

节能减排

高压法三聚氰胺废水处理技术

肖军英 刘炳清

(中原大化集团公司 河南 濮阳 457004)

【摘 要】简单介绍三聚氰胺废水处理工艺和工艺操作要求。

【关键词】废水处理 OAT

河南省中原大化集团三聚氰胺公司有两套年产 1.2 万吨三聚氰胺 (Me) 的生产装置。在三聚氰胺生成过程中伴有三聚氰胺水解、缩聚等副反应的发生, 副产物主要成份是 OAT (三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺等), OAT

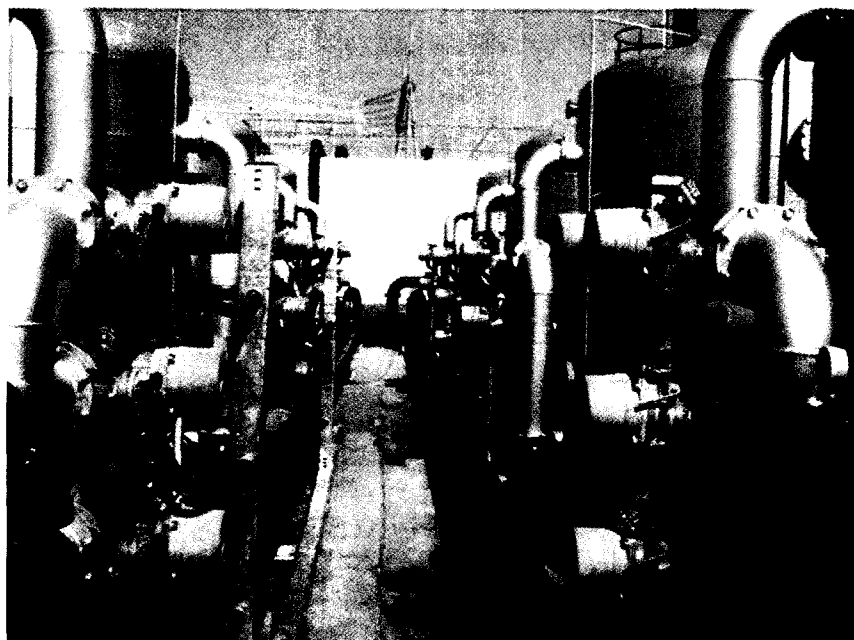
的存在直接影响三聚氰胺的产品质量。依据 OAT 易溶于氨的特性, 用氨水稀释三聚氰胺反应器出口物料, 溶解其中的 OAT。三聚氰胺物料经脱色、冷却、离心分离后得到三聚氰胺固体成品, 溶解 OAT 的离心分离后的母液中富含

氨(13-14%), 这些母液作为氨水循环应用, 稀释三聚氰胺反应器出口物料。在三聚氰胺生产工艺中各机泵机封冲洗、仪表冲洗用水进入工艺系统, 使工艺循环液富裕, 两套生产装置工艺循环液富裕量 10 - 20T/h, 作为废水排出工艺系统。为了使工业废水符合排放标准, 同时回收废水中的三聚氰胺、OAT 等, 生产装置中增加了一套废水处理装置, 废水处理能力 25 吨/小时。处理过程中的分解气被回收, 处理水作为新鲜水作为机泵机封冲洗、仪表冲洗用水进入工艺系统, 循环使用。

1 三聚氰胺废水

1.1 三聚氰胺废水的主要成分 (见表 1)

其中, OAT 是三聚氰胺与水在酸性和加热的条件下水解产品的混合物。



1.2 废水处理

三聚氰胺废水在高压蒸汽 (HHS; 10.0~11.0MPa; 320℃) 加热的条件下, 废水中的 Me、OAT、Ur 发生水解, 水解生成的 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 分别被回收利用, 作为三聚氰胺生产工艺的原料循环使用, 同时废水的热能也经废热回收换热器回收利用。

2 三聚氰胺废水处理工艺

2.1 三聚氰胺废水处理工艺概述

两套三聚氰胺装置的废水经加压泵 P-3201A/B (P-6201A/B) 加压后送入处理系统, 流量依靠 FIC60001 (FIC60002) 控制。在处理装置中, 废水先经分解塔换热器 E6201 (A、B、C、D、E) 换热后再经分解塔预热器 E6202 加热到 293℃, 送入废水分解塔 R6201 (操作压力 8.4MPa, 温度 277℃), 分解塔预热器 E6202 的热能依靠高压蒸汽 HHS 管网提供。在 R6201 中, Me、Ur 和 OAT 发生水解, 产生的 NH_3 、 CO_2 一部分以气相从顶部排出, 送入三聚氰胺生产装置中回收利用; 另一部分溶于液相, 经分解塔换热器 E6201A-E 换热后送入废水汽提塔 C6201。

在废水汽提塔 C6201 内, 液相自上而下与底部经废水汽提塔再沸器 E6205 加热产生的气相逆向接触, 液相中溶解的 NH_3 、 CO_2 被气提出, 以气相的形式与水蒸气

表 1

	流量	压力	温度	组分(wt%)					
处理前 流股(1)	25000 kg/h	0.55 MPa	165 ℃	二氧化碳	氨	水	尿素	三聚氰胺	OAT
				0	0.05	98.10	0.05	1.30	0.5
处理后 流股(4)	22400 kg/h	0.40 MPa	40 ℃	油	氨	PH 值	COD	三聚氰胺	OAT
				nil	≤5PPM	6-9	≤150PPM	≤40PPM	≤19PPM

表 2

	流量	压力	温度	组分(wt%)					
处理前 流股(1)	25000 kg/h	0.55 MPa	165 ℃	二氧化碳	氨	水	尿素	三聚氰胺	OAT
				0	0.05	98.10	0.05	1.30	0.5
处理后 流股(2)	24500 kg/h	8.40 MPa	277 ℃	二氧化碳	氨	水			
				0.38	1.24	98.38			
处理前 流股(3)	1000 kg/h	8.4 MPa	277 ℃	二氧化碳	氨	水			
				38.2	6.40	55.4			
处理后 流股(4)	22400 kg/h	0.40 MPa	40 ℃	油	氨	PH 值	COD	三聚氰胺	OAT
				nil	≤5PPM	6-9	≤150PPM	≤40PPM	≤19PPM
处理后 流股(5)	4995 kg/h	0.80 MPa	50 ℃	二氧化碳	氨	水			
				5.8	18.7	75.5			

一起排出废水汽提塔 C6201, 经废水汽提塔冷凝器 E6206 冷凝成液相存入汽提塔受槽 V6201 内。废水汽提塔再沸器 E6205 的热能靠中压蒸汽 (MS; 1.6MPa; 205℃) 提供。汽提塔受槽 V6201 中的液体经废水汽提塔回流泵 P6202A/B 加压后送入三聚氰胺装置回收利用, 还作为回流液依靠 FIC60059 送入废水汽提塔 C6201 (操作压力 0.65MPa, 温度 168℃)。废水汽提塔 C6201 底部合格的废水经急冷水预热器 E6105R A/B 和稀释水预热器 E6106R 换热进行废热回收, 然后再经废水冷却器 E6204

降温并送入三聚氰胺装置作为洗涤水回收使用, 多余的部分被排放或者作为循环冷却水 CW 的补充水。

2.2 主要技术参数 (见表 2)

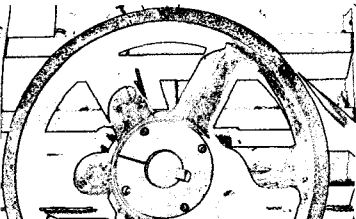
3 三聚氰胺工艺操作技术要点

3.1 总固量对工艺废水处理的影响

废水中的总固主要是指 Me 和 OAT, 其中 OAT 的浓度是恒定的, Me 的浓度取决于三聚氰胺生产冷却结晶器的温度。温度越高, 废水中的 Me 越多, 三聚氰胺废水处理系统的负荷越大, 排除废水的 Me 含量越高; 温度越低, 则排除废水

作者简介

肖军英 现在中原大化集团公司三聚氰胺公司工作。



节能减排

表 3

序号	原因	作用对象	动作结果	复位
I35-1	P3201AB 都停运	FIC60001	强制手动并且输出为 0	不成立自动复位
I35-2	P3202AB 都停运	FIC60002	强制手动并且输出为 0	不成立自动复位
I35-3	FIC60001/2 都关闭	LIC60007	强制手动并且输出为 0	不成立自动复位
I35-4	V3117 液位 LSL36005	P3201A、B	运行泵停运	不成立自动复位
I35-5	V6117 液位 LSL66005	P6201A、B	运行泵停运	不成立自动复位
I36-1	V6201 压力 PSHH60065	FIC60048 FIC60050	强制手动并且输出为 0	不成立自动复位

表 4

考 核 设计值		FI60084	PIC60005	TI60011	FI60026	TI60052	FI60050	SC-51(wt%)			SC-52(ppm)	
		25000 T/H	8.4 MPa	277 ℃	2370 T/H	168 ℃	4640 T/H	H2O 75.57	NH3 18.69	CO2 5.74	ΣN ≤50	COD ≤150
14 日	08:00	2440	8.4	279	1676	165	3039	66.30	17.19	16.51	1274	30
	16:00	2430	8.4	280	1801	167	3198	68087	18.35	12.78	82.6	10
	24:00	2420	8.4	281	1660	167	3194					
15 日	08:00	2370	8.4	282	1606	168	3388	75.12	13.21	11.67	144	
	16:00	2460	8.4	281	1835	168	3562	77.38	12.30	10.32	214	
	24:00	2540	8.4	284	2015	168	3609					
16 日	08:00	2480	8.4	285	1971	168	3627	80.33	11.19	8.48	47.3	50
	16:00	2430	8.4	284	1973	168	3638	80.13	11.11	8.74	32.9	30
	24:00	2530	8.4	285	2001	168	3650					
17 日	08:00	2490	8.4	285	2053	168	3601				3.78	80

的 Me 含量越低。

3.2 R6201 的压力、温度对工艺废水处理的影响

废水分解塔 R6201 的操作压力 8.4MPa, 操作温度 277℃。温度越高, 废水分解塔 R6201 液相出口纯度越高, 系统排出的废水总固含量越低, 但是顶部的水含量越高; 温度越低, 有可能造成废水排放超标。压力越高, 液相中 NH₃、CO₂ 的含量越高, 气提塔的负荷越大, 也可能造成废水排放超标; 压力越低, 温度越低, 气提塔的负荷增大。

3.3 R6201 的滞留时间对工艺废水

处理的影响

废水分解塔 R6201 是板式塔, 内有 16 块折流板。液相从塔的中上部逆流出塔。废水分解塔 R6201 的滞留时间取决于生产负荷。负荷越大, 滞留时间越长, 则排除废水的总固含量越高, 则排出废水的 Me 含量越低超标; 负荷越小, 则废水处理越彻底, 排出废水符合标准。

3.4 E6205 MS 的加入量对工艺废水处理的影响

汽提塔再沸器 E6205 MS 的加入量越多, 废水汽提塔 C6201 底部的 NH₃ 含量越低, 但是顶部的水含量越高; 汽提塔再沸器 E6205 MS 的加入量越少, 会造成排放废水中

的 NH₃ 超标。参考操作控制量对应关系:

正常条件: 生产负荷 14400kg/h
——FIC60050 2800kg/h
设计条件生产负荷 24000kg/h
——FIC60050 470kg/h

4 仪表保护联锁 (见表 3)

5 废水处理系统的工艺考核

废水处理系统于 2003 年 4 月 10 日 15:00 时投料并且升温生压合格。4 月 14 日 8:00 时至 4 月 17 日 8:00 时进行满负荷 72 小时性能考核, 结果如下 (见表 4)。

在考核过程中, 发现 SC-52 取样点中的总 N 超标, 15 日 11:00 时对人料流股 (1) 取样分析, 总 N 为 1.52%, 低于设计值 1.83%。在使 TIC60024 温度达标的过程中 (293℃), 废水分解塔 R6201 内的温度达到 284~285℃, 超出设计的 7~8℃, 使得废水分解塔 R6201 的液相中的自由 NH₃ 含量减少, CO₂ 相对增多。

废水处理装置的正常运行, 使得两套三聚氰胺装置能够安全环保运行, 高压水解得到的甲铵液送小尿素装置回收利用, 处理后的精制水总氮小于 50ppm, COD 小于 100ppm, 送两套三胺装置的氨洗涤塔代替脱盐水使用。回收甲铵液, 节省脱盐水和助滤剂消耗每年带来约 152 万元的经济效益, 即实现了工业废水的零排放和资源的循环利用, 避免了因环保排放不达标而被迫停止生产, 同时也避免了污水直接排放污染环境, 产生了巨大的社会效益。