



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107445180 B

(45)授权公告日 2019.06.25

(21)申请号 201710645133.8

C07C 211/05(2006.01)

(22)申请日 2017.08.01

C07C 211/48(2006.01)

C02F 9/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107445180 A

(56)对比文件

CN 101205103 A,2008.06.25,

CN 105541604 A,2016.05.04,

CN 102381795 A,2012.03.21,

(43)申请公布日 2017.12.08

(73)专利权人 青岛长荣化工科技有限公司

地址 266000 山东省青岛市平度市新河生

态化工科技产业基地复水路1号

审查员 吕艳玲

(72)发明人 韩忠山 韩明序 杨松慧 徐洪贵

(74)专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理

有限公司 37241

代理人 刘晓娟 郝团代

(51)Int.Cl.

C01C 1/16(2006.01)

C07C 209/86(2006.01)

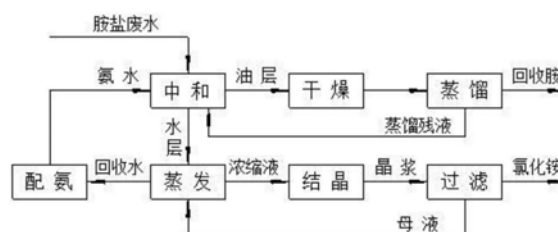
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种胺盐废水的处理工艺

(57)摘要

本发明涉及一种胺盐废水的处理工艺,属于化工生产技术领域。本发明的胺盐废水的处理工艺,以氨水代替氢氧化钠液碱回收作为缚酸剂的叔胺,依次经中和、干燥、蒸馏处理,得到回收胺,收率95%,纯度99%,含水0.05%,可以套用于缚酸,中和产生的氯化铵废水依次经蒸发、结晶、过滤,得到副产的氯化铵,含水约6%,可用作农铵,同时蒸发得到的回收水,经配氨后套用于中和。本发明的处理工艺成本较低,物尽其用,具有原子经济性,且处理过程无三废排放,实现了清洁生产。



1. 一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 中和:在中和釜中,加入胺盐废水,搅拌,用冷却水控制中和反应过程温度为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$,逐渐加入氨水至 $\text{pH}=7\sim 9$,加氨完毕继续搅拌,静置,分出水相即为铵盐废水,油相转移至干燥釜;

(2) 干燥:搅拌,加入浓度为 $30\%\sim 70\%$ 的液碱萃取脱水,液碱与油相体积比为 $0.01\sim 1:1$,加毕液碱继续搅拌,静置,分出水相,油相转移至蒸馏釜;

(3) 蒸馏:将油相用 $0.01\sim 0.6\text{MPa}$ 的低压蒸汽加热蒸馏,真空度为 $0\sim 0.1\text{MPa}$,收集馏出液即为回收胺,蒸馏残液转移至中和釜与下一批胺盐废水合并处理;

(4) 蒸发:将步骤(1)获得的铵盐废水加入蒸发器,用 $0.01\sim 0.6\text{MPa}$ 的低压蒸汽加热蒸发浓缩,至氯化铵达到过饱和,浓缩液趁热转移至结晶釜,蒸发出的水蒸汽用冷却水冷凝即得回收水;

(5) 配氨:将步骤(4)获得的回收水加入配氨釜,用冷却水控制配氨过程温度为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$,向其中通入氨气,检控氨水浓度,当氨水浓度为 $10\%\sim 20\%$ 时,停止通入氨气,氨水待用于步骤(1);

(6) 结晶:在结晶釜中,搅拌,用冷却水冷却氯化铵过饱和液,至温度降至 40°C ,氯化铵结晶析出形成晶浆;

(7) 过滤:启动离心机,将步骤(6)获得的晶浆加入离心机中,离心过滤完毕,将滤饼——副产氯化铵卸出并包装,滤液即母液返回步骤(4)与新鲜的铵盐废水合并蒸发浓缩;

所述的胺为三乙胺、N,N-二甲基苯胺或N,N-二乙基苯胺,胺盐为三乙胺盐酸盐、N,N-二甲基苯胺盐酸盐或N,N-二乙基苯胺盐酸盐,胺盐废水为三乙胺盐酸盐、N,N-二甲基苯胺盐酸盐或N,N-二乙基苯胺盐酸盐的水溶液。

2. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(1)中的铵盐废水为氯化铵水溶液。

3. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(2)中的碱为氢氧化钠,液碱为氢氧化钠水溶液。

4. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(2)中调节搅拌转速为 $60\sim 150\text{r/min}$,分离出水相后,检测水相——液碱浓度,当液碱浓度 $<30\%$ 时通过蒸除部分水提浓,保持液碱浓度在 $30\%\sim 70\%$ 套用。

5. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(4)中的蒸发为三效蒸发。

6. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(6)中调节搅拌转速为 $60\sim 120\text{r/min}$,冷却速率为 $0.1\sim 5^{\circ}\text{C/min}$ 。

7. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述冷却水为循环冷却水,温度为 $0\sim 35^{\circ}\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述一种胺盐废水的处理工艺,其特征在于,所述步骤(7)中的离心机为全衬塑PE材质的离心机,滤布为尼龙材质的 $100\sim 400$ 目滤布。

一种胺盐废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化工生产技术领域,具体涉及一种胺盐废水的处理工艺。

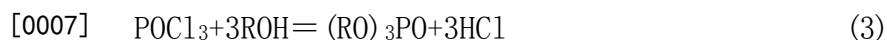
背景技术

[0002] 酯是一类重要的化工产品,应用领域广阔。低分子量的酯可用作溶剂,分子量较大的酯是良好的增塑剂。许多带有支链的醇形成的酯是优良的润滑油。酯还可用于香料、香精、化妆品、肥皂和药品等工业。

[0003] 酯通常由羧酸与醇直接反应制得——直接酯化反应,但是对于一些活性较低、空间位阻较大的羧酸或醇,直接酯化反应难以进行,采取酰氯醇解反应是较为可行的方法。



[0005] 酰氯可推广到除碳酰氯外的其它酰氯,如亚磷酰氯、磷酰氯、膦酰氯、磺酰氯等。这些酰氯醇解反应生成的酯具有特殊的功能,属于专用与精细化学品。



[0009] 从反应式(1)~(4)可见,酰氯醇解反应的副产物都是氯化氢(HCl)。副产物HCl必须及时地去除,否则裂解目标产物——酯,生成酸和氯代烃。



[0013] 式(5)中:R、R¹——烷基;X——C、SO。

[0014] 副产物氯化氢的存在对目标产物酯的收率影响巨大,必须在它生成的第一时间脱除。原料酰氯和目标产物酯遇水易水解,尤其在碱性条件下,故不能采用无机碱在原位脱除氯化氢,因无机碱与氯化氢反应生成水。

[0015] 为便于控制反应,避免副产物氯化氢降解目标产物——酯,通常采用芳烃作溶剂,三乙胺、N,N-二甲基苯胺或N,N-二乙基苯胺作缚酸剂,在原位与氯化氢反应生成固体的胺盐。



[0017] 反应混合物中含有固体的胺盐,影响流动性,后处理时首先水洗,使胺盐溶于水而被分出,留下目标产物——酯在溶剂中,再通过蒸馏分离即可得到纯净的酯。

[0018] 为节约成本,保护环境,必须对胺盐溶于水产生的胺盐废水进行处理,回收胺套用。通常采用氢氧化钠液碱回收胺。



[0020] 用氢氧化钠回收胺存在一些不足之处,主要表现在:氢氧化钠价格较贵,回收胺成本较高;产生含氯化钠的废水,几乎无使用价值;废水中含有有机物,COD超标,排放污染环境。因此,对传统的胺盐废水的处理工艺进行改进,确定一种胺盐废水的处理新工艺,具有

重要的现实意义。

发明内容

[0021] 针对降低成本、减少废水排放的需要,本发明的目的在于提供一种胺盐废水的处理工艺。

[0022] 本发明采取的技术方案为:

[0023] 一种胺盐废水的处理工艺,具体包括以下步骤:

[0024] (1) 中和:在中和釜中,加入胺盐废水,搅拌,用冷却水控制中和反应过程温度为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$,逐渐加入氨水至 $\text{pH}=7\sim 9$,加氨完毕继续搅拌,静置,分出水相即为铵盐废水,油相转移至干燥釜;

[0025] (2) 干燥:搅拌,加入浓度为 $30\%\sim 70\%$ 的液碱萃取脱水,液碱与油相体积比为 $0.01\sim 1:1$,加毕液碱继续搅拌,静置,分出水相,油相转移至蒸馏釜;

[0026] (3) 蒸馏:将油相用 $0.01\sim 0.6\text{MPa}$ 的低压蒸汽加热蒸馏,真空度为 $0\sim 0.1\text{MPa}$,收集馏出液即为回收胺,蒸馏残液转移至中和釜与下一批胺盐废水合并处理;

[0027] (4) 蒸发:将步骤(1)获得的铵盐废水加入蒸发器,用 $0.01\sim 0.6\text{MPa}$ 的低压蒸汽加热蒸发浓缩,至氯化铵达到过饱和,浓缩液趁热转移至结晶釜,蒸发出的水蒸汽用冷却水冷凝即得回收水;

[0028] (5) 配氨:将步骤(4)获得的回收水加入配氨釜,用冷却水控制配氨过程温度为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$,向其中通入氨气,检控氨水浓度,当氨水浓度为 $10\%\sim 20\%$ 时,停止通入氨气,氨水待用于步骤(1);

[0029] (6) 结晶:在结晶釜中,搅拌,用冷却水冷却氯化铵过饱和液,至温度降至 40°C ,氯化铵结晶析出形成晶浆;

[0030] (7) 过滤:启动离心机,将步骤(6)获得的晶浆加入离心机中,离心过滤完毕,将滤饼——副产氯化铵卸出并包装,滤液即母液返回步骤(4)与新鲜的铵盐废水合并蒸发浓缩。

[0031] 进一步的,所述的胺为能牢固缚住氯化氢、不溶于水或微溶于水的弱碱性叔胺,包括三乙胺、N,N-二甲基苯胺或N,N-二乙基苯胺等。

[0032] 进一步的,所述的胺盐为上述叔胺的盐酸盐,包括三乙胺盐酸盐、N,N-二甲基苯胺盐酸盐或N,N-二乙基苯胺盐酸盐等。

[0033] 进一步的,所述的胺盐废水为上述叔胺盐酸盐的水溶液,包括三乙胺盐酸盐废水、N,N-二甲基苯胺盐酸盐废水或N,N-二乙基苯胺盐酸盐废水。

[0034] 进一步的,所述的铵盐废水为氨水与胺盐废水作用产生的氯化铵水溶液。

[0035] 进一步的,所述步骤(2)中的碱为氢氧化钠,液碱为氢氧化钠水溶液。

[0036] 进一步的,所述步骤(2)中调节搅拌转速为 $60\sim 150\text{r/min}$,分离出水相后,检测水相——液碱浓度,当液碱浓度 $<30\%$ 时通过蒸除部分水提浓,保持液碱浓度在 $30\%\sim 70\%$ 套用。

[0037] 进一步的,所述步骤(4)中的蒸发为三效蒸发,其中第一效利用生蒸汽加热,第二效和第三效利用前一效产生的二次蒸汽加热,过程节能。

[0038] 进一步的,所述步骤(6)中调节搅拌转速为 $60\sim 120\text{r/min}$,冷却速率为 $0.1\sim 5^{\circ}\text{C/min}$ 。

[0039] 进一步的,所述冷却水为循环冷却水,温度为0~35℃,以之作冷媒,节水,节能。

[0040] 进一步的,所述步骤(7)中的离心机为全衬塑PE材质的离心机,滤布为尼龙材质的100~400目滤布,耐氯离子腐蚀,同时可以过滤出微细颗粒的氯化铵,获得的湿铵可以干燥也可以不干燥就可用作农铵。

[0041] 本发明的操作步骤(1)~(7),是胺盐废水的处理工艺过程步骤,过程均为常见的反应过程和单元操作,技术上可靠,经济上合理。

[0042] 本发明的有益效果为:

[0043] 本发明的采用中和工艺处理胺盐废水,回收胺,以廉价的氨水代替价格较贵的氢氧化钠液碱,成本较低,每回收1吨胺节省450~650元,年节省100~150万元;干燥工艺中:回收胺用浓液碱萃取脱水,处理速度快,脱水效果好,使含水可达0.5%以下,而且回收液碱经蒸发提浓就可套用,规避传统石灰干燥剂存在的固体废渣排放问题;蒸馏工艺中:再次提纯,除去全部高沸点杂质和部分水分,使回收胺的纯度达99.5%以上,含水在0.05%以下,质量优于新鲜的胺;)蒸发工艺中:浓缩氯化铵废水并回收蒸发的含氨水,采用三效蒸发方式,与传统单效蒸发比较节约蒸汽约70%;配氨工艺中:采用蒸发回收水配制氨水,氨水套用于步骤(1)的中和工艺,实现循环经济、废水零排放和清洁生产;结晶工艺中:冷却热的氯化铵浓缩液,使析出氯化铵晶体,采用循环水代替一次性冷却水或冷冻盐水作冷媒,节水,节能;过滤工艺中:回收氯化铵固体,处理速度快,含水量在7%以下,符合农铵标准要求,无需干燥,节能。

附图说明

[0044] 图1为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0045] 下面结合附图和实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0046] 一种胺盐废水的处理工艺,所采用的装置具体如下:

[0047] 中和:在1000L搪玻璃反应釜中进行,反应釜带有夹套和搅拌,夹套通入冷却水降温,搅拌转速通过变频器控制。

[0048] 干燥:在具有蒸馏和萃取多功能的装置中进行,干燥釜为1000L碳钢材质的搅拌釜,搅拌转速由变频器控制,釜外带有夹套,当需要蒸除部分水分时,才在夹套中通入蒸汽加热。

[0049] 蒸馏:在321不锈钢材质的蒸馏单元操作装置中进行,蒸馏釜容积500L。

[0050] 蒸发:在钛材制造的三效蒸发器中进行,蒸发能力200L/h水。

[0051] 配氨:在具有回流冷凝功能的装置中进行,配氨釜材质为碳钢、容积500L,带有夹套和搅拌,夹套和回流冷凝器中通入冷却水控制配氨温度,搅拌为恒速搅拌。

[0052] 结晶:在带有夹套和搅拌的500L搪玻璃釜中进行,夹套通入冷却水控制结晶速率和温度,搅拌器通过变频器控制搅拌转速。

[0053] 过滤:离心机为全衬塑PE材质的平板离心机,型号为PSB1200型,转鼓直径1200,转速800r/min,分离因数430,电机功率15kw,滤布为尼龙材质的200目滤布。

[0054] 所述冷却水为循环冷却水,温度为15~30℃。

[0055] 实施例1三乙胺盐酸盐废水的处理

[0056] (1) 中和:在中和釜中,加入三乙胺盐废水400L,调节搅拌转速为80~120r/min,用冷却水控制中和反应过程温度为15~40℃,逐渐加入15%~20%氨水至pH=7~8,加氨时间30min,加氨完毕继续搅拌10min,静置5min,分出水相即氯化铵废水,油相转移至干燥釜;

[0057] (2) 干燥:调节搅拌转速为60~120r/min,加入浓度为50%~60%的液碱萃取脱水,液碱与油相体积比为0.5~1:1,加毕液碱继续搅拌5min,静置5min,分出水相,油相转移至蒸馏釜,检测水相——液碱浓度,当浓度<50%时将分出的水相再转移至干燥釜,通过蒸除部分水提浓,保持液碱浓度在50%~60%套用;

[0058] (3) 蒸馏:将油相用0.05~0.1MPa的蒸汽加热蒸馏,在常压下蒸馏至料温升至105℃,收集馏出液即为回收三乙胺,当出料速度明显变慢时停止蒸馏,蒸馏残液转移至中和釜与下一批三乙胺盐酸盐废水合并处理,回收三乙胺收率87%,纯度99.8%,含水0.05%;

[0059] (4) 蒸发:将步骤(1)获得的氯化铵废水连续加入一效蒸发器,用0.3~0.4MPa的蒸汽加热,氯化铵废水接着依次进入二效和三效蒸发器,蒸发浓缩至氯化铵达到过饱和,温度为90~120℃,趁热转移至结晶釜,蒸发出的水蒸汽用冷却水冷凝即得回收水;

[0060] (5) 配氨:将步骤(4)获得的回收水取300L加入配氨釜,启动搅拌,用冷却水控制配氨过程温度为15~40℃,向其中通入氨气,检控氨水浓度,当氨水浓度在15%~20%范围时,停止通入氨气,氨水待用于步骤(1);

[0061] (6) 结晶:在结晶釜中,调节搅拌转速为80~120r/min,在夹套中通入冷却水冷却氯化铵过饱和液,冷却速率为1~2℃/min,降温至40℃,氯化铵结晶析出形成晶浆,固含量约为30%;

[0062] (7) 过滤:放好滤布,启动离心机,将步骤(6)获得的晶浆加入离心机的转鼓内,离心过滤完毕,将滤饼——副产氯化铵卸出,检测含水6.4%,装入吨袋,滤液——母液返回步骤(4)与新鲜的铵盐废水合并蒸发浓缩。

[0063] 实施例2N,N-二甲基苯胺盐酸盐废水的处理

[0064] (1) 中和:在中和釜中,加入N,N-二甲基苯胺盐酸盐废水400L,调节搅拌转速为80~120r/min,用冷却水控制中和反应过程温度为15~40℃,逐渐加入12%~17%氨水至pH=7~8,加氨时间30min,加氨完毕继续搅拌10min,静置5min,分出水相即氯化铵废水,油相转移至干燥釜;

[0065] (2) 干燥:调节搅拌转速为60~120r/min,加入浓度为40%~50%的液碱萃取脱水,液碱与油相体积比为0.5~1:1,加毕液碱继续搅拌10min,静置5min,分出水相,油相转移至蒸馏釜,检测水相——液碱浓度,当浓度<40%时将分出的水相再转移至干燥釜,通过蒸除部分水提浓,保持液碱浓度在40%~50%套用;

[0066] (3) 蒸馏:将油相用0.1~0.2MPa的蒸汽加热蒸馏,真空度为0.6~0.95MPa,蒸馏至料温升至140℃,收集馏出液即为回收N,N-二甲基苯胺,当出料速度明显变慢时停止蒸馏,蒸馏残液转移至中和釜与下一批N,N-二甲基苯胺盐酸盐废水合并处理,回收N,N-二甲基苯胺收率92%,纯度99.7%,含水0.03%;

[0067] (4) 蒸发:将步骤(1)获得的氯化铵废水连续加入一效蒸发器,用0.3~0.4MPa的蒸汽加热,氯化铵废水接着依次进入二效和三效蒸发器,蒸发浓缩至氯化铵达到过饱和,温度为90~120℃,趁热转移至结晶釜,蒸发出的水蒸汽用冷却水冷凝即得回收水;

[0068] (5) 配氨:将步骤(4)获得的回收水取300L加入配氨釜,启动搅拌,用冷却水控制配氨过程温度为15~40℃,向其中通入氨气,检控氨水浓度,当氨水浓度在12%~17%范围时,停止通入氨气,氨水待用于步骤(1);

[0069] (6) 结晶:在结晶釜中,调节搅拌转速为80~120r/min,在夹套中通入冷却水冷却氯化铵过饱和液,冷却速率为1~2℃/min,降温至40℃,氯化铵结晶析出形成晶浆,固含量约为30%;

[0070] (7) 过滤:放好滤布,启动离心机,将步骤(6)获得的晶浆加入离心机的转鼓内,离心过滤完毕,将滤饼——副产氯化铵卸出,检测含水约6.6%,装入吨袋,滤液——母液返回步骤(4)与新鲜的铵盐废水合并蒸发浓缩。

[0071] 实施例3N,N-二乙基苯胺盐酸盐废水的处理

[0072] (1) 中和:在中和釜中,加入N,N-二乙基苯胺盐酸盐废水400L,调节搅拌转速为80~120r/min,用冷却水控制中和反应过程温度为15~40℃,逐渐加入10%~15%氨水至pH=7~8,加氨时间30min,加氨完毕继续搅拌10min,静置5min,分出水相即氯化铵废水,油相转移至干燥釜;

[0073] (2) 干燥:调节搅拌转速为60~120r/min,加入浓度为30%~40%的液碱萃取脱水,液碱与油相体积比为0.5~1:1,加毕液碱继续搅拌10min,静置5min,分出水相,油相转移至蒸馏釜,检测水相——液碱浓度,当浓度<30%时将分出的水相再转移至干燥釜,通过蒸除部分水提浓,保持液碱浓度在30%~40%套用;

[0074] (3) 蒸馏:将油相用0.1~0.2MPa的蒸汽加热蒸馏,真空度为0.6~0.95MPa,蒸馏至料温升至150℃,收集馏出液即为回收N,N-二乙基苯胺,当出料速度明显变慢时停止蒸馏,蒸馏残液转移至中和釜与下一批N,N-二乙基苯胺盐酸盐废水合并处理,回收N,N-二乙基苯胺收率93%,纯度99.6%,含水0.04%;

[0075] (4) 蒸发:将步骤(1)获得的氯化铵废水连续加入一效蒸发器,用0.3~0.4MPa的蒸汽加热,氯化铵废水接着依次进入二效和三效蒸发器,蒸发浓缩至氯化铵达到过饱和,温度为90~120℃,趁热转移至结晶釜,蒸发出的水蒸汽用冷却水冷凝即得回收水;

[0076] (5) 配氨:将步骤(4)获得的回收水取300L加入配氨釜,启动搅拌,用冷却水控制配氨过程温度为15~40℃,向其中通入氨气,检控氨水浓度,当氨水浓度在10%~15%范围时,停止通入氨气,氨水待用于步骤(1);

[0077] (6) 结晶:在结晶釜中,调节搅拌转速为80~120r/min,在夹套中通入冷却水冷却氯化铵过饱和液,冷却速率为1~2℃/min,降温至40℃,氯化铵结晶析出形成晶浆,固含量约为30%;

[0078] (7) 过滤:放好滤布,启动离心机,将步骤(6)获得的晶浆加入离心机的转鼓内,离心过滤完毕,将滤饼——副产氯化铵卸出,检测含水约6.3%,装入吨袋,滤液——母液返回步骤(4)与新鲜的铵盐废水合并蒸发浓缩。

[0079] 以廉价的氨水代替价格较贵的氢氧化钠液碱,处理工艺胺盐废水,回收用作缚酸剂的叔胺,成本较低;回收得到的胺、水,循环使用,副产氯化铵用作农铵,做到物尽其用,具有原则经济性;处理过程无三废排放,绿色环保,实现了清洁生产。

[0080] 以上所述并非是对本发明的限制,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实质范围的前提下,还可以做出若干变化、改型、添加或替换,这些改进

和润饰也应视为本发明的保护范围。

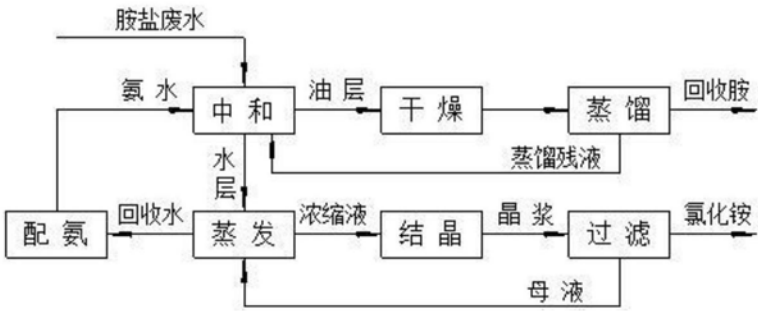


图1