

## 工艺与设备

# 引进三聚氰胺生产技术的选择和完善

蔡永亮

(福建石油化工集团有限责任公司, 福建 福州 350001)

**摘要:**通过对建设三聚氰胺工程项目条件的分析,选择引进高压无催化剂的三聚氰胺生产技术。介绍了在项目的实施过程中,对引进技术中的反应器供热系统燃料、尿素溶液贮槽、产品包装系统等进行改造与完善。改造后日产量已达设计能力的 106%,产品优质品率达 100%。

**关键词:**三聚氰胺;改造;技术选择

中图分类号:TQ323.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0041-03

## Selection and consummation of introduced melamine production technology

CAI Yong-liang

(Fujian Petrochemical Group Co. Ltd., Fuzhou 350001, China)

**Abstract:** The melamine production technology without catalyst under high pressure was selected by analyzing the situation of melamine production project. The revamping and consummation of units in introduced technology such as fuel in the reactor heat-providing system, urea solution tank, and the product packaging system, etc., were presented in practical process. The production capacity of modified units is 106% over the projected capacity, and the rate of high-grade product reaches 100%.

**Key words:** melamine; revamp; technique selection

福建石化集团三明化工有限责任公司经多年调研论证,成功地引进国外先进的高压无催化剂三聚氰胺生产技术,投资 2.7 亿元,历时一年半完成工程建设和试车投产,目前日产量已达设计能力的 106%,产品质量指标中三聚氰胺质量分数大于 99.95%,优质品率达 100%。

## 1 生产技术的选择

生产三聚氰胺的方法按原料分有双氰胺法和尿素法。尿素法中按反应机理分有催化法和非催化法;按操作压力分有高压法(大于 8 MPa)、低压法(0.5~1.0 MPa)和常压法(0.05~0.1 MPa);按主流程物料状况分有湿法和干法等。由于尿素为大宗易得原料,价格远比双氰胺低,因而 20 世纪 80 年代双氰胺法已被淘汰。

该公司自 1989 年就把开发三聚氰胺产品作为企业挖潜改造、调整产品结构、提高尿素下游产品附加值的发展项目。先后同荷兰 DSM 公司、美国 BIC

公司、意大利 KTI 公司和 ETCE 公司以及国内 2 家生产厂家、3 家科研单位进行了技术和经济洽谈。

目前国内开发的三聚氰胺干捕法生产工艺技术最大规模为 6 000 t/a,由于采用尿素熔融后与气氨在 400℃、0.2 MPa 压力下反应后得到的气相物,经过滤、冷却、旋风分离获三聚氰胺产品,其物料腐蚀性小,工艺流程短,设备材质要求低,投资相对较少。但存在生产规模小,生产连续性较差,难以自动化,产品质量不稳定,副产大量低品位稀氨水,难与尿素装置形成循环工艺,“三废”排放较多,实际原料消耗偏大等问题。

通过对国内外生产技术的比较,我们选择了欧洲技术工程公司(简称 ETCE)的高压无催化剂三聚氰胺生产技术。

## 2 ETCE 公司三聚氰胺生产技术的特点

### 2.1 生产工艺简述

将质量分数为 74% 的尿素溶液送至浓缩系统,

利用三聚氰胺反应产生的尾气余热和蒸汽进行二级浓缩,形成熔融尿素后,和过热氨混合进入三聚氰胺反应器生成三聚氰胺、氨和二氧化碳气液混合物,经减压后进入激冷塔溶解分离,其尾气进行冷凝回收,余热用于浓缩尿素溶液,尾气冷凝后返回尿素装置生产尿素。三聚氰胺溶液则经二氧化碳汽提塔、多聚物水解塔及填料过滤系统精制,再进入结晶器,三聚氰胺结晶后,进入离心机将三聚氰胺晶体与母液分离。三聚氰胺晶体进入干燥器干燥后,送到料斗包装入库。母液经氨解吸塔回收液氨,并经处理装置除去氧化氨基三嗪等杂质后循环利用。

## 2.2 工艺流程的主要特点

(1)以尿素水溶液为原料。由于原料取自尿素生产装置闪蒸槽出口,尿素水溶液 205 t/h,质量分数为 74%,因此减少了尿素生产装置自闪蒸槽后一段蒸发、二段蒸发以及造粒塔的负荷。与三聚氰胺配套的水溶液全循环法尿素生产装置,原设计能力为 11 万 t/a,经不断技术改造已达 20 万 t/a,但由于尿素造粒塔的塔径、塔高难以改变,生产能力、产品颗粒度受到限制,因此降低闪蒸槽后系统负荷有利于尿素造粒。其次,用于生产三聚氰胺的尿素溶液进一步浓缩,部分热能利用三聚氰胺尾气冷凝热,即相应减少蒸汽浓缩尿素水溶液的消耗。再次,采用尿素水溶液为三聚氰胺原料,在输送过程中不会发生熔融尿素输送采用蒸汽伴热的蒸汽消耗及开停车时因尿素凝固堵塞管道。与其他工艺比,则减少了颗粒尿素作三聚氰胺原料熔化的蒸汽消耗。

(2)中压尾气回收。由于三聚氰胺反应操作压力为 8 MPa,激冷塔出口尾气压力为 2.0~2.3 MPa,冷凝后可直接引入尿素装置的一段吸收塔底部,再经一段甲胺泵直接将甲胺液打入尿素合成塔。由于冷凝液压力高,其冷凝液中甲胺浓度高,含水量相对较少,大大减少了因回收三聚氰胺尾气致使尿素合成塔进料中含水量增加而造成尿素转化率下降的影响,易实现三聚氰胺尾气的高品位回收利用,其作用十分重要。

(3)主物料流程中设置杂质去除工艺。该生产技术除无催化剂粉末带入产品外,在工艺流程中合理地设置了多聚物水解装置,把反应产生的多聚物水解成三聚氰胺,既减少了杂质,又降低了消耗;设置了管式过滤器,将固态不溶物杂质去除;设置了可溶性杂质吸收器,脱色净化结晶液;设置了母液杂质

结晶和过滤装置,将母液中的氧化氨基三嗪附着于助滤剂过滤除去,实现了大部分母液净化后的回收利用,可大大减少杂质在系统中的积累;加上其他工艺条件的控制,保证了产品中三聚氰胺质量分数大于 99.95%。其他工艺有的采取重结晶来控制三聚氰胺产品,其蒸汽及物耗都将增加,而且对工艺流程的连续操作性有一定不利影响。有的催化法生产三聚氰胺生产工艺规模小,且考虑节能降耗,未采取去除杂质措施,因此产品质量较难稳定,对比之下该工艺显示出其质量方面的优势。

(4)完善的废气、废液回收系统和废渣利用。工艺设备中凡含有氨组分的放空气都引至氨洗涤塔。如质量分数 74%的尿素溶液贮槽放空气、尿素浓缩冷凝器排放的不凝气、尾气回收甲胺液缓冲罐的不凝气、氨解吸塔回收氨受槽不凝气、二氧化碳吸收塔放空气、三聚氰胺结晶器、干燥器、离心机等放空气都在氨洗涤塔内将氨吸收,气体经净化达到排放标准后高空排放,回收的稀氨水作为工艺水返回生产系统得到回收利用。三聚氰胺反应产生的尾气经冷凝以甲胺液返回尿素合成塔生产尿素,实现循环工艺。质量分数 74%的尿素溶液浓缩过程的冷凝液送回尿素车间的水解解吸装置,与尿素车间尿素溶液浓缩冷凝液一并回收氨,釜液达标排放或利用。少量排放的母液去除杂质后送至生化处理装置处理。因此基本上实现废液的全部回收利用。氧化氨基三嗪与助滤剂形成的废渣是一种长效氮肥可供出售,另外,以活性炭为主要成分的废渣每年不到 4 t,送工业废渣场堆放。由此可见,ETCE 公司三聚氰胺生产技术“三废”排放量很少,回收利用好。

## 3 完善对引进技术的改造

ETCE 公司三聚氰胺生产技术工艺合理,成熟可靠,达到世界先进水平,但在引进技术移植具体企业时,仍然要进行适应建设条件的改造,在应用中出现的缺陷也必须改进。

(1)原技术中反应器供热的熔盐炉和道生油炉均采用轻质燃料油或液化石油气。由于三聚氰胺工程建在老厂区内,场地较狭窄,若建设燃料油或液化石油气运卸设施,不但增加投资,场地布置困难,存在消防安全隐患,而且当地供应的燃料油及液化石油气价格高。因此,我们对合成氨系统合成吹出气、氨罐弛放气和合成氨循环机填函气回收燃气,与职

工生活用燃气、其他工业用燃气及三聚氰胺热熔盐炉、道生油炉用燃气进行衡算。建议增设一座容积为 400 m<sup>3</sup>、压力 0.4 MPa 的燃气球罐并进行管网改造,用合成氨回收的燃气作为三聚氰胺生产的燃料。ETCE 公司采纳了这一建议,为本装置另行设计了用合成氨回收燃气作为燃料的热熔盐炉和道生油炉,并成功投用,每年可减少外购约 2 000 t 轻质燃料油,每年节约费用 280 万元。

(2) 尿素溶液缓冲罐体积改小。ETCE 公司在韩国设计的尿素溶液缓冲罐为 150 m<sup>3</sup> 的常压保温容器。尿素溶液缓冲罐是用于保证进三聚氰胺界区内尿素(质量分数 74%)水溶液稳定供料,也用于缓冲尿素装置短期停车时对三聚氰胺生产的影响。由于尿素溶液温度达 90℃,若贮存时间久,发生水解程度就大,将不利降低消耗。而且本套三聚氰胺装置附近有 2 套尿素装置,尿素溶液供应较有保证,为此,将缓冲罐体积改小为 50 m<sup>3</sup>,既节省了投资,又降低了尿素消耗。

(3) 电气工程的优化。原设计中要求低压电源通过 2 台 2 000 kVA 变压器获得,变压器容余为 100%,要求设置应急电源装置,当外部电源故障时,应急电源柴油发电机装置能自行起动的发电供应急负荷配电单元。根据三聚氰胺需要容量,我们建议采用 2 台 1 600 kVA 变压器,向装置内二、三级用电负荷供电,并取消应急电源柴油发电机,既节约了投资,也节省了运行费用。

(4) 其他改造。在试生产过程中,针对设备、工艺方面出现的问题进行了一些改造,如离心机下料星形阀改用带振动翻板阀,对智能型包装机系统进行改造,采用国产大包装机和编织袋包装机;对熔融尿素管线进行热应力计算,增设了弹簧支架;把往复式冷凝液泵改为多级离心热水泵等,实现装置的稳定运行。

#### 4 生产装置运行效果

三聚氰胺工程项目尽管技术要求高,组织协调复杂,但由于项目前期工作及工程设计都比较细致认真,因此,工程从破土开工到建成投产仅用 555 天,投产后一个月内完成试生产考核,并于 2002 年完成竣工验收。2002 年上半年生产三聚氰胺 8 027 万 t,达到设计能力的 116%。该三聚氰胺装置可年消耗尿素约 5 万 t,对调整企业产品结构,调节省内

尿素市场供需关系发挥了作用。

#### 5 存在问题及建议

(1) 该工艺为实现高的产品质量和氨的尽量回收,其物料中含有较高浓度的氨,回收氨需耗较多的蒸汽,约占产品蒸汽耗的 50%。三聚氰胺成本中蒸汽消耗费用占可变成本 20% 左右,因此如何降低蒸汽消耗是值得探讨的问题。

(2) 反应器是装置的核心设备,内件材料为高镍合金,焊接要求氩气保护,整体热处理温度很高,制造或重大维修要在专业制造厂进行,虽然其寿命在 25 年以上,但尿素中因水分、硫分等杂质的局部腐蚀,存在维修的可能性。另外尿素中含有微量的油,在内件换热管壁上会产生结碳,每 1~2 年要有一次较长时间的清洗。反应器内件价格高达 100 多万美元,本套装置暂时未购备用内件,若需对内件维修,要有技术备案。

(3) 由于近年来三聚氰胺市场价格比可行性研究预测价格低,未能达到预测的经济效益。通过设备能力的填平补齐,将生产能力提高到 2 万 t/a,并进一步降低公用工程消耗是今后降低成本、适应市场竞争的改造思路。

(4) 目前该公司仅用一套 20 万 t/a 水溶液全循环法尿素装置与 1.38 万 t/a 三聚氰胺装置配套,而且尚有余力。另一套 18 万 t/a 二氧化碳气提法尿素装置也可用于回收三聚氰胺反应尾气。为加大产品结构调整力度,提高企业经济效益,该公司具有再建一套 3 万 t/a 三聚氰胺装置的建设条件。如果能在已建成装置的基础上尽可能利用国产设备,对二氧化碳气提法尿素装置进行改造接收三聚氰胺尾气,再建一套 3 万 t/a 三聚氰胺装置,扩大三聚氰胺产品在国内外市场的占有份额,是加快产品结构调整、提高企业经济效益较好的发展项目。

(5) 用三聚氰胺-甲醛树脂生产的蜜胺模塑粉具有稳定的化学、物理性质,不但甲醛释放量少,而且具有阻燃性,是生产电器、餐具等日常用品的优良材料,各种性能远优于脲醛树脂模塑粉。随着人们环保和安全意识的提高及三聚氰胺价格的下降,蜜胺模塑制品将替代用于饮食用具的脲醛模塑粉。利用自身拥有蜜胺模塑粉原料的优势,开发建设具有经济规模的蜜胺模塑粉生产装置,进一步延长下游产品链,是企业值得考虑的发展方向。■