



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101337707 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200810021929. 7

(22) 申请日 2008. 08. 08

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 魏凤玉 耿军

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

C02F 1/42 (2006. 01)

B01J 49/00 (2006. 01)

C02F 103/24 (2006. 01)

C02F 101/38 (2006. 01)

审查员 王鑫

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种离子交换法处理二甲胺废水的方法

(57) 摘要

一种离子交换法处理二甲胺废水的方法是将经过滤除去悬浮物的废水与强酸性阳离子交换树脂于 10 ~ 90℃ 条件下进行离子交换, 当树脂吸附二甲胺饱和后用浓度为 0. 1 ~ 8M 的无机酸液洗脱二甲胺使树脂再生。本方法废水中二甲胺除去率 $\geq 96\%$, 使废水或达标排放或循环使用, 解吸后的二甲胺形成高浓度的二甲胺盐可回收利用。本方法工艺简单、操作方便, 处理成本低, 没有二次污染, 实现了二甲胺废水的绿色无害化处理。

1. 一种离子交换法处理二甲胺废水的方法,包括废水过滤、离子交换和树脂再生,其特征在于:过滤后的废水与强酸性阳离子交换树脂于 10 ~ 90℃条件下进行离子交换,当树脂由交换态变成饱和态时用浓度为 0.1 ~ 8M 的无机酸于 10 ~ 70℃条件下洗脱吸附的二甲胺使树脂再生。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:树脂再生时使用浓度为 0.5 ~ 4M 的无机酸液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:所述的无机酸选自硫酸或盐酸。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的强酸性阳离子交换树脂选自 001x7 型或 061 型或 D072 型强酸性阳离子交换树脂。

一种离子交换法处理二甲胺废水的方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业废水的处理方法,特别涉及人造革工业中生成的废水处理方法,确切地说是一种离子交换法处理二甲胺废水的方法。

背景技术

[0002] 二甲胺(dimethylamine)在室温下是气体,有类似氨的气味。易溶于水,溶于乙醇和乙醚。易燃烧,有弱碱性,与无机酸生成易溶于水的盐类。二甲胺具有强刺激性,废水中含量较低时有较难闻的鱼腥臭,浓度较高则会对眼和呼吸道有强烈的刺激作用。

[0003] 二甲胺(DMA)是甲胺类物质中应用最广泛、需求量最大的一种,被广泛用于农药、医药、有机合成、橡胶、皮革各工业领域以及用于生产塑料、离子交换树脂、催化剂、润滑油添加剂等。目前,我国近三分之一的二甲胺被用于生产二甲基甲酰胺(DMF),DMF是一种很常用的工业溶剂,在聚氨酯行业中作为洗涤固化剂,主要用于湿法合成革生产。DMF作为溶剂使用时,一般采用精馏法回收,此时它受热水解生成二甲胺和甲酸,因此会产生大量含DMA的废水。据统计,每年仅制革行业排放的含DMA废水就有1亿多吨。

[0004] 目前,二甲胺废水的处理方法国内外报到的较少。由于DMA沸点低(7.4℃),目前国内外企业处理DMA废水多采用吹脱法和蒸馏法。吹脱法只是将水中的二甲胺部分解吸转移到空气中,未能实现二甲胺的真正处理;精馏法设备投资大、能耗高。也有文献提出采用过氧化氢氧化法处理二甲胺废水,但因存在运行费用高而未能实际应用。如吕伟其提出了先用空气吹脱水中的二甲胺、再通过硫酸吸收空气中二甲胺的方法,但该方法也存在运行费用高的问题。因此,寻找高效、低能耗的二甲胺废水处理方法具有较好的应用前景和社会意义。

[0005] 离子交换树脂是一种在交联聚合物结构中含有离子交换基团的功能高分子材料,具有交换、选择、吸附和催化等功能。在工业废水处理中,离子交换法因树脂可再生且操作简单、工艺成熟、流程短,目前广泛用于高纯水制备,在废水处理方面主要用于回收重金属、贵金属和稀有金属,净化有毒物质,除去废水中的极性有机物质如酚、酸、胺等。

三、发明内容

[0006] 本发明针对上述现有技术所存在的不足,旨在提供一种可回收DMA且高效率的离子交换法处理DMA废水的方法,所要解决的技术问题是遴选能与DMA实现离子交换的离子交换树脂以及交换饱和后的再生。

[0007] 离子交换法的基本原理是废水中待处理的物质(离子)在通过离子交换树脂时,与树脂上可交换的离子进行离子交换,废水中待处理的物质吸附在树脂上,而树脂上的离子被取代下来进入处理后的废水中,其结果使废水中待处理的物质浓度大幅度降低,废水得以净化;树脂在饱和吸附后经过解吸得到再生,重新使用;解吸得到高浓度的待处理的物质可综合利用。

[0008] 试验表明,本离子交换法处理DMA废水选择强酸性阳离子交换树脂可实现交换过

程,即树脂中的 H^+ 可以同废水中的 DMA 实现交换,结果 DMA 被吸附在树脂中使废水净化,树脂中的 H^+ 进入废水中,经简单中和后循环使用。随着交换过程的进行,树脂由交换态转变成饱和态,此时应对树脂进行解吸脱附的再生处理,所谓再生处理就是用酸液洗脱饱和态树脂中吸附的 DMA,这是一个逆交换过程,即酸液中的 H^+ 与树脂中吸附的 DMA 实现交换,当 DMA 被解吸、脱附后饱和态树脂便被还原为交换态得以再生,同时 DMA 生成较为纯净的高浓度的盐溶液,称洗脱液,该洗脱液可回收利用。

[0009] 本处理方法包括废水过滤、离子交换和树脂再生,与现有技术的区别是过滤后的废水与强酸性离子交换树脂在 $10 \sim 90^\circ C$ 条件下实现离子交换,去除废水中的 DMA,当树脂由交换态变成饱和态时,用浓度为 $0.1 \sim 8M$ (摩尔浓度,下同) 的无机酸溶液于 $10 \sim 70^\circ C$ 条件下洗脱吸附的 DMA 使树脂再生。优选浓度为 $0.5 \sim 4M$ 的无机酸溶液。

[0010] 所述的温度并不表示在离子交换或树脂再生过程中需要升温或降温,而是表示在不同操作条件下都可进行离子交换和树脂再生,对刚排出的带有温度的废水也可以直接进行离子交换,这时带有温度的饱和树脂也可以直接用酸液再生。

[0011] 所述的无机酸选自硫酸或盐酸。

[0012] 所述的强酸性阳离子交换树脂选自 001x7 型或 061 型或 D072 型或 732 型等强酸性阳离子交换树脂。

[0013] 离子交换过程采用顺流或逆流连续式固定床或者多级流动床或者多级搅拌吸附槽等装置,废水流经交换设备的流速视废水中的 DMA 的浓度和树脂的量由实验确定,通常为 $2 \sim 15m^3/ht$ 。

[0014] 树脂再生过程采用逆流或顺流连续式固定床或者单级间歇或多级连续搅拌槽进行洗脱。洗脱时间、次数视树脂的性质、DMA 吸附量和洗脱液(酸液)浓度由实验确定。

[0015] 本二甲胺废水处理具有处理成本低、二甲胺去除率 $\geq 96\%$ 、工艺简单、易于操作、没有二次污染等优点。采用离子交换法处理 DMA 废水,废水达标排放(DMA 浓度 $\leq 20ppm$),回收的 DMA 可综合利用,整个工艺工程中不产生新的污染,从而实现了二甲胺废水的绿色无害化处理,且处理费用远低于现有工业生产中的精馏法,具有很好的经济效益,是处理 DMA 废水的较理想方法。再生过程中 DMA 的洗脱率 $\geq 95\%$,树脂吸附容量降低 $< 1\%$ 。

四、具体实施方式

[0016] 实施例 1. 吸附

[0017] 将 $10 \sim 20g$ 001x7 型强酸性阳离子交换树脂装入吸附柱中($\Phi 30 \times 400mm$)。将室温下的 DMA 废水($300 \sim 400mg/L$)以 $20mL/min$ 的流量通过树脂床层,处理量为 $7000 \sim 8000mL$,经树脂处理后,废水中 DMA 含量 $12 \sim 16mg/L$,DMA 去除率 96% 。

[0018] 实施例 2. 吸附

[0019] 将 $10 \sim 20g$ 061 型强酸性阳离子交换树脂装入吸附柱中($\Phi 30 \times 400mm$)。将室温下的 DMA 废水($100 \sim 200mg/L$)以 $5 \sim 15mL/min$ 的流量通过树脂床层,处理量为 $15000 \sim 16000mL$,经树脂处理后,废水中 DMA 含量低于 $3 \sim 6mg/L$,DMA 去除率 97% 。

[0020] 实施例 3. 吸附

[0021] 将 $10 \sim 20g$ D072 型强酸性阳离子交换树脂装入吸附柱中($\Phi 40 \times 400mm$)。将室

温下的DMA废水(300~400mg/L)以5~10mL/min的流量通过树脂床层,处理量为7000~8000mL,经树脂处理后,废水中DMA含量低于6~8mg/L,DMA去除率98%。

[0022] 实施例4. 吸附

[0023] 将10~20g 732型强酸性阳离子交换树脂装入吸附柱中(Φ 30×400mm)。将温度为50~80℃浓度为300~400mg/L的DMA废水以5~20mL/min的流量通过树脂床层,处理量为7000~8000mL,经树脂处理后,废水中DMA含量6~8mg/L,DMA去除率98%。

[0024] 实施例5. 解吸

[0025] 用100~200mL稀硫酸(0.5~4M)在室温下以2~10ml/min的流量顺流通过吸附饱和的树脂床层进行脱附,DMA洗脱率在96%以上。解吸下的洗脱液为2~3M的二甲胺硫酸盐。经树脂解吸操作后,DMA回收率>90%,树脂吸附容量降低不超过1%。

[0026] 实施例6. 解吸

[0027] 用100~200mL稀硫酸(0.5~4M)在室温下以2~10ml/min的流量逆流通过吸附饱和的树脂床层进行脱附,DMA洗脱率在98%以上。解吸下的洗脱液为3~6M的二甲胺硫酸盐。经上述树脂吸附操作,DMA回收率>90%,树脂吸附容量降低不超过1%。

[0028] 实施例7. 解吸

[0029] 用100~200mL 50℃的稀硫酸(浓度为2~4M)下以2~10ml/min的流量顺流通过吸附饱和的树脂床层进行脱附,DMA洗脱率在96%以上。解吸下的洗脱液为3~6M的二甲胺硫酸盐。经上述树脂吸附操作,DMA回收率>90%。树脂反复使用10次后其吸附容量降低不超过5%,且每次的洗脱率都在93%以上。

[0030] 实施例8. 解吸

[0031] 用100~200mL稀盐酸(浓度为4~8M)在室温下以2~10ml/min的流量顺流通过吸附饱和的树脂床层进行脱附,DMA洗脱率在96%以上。解吸下的洗脱液为3~6M的二甲胺盐酸盐,经减压蒸馏浓缩后结晶,可得到无色透明的二甲胺盐酸盐晶体,纯度达80%以上。经上述树脂吸附操作,DMA回收率>90%,树脂吸附容量降低不超过1%。

[0032] 实施例9. 工业应用

[0033] 在 Φ 1200×5600mm离子交换设备中,装入732型强酸性阳离子交换树脂2000kg。DMA废水的浓度为100mg/L~300mg/L,处理量为12m³/h,温度为60~90℃,以2~15m³/(h·t树脂)的流速通过吸附设备,处理后的废水中二甲胺浓度小于20mg/L,符合国家废水排放要求,可回厂循环使用,二甲胺去除率>96%。运行72小时后用5m³ 0.4M稀硫酸逆流间歇洗脱的方式以0.5~5m³/(h·t树脂)流速进行洗脱再生,二甲胺洗脱率>95%,处理效果好。