

工艺与设备

三聚氰胺与尿素联产工艺及技术改造

管露锋

(河南省中原大化集团有限责任公司, 河南 濮阳 457004)

摘要:河南省中原大化集团有限责任公司采用联产技术对三聚氰胺尾气进行回收,并对原尿素装置进行改造,新增了 11 万 t/a 尿素生产装置,并配套增设了尿素水解装置、OAT 水解装置、碳铵液回收装置和尿素熔化装置。各装置彼此联系,又相对独立,充分发挥了尿素装置和三聚氰胺装置的联产优势,降低了三聚氰胺的生产成本,确保了污染物的达标排放。

关键词:三聚氰胺;尿素;联产;环保

中图分类号:TQ441.41;TQ323

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)09-0045-04

Process of co-production and technological modification of melamine and urea

GUAN Lu-feng

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

Abstract: The off-gas from melamine plants is recovered with the co-production technology used in Zhongyuan Dahua Group Ltd. of Henan Province. The urea plant in existing process is modified, some new urea equipments with a capacity of 110 kt/a has been added, and urea hydrolyzer, with OAT hydrolyzer, carbamate solution recovery unit and urea melting unit added simultaneously. All these units are linked together while operated independently. By this kind of co-production technology of urea plants and melamine plants, the production cost of melamine can be reduced, meanwhile the up-to-standard pollutants discharge ensured.

Key words: melamine; urea; co-production; environmental protection

河南省中原大化集团有限责任公司在原有主导产品(尿素)的基础上,分别于 2000、2002 年和 2005 年陆续建成投产了 3 套以尿素为原料的三聚氰胺生产装置,前 2 套装置(M I、M II)规模分别为 1.5 万 t/a,第 3 套装置(M III)规模为 3 万 t/a,均采用意大利欧技工程公司(ETCE)的高压法工艺,其显著特点是生产消耗低,产品质量稳定、品质高。目前该公司生产的高品质三聚氰胺产量已达 6 万 t/a,居国内领先地位。

1 优化后的联产工艺

为了保证三聚氰胺装置经济、环保运行,发挥联产优势,近几年来该公司对原尿素装置进行了技术改造,并新建成 1 套生产能力为 11 万 t/a 的尿素装置和 3 万 t/a 三聚氰胺配套装置、尿素水解装置、三聚氰胺酸一酰胺(C₃N₄O₂H₄)/三聚氰胺酸二酰胺(C₃N₅O₂H₅)混合物(OAT)的水解装置、尿素熔化装置、碳铵液回收装置等。各装置彼此联系,又相对独立,装置运行后,实现了生产废水的无污染排放,取得了很好的经济效益和环保效益。各装置的相互联系如图 1 所示。

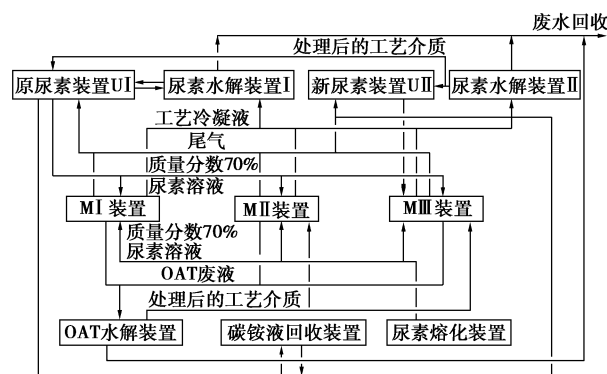
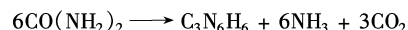


图 1 各装置之间的连接图

2 三聚氰胺尾气处理技术

由尿素生产三聚氰胺的反应式:



在三聚氰胺生产过程中同时产生大量的 NH₃ 和 CO₂ 尾气,该公司三聚氰胺装置排出的尾气质量分数为: NH₃ 43.65%、CO₂ 36.35%、H₂O 20.00%。这些尾气如何处理将直接关系到三聚氰胺的生产成本。目前三聚氰胺尾气处理主要有 NH₃、CO₂ 分离技术和尿素联产技术。该公司的三聚氰胺装置采用

意大利欧技公司的高压法工艺,并与尿素装置进行联产,这样可以发挥各装置的最佳优势,最大限度地降低三聚氰胺的生产成本。基本工艺流程是:从尿素装置预浓缩器出来的质量分数为 70% 的尿素溶液送至三聚氰胺装置作原料,而从三聚氰胺装置急冷塔出来的尾气经冷凝后,以甲铵液的形式直接返回至尿素中压系统,与中压分解器的气相混合冷凝后,甲铵液被高压甲铵泵加压后送往高压系统进行回收,重新合成尿素。

3 原尿素装置的改造

M I、M II 2 套装置排放的尾气总量约为 13 017 kg/h,送入原尿素装置加以回收,相当于给原尿素装置增加了约 10% 的生产负荷。由于三聚氰胺尾气中的水含量较高,增加了合成系统的水碳比,水碳比理论值约增加 0.1,而实际对系统影响更大,不仅降低了尿素合成转化率,而且增加了回收负荷,因此必须对尿素装置进行改造,才能满足正常生产的需要。

3.1 尿素合成塔塔盘改造

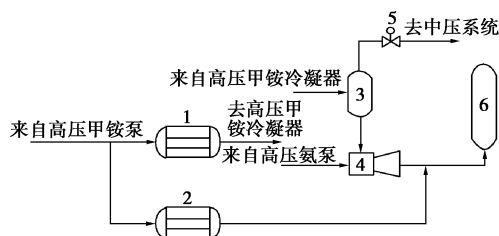
该公司的尿素合成塔壳体为多层包扎结构,内衬 7 mm 厚的 316 L 不锈钢。内装 10 层塔盘,塔盘间距为 2.5 m,每层塔盘开孔 500 个(Φ 8 mm),合成塔下部约有 15 m 的空间。 NH_3 与 CO_2 从合成塔底部进入,瞬间完成合成氨基甲酸铵的反应,然后氨基甲酸铵脱水生成尿素,后一反应速度较慢,为控制步骤。因此,反应物料在合成塔内自下而上流动,尿素浓度逐渐增加,密度越来越大,气相物料逐渐减少,致使物料在塔内发生返混现象,降低了合成塔内尿素的转化率。为了降低物料返混程度,提高尿素合成转化率,降低由三聚氰胺尾气水量增加带来的影响,在合成塔下部增加 2 块塔盘,同时对原塔盘进行改造,主要改动有:①增加的 2 块新塔盘仍按原塔盘形状设计,下边增加高为 60 mm 的围裙,厚度为 6 mm;②原塔盘下面增加围裙,围裙高 60 mm,厚度 6 mm,外面加 40 mm \times 10 mm 的不锈钢圈,使环隙由原来的 18 mm 减至 8 mm;③将原塔盘开孔数重新进行调整,1~5 层塔板每层开孔 746 个(Φ 8 mm);6~10 层每层开孔 1 495 个(Φ 8 mm);11~12 层每层开孔 2 238 个(Φ 9 mm)。

改造后对装置进行 72 h 性能考核试验,结果显示,尿素合成转化率提高 2%~3%,有效地降低了回收三聚氰胺尾气带来的负面影响。

3.2 增加 1 台高压甲铵预热器

由于回收三聚氰胺尾气,使整个系统的循环量

增加,特别是在生产高负荷运行时,经常出现高压甲铵分离器满液,压力调节阀后带液现象,给生产安全带来隐患。经分析认为喷射泵供应能力不足是主要原因,但对其改造存在较大风险。为安全起见,增加 1 台甲铵预热器与原高压甲铵预热器并联运行,即在高压甲铵泵入原预热器前分流一部分甲铵液至新增甲铵预热器,用低压蒸汽预热到 140℃ 经喷射泵入合成塔管线上。同时,将合成塔内氨管线分布器进行扩孔,由 Φ 10 mm 扩大为 Φ 17 mm,开孔数量不变,以提高氨流通能力。根据生产负荷及甲铵分离器液位调整分流甲铵量,系统运行效果很好,改造后的流程如图 2 所示。



1—原高压甲铵预热器;2—新增甲铵预热器;3—高压甲铵分离器;
4—喷射泵;5—压力调节阀;6—合成塔

图 2 对甲铵分离部分的改造流程示意图

3.3 解吸塔改造

原解吸塔采用浮阀塔,设计处理能力为 39 t/h,分上塔和下塔,上塔 20 块塔板,下塔 35 块塔板。生产中经常出现液泛现象,造成低压系统压力波动,低压碳铵液储槽满液,而这些稀的碳铵液又必须加以回收,这就增加了进入高压系统的水量,降低了合成转化率。回收三聚氰胺尾气后,解吸处理量大大增加,液泛频繁,操作难度进一步加大。为此,该公司决定对解吸塔进行改造,将原塔内 55 块浮阀塔板全部拆除,采用天津天大天久公司生产的 ZUPAK 型规整填料,解析塔仍分为上塔和下塔 2 部分。上塔 2 段填料装填高度分别为 1 200 mm 和 4 600 mm;下塔 2 段填料装填高度分别为 5 600 mm 和 5 400 mm,并在物料进口增设液体槽式分布器,各段填料上部增设斜板式液体收集器和槽式液体分布器。改造后的解吸塔处理能力增加了近 50%,达到 60 t/h,最高可达 65 t/h,排出的废水中 NH_3 质量分数仍小于 5×10^{-6} ,满足了设计要求。

装置改造前的解吸废水由于温度较高而无法回收,改造过程中在板式换热器后再串联 1 台板式换热器,解吸后的废水温度由 90℃ 降至 50℃,50℃ 的废水回收到脱盐水系统作为锅炉给水,每年可回收

解吸废水量约 32.4 万 t,实现了水资源的循环利用。

原尿素装置改造后可以满负荷运行,同时可回收 M I、M II 2 套装置的尾气,生产能力约扩大 10%,充分发挥了三聚氰胺装置和尿素装置联产的优势,大大降低了三聚氰胺的生产成本。

4 新增尿素装置及其配套设施

4.1 新增 11 万 t/a 尿素生产装置

如前所述,经过对原尿素装置的改造,虽然可将前 2 套三聚氰胺装置的尾气回收,但系统水碳比的增加导致尿素合成转化率下降,同时增加了解吸负荷及蒸汽消耗。新建的 3 万 t/a M III 装置尾气若继续送原尿素装置,则尾气回收困难很大,经过考察论证,该公司决定新建 1 套水溶液全循环尿素装置(U II)与 M II 装置配套,新尿素装置同时可以吸收 3 套三聚氰胺装置的尾气,设计生产能力为 11 万 t/a。该装置是在消化吸收其他尿素生产技术的基础上进行创新设计的,其特点如下:

(1)新装置不设 CO₂ 压缩机和蒸发造粒系统,反应物料以甲铵液的形式直接送入尿素合成塔。为维持尿素合成塔的热平衡,物料进入合成塔前先在高压甲铵预热器中预热到 185℃,此时有部分甲铵被分解为 NH₃ 和 CO₂,进入尿素合成塔后重新反应生成甲铵,放出热量,为氨基甲酸铵分解成尿素提供热量。

(2)增设了 2 台高压钝化空气压缩机(1 台备用),空压机出口压力为 21.0 MPa,流量为 4 m³/min,满负荷时向尿素合成塔加防腐空气量约 170 kg/h,多余的空气减压后进入中压钝化空气储罐。

(3)增设了氨、甲铵液、钝化空气混合器,从高压氨泵、高压甲铵泵、高压钝化空气压缩机出来的 3 股物料先在此充分混合,然后再进入高压甲铵预热器及尿素合成塔,以达到防腐的目的。

(4)尿素合成塔安装了 27 块宁波远东科技公司生产的高效球帽型塔盘和 3 块漩流板。漩流板的作用是促使物料混合均匀,使其反应充分;高效球帽型塔盘将物料漩向改为向上的直线方向进入尿素反应区,使物料尽可能均匀地流动并有足够的停留时间,以提高合成转化率。

(5)在中压甲铵冷凝器与中压吸收塔之间增设甲铵液缓冲槽,出中压甲铵冷凝器的混合物在此分离后,较浓的甲铵液经高压甲铵泵加压后送入尿素合成塔,含有少量 CO₂ 的气体入中压吸收塔进行吸收,吸收的液相再回流到中压甲铵冷凝器。这样就

大大降低了中压吸收塔的负荷,防止出中压吸收塔的气相夹带 CO₂,影响装置的运行,便于中压吸收塔的操作。

(6)采取相应措施,降低尿素装置框架高度,增加系统运行的稳定性。

(7)中压分解器、分离器采用预精馏工艺,降低了中压分解气相的含水量,从而降低返回合成塔的水量,提高尿素转化率。

(8)充分利用中压分解气和三聚氰胺尾气的冷凝热,降低了能源消耗。

该装置已于 2005 年 11 月 25 日投料试生产,目前已满负荷连续运行。正常生产时,M I、M II、M III 3 套装置的尾气送至新尿素装置合成尿素,生产的尿素溶液约 17 t/h 送至 M III 装置,多余的 2.4 t/h 尿素溶液送至原尿素装置或 M I、M II 装置;当新尿素装置发生事故停车时,可将三聚氰胺装置适当减负荷,将尾气切换到原尿素装置回收,多余的尾气冷凝稀释后暂时回收至碳铵液储槽,确保了 3 套三聚氰胺装置的连续运行。

4.2 新建尿素水解装置

经测算,M III 装置及配套尿素装置投产后,原尿素水解系统需要处理的冷凝液量将达到 73 ~ 75 t/h,如前所述,原水解系统的解吸塔改造后的处理能力增加到 60 t/h,但仍然不能满足生产的需要。为了保证新建三聚氰胺装置及配套尿素装置的正常生产,防止冷凝液废水不达标排放造成环境污染,该公司决定新建 1 套尿素水解装置,处理能力为 30 t/h,解吸塔仍采用天津天大天久公司的规整填料。夏季高负荷运行时,将 M I、M II、M III 3 套装置的工艺冷凝液(约 25 t/h)送到新建尿素水解装置进行处理,以减轻原尿素水解装置的负荷,处理后的稀碳铵液分 2 路返回原尿素装置或新尿素装置进行回收,处理后的合格废水与原尿素装置的合格废水汇合后送脱盐水装置回收;冬季生产负荷较低时,可将 3 套三聚氰胺的工艺冷凝液切换到原尿素装置进行处理,新水解装置停车经置换后充氮保护,可节约部分蒸汽。

4.3 OAT 水解装置

三聚氰胺酸一酰胺(C₃N₄O₂H₄)/三聚氰胺酸二酰胺(C₃N₅OH₅)是三聚氰胺生产过程的副产物(Oxi-aminotriazine, OAT)。在建设 M I 装置时,没有设计 OAT 水解装置。三聚氰胺分离后的母液经氨汽提、冷凝、回收工段,溶液中 99.9% 的氨得到回收循环利用,从氨汽提塔出来的溶解了少量 OAT 及三聚氰

胺的溶液经过 OAT 结晶器结晶、过滤后,滤饼作为废料出售,滤液大部分回收到工艺水储槽循环利用,多余的滤液(约 7 t/h)作为废水排入地沟,不仅造成了资源的浪费,还污染了环境。随着国家对环保的重视和循环经济发展的要求,在建设 M II 装置时,设计了一套 OAT 水解装置,即在高温、高压条件下将 OAT 和三聚氰胺重新水解为 NH_3 和 CO_2 ,以便回收利用。考虑到三聚氰胺市场需求增长较快及建设第 3 套三聚氰胺装置的设想,OAT 水解装置设计处理能力为 30 t/h,最大处理能力 35 t/h,可同时处理 3 套三聚氰胺装置的废液。

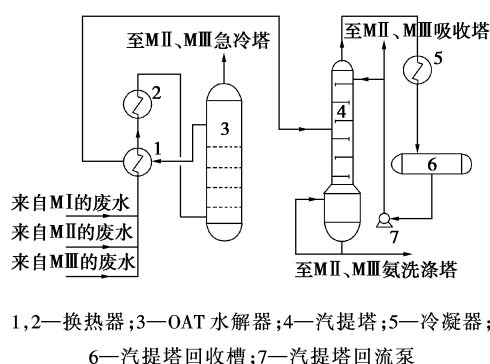


图 3 OAT 水解工艺流程图

如图 3 所示,其流程为:从 3 套三聚氰胺装置来的溶解有少量 OAT 和三聚氰胺的溶液混合后,经预热器预热到 293°C ,送入 OAT 水解器,水解器的操作压力为 8.5 MPa ,温度为 270°C ,在此条件下,OAT、三聚氰胺几乎全部水解为 NH_3 和 CO_2 ,水解后的气相送入 2 套急冷塔进行回收。溶有少量 NH_3 、 CO_2 的溶液降温减压后进入汽提塔,在汽提塔内,溶液自上而下流动,与塔底上升的蒸汽逆流接触,溶液中的 NH_3 、 CO_2 全部被解吸出来。出汽提塔的气相经冷凝器冷凝成稀碳铵液,回收到储槽内,通过回收泵升压后,一部分送往汽提塔顶部,调节汽提塔出气温度;另一部分送往 NH_3 - CO_2 吸收塔进行回收。出汽提塔的废水温度为 165°C , $w(\text{NH}_3) \leq 5 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{OAT}) \leq 1.9 \times 10^{-5}$ 、 $w(\text{三聚氰胺}) \leq 4.1 \times 10^{-5}$,经换热温

度降为 70°C 后作为吸收液送入氨洗涤塔。OAT 水解装置投入运行后,每年可回收 NH_3 2 856 t、 CO_2 3 730 t、水 177 500 t,产生了巨大的经济效益和环保效益。

4.4 碳铵液回收装置

三聚氰胺反应器停车时不能封塔,必须进行 60 h 升华排塔(介质为液氨气化气),否则会造成反应器堵塞,致使开车困难。因此,在尿素装置短期停车时,如何保证三聚氰胺装置不停车,减少物料损失,是一个很现实的问题,而要保证三聚氰胺装置不停车,尾气回收即成为关键。随着 M II、M III 装置的建成,相继设计建成了 2 个碳铵液回收槽,容积分别为 398 、 820 m^3 ,并各自配套安装了 1 台回收泵。这样,在尿素装置停车时,三聚氰胺装置可减负荷运行,尾气稀释后先储存在碳铵液回收槽内,可储存 96 h,待尿素装置正常运行后,启动回收泵,将碳铵液逐渐回收到系统中去,保证了三聚氰胺装置的长周期运行,减少了物料损失。同时新尿素装置和原尿素装置停产排塔时,也可将系统排放的物料回收至碳铵液储槽,实现了尿素装置停产时的无污染排放。

4.5 尿素熔化装置

同样为了减少尿素装置停产时对三聚氰胺的影响,保证三聚氰胺装置的安全、稳定、长周期运行,该公司配套设计了 1 套尿素熔化装置,设计生产能力为 30 t/h,可同时满足 3 套三聚氰胺装置运行的需要。

5 结语

实践证明,通过对原尿素装置的改造,11 万 t/a 尿素装置的建设以及新尿素水解装置、OAT 水解装置、碳铵液回收装置等环保设施的投用,充分发挥了尿素装置和三聚氰胺装置的联产优势,降低了三聚氰胺的生产成本,确保了污染物的达标排放,实现了经济、环保生产。同时,各装置在设计时均考虑有较多的余量,为第 4 套 5 万 t/a 三聚氰胺装置的建设奠定了基础。■

罗斯蒙特现场仪表一举赢得新疆独山子石化大型石油化工项目

中国最大的石油化工一体化项目,中国石油天然气股份有限公司新疆独山子石化分公司 1 000 万 t/a 炼油及 120 万 t/a 乙烯项目与罗斯蒙特现场仪表框架协议签字仪式于 2006 年 8 月 20 日在乌鲁木齐市举行。艾默生过程控制有限公司的罗斯蒙特现场仪表以最优异的产品质量、最广泛的石油化工应用经验、最可靠的工程咨询和服务能力一举击败各路竞争对手,独家赢得新疆独山子石化现场仪表标段,供货范围包括罗斯蒙特压力及差压变

送器,一体化阀组及一体化差压流量计,单法兰远传毛细管式变送器,温度传感器及温度变送器,过程雷达及储罐计量级雷达。此项目也是迄今为止罗斯蒙特现场仪表在中国市场赢得的最大项目,预计现场仪表总量将超过 25 000 台。随着罗斯蒙特在化工、钢铁、造纸、食品等行业的市场份额不断扩张,罗斯蒙特现场仪表在中国市场上已经远远超越所有竞争对手,其压力变送器年销售量已接近 20 万台。(吴亮)