

废水零排放离子交换法生产硝酸钾工艺

张文琴, 牛国明

(天脊煤化工集团股份有限公司)

摘要: 本文介绍了一种离子交换法生产硝酸钾节水减排专利新工艺。通过强化过程控制和多级提浓减排, 实现了低浓度废水分级回收利用, 解决了传统离子交换法生产硝酸钾废水和污染物排放量大的难题, 有效降低了新鲜水的用量, 提高了副产品氯化铵的产量, 降低了生产成本。

关键词: 离子交换法; 硝酸钾; 节水减排新工艺; 研究及应用

我国幅员辽阔, 但可溶性钾盐资源贫乏, 至今每年仍需进口大量氯化钾以满足国内工农业的需要。从氯化钾加工成硝酸钾的经济效益远优于加工成硫酸钾等产品。

硝酸钾是一种重要的化工原料, 用途很广, 工业上主要用于烟火、黑色火药、医药、玻璃工金属加工业等; 农业上主要用于化肥、催化剂、氧化剂等。近年来随着科学技术的日新月异, 硝酸钾正在逐步退出工业市场, 火工产业由硝酸铵、氯酸钾等一些反应更迅速、威力更大的化工产品替代; 玻璃加工行业由于显像等玻璃行业的退市, 作为澄清剂得硝酸钾已然失去活力。但由于硝酸钾纯品中含有(46.58%)的氧化钾和(13.85%)氮, 作为肥料使用时, 钾离子和硝酸根离子都可以被植物吸收, 不会引起土壤盐化和酸化导致作物产量下降。由于硝酸钾中的氮为百分之百的硝态氮, 施用后将促进植物对钾、镁、钙的吸收, 提高经济作物的产量, 是一种优质的氮钾复合肥, 适用于在各地的经济作物产地进行推广使用。

采用离子交换法生产硝酸钾耗水量及产生废水量很大, 以钾盐公司年产1万吨硝酸钾的装置为例, 每吨硝酸钾耗新鲜水在40吨左右, 每小时产生废水35吨左右, 全部排入防洪沟。在国内环保排放形式严峻的情况下, 废水排放是决定钾盐公司是否能够生存的关键因素, 为此, 钾盐公司成立了技术攻关组, 对离子交换法工艺展开了研究。

1 离子交换法生产硝酸钾工艺存在的问题

离子交换法生产硝酸钾一个周期有七个阶段: 第一阶段上氯化钾, 第二阶段反洗1, 第三阶段接收氯化铵, 第四阶段反洗2, 第五阶段正洗, 第六阶段上硝铵, 第七阶段水洗。原工艺第二阶段反洗1、第三阶段接收氯化铵、第四阶段反洗2和第五阶段正洗产生的废水全部排放, 另外, 硝酸钾蒸发产生的工艺冷凝液也直接排放, 总排放废水量

35吨左右，而且废水中含有大量的 NH_4^+ ，最高时超过3000mg/L，远远高于国家环保排放标准中总氮40mg/L的要求。排放时与集团公司的废水在防洪沟汇合，严重影响到集团公司的达标排放。在这样的环境下，钾盐公司必须彻底解决废水排放问题，才有生存的希望。该工艺一个周期用新鲜水77吨，排放废水44吨至防洪沟。该工艺不仅废水污染环境，而且消耗新鲜水量大。

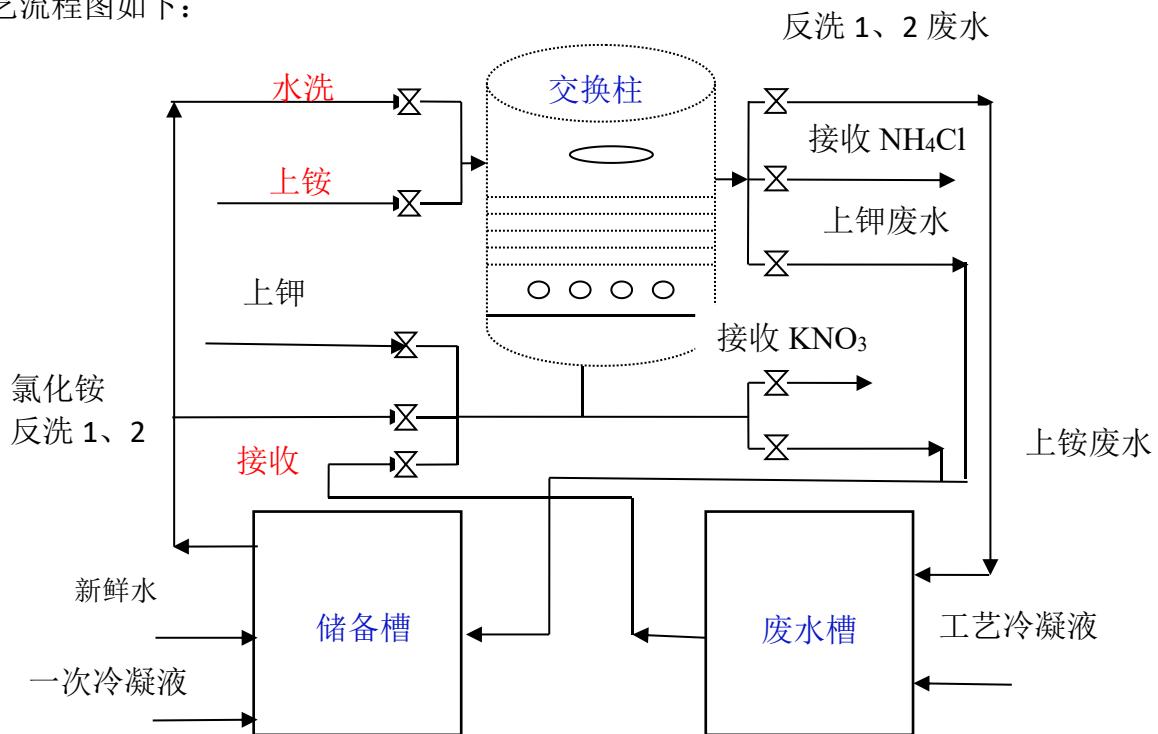
2 废水零排放离子交换法生产硝酸钾专利新工艺

2.1 实现废水零排放离子交换法生产硝酸钾必须考虑的问题

- ①废水实现无外排；②新鲜水用量大幅降低；③原材料消耗降低。

2.2 废水零排放离子交换法生产硝酸钾新工艺

离子交换法生产硝酸钾废水零排放是通过对工艺的细化控制、分段回收、科学合理利用废水实现的。在原有的设备基础上增加了两个废水槽。反洗1、反洗2两个阶段排的废水回收到废水槽，接收氯化铵时消化掉回收的废水；上氯化钾、正洗、上硝铵和水洗四个阶段排的废水回收到交换用水储备槽，第六阶段水洗时用储备槽内的水，储备槽回收水量远远不够生产使用，用工艺冷凝液补充。实现废水无排放的目标。工艺流程图如下：



新工艺在实施过程中出现许多问题（产品质量波动大、产出比不平衡、工艺不稳定等）。但经过三年多的实践，在实现了废水无排放的同时也实现了工艺冷凝液的全

部回用和新鲜水用量的大幅降低，每吨硝酸钾用水量由原来的 40 吨左右下降到 2.2 吨左右，存在的问题也通过技术攻关得到了有效解决。

3 实施效果

(1) 以钾盐公司 2016 年硝酸钾产量 8012 吨为例：

名称	实施前 (吨)		实施后 (吨)		增长量 (吨)
氯化钾	单耗	0.87	单耗	0.77	-0.1
	年耗	6970.44	年耗	6199.90	-770.54
氯化铵	年产	3718	年产	4801.96	1083.96
水	年用量	26.06 万	年用量	2.14 万	-23.92 万
废水	年排量	22.80 万	年排量	0	-22.80 万

(2) 与其他生产工艺技术比较：

技术名称	ISEP 技术 (吨)	复分解法 (吨)	节水减排技术 (吨)
氯化钾	0.79	0.78	0.77
硝酸铵	0.88	0.85	0.78
蒸汽	3.2	2.8	6.9
水	70	40	2

(3) 利用该专利技术建成的废水零排放离子交换法生产硝酸钾工艺装置稳定运行两年多，经中国石化联合会组织专家现场运行考核，结果表明：吨产品原料消耗氯化钾 0.77 吨、硝铵 0.78 吨、水 2.2 吨、中压蒸汽 3.08 吨 (3.8MPa)；低压蒸汽 3.82 吨 (0.45MPa)，实现废水无外排。

4 主要技术创新

开发了一种具有自主知识产权的离子交换法生产硝酸钾专利新工艺 (专利号：ZL201510709706.X、ZL201520842241.0)。通过强化控制过程和多级提浓减排，实现了低浓度废水分级回收利用，解决了传统离子交换法生产硝酸钾废水和污染物排放量大的难题，有效降低了新鲜水的用量，提高了副产品氯化铵的产量，降低了生产成本。

以上技术创新获一项授权发明专利 (ZL201510709706.X)，一项实用新型专利 (ZL201520842241.0)。

5 经济及社会效益

(1) 经济效益

新工艺实施前全年用水 260562 吨，合计费用 935417.58 元；新工艺实施后全年用水 22611 吨，合计费用 81173.49 元，共节约水量 237951 吨，节约水费 854244.09 元；新工艺实施前排放废水量为 227991.75 吨，新工艺实施后排水量为 0 吨，创造了可观的经济效益。

（2）社会效益

该技术的研发及实施，促进了离子交换工艺的技术进步，保证了离子交换工艺在硝酸钾生产领域的正常应用，降低了离子交换法生产硝酸钾各主要原辅材料消耗，彻底改变了原工艺大进大出，用水量大，排水量也大的情况。

首先，从保护水资源方面来讲，世界范围内水资源并不富足，尤其我国是水资源严重缺乏的国家，我国淡水资源只占全球水资源的 6%，国家越来越重视对水资源的保护，本技术的开发大幅降低了水的消耗。以天脊集团 2016 年硝酸钾产量为例，实施前全年用水量 26.06 万吨，实施后全年用水量 2.14 万吨，实施后的用水量只是实施前用水量的 8.2%。

第二，从消除污染，保护生态环境方面来讲，本技术实施前，企业生产废水排放量大，虽经过废水处理，但对周边水体仍造成了一定的污染，本技术实施后，废水实现了零排放，完全消除了装置对水体的污染，仍以天脊 2016 年硝酸钾产量为例，实施前每年排放废水量 22.80 万吨，实施后外排放水量为 0 吨。

第三，从保证公共社会安全，提高人民物质文化生活水平方面来讲，本技术的开发研究意义及效果更明显。天脊集团钾盐有限公司前身为地方企业，因生产经营困难，企业曾长期放假，并多次发生职工上访事件，为了解决此问题，当地政府与天脊集团协商后对企业进行了重组，但企业长期亏损的局面未能得到根本解决，而此时又遇到了国家环保力度的不断加大，离子交换法生产硝酸钾装置能否继续运行下去现实地摆在了眼前，但停产后职工的安置成了大问题，本技术的成功研发实施，不仅解决了企业的生存问题，而且经济效益逐年好转，职工思想稳定，各项工作得以正常开展。

6 推广应用

该技术已在天脊硝酸钾生产装置上得以实施，效果显著。本技术广泛适用于利用离子交换工艺进行农业硝酸钾生产的企业，也可适用于离子交换法生产其它化工产品的工艺，该技术可以在不大幅增加投资的情况下，较好地解决装置废水排放量大、消耗高、生产成本高的难题，具有广泛的推广应用价值。