

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

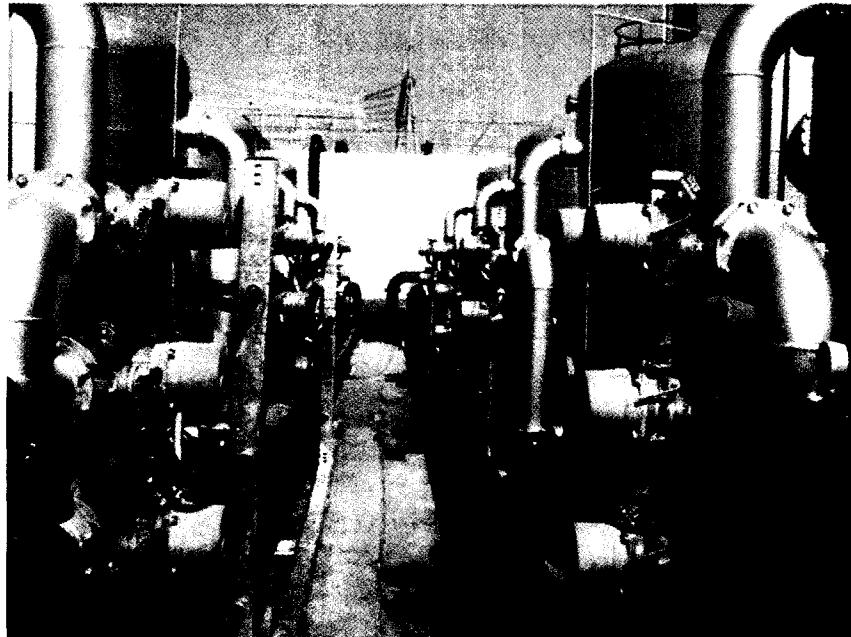
的存在直接影响三聚氰胺的产品质量。依据 OAT 易溶于氨的特性，用氨水稀释三聚氰胺反应器出口物料，溶解其中的 OAT。三聚氰胺物料经脱色、冷却、离心分离后得到三聚氰胺固体成品，溶解 OAT 的离心分离后的母液中富含

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

三聚氰胺废水在高高压蒸汽 (HHS; 10.0–11.0MPa; 320°C) 加热的条件下, 废水中的 Me、OAT、Ur 发生水解, 水解生成的 NH₃、CO₂、H₂O 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°C, 送入废水分解塔 R6201 (操作压力 8.4MPa, 温度 277°C), 分解塔预热器 E6202 的热能依靠高高压蒸汽 HHS 管网提供。在 R6201 中, Me、Ur 和 OAT 发生水解, 产生的 NH₃、CO₂ 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 NH₃、CO₂ 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%)					
				二氧化碳	氨	水	尿素	三聚氰胺	OAT
处理前 流股(1)	25000 kg/h	0.55 MPa	165 °C	0	0.05	98.10	0.05	1.30	0.5
处理后 流股(4)	22400 kg/h	0.40 MPa	40 °C	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%)					
				二氧化碳	氨	水	尿素	三聚氰胺	OAT
处理前 流股(1)	25000 kg/h	0.55 MPa	165 °C	0	0.05	98.10	0.05	1.30	0.5
处理后 流股(2)	24500 kg/h	8.40 MPa	277 °C	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 °C	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 °C	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 °C	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°C) 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°C)。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)

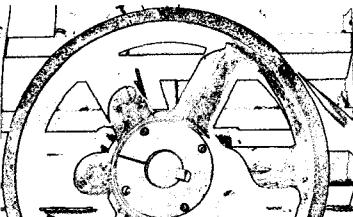
3 三聚氰胺工艺操作技术要点

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 LSLL36005	P3201A、B	运行泵停运	不成立自动复位
I35-5	V6117 液位 LSLL66005	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
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; 温度越底, 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 时对入料流股 (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 50 ppm, 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。