

# 利用三聚氰胺尾气生产硝酸铵、硝基复合肥的工程实践

高化忠

山东联合化工股份有限公司

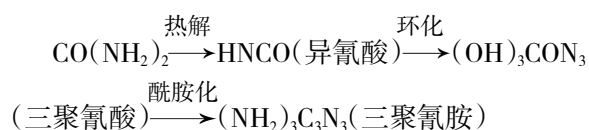
**摘要** 利用三聚氰胺尾气生产硝酸铵、硝基复合肥技术,国内已开发成熟,并已成功进入商业化运作阶段,本文将针对该技术的工程实践进行论述,旨在与业界同仁共同探讨。

**关键词** 三胺尾气 硝酸铵 硝基复合肥

## 1 国内三胺生产尾气组成及排放当量

### 1.1 尿素生成三胺的反应机理的两种观点

第一种观点:



第二种观点:

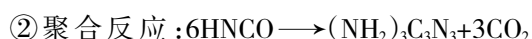


基氰)  $\rightarrow (\text{NH}_2)_3\text{C}_3\text{N}_3$  (三聚氰胺)

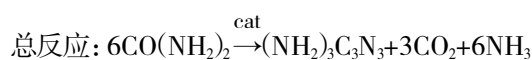
综合分析,三胺生成反应经两大步骤:



$$\Delta H_1 = 288\text{kcal}$$



$$\Delta H_2 = -138\text{kcal}$$



$$\Delta H = 150\text{kcal}$$

### 1.2 三胺尾气组成及排放当量——工艺不同而不同

工艺方法	尿素消耗	分解气	吹扫雾化量	合计
一步法氨吹扫雾化工艺	3.05-3.1t	CO <sub>2</sub> 1118-1136kg NH <sub>3</sub> 863-877kg	NH <sub>3</sub> ~150kg	CO <sub>2</sub> 1118-1136kg NH <sub>3</sub> 1013-1027kg
一步法 CO <sub>2</sub> 吹扫雾化工艺	3.05-3.1t	CO <sub>2</sub> 1118-1136kg NH <sub>3</sub> 863-877kg	CO <sub>2</sub> ~380kg	CO <sub>2</sub> 1498-1516kg NH <sub>3</sub> 863-877kg
两步法工艺	3.3-3.5t	CO <sub>2</sub> 1209-1283kg NH <sub>3</sub> 935-991kg	NH <sub>3</sub> 120kg	CO <sub>2</sub> 1209-1283kg NH <sub>3</sub> 1055-1111kg

除 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 之外,尚有少量异氰酸,如载气风机和冷气风机采用 N<sub>2</sub> 密封,还可能会有少量 N<sub>2</sub>。尾气排放组成及排放当量取决于三胺生产工艺,采用氨吹扫雾化工艺,不管是一步法还是两步法,大概每生产一吨三胺,尾气排放量大约为一吨氨和一吨二氧化碳。采用二氧化碳吹扫雾化工艺,排放当量有一定差异。

## 2 三胺尾气综合利用的重要意义和国内三胺尾气综合利用的几种工艺方法

### 2.1 三胺尾气直接回尿素生产系统

优点:可以实现尿素三胺的循环利用,CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 全部利用,对有尿素装置的企业联产三胺有条件、易实现。

缺点:破坏了正常的水碳比,增加了中低压系统的负荷,尿素合成的 CO<sub>2</sub> 转化率下降,尿素系统蒸汽消耗大幅度上升。

### 2.2 经氨、碳分离后再回尿素系统

优点:同样可以实现尿素三胺的循环利用;CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 全部利用,对尿素生产工艺没有影响。缺点:投资大,流程长,热能消耗高,分离一吨氨的蒸汽用量约 5-6 吨。

### 2.3 三胺尾气生产碳酸氢铵

优点:工艺成熟,大多数企业都有闲置的碳酸铵装置可再利用,投资少,上马快。

缺点:转化产品不升值或贬值,经济效益欠佳。

### 2.4 三胺尾气生产纯碱和氯化铵

优点:转化产品有一定的增值空间,CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>基本可以全部利用,经济效益尚可。

缺点:配套条件要求高,目前国内技术尚不够成熟,产品比有一定要求,投资大,在现有技术条件下所配联碱规模相对较大,NH<sub>4</sub>Cl的销售可能会有问题。对于合成氨能力较小的企业难以配套。且AII泥的处理较困难;

### 2.5 利用三胺尾气生产硝酸铵、硝基复合肥

氨、碳分离基本不耗能,国内已有工业化工程实践,中和反应热可利用,氨转化产品有增值空间,对于硝酸企业产品易配套,与其它综合利用方法相比是最经济的方法之一。

## 3 三胺尾气生产硝铵或硝基肥工程设计中应注重考虑的几个问题

- 3.1 尾气杂质对装置安全性的影响
- 3.2 尾气杂质对产品质量的影响
- 3.3 CO<sub>2</sub>对中和反应的影响
- 3.4 CO<sub>2</sub>对热能回收利用的影响
- 3.5 工艺流程设置的适应性

## 4 联合化工工业化装置的工艺流程

见新中和岗位工艺流程简图。

## 5 中和器的设计

- a、中和器全容积加大
- b、内筒设置一定的破泡板

硝酸浓度	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64
中和液浓度	60	63	68	72	76	80	84	88	92	96	100

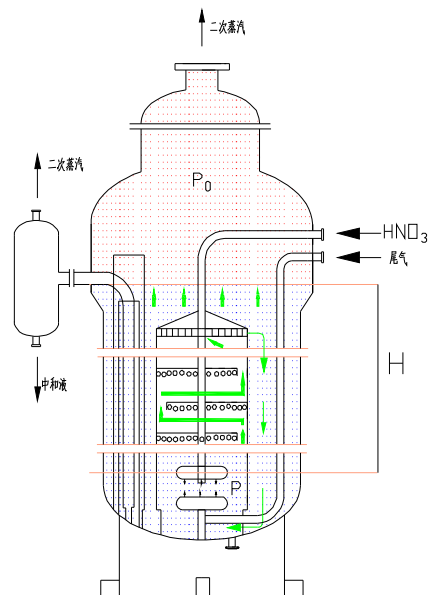
从上表可以看出,双加压硝酸浓度设计指标为63%,如用双加压硝酸中和,中和液浓度可以达到98%左右,中和过程的热量是可以平衡的,如酸、氨温度适当提高,那么中和过程不仅不耗热能,还有可能向外输出热能。

但实际生产中,采用三胺尾气中和的工作压力,要根据三胺尾气的压力而定。3kg/cm<sup>2</sup>(表压)以上的三胺生产工艺完全可以实现加压中和,也

c、适宜的中和液循环倍率

d、根据三聚氰胺尾气压力选择合适的硝酸浓度

e、中和室液位高度的确定原则



$H=10(P-P_0)/\gamma$ ; P——酸喷头处压力;P<sub>0</sub>——中和器操作压力;H——中和室液柱高度;γ——中和液比重

## 6 三胺尾气联产硝铵的加压中和讨论

中和过程是放热反应,中和反应热量的多少与硝酸浓度,硝酸和氨的温度有关,而生成中和液的浓度也与硝酸浓度、硝酸和尾气温度的有关。中和液在中和室中伴随有蒸发过程。

从节能的角度考虑,中和过程所得到的中和液浓度越高,浓缩硝铵溶液所需的热量就越少,在利用中和热的条件下,热损失以3%计,硝酸浓度与中和液浓度的关系如下:(酸、氨温度为20℃时)

可以实现中和浓缩的蒸汽平衡有余。而1.5kg/cm<sup>2</sup>(表压)以下的工艺,实现加压中和较为困难,如欲用双加压硝酸,则必须采用加压中和,同时需要将尾气再加压,电能的消耗将会增加。

目前管式反应器以纯氨气中和技术已经成熟,而用三胺尾气能否适应,尚需要进一步研究和工业化验证。

从理论上讲,容器式中和器也可以实现加压

中和,中和反应器设计的关键点在于:

硝酸喷头处工况条件下的沸点要高于所生成中和液工况条件下的沸点。只有这样,硝酸中和过程中才不至于形成蒸汽而逸出,中和过程才能确保氮损失和装置的运行安全。

联合化工的工业化装置是根据自身的三胺生产工艺而确定的。

三胺尾气排放压力 1.5kg/cm<sup>2</sup>(表压)

喷头处工作压力 1.0kg/cm<sup>2</sup>(表压)

二次蒸汽压力 0.2kg(表压)

中和液静压 0.8kg/cm<sup>2</sup>(表压)

尾气净化、稳压和调节余量 0.5kg/cm<sup>2</sup>(表压)

根据以上尾气条件,受三胺尾气压力限制,中和适应的硝酸浓度只能在 55%左右。

55%硝酸在 2.0kg/cm<sup>2</sup>(绝压)条件下的沸点约 142℃,生成的中和液浓度约 82%,1.2kg/cm<sup>2</sup>(绝压)条件下沸点约 135℃。

考虑一定富余度,联合化工的这套装置适合的硝酸浓度只能在 55%以下,生成的中和液浓度只能在 82%以下。

中和物料平衡表

进料		出料	
氨(100%)	220kg	中和液(82%)	1234kg
稀硝 55%	1455kg	中和废气	441kg
CO <sub>2</sub>	382kg	CO <sub>2</sub>	382kg
(稀硝中含硝酸 800kg, 含水 655kg)		(中和废气中含硝酸 4kg, 含氨 3.8kg, 含水蒸汽 433.2kg)	
2057kg		2057kg	

中和热量平衡计算

计算条件:三胺尾气温度 140℃,稀硝酸温度 35℃,中和操作压力 1.2kg/cm<sub>2</sub>(绝压),以吨硝酸计。

①氨从 140℃冷却到 18℃放热量

$$Q_1=1110\text{kcal/kmol} \times 220/17=14365\text{kcal}$$

CO<sub>2</sub> 因出入温度差较小,这部分显热忽略不计。

②稀硝酸从 35℃冷却到 18℃放热量

$$Q_2=1/0.55 \times 0.675 \times (35-18) \times 800=16691\text{kcal}$$

③稀硝分离出 100%HNO<sub>3</sub> 的热量:

$$5700\text{kcal} \times 800/63=72381\text{kcal}$$

④用氨中和 100%硝酸放热量:

$$34624\text{kcal/kmol}=432.8\text{kcal/kg}$$

$$Q_4=432.8 \times 1016=439725\text{kcal}$$

⑤生成固态硝酸铵溶于水时吸热

$$Q_5=47.8 \times 1016=48565\text{kcal}$$

⑥加热(无预蒸发)所得浓度为 82%硝酸水溶液,从 18℃到沸腾温度 135℃所需热量及蒸发热

$$Q_{6-7}=27500 \times 1016/80=349250\text{kcal}$$

根据热平衡:Q<sub>1</sub>+Q<sub>2-5</sub>-Q 损失 = Q<sub>6-7</sub> (不计未反应氨带走热)

$$\text{则: } Q_1+Q_2-Q_3+Q_4-Q_5=14365+16691-72381+439725-48565=349835\text{kcal}$$

$$Q_{6-7}=349250\text{kcal}$$

$$\text{富余热量 } 349835-349250=585\text{kcal}$$

## 7 小结

联合化工 15 万吨 / 年三胺尾气联产硝酸铵工程运行实践证明,利用三胺尾气生产硝酸铵、硝基复合肥工艺是可行的。经过近两年的生产运行,装置运行平稳,各主要经济技术指标均达到设计要求,生产控制简单,节能效果明显,产品质量稳定。从三胺尾气处理角度分析,是目前各种尾气处理方法中最经济的方法之一;从能耗和产品升值这两方面看,也是目前各种工艺方法中最好的工艺方法之一。因三胺生产工艺流程不同,受三胺尾气排放压力的限制,中和反应压力还不能实现加压反应,本工艺技术仍有一定的适宜范围。从理论上分析,只要三胺尾气压力能够满足加压中和的工作压力,或将尾气进行再加压,实现加压中和或管式反应器中和也是可行的。我们有理由相信,随着工业化运行的长期实践,三胺尾气联产硝酸铵、硝基复合肥技术,将会进一步完善和提高。

## 8 近年来山东联合化工股份有限公司针对“三胺尾气综合利用”开展的主要工作

1.三胺尾气生产碳酸氢铵:

2005 年 3 月份投产,获国家发明专利;专利号 ZL200610045163.7

2.三聚氰胺联产纯碱和氯化铵:

已完成可行性研究报告,获国家发明专利;专利号 ZL200610045165.6

3.三胺尾气氨、碳分离(与国内某科技公司合作)

2009 年 12 月装置试车,2010 年 3 月投产。

4.三胺尾气生产硝酸铵、硝基复合肥

工程设计由山东院承担,2009 年开工建设,2010 年 5 月投产,获国家发明专利,专利号 ZL200610045560.4

# 新中和岗位工艺流程简图

