料,再拆除填料区域的构建,然后安装高效除沫器,对二吸收塔进行气体和液体的分离,分离出来二吸收内部的确氨液,重新输送至一吸收塔内部,此举便可以保证完全放空分离的气体。

4.2 处理二氧化碳和水蒸气残余气体

随着尾气与硝酸发生中和反应,会生成大量的水蒸气和二氧化碳,若直接将其排放至大气环境下,那其中所包含的氨和确氨液将会对大气环境安全和卫生造成严重的影响,因此,务必将中和产生的气体在洗涤塔中循环处理之后,再加之水冷器和水冷分离器对其进行分离冷凝,才能将此类气体进行回收再利用,然后放空掉分离的二氧化碳,或者将其应用于食品加工。

4.3 控制 pH 值

pH 值难以控制的问题贯穿整个中和反应的过程当中。通常来讲,生产的环境要求 pH 值要在 4.0~6.0 之间的微酸条件下进行,此举可以避免生产碳酸氢铵产物,还能够避免堵塞管道等问题。但实际的工况中,三聚氰胺尾气的稳定性较差,pH 值控制也就变得异常困难。因此,需要安装在线检测 pH 值的装置,用手工定时定点进行检测,再加之在中和液槽体和稀确氨槽体上安装气氨的管道,用以对 pH 值进行微调操作。

总而言之:①企业自身的具体情况决定了三聚氰胺联产尿素的目的和方式;②较为成熟的技术是高压法的尾气以气相形式联产尿素的技术;③低压、常压和改良加压法都比较适合以制备稀甲铵液的形式进行联产,这样可以最低限度影响尿素系统而且耗能也比较低。除此之外,三聚氰胺尾气联产尿素技术的实际生产过程中,必须要对二吸收塔气相带液、水蒸气和二氧化碳等残留气体进行严格处理,要严格控制其 pH 值,科学合理地选择合适的设备,才能够最大化降低磨损和耗能,从而提高生产的质量。

参考文献:

- [1] 杨清.三聚氰胺尾气联产尿素生产工艺综述及比较[J].山东工业技术,2017(07).
- [2] 尚俊法.关于三聚氰胺尾气联产尿素的技术探讨[J].氮肥技术,2017(02).
- [3] 尚俊法.浅析三聚氰胺尾气的联产[J].氮肥技术,2017(04).
- [4] 李战学,刘亚龙,翟玉鹏.三聚氰胺尾气联产碳铵与多孔确铵的效益对比[J].氮肥技术,2011(12).

作者简介:

崔永成(1982-),男,汉族,黑龙江佳木斯人,本科,工程师,研究方向:天然气合成氨、尿素、三聚氰胺、复合肥、硝酸铵。