

合成氨高温变换催化剂制备废液生产尿素硝酸铵液体肥

周 程

(靖远煤电甘肃刘化(集团)有限责任公司)

摘 要: 利用合成氨高温变换催化剂生产过程中产生的硝酸铵废水,通过三效蒸发装置提浓后与尿素混合生产尿素硝酸铵液体肥。该工艺实施后,一方面回收了废水中硝酸铵、制备了液体肥料,增加了企业肥料品种,在行业内起到了引领示范效应;另一方面降低了排放废水中的总氮、实现污水处理达标排放,降低了污水处理费用,达到了节能、环保、增效的目的。

关键词: 高温变换催化剂;硝酸铵废水;三效蒸发;尿素硝酸铵液体肥;经济分析
引 言

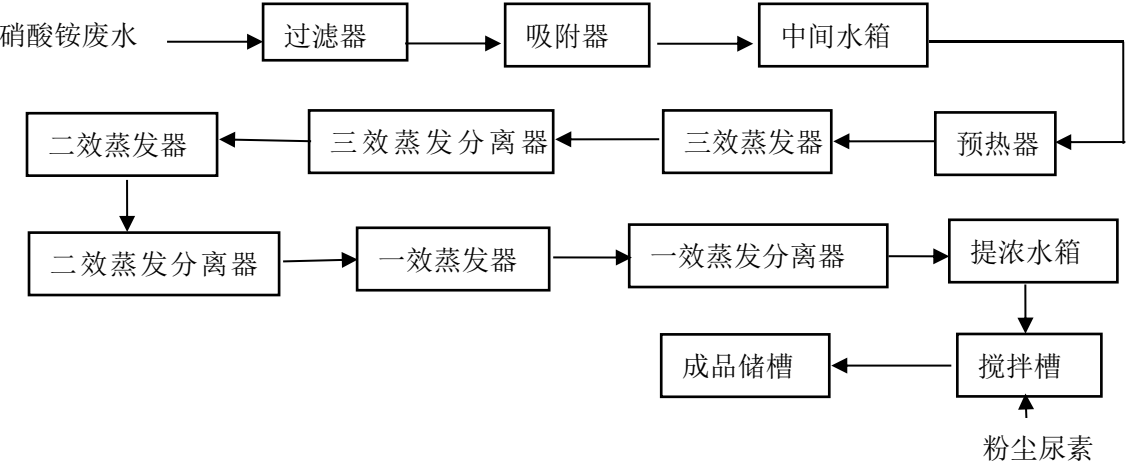
由于高温变换催化剂生产过程中使用硝酸和氨水,排放废水中存在氨氮是催化剂生产过程中的客观事实。目前公司生产污水中实际氨氮含量偏高,若将催化剂生产中含氨氮污水引入,原有的污水处理设施肯定满足不了环保要求,如何杜绝污水中氨氮等污染物浓度超标,做到达标排放是公司面临的环保课题和履行的社会责任。氨氮的超标排放不但直接影响到催化剂生产企业的生存,而且成为制约企业持续健康发展的瓶颈,所以对氨氮污水的治理成为催化剂生产企业环保的首要问题。

甘肃刘化集团(有限)责任公司在高温变换催化剂生产过程中,用硝酸融化金属,用氨水中和融化金属过程中的过量硝酸,产生硝酸铵废水,浓度高达4%,总氮高达14000mg/L,公司废水处理系统难以消化达标排放,成为制约催化剂正常生产的难题。针对上述问题,公司与徐州水处理研究所合作,开发了用硝酸铵废液生产尿素硝酸铵液体肥的新工艺。本文对利用合成氨高温变换催化剂生产过程中的硝酸铵废水,通过三效蒸发装置提浓后与尿素混合生产尿素硝酸铵液体肥的工艺开发、装置设计、运行效果和经济效益做了分析,结果表明该工艺具有节能、环保、增效的优势。

1 尿素硝酸铵液体肥生产工艺

催化剂生产所产生的高氮废水,首先进入过滤器除去废水中的悬浮物,然后进入吸附器,除去废水中所含微量的Fe、Gr等金属离子后,进入中间水箱,达到一定的液位,通过进料泵送入预热器,与三效蒸发分离器的气相进行间接换热。废水加热后进入三效蒸发加热器,被二效蒸发分离器来的气相进行直接加热,加热后进入三效蒸发分离器进

行气液分离，气相去预热器作为热源，液相通过三效循环泵，部分循环回三效蒸发加热器用以控制三效蒸发分离器的液位，部分进入二效蒸发加热器。进入二效蒸发加热器的废水，被一效蒸发分离器的气相直接加热后进入二效蒸发分离器进行气液分离，气相去三效蒸发加热器作为热源，液相通过二效循环泵，部分循环回二效蒸发加热器用以控制二效蒸发分离器的液位，部分进入一效蒸发加热器。进入一效蒸发加热器的废水，被 30 尿素生产装置副产的 0.4MPa 的蒸汽间接加热后进入一效蒸发分离器进行气液分离，气相去二效蒸发加热器作为热源，液相通过一效循环泵，循环回一效蒸发加热器进一步增浓，增浓后经出料泵循环，检测其浓度达到 60% 以上后送入提浓水箱。三效蒸发分离器气相经预热器换热后进入循环水冷凝器冷凝，冷凝水进入冷凝水罐分离，冷凝水由泵外排或回收，气相由真空泵抽出外排，确保三效蒸发系统在真空状态下运行。提浓水箱达到一定液位后，由外供泵送入溶液搅拌槽，达到一定液位后，按比例添加粉尘尿素或熔融尿液，在添加前启动搅拌器进行搅拌，搅拌均匀后由充装泵送入成品储槽储存，尿素硝酸铵液体肥工艺流程下图。



2 调试及运行

2.1 调试过程

尿素硝酸铵液体肥生产装置于 2018 年 11 月开始施工，2019 年 6 月施工结束，进入调试阶段，7 月 21 日进行 72 小时满负荷性能测试，至 2019 年 7 月调试及试运行结束，进入正式生产运行。该装置平稳运行至 8 月底，共处理硝酸铵废水约 5400 吨，制备尿素硝酸铵液体肥约 160 吨。

2.2 运行主要技术参数

该装置设计处理能力为 10m³/h。

设计进水水质：硝酸铵废水浓度 3%~4%，硬度 $\leq 2.0\text{mmol/L}$ ， $\text{Cr}^{6+} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ ，总 Fe $\leq 1.5 \text{ mg/L}$ 。

设计出水水质：硝酸铵废水浓度 $\geq 60.0\%$ ，硬度 $\leq 0.5\text{mmol/L}$ ， $\text{Cr}^{6+} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ ，总 Fe $\leq 0.5\text{mg/L}$ 。

实际进水水质：硝酸铵废水浓度 $\leq 4\%$ ，硬度 1.7~0.7mmol/L， $\text{Cr}^{6+} 0.32 \sim 0.11 \text{ mg/L}$ ，总 Fe 1.8~0.5 mg/L。

实际出水水质：硝酸铵废水浓度 $\geq 60.0\%$ ，硬度 0.4~0.1mmol/L， $\text{Cr}^{6+} \leq 0.01 \text{ mg/L}$ ，总 Fe 0.5~0.2 mg/L。

3 产品质量指标

催化剂废水经三效蒸发装置处理后，排放废水由 10m³/h 减少到 5.8m³/h 左右，排放废水中总氮由高达 14000mg/L 下降到 $\leq 500 \text{ mg/L}$ ，降低了污水处理厂的运行压力。提浓后的 60%以上的硝酸铵溶液按一定比例添加粉尘尿素，经混合搅拌均匀产生尿素硝酸铵液体肥。尿素硝酸铵液体肥质量符合农业部发布的农业行业标准 NY 2670—2015 的要求。2019 年 8 月 7 日送样，经中华全国供销合作总社兰州化肥农药农膜商品质量监督检验测试中心检测结果如下表所示。

序号	检验项目	技术要求	检验结果	判定结果
1	外观	无色、均质液体	浅色液体	符合
2	总氮 (N) 含量 (%)	≥ 28	≥ 30.6	符合
3	酰胺态氮 (N) 含量 (%)	≥ 14	≥ 15.2	符合
4	铵态氮 (N) 含量 (%)	≥ 7	≥ 7.9	符合
5	硝态氮 (N) 含量 (%)	≥ 7	≥ 7.5	符合
6	缩二脲含量 (%)	≤ 0.5	≤ 0.2	符合
7	pH 值 (1:250 倍稀释)	$\leq 5.5 \sim 7.5$	≤ 5.7	符合
8	水不溶物 (%)	≤ 0.5	≤ 0.2	符合
9	汞 (Hg) (以元素记) (mg/kg)	≤ 5	≤ 0.01	符合
10	砷 (As) (以元素记) (mg/kg)	≤ 5	≤ 0.01	符合
11	镉 (Cd) (以元素记) (mg/kg)	≤ 5	≤ 0.3	符合
12	铅 (Pb) (以元素记) (mg/kg)	≤ 25	≤ 4	符合
13	铬 (Cr) (以元素记) (mg/kg)	≤ 25	≤ 4	符合

产品特点：尿素硝酸铵溶液又称 UAN，含有硝态氮、铵态氮和酰胺态氮。多元性氮形态满足不同作物对不同氮形态的喜好。速效，高效加长效相结合，利用率高，安全环保，是新一代的液体氮肥。尿素硝酸铵溶液属于液体水溶肥，具有液体肥的特点。施用方便，省时省工，可配合滴灌，喷灌以及圈灌等现代化水肥一体设备。它具有如下特

点:

(1) 性状稳定, 安全性好, 浅黄色或无色, 常压的液态氮肥; (2) 极微腐蚀性, 性价比高, 市场限制小; (3) 高效的存储及配送, 分销过程无损耗; (4) 氮肥中的复合肥, 三种形态氮元素, 极大拓宽植物对氮元素的吸收波谱; (5) 内含促进植物快速生长因子, 养分可快速到达植物根、茎系, 能为植物提供快速且持久的营养补给; (6) 适用于各种农作物, 在蔬菜、瓜茄、水果等作物上施用后增产效果尤为明显; (7) 可用做播种前底(基)肥, 也可在播种后立即施用(可避免灼伤叶子), 后期追肥效果更佳; (8) 水溶性 100%, 无任何杂质, 利用率达 90%, 高效、安全又环保, 配合喷雾器及灌溉系统施用, 多效及简单易用, 非常适宜配合水肥一体化技术施用。

4 经济效益分析

该装置运行时所需原料为冷凝用的循环水, 三效蒸发用的加热蒸汽, 泵运行所需的动力供电, 吸附器再生所需的约 30%的盐酸溶液, 添加尿素粉尘所需的人工费用。其中循环水的使用未增加任何设施, 总用水量几乎未发生变化, 循环水消耗可以忽略不计。

考核期三效蒸发装置生产 60%硝酸铵溶液 10.35 吨, 耗蒸汽 48 吨, 耗电 1728kwh, 耗盐酸 0.3 吨; 生产尿素硝酸铵液体肥 15 吨, 粉尘尿素 4.65 吨, 人工 4 人; 吨蒸汽按 100 元、电 0.40 元、盐酸 300 元、尿素 1700 元、人工每人 150 元计。

则吨尿素硝酸铵溶液制造成本 = $(48 \times 100 + 1728 \times 0.4 + 0.3 \times 300 + 4.65 \times 1700 + 4 \times 150) \div 15 = 939.08$ 元。

设备折旧: 设备投资按 500 万元、15 年折旧计, 每年生产尿素硝酸铵溶液 4000 吨, 则吨尿素硝酸铵溶液折旧费 = $500 \div 15 \div 4000 = 0.00833$ 万元 = 83.3 元。

尿素硝酸铵溶液盛装用塑料吨桶, 每个桶成本价 700 元。

吨尿素硝酸铵溶液制造总成本 = $939.08 + 83.3 + 700 = 1722.4$ 元。

尿素硝酸铵液体肥销售价格按每吨 2200 元计算, 吨利润为在 500 元左右, 年按 4000 吨计算, 利润为 $4000 \times 500 = 200$ 万元, 经济效益可观。

5 结论

利用合成氨高温变换催化剂生产废水提浓后生产尿素硝酸铵液体肥解决了生产催化剂产生的高含量总氮废水的排放问题, 回收了硝酸铵溶液, 降低了污水处理系统的成本, 具有经济和环保双重效益, 新技术、新工艺在行业内值得推广。