



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

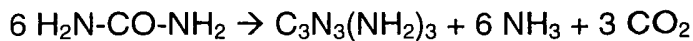
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

wird. Damit ist es möglich, variierende Abwasserqualitäten auszugleichen, so dass eine konstante und sichere Betriebsweise der Melamin- und Abwasseranlage möglich ist. Weiters wird durch die thermische Vorbehandlungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die nachfolgende thermische Hydrolysestufe entlastet.

Verfahren zur Reinigung von Abwässern aus Melaminanlagen

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern aus Melaminanlagen gemäß Anspruch 1 sowie eine Vorrichtung gemäß Anspruch 21.

Die Herstellung von Melamin erfolgt nahezu ausschließlich aus Harnstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Melaminherstellverfahren können in zwei Kategorien unterteilt werden. Es gibt nichtkatalytische Hochdruckverfahren, bei welchen das Melamin bei Drücken > 70 bar in flüssiger Phase hergestellt wird. Bei den katalytischen Niederdruckverfahren erfolgt die Melaminsynthese bei annäherndem Atmosphärendruck in der Gasphase.

Allen Melaminverfahren ist gemeinsam, dass das rohe Melamin aus der Synthesestufe anschließend gereinigt werden muss, da es Nebenprodukte enthält. Zum Abbau der Nebenprodukte wird das rohe Melamin meist in Gegenwart von Wasser aufgearbeitet, da die Nebenprodukte unter bestimmten Bedingungen in Wasser in Lösung gehen. Auf diese Weise fallen in verschiedenen Stufen der Melaminanlage mit stickstoffhaltigen Stoffen belastete Abwässer an. Bei diesen Abwasserinhaltsstoffen handelt es sich hauptsächlich um zyklische Stickstoffverbindungen in Form von Triazinen wie Melamin, Ureidomelamin, Cyanursäure oder Oxoaminotriazine (OAT) wie Ammelin oder Ammelid. Darüber hinaus können je nach Anlagenzustand variierende Mengen an azyklischen Stickstoffverbindungen wie beispielsweise Harnstoff oder auch Carbonate und Natrium- oder Ammoniumionen enthalten sein.

Die so belasteten Abwässer müssen zur Abtrennung ihrer Inhaltsstoffe behandelt werden, ehe sie ausgeschleust werden können.

Ein Beispiel für die Abwasserbehandlung eines Melaminverfahrens beschreibt die WO 01/46159 A2. Demnach wird die bei der Kristallisation des Melamins aus wässriger Lösung erhaltene triazin-belastete Mutterlauge angesäuert, wodurch die OAT auskristallisieren. Die so erhaltene OAT-Suspension wird einer Tangentialfiltration unterzogen, in welcher melaminreiches Permeat und als Retentat eine OAT-Suspension erhalten wird. Während das melaminreiche Permeat in die Anlage zurückgeführt wird, werden die OAT aus dem Retentat abgetrennt. Bei diesem Verfahren besteht der Nachteil, dass es aufwendig ist und darüber hinaus die ausgefallten OAT entsorgt werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit der Abwasserbehandlung in Melaminanlagen besteht darin, die Abwässer in einer thermischen Abwasseraufarbeitungsanlage (TAA) zu behandeln, wo die triazinhaltigen Abwasserinhaltsstoffe unter hohem Druck und hoher Temperatur in flüssiger Phase zu CO_2 und NH_3 hydrolysiert werden. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der IT 01282370 beschrieben. Dort werden die Kristallisationsmutterlaugen einer Melaminanlage in einem geschlossenen Gefäß unter dem Eigendruck des Systems auf 180 bis 250 °C erhitzt und für 20 bis 120 min belassen, wodurch die Inhaltsstoffe Melamin und OAT abgebaut werden.

Auf ähnliche Weise wird gemäß IT 0128369 triazinhaltiges Melaminabwasser im geschlossenen Gefäß bei einer Temperatur von > 250 °C behandelt. Das gebildete NH_3 und CO_2 wird anschließend abgestrippt und die erhaltene reine Flüssigkeit in die Anlage rückgeführt oder ausgeschleust.

Gemäß DE 102 29 103 A1 wird das triazinhaltige Abwasser einer Melaminanlage in einer mäanderförmigen Strömung durch eine beheizbare Vorrichtung geleitet. Bei Temperaturen > 190 °C und dem Systemgleichgewichtsdruck, der bei etwa 30 bis 60 bar liegt, werden die Abwasserinhaltsstoffe in NH_3 und CO_2 zersetzt. Die Reaktion findet in der flüssigen Phase statt, wobei geringe Verdampfungsverluste nicht zu verhindern sind.

Den genannten Verfahren ist gemeinsam, dass sie einstufige Verfahren sind, deren Hydrolysevorrichtungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Verweilzeit auf eine bestimmte, konstante Abwasserqualität und -menge ausgelegt sind. Im Anlagennormalbetrieb werden damit die gewünschten Abbaugrade der Inhaltsstoffe erreicht. Sobald jedoch Betriebszustände auftreten, bei welchen das Abwasser hinsichtlich Konzentration und Art der Inhaltsstoffe variiert, können die geforderten Abbaugrade nicht mehr gewährleistet werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern einer Melaminanlage zu finden, welches die angeführten Nachteile nicht aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern einer Melaminanlage, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- triazinhaltiges Abwasser einer thermischen Vorbehandlungsstufe unterzogen wird, wobei eine Gasphase und eine Flüssigphase gebildet werden, worauf
- aus der Gasphase der thermischen Vorbehandlungsstufe die Brüden kondensiert werden, und
- die Flüssigphase der thermischen Vorbehandlungsstufe einer thermischen Hydrolysestufe unterzogen wird und aus der erhaltenen H_2O -, CO_2 - und NH_3 -haltigen Flüssigphase NH_3 abgetrennt wird.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen zweistufigen Abwasserreinigungsverfahrens liegt darin, dass durch die thermische Vorbehandlungsstufe variierende Anlagenzustände, bei denen unterschiedliche Abwasserqualitäten auftreten, ausgeglichen werden können. In der thermischen Vorbehandlungsstufe werden bestimmte Abwasserinhaltsstoffe wie etwa Harnstoff bereits weitgehend zu NH_3 und CO_2 abgebaut. Solche harnstoffbelasteten Abwässer treten etwa bei Anfahr- oder auch

Abfahrzuständen der Melaminanlage auf. Werden solche Abwässer ohne Vorbehandlungsstufe direkt in eine thermische Abwasserhydrolyse geführt, so muss die Betriebsweise der gesamten Anlage exakt auf die geänderten Bedingungen hin eingestellt werden um den gewünschten Abbaugrad der Abwasserinhaltsstoffe gewährleisten zu können. Dies erfordert einen hohen Regelungs- und Überwachungsaufwand in allen vom Normalbetrieb abweichenden Situationen.

Durch die erfindungsgemäß der Abwasserhydrolyse vorgeschaltete thermische Vorbehandlungsstufe ist es überraschenderweise möglich, variierende Abwasserqualitäten so weit auszugleichen, dass das Abwasser im Zulauf zur thermischen Hydrolyse nahezu unabhängig vom Anlagenzustand immer eine weitgehend gleiche Qualität aufweist. Dies erlaubt eine konstante und sichere Betriebsweise der Melamin- und der Abwasseranlage.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass in der thermischen Vorbehandlungsstufe die zyklischen Stickstoffverbindungen bereits zu einem Teil abgebaut werden, so dass in der nachfolgenden Hydrolysestufe geringere Verweilzeiten für den Restabbau nötig sind.

So werden vorteilhafterweise in der thermischen Vorbehandlung mindestens 15 Gew-% des Abwassers in eine H_2O -, CO_2 - und NH_3 -haltige Gasphase überführt und separat aufgearbeitet, so dass die nachfolgende Hydrolysestufe auch hinsichtlich ihrer zu verarbeitenden hydraulischen Menge entlastet wird. Der restliche Teil des Abwassers wird als triazinhaltige Flüssigphase erhalten.

Üblicherweise enthält das Abwasser einer Melaminanlage Triazine wie etwa die Oxoaminotriazine Ammelin und Ammelid, Melamin, Melam, Cyanmelamin, Ureidomelamin, Cyanursäure sowie Ammoniak, Kohlendioxid, Harnstoff und eventuell NaOH in unterschiedlichen Mengen.

Das Abwasser stammt zum Großteil aus der Melaminkristallisation und der Melaminfiltration der Melaminanlage und weist vorteilhafterweise die dort herrschenden pH-Werte und Temperaturen auf. Abwassertemperaturen von bis zu etwa 60 °C und pH Werte von etwa 12 sind dabei bevorzugt. Auch wird das Abwasser mit Vorteil vor seinem Eintritt in die thermische Vorbehandlungsstufe auf etwa 150 bis 250°C vorgewärmt.

Bevorzugt ist es, wenn das Abwasser aus einer Vakuumkristallisation und einer Melaminfiltration stammt. Besonders bevorzugt ist es, wenn das Abwasser aus einer einer Vakuumkristallisation nachgeschalteten Mutterlaugekristallisation stammt. In der Mutterlaugekristallisation wird aus der Mutterlauge der Melaminkristallisation das noch enthaltene Melamin weitgehend auskristallisiert. Erst die dort erhaltene nahezu melaminfreie Lösung gelangt in die Abwasseranlage, welche dadurch entlastet wird.

Die Temperaturen und Drücke in der thermischen Vorbehandlungsstufe können in weiten Bereichen variieren. Während die Temperatur über die Art und Menge des Wärmeträgers eingestellt wird, ist der Druck im Apparat von der Reaktionsgeschwindigkeit der ablaufenden Verdampfungs- und Abbaureaktionen sowie vom Dampfdruck der Reaktionsprodukte abhängig.

Bevorzugterweise beträgt die Temperatur in der thermischen Vorbehandlungsstufe 140 bis 250 °C, besonders bevorzugt 180 bis 220 °C.

Weiterhin bevorzugt beträgt der Druck in der thermischen Vorbehandlungsstufe 5 bis 50 bar, besonders bevorzugt 15 bis 30 bar.

Bei diesen Bedingungen erfolgt sowohl die Verdampfung des Abwassers als auch der Abbau einzelner Inhaltsstoffe so effizient, dass die Apparategröße in vernünftigen Grenzen gehalten werden kann. Über die Druck- und Temperaturbedingungen kann auch die Wärmerückgewinnung aus den Brüden der thermischen

Vorbehandlungsstufe beispielsweise in Form von Wasserdampf standortspezifisch optimiert werden.

Bevorzugterweise wird als Wärmeträger Dampf, beispielsweise Hochdruckdampf eingesetzt. Dampf steht in jeder Melaminanlage in ausreichender Menge zur Verfügung, wobei Dampf jeder beliebigen Druckstufe, auch etwa in Form von Mittel- oder Niederdruckdampf, zum Einsatz kommen kann.

Eine Hauptaufgabe der thermischen Vorbehandlungsstufe ist der Ausgleich unterschiedlicher Abwasserqualitäten durch den Abbau bestimmter Inhaltsstoffe, die insbesondere bei außergewöhnlichen Betriebszuständen der Melaminanlage auftreten. Diese Inhaltsstoffe sind oft azyklische Stickstoffverbindungen wie etwa Harnstoff, der verstärkt bei Anfahr- und Abfahroperationen auftritt. Es ist deshalb von Vorteil, wenn die triazinhaltige Flüssigphase nach der thermischen Vorbehandlungsstufe nur mehr < 1 Gew-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew-%, an azyklischen Stickstoffverbindungen aufweist. Auf diese Weise wird die nachfolgende thermische Hydrolysestufe soweit stofflich entlastet, dass sie praktisch immer unter konstanten Bedingungen betrieben werden kann.

Es ist von Vorteil, wenn die Verweilzeit des triazinhaltigen Abwassers in der thermischen Vorbehandlungsstufe 0,5 bis 2 h, besonders bevorzugt 1 bis 1,5 beträgt.

Parallel zum Abbau von Abwasserinhaltsstoffen findet in der thermischen Vorbehandlungsstufe die Überführung eines Teils des Abwassers in die Gasphase statt. Dabei ist es umso vorteilhafter, je höher der in die Gasphase überführte Abwasseranteil ist. Ein hoher Gasphasenanteil bedeutet, dass große Wassermengen aus dem Abwasser verdampft werden und dass viele Nebenprodukte bereits in der Vorbehandlungsstufe abgebaut werden. Bevorzugt werden mindestens 50 Gew-% des Abwassers als H₂O-, CO₂- und NH₃-haltige Gasphase erhalten. Auf diese Weise

können sowohl die hydraulische als auch die stoffliche Belastung für die nachfolgende thermische Hydrolysestufe bedeutend verringert werden.

Die in der thermischen Vorbehandlungsstufe entstehende Gasphase wird abgezogen und die Brüden werden kondensiert. Dabei erfolgt vorteilhafterweise eine Wärmerückgewinnung in Form von Wasserdampf. Je nachdem, welche Wasserdampfqualität am Standort verwertbar ist, kann beispielsweise Mitteldruckdampf oder Niederdruckdampf rückgewonnen und in die Melaminanlage rückgeführt werden. Diese Wärmerückgewinnung verbessert die Gesamtdampfbilanz der Melaminanlage.

Die kondensierten Brüden der thermischen Vorbehandlungsstufe bestehen im Wesentlichen aus H_2O , CO_2 und NH_3 . Sie können in die Harnstoff- oder in die Melaminanlage rückgeführt werden.

Bevorzugterweise werden aus den kondensierten Brüden CO_2 und NH_3 abgetrennt. Dies kann mittels bekannter Methoden, beispielsweise durch Strippen mit Dampf, erfolgen. Es wird reines Wasser erhalten, welches als Prozesskondensat in die Melaminanlage rückgeführt werden kann. Auf diese Weise kann zumindest ein Teil des benötigten Frischwassers eingespart werden.

Die in der thermischen Vorbehandlungsstufe erhaltene Flüssigphase enthält aufgrund der Abdampfung von Wasser und des Abbaus eines Teils der Inhaltsstoffe nahezu ausschließlich schwer abbaubare Verbindungen. Dies sind insbesondere die Triazine in Form der OATs Ammelin und Ammelid sowie Melamin.

Diese triazinhaltige Flüssigphase wird einer thermischen Hydrolysestufe zugeführt, in welcher die Triazine im Wesentlichen in flüssiger Phase bei hohem Druck und hoher Temperatur zu H_2O , CO_2 und NH_3 abgebaut werden.

Bevorzugt findet die thermische Hydrolyse bei einer Temperatur von 200 bis 260 °C und einem Druck von 30 bis 100 bar statt. Üblicherweise ist die Temperatur der thermischen Hydrolysestufe höher als die Temperatur der thermischen Vorbehandlungsstufe, so dass der OAT-triazinhaltigen Flüssigphase für die Hydrolyse Wärme zugeführt werden muss. Dies geschieht beispielsweise durch die Zufuhr von Dampf als Wärmeträger in die Hydrolysevorrichtung, wobei der Wärmeübergang üblicherweise in indirekter Form erfolgt.

Je höher die Temperatur in der thermischen Hydrolysestufe ist, desto rascher verläuft der Abbau der Abwasserinhaltsstoffe und desto höher ist der Druck, der nötig ist, um die Reaktionsmischung in flüssiger Phase zu halten.

Bevorzugt findet die thermische Hydrolyse in mindestens einem horizontalen Apparat statt. Eine vorteilhafte Variante einer thermischen Hydrolysestufe und der Hydrolysevorrichtung ist beispielsweise in der DE 102 29 103 A1 beschrieben. Es ist auch möglich für die thermische Hydrolyse, mehrere Apparate in Serie zu verwenden.

In der thermischen Hydrolysestufe wird eine H₂O-, CO₂- und NH₃-haltige Flüssigphase erhalten. Aus dieser Flüssigkeit wird vorteilhafterweise durch Strippen mit Dampf NH₃ abgetrennt, so dass am Sumpf des Strippers NH₃-freies H₂O abgezogen werden kann. Die NH₃-reichen Brüden werden in die Melamin- oder in die Harnstoffanlage zurückgeführt.

Im speziellen Fall, dass der wässrige Aufarbeitungsteil der Melaminanlage in Gegenwart von NaOH erfolgt, wird die H₂O-reiche Phase Sumpffphase ausgeschleust; sie enthält unter anderem Na-Carbonat und kann deshalb nicht in den Melaminprozess rückgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem Anspruch 21.

Die Vorrichtung weist

- mindestens einen Apparat zur thermischen Vorbehandlung mit einem internen oder externen Wärmetauscher sowie einer Abscheidevorrichtung,
- mindestens einen Apparat zur Kondensation der Brüden aus der thermischen Vorbehandlungsstufe,
- mindestens einen Apparat zur thermischen Hydrolyse sowie
- mindestens einen Apparat zur Abtrennung von NH_3 aus der Flüssigphase der thermischen Hydrolysestufe

auf.

Mit dem vorliegenden Reinigungsverfahren kann das Abwasser jedes beliebigen Melaminverfahrens in einfacher und effizienter Weise gereinigt werden.

In Fig. 1 ist beispielhaft eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Triazinhältiges Abwasser einer Melaminanlage wird einer thermischen Vorbehandlungsstufe 1 mit einem externen Wärmetauscher 2 zugeführt. Aus der thermischen Vorbehandlungsstufe 1 wird eine H_2O -, NH_3 - und CO_2 -haltige Gasphase abgezogen, welche im Dampferzeuger 3 mit Hilfe von Dampfkondensat kondensiert wird. Dabei wird Mitteldruckdampf gewonnen, der in die Melaminanlage rückgeführt wird.

Die Flüssigphase der thermischen Vorbehandlungsstufe 1 gelangt in die thermische Hydrolyse 4, wo in einem horizontalen Hydrolyseapparat mit Hilfe von Hochdruckdampf die Abwasserinhaltsstoffe abgebaut werden. Die H_2O -, CO_2 - und

NH₃-hältige Flüssigphase wird einem Abwasserstripper 5 zugeführt, wo durch Strippen mit Niederdruckdampf NH₃ und CO₂ ausgetrieben werden. Im Sumpf des Abwasserstrippers 5 wird gereinigtes Abwasser erhalten.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert; die zugehörigen Messwerte sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Im Vergleichsbeispiel wird Triazin und 4,0 Gew.-% Harnstoff enthaltendes Abwasser aus einer Melaminanlage ohne thermische Vorbehandlungsstufe in eine thermische Hydrolysestufe, welche bei einer Temperatur von 240 °C und einem Druck von 45 bar betrieben wird, eingebracht. Das Reaktionsgemisch im Hydrolyseapparat enthält 4 Gew.-% NH₃, 5,4 Gew.-% CO₂ sowie 90,6 Gew.-% H₂O. 20 Gew.-% des Reaktionsgemisches liegen gasförmig vor, wobei ein beträchtlicher Teil der Gasphase durch die Hydrolyse des Harnstoffes verursacht wird.

Um den Druck im Hydrolyseapparat konstant halten zu können, muss die Gasphase abgeführt werden. Das bedeutet, dass eine kontinuierliche Verdampfung stattfindet. Nachteilig dabei ist, dass durch die Bildung von Gasblasen das eigentliche Reaktionsvolumen für die Abbaureaktionen erheblich verringert und damit der Abbau der Abwasserinhaltsstoffe verschlechtert wird.

Alternativ zur Abführung der Gasphase kann zur Druckhaltung die Temperatur im Apparat erniedrigt werden, um den Gasphasenanteil geringer zu halten. Dadurch vermindern sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeiten, so dass lange Verweilzeiten nötig werden, um den gewünschten Abbaugrad der Triazine zu erreichen.

In Beispiel 1 wird dasselbe triazin- und harnstoffhältige Abwasser wie im Vergleichsbeispiel erfindungsgemäß zuerst einer thermischen Vorbehandlungsstufe und anschließend einer thermischen Hydrolysestufe unterzogen. Die thermische Vorbehandlung findet bei einer Temperatur von 200 °C, einem Druck von 22 bar für

eine Verweilzeit von 1 h statt. Bei der thermischen Vorbehandlung werden 40 Gew-% der gesamten Abwassermenge verdampft. Der Großteil des im Abwasser enthaltenen Harnstoffes wird hier abgebaut und in Form von NH_3 und CO_2 entfernt. Die zurückbleibende flüssige Phase, welche eine hydraulische Menge von 60 Gew-% der gesamten Abwassermenge entspricht, enthält nur noch 2 Gew-% Harnstoff. Sie wird einer thermischen Hydrolysestufe bei denselben Temperatur- und Druckbedingungen wie im Vergleichsbeispiel unterzogen. Das Reaktionsgemisch im Hydrolyseapparat enthält 1,7 Gew-% NH_3 , 1,1 Gew-% CO_2 sowie 97,3 Gew-% H_2O . Dies entspricht einem Gasphasenanteil von 2,3 Gew-%. Das heißt, dass nur sehr geringe Verdampfung erfolgt und damit die Temperatur- und Druckbedingungen im Hydrolyseapparat konstant gehalten werden können. Dies führt zu den gewünschten hohen Abbaugeschwindigkeiten der Abwasserinhaltsstoffe.

Vergleichsbeispiel: thermische Hydrolyse

Reaktionsgemisch in thermischer Hydrolysestufe

NH_3	[Gew.-%]	4,0%
CO_2	[Gew.-%]	5,4%
H_2O	[Gew.-%]	90,6%

Temperatur	[°C]	240
Druck	[bar]	45
Gasphasenanteil	[Gew.-%]	20%

Beispiel 1: thermische Vorbehandlung mit nachgeschalteter Hydrolyse

Reaktionsgemisch in thermischer Hydrolysestufe

NH_3	[Gew.-%]	1,7%
CO_2	[Gew.-%]	1,1%
Wasser	[Gew.-%]	97,3%

Temperatur	[°C]	240
Druck	[bar]	45
Gasphasenanteil	[Gew.-%]	2,3%

Bezugszeichenliste

- 1 thermische Vorbehandlung
- 2 Wärmeaustauscher
- 3 Dampferzeuger
- 4 thermische Hydrolyse
- 5 Abwasserstripper

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abwässern einer Melaminanlage,

dadurch gekennzeichnet, dass

- triazinhaltiges Abwasser einer thermischen Vorbehandlungsstufe unterzogen wird, wobei eine Gasphase und eine Flüssigphase gebildet werden, worauf
- aus der Gasphase der thermischen Vorbehandlungsstufe die Brüden kondensiert, und
- die Flüssigphase der thermischen Vorbehandlungsstufe einer thermischen Hydrolysestufe unterzogen wird und aus der erhaltenen H_2O -, CO_2 - und NH_3 -haltigen Flüssigphase NH_3 abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der thermischen Vorbehandlungsstufe mindestens 15 Gew.-% des Abwassers als H_2O -, CO_2 - und NH_3 -haltige Gasphase und der restliche Teil des Abwassers als triazinhaltige Flüssigphase erhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das triazinhaltige Abwasser aus einer Vakuumkristallisation und einer Melaminfiltration stammt

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das triazinhaltige Abwasser aus einer einer Vakuumkristallisation nachgeschalteten Mutterlaugekristallisation stammt.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur in der thermischen Vorbehandlungsstufe 140 bis 250 °C beträgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur in der thermischen Vorbehandlungsstufe 180 bis 220 °C beträgt.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck in der thermischen Vorbehandlungsstufe 5 bis 50 bar beträgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck in der thermischen Vorbehandlungsstufe 15 bis 30 bar beträgt.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der thermischen Vorbehandlungsstufe Dampf als Wärmeträger zugeführt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die triazinhaltige Flüssigphase aus der thermischen Vorbehandlungsstufe < 1 Gew.-% an azyklischen Stickstoffverbindungen aufweist.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die triazinhaltige Flüssigphase aus der thermischen Vorbehandlungsstufe < 0,5 Gew.-% an azyklischen Stickstoffverbindungen aufweist.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verweilzeit des triazinhaltigen Abwassers in der thermischen Vorbehandlungsstufe 0,5 bis 2 h beträgt.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verweilzeit des triazinhaltigen Abwassers in der thermischen Vorbehandlungsstufe 1 bis 1,5 h beträgt.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der thermischen Vorbehandlungsstufe mindestens 50 Gew.-% des Abwassers als H₂O-, CO₂- und NH₃-haltige Gasphase erhalten werden.

15. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Brüdenkondensation eine Wärmerückgewinnung in Form von Wasserdampf erfolgt und der Wasserdampf in die Melaminanlage rückgeführt wird.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus den kondensierten Brüden der thermischen Vorbehandlungsstufe CO₂ und NH₃ durch Strippen mit Dampf abgetrennt werden und das erhaltene Wasser in die Melaminanlage rückgeführt wird.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermische Hydrolysestufe bei einer Temperatur von 200 bis 260 °C erfolgt.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermische Hydrolysestufe bei einem Druck von 30 bis 100 bar erfolgt.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermische Hydrolysestufe in mindestens einem horizontalen Apparat erfolgt.

20. Verfahren nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus der H₂O-, CO₂- und NH₃-haltigen Flüssigphase der thermischen Hydrolysestufe durch Strippen mit Dampf NH₃ abgetrennt und am Sumpf des Strippers NH₃-freies H₂O abgezogen wird.

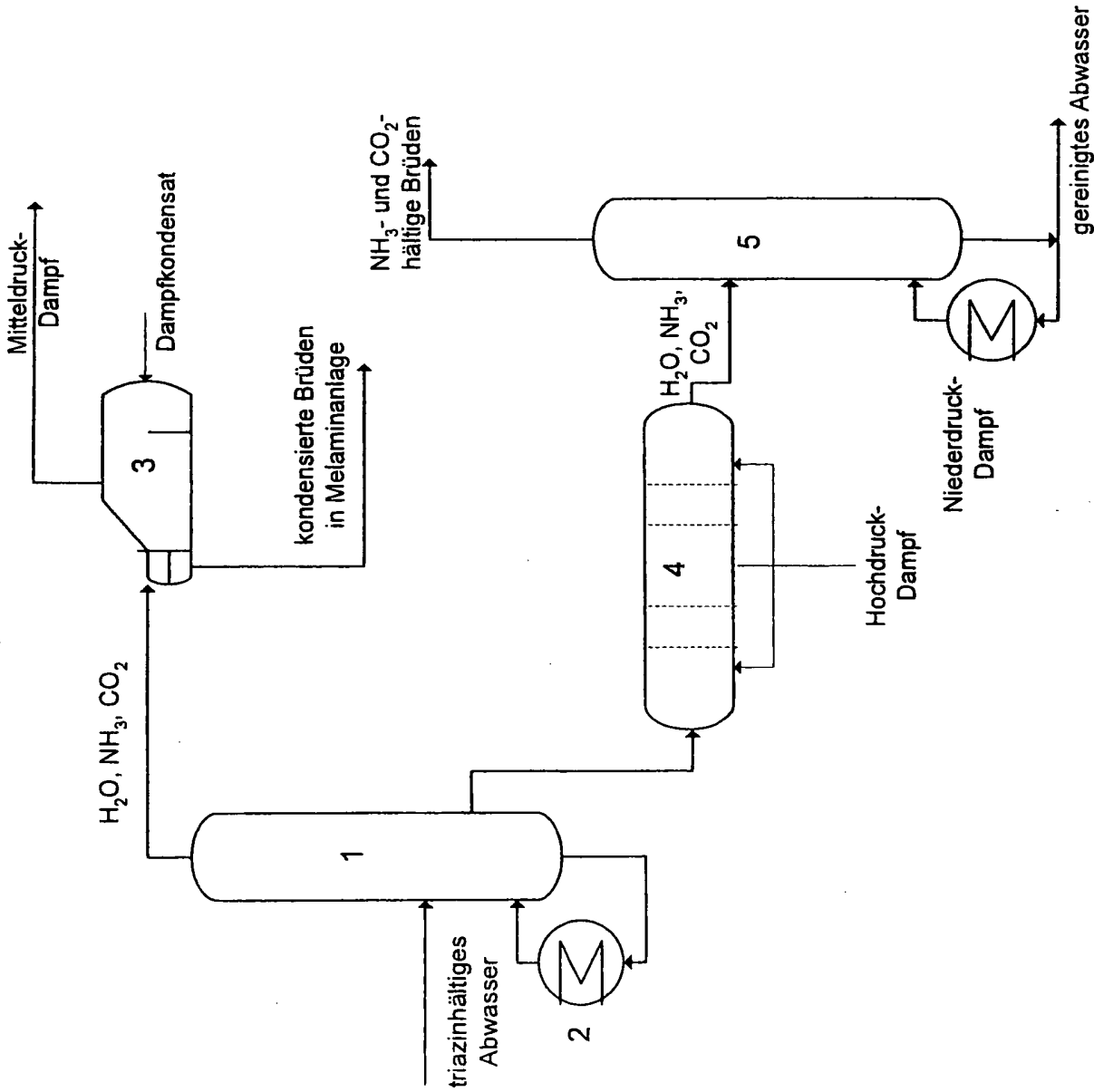
21. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch

- mindestens einen Apparat zur thermischen Vorbehandlung aufweisend einen internen oder externen Wärmetauscher sowie eine Abscheidevorrichtung,
- mindestens einen Apparat zur Kondensation der Brüden aus der thermischen Vorbehandlungsstufe,
- mindestens einen Apparat zur thermischen Hydrolyse,
- mindestens einen Apparat zur Abtrennung von NH₃ aus der Flüssigphase der thermischen Hydrolysestufe.

* * * * *

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/005847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/04 C02F1/20 C07D251/60
ADD. C02F101/38 C02F101/16 C02F103/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102 29 103 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15 January 2004 (2004-01-15) cited in the application paragraphs [0018], [0020], [0021]; claims 10-14; figure 1	1-21
A	WO 01/46159 A (EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.R.L; NOE', SERGIO; PARMEGIANI, M) 28 June 2001 (2001-06-28) cited in the application figure 3	1-21
A	WO 02/081379 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION; HAN, JOO-HEE; NOH, MIN-JEONG; CHOI, YOUNG) 17 October 2002 (2002-10-17) page 6, lines 10-16; claims 1,7; figure 1; examples 5-7	1-21
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2006

Date of mailing of the international search report

23/08/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Iddekinge, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/005847

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 013 757 A (BERKOWITZ ET AL) 22 March 1977 (1977-03-22) column 2, lines 16-31,49-65; claims 1,2 -----	1-21
A	DE 19 30 844 A1 (ALLIED CHEMICAL CORP) 2 January 1970 (1970-01-02) page 4, last paragraph - page 8, line 14; figure 1 -----	1-21
A	US 4 663 387 A (LAHALIH ET AL) 5 May 1987 (1987-05-05) claim 13; figures 1,2 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/005847

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10229103	A1	15-01-2004	AT 319658 T AU 2003249863 A1 BR 0312027 A CN 1662452 A WO 2004000733 A1 EP 1527019 A1 US 2006011560 A1	15-03-2006 06-01-2004 22-03-2005 31-08-2005 31-12-2003 04-05-2005 19-01-2006
WO 0146159	A	28-06-2001	AT 303368 T AU 2220001 A BR 0016905 A CA 2394815 A1 CN 1434809 A DE 60022387 D1 DE 60022387 T2 EA 3868 B1 EG 22709 A EP 1240151 A2 ES 2248158 T3 IT MI992684 A1 PL 356324 A1 TW 224098 B US 2003100758 A1	15-09-2005 03-07-2001 22-10-2002 28-06-2001 06-08-2003 06-10-2005 14-06-2006 30-10-2003 30-07-2003 18-09-2002 16-03-2006 22-06-2001 28-06-2004 21-11-2004 29-05-2003
WO 02081379	A	17-10-2002	CN 1501889 A KR 2002078538 A	02-06-2004 19-10-2002
US 4013757	A	22-03-1977	BE 840817 A1 CA 1060593 A1 DE 2616054 A1 ES 447069 A1 GB 1497493 A IT 1059104 B JP 51126967 A NL 7604038 A	15-10-1976 14-08-1979 28-10-1976 01-06-1977 12-01-1978 31-05-1982 05-11-1976 19-10-1976
DE 1930844	A1	02-01-1970	FR 2011227 A5 GB 1256178 A NL 6909285 A US 3496176 A	27-02-1970 08-12-1971 23-12-1969 17-02-1970
US 4663387	A	05-05-1987	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C02F1/04 C02F1/20 C07D251/60
ADD. C02F101/38 C02F101/16 C02F103/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C02F C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 29 103 A1 (AGROLINZ MELAMIN GMBH, LINZ) 15. Januar 2004 (2004-01-15) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0018], [0020], [0021]; Ansprüche 10-14; Abbildung 1 -----	1-21
A	WO 01/46159 A (EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.R.L; NOE', SERGIO; PARMEGIANI, M) 28. Juni 2001 (2001-06-28) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 3 -----	1-21
A	WO 02/081379 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION; HAN, JOO-HEE; NOH, MIN-JEONG; CHOI, YOUNG) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Seite 6, Zeilen 10-16; Ansprüche 1,7; Abbildung 1; Beispiele 5-7 ----- -/-	1-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Iddekinge, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005847

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 013 757 A (BERKOWITZ ET AL) 22. März 1977 (1977-03-22) Spalte 2, Zeilen 16-31,49-65; Ansprüche 1,2 -----	1-21
A	DE 19 30 844 A1 (ALLIED CHEMICAL CORP) 2. Januar 1970 (1970-01-02) Seite 4, letzter Absatz - Seite 8, Zeile 14; Abbildung 1 -----	1-21
A	US 4 663 387 A (LAHALIH ET AL) 5. Mai 1987 (1987-05-05) Anspruch 13; Abbildungen 1,2 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10229103 A1	15-01-2004	AT 319658 T AU 2003249863 A1 BR 0312027 A CN 1662452 A WO 2004000733 A1 EP 1527019 A1 US 2006011560 A1	15-03-2006 06-01-2004 22-03-2005 31-08-2005 31-12-2003 04-05-2005 19-01-2006
WO 0146159 A	28-06-2001	AT 303368 T AU 2220001 A BR 0016905 A CA 2394815 A1 CN 1434809 A DE 60022387 D1 DE 60022387 T2 EA 3868 B1 EG 22709 A EP 1240151 A2 ES 2248158 T3 IT MI992684 A1 PL 356324 A1 TW 224098 B US 2003100758 A1	15-09-2005 03-07-2001 22-10-2002 28-06-2001 06-08-2003 06-10-2005 14-06-2006 30-10-2003 30-07-2003 18-09-2002 16-03-2006 22-06-2001 28-06-2004 21-11-2004 29-05-2003
WO 02081379 A	17-10-2002	CN 1501889 A KR 2002078538 A	02-06-2004 19-10-2002
US 4013757 A	22-03-1977	BE 840817 A1 CA 1060593 A1 DE 2616054 A1 ES 447069 A1 GB 1497493 A IT 1059104 B JP 51126967 A NL 7604038 A	15-10-1976 14-08-1979 28-10-1976 01-06-1977 12-01-1978 31-05-1982 05-11-1976 19-10-1976
DE 1930844 A1	02-01-1970	FR 2011227 A5 GB 1256178 A NL 6909285 A US 3496176 A	27-02-1970 08-12-1971 23-12-1969 17-02-1970
US 4663387 A	05-05-1987	KEINE	