

高压法三聚氰胺生产废水处理工艺设计

陈鹏,冯占利,张宜振

(河南省中原大化集团有限责任公司,河南 濮阳 457004)

摘要:介绍了中原大化集团有限责任公司三聚氰胺装置生产废水的处理系统,论述了废水处理原理,并对废水处理操作条件及实际生产运行性能和经济效益进行分析。该工艺实现了装置废水的零排放和资源的循环利用,从而保证了三聚氰胺生产装置的清洁环保运行。

关键词:三聚氰胺;生产废水;处理工艺;零排放

中图分类号:TQ085.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)05-0070-03

Process design on treatment of waste water from melamine production by high press method

CHEN Peng, FENG Zhan-li, ZHANG Yi-zhen

(Henan Province Zhongyuan Dahua Group Company Ltd., Puyang 457004, China)

Abstract: The process of treatment of waste water from the melamine production in Zhongyuan Dahua Group Company Ltd. is introduced, the work principle of the process is discussed, the operational condition, the production performance and economic benefits of the process are analyzed. Zero discharge of water and cycling utilization of resource are carried out by the new process, and the clean production of melamine which has advantages of such as the environmental protection is thus guaranteed.

Key words: melamine; waste water; treatment process; zero discharge

河南省中原大化集团有限责任公司三聚氰胺装置是目前国内单系列生产规模最大、工艺技术居世界领先的大型生产装置,生产能力为3万t/a,该装置采用美国应用信号技术的高压尿素法生产工艺,由意大利欧技公司(EUROTECNICA Contractors and Engineers S.p.a Milano-Italy)总承包,该工艺具有如下优点:反应器在高温、高压下运行不需催化剂,多级净化除杂、除色产品质量好,水、蒸汽和氨在系统中循环利用,能耗低等,但废水排放问题亟待解决。

1 三聚氰胺生产工艺

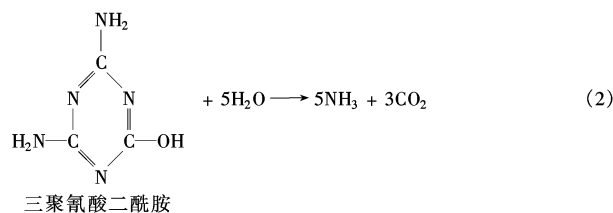
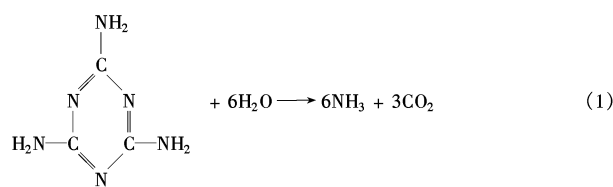
三聚氰胺的生产工艺流程是:利用尿素在高温、高压下热解成三聚氰胺,急冷成粗三聚氰胺溶液,然后经结晶成为三聚氰胺料浆的物料送入离心机,分离为固相的湿三聚氰胺和液相的母液,固相进一步干燥成为三聚氰胺成品。母液送入氨回收系统,回收其中的氨后再通过OAT(OAT指羟基酰胺类副产物,包括三聚氰酸一酰胺和三聚氰酸二酰胺)结晶工段将其中的OAT几乎全部析出,再经OAT过滤器,分离为滤饼和滤液,滤饼废弃,滤液作为工艺循环水送入工艺水槽,再通过急冷水泵和稀释水泵送往急冷和汽提工段,吸收反应器出口的三聚氰胺物料参与系统循环。设计工艺水指标为(均为质量分数):

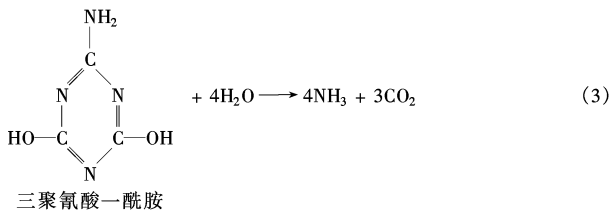
OAT, 0.02%; 三聚氰胺(ME), 1.11%; NH_3 , 0.03%; CO_2 : 0.24%; H_2O : 98.55%。最终经OAT过滤器后得到的滤液量为20000 kg/h,返回前系统循环水量为12000 kg/h,多余的8000 kg/h工艺废水必须就地排放,而其中因含有ME、OAT和 NH_3 ,势必造成污水排放中COD和总氮浓度严重超标,造成环境污染。

2 废水处理

2.1 工艺原理

(1)在高温、高压下OAT和ME可以完全水解,分解成 NH_3 和 CO_2 ,其反应式如下:





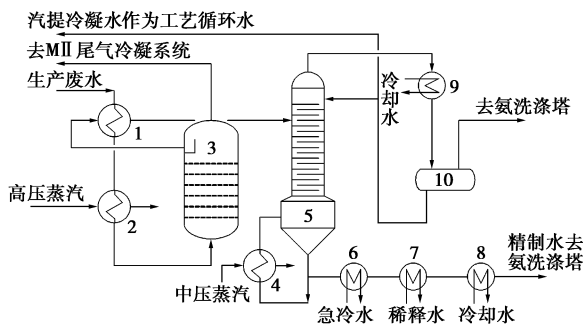
分解反应后含氨和二氧化碳的液相可以通过解吸汽提,将氨和二氧化碳全部分离出去,得到合格的精制水。

2.2 废水引出位置和处理负荷的确定

若只是将过量的工艺循环水进行处理,由于其中 OAT、ME 和 NH_3 的含量很低,伴随着分解过程中带出的水,得到的碳铵液或 $\text{NH}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合气浓度太低,一是回收价值不大,二是不利于回收。该厂选择废水从三聚氰胺生产中的闪蒸槽引出,这样做的好处是:①此处 NH_3 几乎全部被汽提出去, OAT 还未被结晶出来,浓度较高,可以生成更多的 NH_3 和 CO_2 ;②此处 OAT 在溶液中是溶解状态,有利于物料的输送。同时,考虑到废水处理系统必须能够满足 3 套三聚氰胺装置的废水处理,以前 2 套三聚氰胺生产装置生产废水量各 7 500 kg/h,第 3 套三聚氰胺废水量为 10 000 kg/h 计,最终确定设计废水处理装置的最大生产负荷为 25 000 kg/h。

2.3 废水处理系统工艺流程

废水处理系统工艺流程简图见图 1。



1—废水换热器;2—废水加热器;3—水解器;4—再沸器;
5—汽提塔;6—急冷水预热器;7—稀释水预热器;
8—精制水冷却器;9—换热器;10—稀碳铵液贮槽

图 1 废水处理系统工艺流程简图

如图 1 所示,从闪蒸槽引出的生产废水压力为 0.6 MPa,温度 165℃,通过升压泵增压至 10.0 MPa,通过废水换热器由水解器出液预热废水温度到 260℃,然后在废水加热器中用 11.5 MPa、320℃ 的高压蒸汽加热废水到 293℃,进入水解器,水解器内有 16 块折流板,在 8.5 MPa、285℃ 的操作条件下, OAT 和三聚氰胺充分发生水解反应,完全生成 NH_3 和

CO_2 ,水解器中的气相送到第 2 套三聚氰胺装置 (MII) 的尾气冷凝系统,随急冷尾气一起冷凝为甲铵液,然后送到大尿素装置进行回收利用。废水在水解器水解后不含 OAT 和三聚氰胺的液相经过废水换热器预热进料后,温度降到 185℃ 后进入汽提塔。汽提塔的操作压力为 0.65 MPa,由 1.6 MPa、205℃ 的中压蒸汽通过再沸器将汽提塔温度加热到 168℃,使 NH_3 和 CO_2 彻底汽提出来,确保塔底为达标的精制水,同时,为了减缓设备腐蚀,在汽提塔中加入一定量的钝化空气。气相用回收的稀碳铵液通过泵加入一定的回流量控制顶部温度为 155℃,含有少量 NH_3 、 CO_2 和大量水蒸气的气相在换热器中通过冷却水冷凝得到稀碳铵液,收集在稀碳铵液贮槽中,稀碳铵液贮槽压力控制为 0.55 MPa,未冷凝的气相送入氨洗涤塔洗涤后放空。稀碳铵液贮槽中得到的稀碳铵液大部分通过泵送到 M II 装置的 NH_3/CO_2 吸收塔进行回收,小部分去汽提塔顶部作为回流液控制汽提塔出气温度。经汽提后的精制水温度较高,通过急冷水预热器和稀释水预热器加热急冷水和稀释水回收余热,再经精制水冷却器用冷却水降温,最后精制水温度降到 40℃,然后送至氨洗涤塔代替脱盐水使用,或送至供水系统代替冷却水使用。

3 操作条件

废水处理装置的作用是降低 3 套三聚氰胺装置排出水中所含污染物 (三聚氰胺、OAT 和游离氨) 的浓度,实现达标排放。

3.1 高压水解

控制水解器内溶解固体分解的参数有:温度、压力、停留时间及进料中的总溶解固体浓度。

水解器正常运行参数为:温度 285℃、压力 8.4 MPa。保证水解器温度达标的控制手段是控制废水加热器的温度为 294℃。水解器温度较高时,除非压力升高,否则溶解固体分解量将增加,水解器气相中的水含量也增加;就是说水解器温度越高,水解器液相出口纯度就越高,但顶部气相的水含量也越高。后者会导致 CO_2 汽提塔负荷升高。水解器压力较高时,水解器液相中溶解的气体 (NH_3 和 CO_2) 将增加,从而使废水汽提塔负荷升高,而压力较低时,顶部出口物流的水含量将增加。水解器停留时间受到水解器给料负荷的影响。水解器给料负荷增加的话,将使离开装置的废水中的溶解固体增加,而流量降低的话,理论上会减少废水中的固体含量。来自循环闪蒸槽的水,其中总溶解固体主要含有 OAT 和三聚

氰胺。OAT 浓度几乎保持恒定,而三聚氰胺浓度则受三聚氰胺结晶器中温度的影响。总溶解固体浓度较高的话,除导致三聚氰胺损失外,还会使离开装置处理过水的溶解固体增加,而浓度降低的话,理论上会降低处理后水中的固体含量。

3.2 废水汽提

废水汽提塔的作用是为了将底部产品中的氨质量分数约降至 50×10^{-6} 。在氨浓度如此低的时候,塔底温度不会因为底部物流氨含量产生变化而改变,因此不能利用温度来控制到塔再沸器的蒸汽流量。再沸器蒸汽流量应大概调整到与塔进料流量相平衡,并重视汽提塔底部物流的组成分析。汽提塔同时直接加入一股中压蒸汽,这样有利于氨水分离,其流量为 500 ~ 1 000 kg/h。稀碳铵液贮槽的压力控制为 0.55 MPa,汽提塔中底部温度控制为 165℃。

3.3 热量回收

在热量回收系统中,第 2 套三聚氰胺装置急冷水和稀释水的出口温度由急冷水和稀释水的出口调节阀进行调控。适当控制这些温度是非常重要的,可以避免急冷塔过热(有腐蚀危险)和 NH_3/CO_2 吸收系统超负荷。正常操作参数如下:急冷水预热器出口温度为 148℃,稀释水预热器出口温度为 115℃。

4 废水处理系统运行评价

(1) 废水处理系统性能考核

废水处理装置自 2007 年 12 月 10 日开车,12 月 16 日开始考核,考核期间实际处理水量 24 575 ~ 25 712 kg/h,每天进行取样分析,处理后的水质能满足设计要求,各项消耗指标在控制范围内,处理效果理想,具体情况见表 1。

表 1 2007 年 12 月三聚氰胺废水处理系统考核数据表

	处理 水量 负荷/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	废水换 热器耗 蒸汽量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	新增急 冷尾气 量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	精制水 COD 质 量分数/ $\times 10^{-6}$	精制水 总 N 质 量分数/ $\times 10^{-6}$
设计值	25000	2000	500	≤ 150	≤ 150
12 月 16 日	25153	1825	550	50	47
12 月 17 日	24873	1837	560	80	43
12 月 18 日	25512	1806	530	65	35
12 月 19 日	24962	1795	545	92	47
12 月 20 日	25683	1823	530	40	29
12 月 21 日	25030	1832	520	60	28
平均值	25202	1819	539	64	38

(2) 处理过的精制水可用于氨洗涤塔来吸收氨,替代使用的脱盐水,既节约了大量的脱盐水,又实现了装置废水的零排放。

(3) 未投用废水处理装置时,OAT 主要通过 OAT 过滤器将其过滤出来,当废水处理装置运行稳定后,减少了 OAT 过滤器的切换次数,从而节约了助滤剂的消耗。

(4) 水解器的气相送到三聚氰胺装置的尾气冷凝系统,随急冷尾气一起冷凝为甲铵液,然后送到大尿素装置进行回收利用,重新生成尿素,从而降低了三聚氰胺的生产成本。

(5) 余热利用。出汽提塔底部的高温精制水首先与急冷水和稀释水换热,然后再通过精制水冷却器进行冷却,实现了余热利用,这样既节省了用于加热急冷水和稀释水的蒸汽量,又减少了精制水冷却器的冷却水消耗量。

5 废水处理系统经济效益计算及运行意义

装置以每年运行 330 天计算,正常生产时废水处理能力为 28 000 kg/h,可得精制水 23 000 kg/h,水解器气相和汽提塔塔顶冷凝下来的液相最终可经急冷塔气相冷凝回收甲铵液 1 500 kg/h,消耗高压蒸汽 3 800 kg/h,中压蒸汽 4 600 kg/h;3 台废水给料泵,其中 2 台功率约为 61.5 kW,1 台功率为 110.0 kW;电价 0.32 元/kWh,前 2 套 OAT 过滤器助滤剂的切换由原来的每班 2 次减少到每班 1 次,每次切换消耗助滤剂 80 kg。各物料价格以如下数值进行经济核算:助滤剂价格 3 500 元/t,脱盐水 4 元/t,蒸汽 92 元/t,甲铵液 585 元/t。则每年节省助滤剂消耗 55 万元,节省脱盐水消耗 73 万元,回收甲铵液 695 万元,电耗增加 59 万元,蒸汽消耗增加 612 万元,效益估算 152 万元/a。

废水处理装置项目总投资 2 000 万元,按每年增加效益约 152 万元,投资回收期为 13 年,若废水直接排放,企业每年需交纳巨额的排污费,甚至被勒令停产限期整改,装置建设投资每年折旧和贷款利息将是一个巨大的数目,而废水处理装置的正常运行,使得 3 套三聚氰胺装置能够安全环保运行,高压水解分解得到的甲铵液送小尿素装置回收利用,处理后的精制水总 N 质量分数小于 50×10^{-6} ,COD 质量分数小于 150×10^{-6} ,送至 3 套三聚氰胺装置的氨洗涤塔代替脱盐水使用,实现了工业废水的零排放和资源的循环利用,产生了巨大的社会效益和良好的经济效益。■