

# 超滤技术在三聚氰胺生产工艺中的应用

李娟

(河南省中原大化集团有限责任公司, 河南 濮阳 457004)

**摘要:**介绍了超滤技术在中原大化集团有限责任公司三聚氰胺生产中的应用,比较了两种三聚氰胺工艺废水处理方式的优缺点,对超滤在废水处理过程中出现的问题进行了分析,并提出相应的解决方法。超滤工艺不仅使得 OAT 悬浮液得到回收,而且大大减少了劳动强度,使工艺废水完全回收并循环利用。

**关键词:**超滤;三聚氰胺;废水处理

中图分类号:TQ028.53

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)05-0059-02

## Application of ultrafiltration technology in melamine production

LI Juan

(Henan Zhongyuan Dahua Inc., Ltd., Puyang 457004, China)

**Abstract:** The application of ultrafiltration process in the production of melamine in Zhong Yuan Dahua Inc., Ltd. of Henan is introduced. Two treatment techniques for wastewater from the production of melamine process are compared. The problems existing in the treatment of wastewater are analyzed and the countermeasures are presented. The slurry liquid of OAT is reclaimed by the ultrafiltration technology, the intensity of labor can be decreased, the wastewater there can be reclaimed and recycled entirely.

**Key words:** ultrafiltration; melamine; waste water treatment

河南省中原大化集团有限责任公司先后建成 3 套三聚氰胺装置,均采用高压法生产工艺。该工艺在生产过程中采用湿法溶解粗三聚氰胺形成溶液,然后经净化、结晶、离心分离、干燥后得到产品,离心分离出的三聚氰胺母液经处理后作为工艺循环水加以回收利用。该工艺水处理过程中首先对离心分离出的三聚氰胺母液进行氨回收,其中三聚氰胺母液中各成分质量分数为:CO<sub>2</sub> 0.62%,NH<sub>3</sub> 13.05%,H<sub>2</sub>O 84.72%,OAT 0.41%,三聚氰胺 0.87%,尿素 0.33%;然后对 OAT 悬浮液(OAT 即为羟基酰胺类副产物,包括三聚氰酸一酰胺和三聚氰酸二酰胺)进行处理,OAT 悬浮液中各成分质量分数为:CO<sub>2</sub> 0.17%,NH<sub>3</sub> 0.05%,H<sub>2</sub>O 97.95%,OAT 0.56%,三聚氰胺 1.21%,尿素 0.06%。生产过程中工艺废水产量为 37.3 t/h,若直接排放,将造成资源严重浪费和环境污染,超滤装置使该生产工艺实现了废水的“零”排放,使之完全回收利用。

## 1 废水处理方法比较

### 1.1 第一套和第二套装置的废水处理

第一套和第二套装置使用的是内置滤叶的压力式 OAT 过滤器,在使用前先用预涂泵在滤叶上预涂

一层主要成分为硅藻土的助滤剂,当 OAT 悬浮液切入过滤器后,OAT 被滤出形成滤饼,过滤后的水去工艺水槽循环利用。当过滤器压差高时切换到备用过滤器上,把滤叶上的滤饼清除后将过滤器预涂助滤剂备用。由于 OAT 在水中的微溶性,致使 OAT 在系统中长期循环,使产品中各物质 OAT 含量渐高,影响了产品质量,被去除的湿滤饼经自然干燥后形成干滤饼,滤饼中各组分质量分数为:OAT 50%,三聚氰胺 35%,助滤剂 15%。第一套和第二套装置年产 OAT 滤饼均为 10 000 t,这些滤饼作为三聚氰胺工艺固体废料被处理掉,其中的三聚氰胺很难回收。

### 1.2 第三套装置的工艺水处理

该工艺水处理不再设过滤器,经 OAT 结晶器形成的 OAT 悬浮液全部进入超滤装置。工艺悬浮液经过超滤模块后形成滞留液和渗透液,渗透液送回三聚氰胺系统作为工艺水循环使用,滞留液为高浓度的 OAT、三聚氰胺的悬浮液,经升压后进入第二套废水处理装置废水处理系统进行分解处理后,精制水中的 OAT、三聚氰胺被完全分解,分解产物为 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>。总氮质量浓度为 12 mg/L,生化需氧量(COD)质量浓度为 45 mg/L。当总氮质量浓度小于 50 mg/L、COD 质量浓度小于 150 mg/L 时,该工艺水

完全可以作为脱盐水循环利用,提高了原料的利用率,消除了环境污染。

## 2 超滤过程

### 2.1 超滤简介

超滤系统的作用是通过超滤膜工艺从含游离 OAT 的三聚氰胺溶液中分离出 OAT 浓缩料浆(滞留液)。分离的驱动力来自超滤膜两侧压差(膜渗透压力),系统操作共有 3 个超滤膜回路,超滤膜是为了满足在不同的压力、温度和 pH 条件下的需要而开发的多层无机材料,膜支撑由含有大孔结构的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成,同时具有高渗透性和坚固性。支架是一个含有几个平行通道的框,内表面覆盖着超滤膜,超滤膜是由一层或多层金属氧化物组成,支架是以整体的方式相互结合在一起,并通过烧结与很坚固的陶瓷支撑结合在一起。膜结垢会降低膜的过滤效率,通过适当的清洗可以恢复其高效率,可采用反洗和化学清洗 2 种方式进行清洗。

### 2.2 工艺流程

该工艺中超滤工艺流程如图 1 所示。

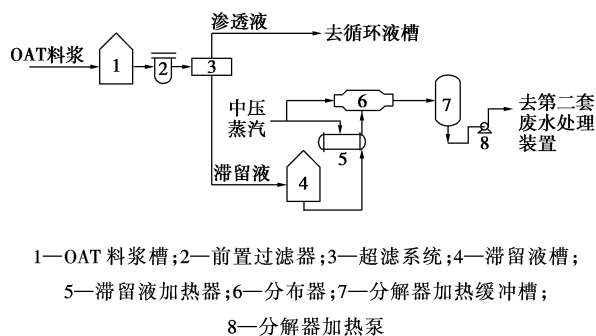


图 1 超滤工艺流程示意图

OAT 料浆槽中的、经 OAT 结晶器形成的 OAT 悬浮液料浆送到超滤系统,料浆在超滤膜回路中通过循环泵在恒流量控制下高速循环,强烈的超滤循环在超滤膜附近产生剧烈的湍流,导致料浆不能黏附在超滤膜上,超滤膜可以在较长的一段时间内保持高的过滤效率,由于超滤膜的多孔性,只有可溶的物质和溶剂可以通过超滤膜,同时固体被截留在浓缩物料中,上述操作也称为错流过滤。

料浆在进入超滤模块前首先进入前置过滤器,其作用是过滤掉粗的大颗粒杂质,以防止损坏过滤系统。来自超滤装置的渗透液到循环液槽中作为工艺循环水循环利用,滞留液被送入滞留液槽,通过中压蒸汽,在滞留液加热器中从  $70^\circ\text{C}$  被加热至  $165^\circ\text{C}$ ,然后被送至分解器加料缓冲槽中,滞留液通过分解

器加料泵送至第二套三聚氰胺废水处理装置。

## 3 生产期间常见问题及解决措施

### 3.1 前置过滤器切换频繁及超滤模块回路反洗频繁

研究表明,OAT 在 pH 过低或过高时溶解度都会增加,即不利于 OAT 结晶析出。若氨回收工段温度控制过低,氨没有得到充分回收,将导致 OAT 料浆中氨含量增高;OAT 料浆进入超滤模块前要加入一定量的  $\text{CO}_2$  来调节 pH,OAT 悬浮液中的氨含量过多及  $\text{CO}_2$  加入量过多或过少都会导致 pH 不合适,使 OAT 结晶效果变差,导致前置过滤器切换频繁及超滤模块回路反洗频繁。该工艺取 pH 为 7~8,故应严格控制料浆中的氨含量和  $\text{CO}_2$  的加入量,以保证较好的过滤效果。

当 OAT 料浆槽液位过低时,槽内 OAT 悬浮液中溶解的  $\text{CO}_2$  量也相应减少,pH 上升,OAT 结晶效果不好,很容易形成黏糊状黏附在前置过滤器滤网上。另外 OAT 料浆槽液位过低,槽底 OAT 浓度增加,同样可造成前置过滤器切换频繁及超滤模块回路反洗频繁,故在操作中应保证 OAT 料浆槽液位。

### 3.2 滞留液加热器易堵塞

滞留液加热器壳侧由中压蒸汽加热,将含 OAT 和三聚氰胺的滞留液由  $70^\circ\text{C}$  加热到  $165^\circ\text{C}$ ,管侧设计为“8”程,投入运行后经常堵塞,分析原因可能是介质中氨含量低,不能充分溶解 OAT 和三聚氰胺,而黏附在设备及管道内壁上。

解决措施:①在滞留液缓冲槽上加一条空气管线提高压力,减少氨的闪蒸;②将滞留液加热器切除副线(滞留液加热器进行清理),直接将蒸汽加入介质中,但这样增加了 2 套废水处理装置的负荷,并且调整直接蒸汽时,很易影响到缓冲槽进口滞留液的流量。计划安装一台由 Alfa Laval 公司制造的螺旋板式换热器进行试验。

### 3.3 因分解器加热缓冲槽液位指示不准造成加料泵损坏

分解器加热缓冲槽安装的是雷达式液位计,这种液位计的主要特点是敏感度强,受影响的因素多,液位经常指示不准确,后改造为差压式液位计,液位指示有时仍有偏差。加料泵为高速圣达因泵,若缓冲槽实际液位太低,加料泵内液体便会气化,由于加料泵转速很高,在很短时间内泵的机封和油封就会被损坏,油大量泄漏出来,油压低报警,加料泵连锁

(下转第 62 页)

近似于 4 个大型核电站可生产的电量。现在全球有分布于 30 个国家的 200 多万地热泵为建筑制热和制冷。

#### 1.4 生物能

2004 年生物质燃料(乙醇和生物柴油)的产量超过了 330 亿 L, 大约是全球消耗的 120 M 亿 L 汽油的 3%。2004 年巴西所有机动车(非柴油车)燃料的 44% 由乙醇提供, 美国所有售出汽油的 30% 也混合了乙醇。而 2005 年美国的乙醇产量已经赶上了世界领导者巴西, 并且又有 9 个欧盟国家已经成为生物柴油的制造者。

#### 1.5 潮汐能

据海洋学家计算, 世界上潮汐能发电的资源量在 10 亿 kW 以上, 这是一个天文数字。目前国外已经建立了多座潮汐发电站, 英格兰和苏格兰已经成为全球海洋能源开发的试验基地<sup>[2]</sup>, 并且由于潮汐能不受洪水、枯水期等水文因素的影响, 在环境危机和能源危机日益严重的情况下, 开发和利用潮汐能的社会效益和经济效益已明显显露出来。今后在潮差较大的海边, 将会有更多的潮汐电站出现。

以上情况说明, 在欧美等发达国家, 可再生能源的开发利用已经进入实施开发阶段并被纳入确保国家今后能源稳定供应来源的计划。

## 2 国外可再生能源发展目标

世界各国发展可再生能源的动因和方向有较大差别。发达国家发展可再生能源的主要目的: 应对气候变化, 减排温室气体; 保护环境, 减少大气污染; 使能源来源多样化, 保障能源安全; 保持技术优势, 扩大出口。而发展中国家发展可再生能源的目

的主要在于: 解决农村能源问题, 扩大能源供应和缓解能源短缺。因此, 世界各国发展可再生能源所采取的战略也有一定的差别。

1997 年, 欧盟颁布了《可再生能源发展白皮书》, 制定了 2010 年可再生能源要占欧盟总能源消耗的 12%, 可再生能源电力装机容量在总电力装机容量中也将从 1997 年的 14% 提高到 2010 年的 22% (其中主要是生物质能发电和风能发电), 2050 年可再生能源在整个欧盟国家能源构成中要达到 50% 的雄伟目标。2004 年 4 月, 欧盟主要国家达成共识, 分别制定了 2010 年和 2020 年可再生能源发展目标。而且目前欧洲已经成为风力发电、光伏发电技术和市场发展的中心<sup>[3]</sup>。

美国能源部为逐步提高绿色电力的使用比例, 制定了风力、太阳能、生物质能的发电计划。其中太阳能光伏发电到 2020 年将占到全国发电新增装机总量的 15%, 累计安装量将达到 3 600 万 kW, 继续保持美国在光伏发电技术开发和制造方面的世界领先地位, 专家估计, 到 2020 年, 全球太阳能光伏电池将超过 7 000 万 kW, 其中美国将占 50%。

印度和巴西是发展中国家中可再生能源开发的领先国。印度注重根据自身条件, 寻找突破口, 所采取的策略是: 风力发电以市场换技术, 市场规模和产业技术同步发展; 太阳能适度发展, 使技术在发展中国家处于领先地位; 生物质能源则以解决农村能源为主; 氢能是跟随国际潮流, 在研发上面有所投入。巴西则是依靠资源优势, 重点在水电和生物液体燃料方面有所突破。2004 年, 巴西生物液体燃料产量达到了 1 500 万 t, 在世界处于领先地位。巴西总统卢拉日前宣布, 巴西政府的生物柴油计划, 即在柴油

(上接第 60 页)

跳车, 故在操作中应经常与现场对照缓冲槽液位, 并且加料泵在加负荷时应对照其电流缓慢调节, 以免造成加料泵损坏。

#### 3.4 加料泵和滞留液泵出口管线易堵塞

对于加料泵和滞留液泵出口管线易堵塞的问题, 分析原因仍可能是介质中氨含量低, 不能充分溶解 OAT 和三聚氰胺。

解决措施: ①在滞留液槽中增加了一股三聚氰胺母液槽的稀氨水, 用来溶解滞留液中的 OAT 和三聚氰胺; ②滞留液泵出口增加了一条到第二套三聚氰胺装置 OAT 结晶器的管线, 当加料泵和滞留液泵出口管线出现堵塞时, 可以把滞留液直接由滞留液

泵送到第二套三聚氰胺装置的 OAT 结晶器, 加料泵和滞留液泵出口管线加蒸汽冷凝液进行清洗。

## 4 结语

第一套和第二套三聚氰胺装置利用过滤器进行 OAT 分离, 正常时每天过滤器需要切换三四次, 而第三套三聚氰胺超滤装置前置过滤器每天切换一二次, 超滤模块一般几天才需反洗一次, 利用超滤技术不仅使得 OAT 悬浮液得到充分了回收, 并大大减少了劳动强度, 而且据估算节约助滤剂 79.2 万 t/a, 节约脱盐水 7.92 万 t/a, 回收甲铵 5 544 t/a。由此可见, 用超滤技术对三聚氰胺工艺废水进行处理相对于内置滤叶式 OAT 过滤器具有明显的优势。■