



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103224305 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201310173143. 8

(22) 申请日 2013. 05. 09

(71) 申请人 浙江东天虹环保工程有限公司
地址 310012 浙江省杭州市西湖区西斗门路
3号天堂软件园A幢10F座

(72) 发明人 项贤富

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 翁霁明

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C07C 211/04 (2006. 01)

C07C 209/00 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

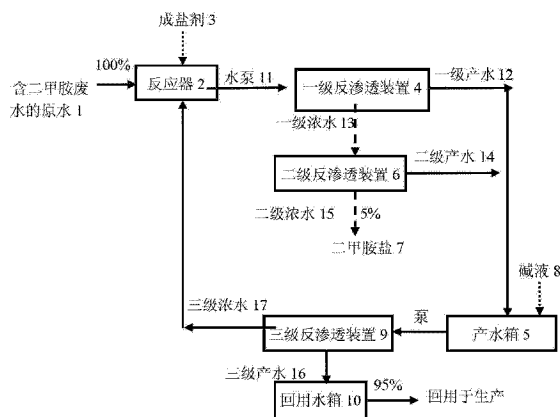
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种含二甲胺废水的处理方法

(57) 摘要

一种含二甲胺废水的处理方法, 该方法是: 将含二甲胺废水的原水通入一反应器中, 加入成盐剂并在控制 pH 值 3—4 的条件下, 进行充分反应; 将反应后的溶液经水泵提升进入一级反渗透装置, 经一级膜分离后产水进入产水箱, 而一级浓水则进入二级反渗透装置; 经二级膜分离后产水进入产水箱, 二级浓水交外部单位回收浓水中的二甲胺盐; 在产水箱中加入碱液, 将产水箱中的水 pH 调节至 6. 5—7. 5, 经水泵提升进入三级反渗透装置, 经膜分离后产水进入回用水箱, 回用于生产, 三级浓水回二甲胺废水的原水反应器与原水混合后循环处理。它具有减少废水排放量、减轻环境污染、提高水资源重复利用率等特点。



1. 一种含二甲胺废水的处理方法,其特征在于该方法是:将含二甲胺废水的原水通入一反应器中,加入成盐剂并在控制 pH 值 3—4 的条件下,进行充分反应;将反应后的溶液经水泵提升进入一级反渗透装置,经一级膜分离后产水进入产水箱,而一级浓水则进入二级反渗透装置;经二级膜分离后产水进入产水箱,二级浓水交外部单位回收浓水中的二甲胺盐;在产水箱中通过加入碱液,将产水箱中的水 pH 调节至 6.5—7.5,经水泵提升进入三级反渗透装置,经膜分离后产水进入回用水箱,回用于生产,三级浓水回二甲胺废水的原水反应器与原水混合后循环处理。

2. 根据权利要求 1 所述的含二甲胺废水的处理方法,其特征在于:从反应器中出来的废水通过增压泵增压后进入除油预处理和超滤进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入一级 RO 膜浓缩系统,废水经一级 RO 膜反渗透过滤浓缩后,一级产水去产水箱,一级浓水排入一级浓水箱;

一级浓水箱的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入二级 RO 膜浓缩系统,废水经二级 RO 膜反渗透过滤浓缩后,产水去产水箱,浓水排入二级浓水箱;

产水箱通过计量投加适量的碱液,将废水的 pH 调节至 7,调节后的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入三级 RO 膜浓缩系统,产水去回用水箱,浓水排入原水箱调节 pH 值后循环处理。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含二甲胺废水的处理方法,其特征在于:所述二级浓水箱的废水通过废水提升泵提升至减压蒸发系统,经过减压蒸发浓缩后,污冷水排入原水箱调 pH 值后循环处理;浓缩后的浓缩液在反应浓缩罐中反应冷却结晶,最终得到二甲胺硫酸盐粗品;滤液返回减压蒸发系统中进行循环处理。

4. 根据权利要求 1 所述的含二甲胺废水的处理方法,其特征在于所述的反应器为 PP 原水箱,内设搅拌装置;成盐剂主要为硫酸、盐酸的混合酸,加入量根据进水 pH 值和反应要求的 pH 值进行在线 pH 控制;废水中的二甲胺与成盐剂反应生成二甲胺硫酸盐和二甲胺盐酸盐。

一种含二甲胺废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种合成革和人造革行业二甲基甲酰胺(DMF)回收装置产生的含二甲胺(DMA)废水处理方法,属于废水处理技术领域。

背景技术

[0002] 二甲胺(DMA)又称为氨基二甲烷或N-甲基甲胺,英文名称:Dimethylamine,分子式 C_2H_7N ,分子量:45.08,易溶于水,对眼睛和呼吸道有强烈的刺激作用。

[0003] 合成革和人造革行业回收二甲基甲酰胺(DMF)过程中,于DMF回收装置精馏段产生的含二甲胺(DMA)废水,是合成革和人造革行业企业废水的主要废水来源。废水中含有微量的二甲胺(0.1~0.5wt%)还含有DMF及DMF水解及自身分解产生甲酸、一甲胺等,由于胺类具有挥发性,气味难闻,毒性大,而且有明显的致癌作用。该废水作为系统水循环使用,其中的二甲胺可导致DMF品质下降,影响合成革的质量,同时对车间生产线操作人员的健康危害极大。而且该废水可生化性差,对环境、人体和生物体影响极大,是环保领域难处理的废水种类之一,已成为污水处理领域的研究热点。

[0004] 目前,国内外对此类废水处理的方法有物理法、化学法、生物法。

[0005] (1)、物理法

[0006] 常见的物理法包括吸附法、萃取法、离子交换法和空气吹脱法。

[0007] 吸附法适合于低浓度混合物的分离,设备简单,操作简便、安全,缺点在于吸附剂一般为固体,难于实现连续操作,吸附剂吸附容量小,再生频繁,机械性能差,在工程化方面受到一定限制。

[0008] 萃取法具有选择性高,分离效果好,易于实现大规模连续化生产的有点,但在实际应用中存在萃取剂容易流失、易燃、有气味、容易造成二次污染、能耗高等缺点,而且萃取剂的再生一般比较困难。

[0009] 离子交换法应用较为广泛,具有交换的选择性高、适应性强、分离容易的优点,但是树脂的再生液难处理、树脂中毒和老化等问题也制约了该方法的发展。

[0010] 空气吹脱法是利用二甲胺沸点较低的性质,将空气通入含二甲胺废水中,以空气为载体,使气液相充分接触,水中溶解的二甲胺穿过气液界面向气相转移,从而达到从废水中分离二甲胺的目的,但该方法废水中的二甲胺脱除不彻底,并且吹脱出的二甲胺大都没有回收处理,直接排入空气,造成了污染。

[0011] (2)、化学法

[0012] 含二甲胺废水处理通常采用的化学法有Fenton氧化法、超临界氧化法、电化学降解法和光催化氧化法等,具有占地面积少、效果比较稳定的特点,但设备费和日常运转费较高,加入的化学药剂反应条件苛刻,而且会产生二次污染。

[0013] (3)、生物法

[0014] 生物法是利用微生物的生物化学作用降解有机物的方法,通常有SBR法和生物膜法。由于二甲胺可生化较差,同时DMF和二甲胺水解会产生胺类物质,最终转化为氨氮

(NH₃-N)、总氮(TN),但是废水生化所需生化需氧量(COD)较低,无法提供足够的碳源供微生物进行“硝化-反硝化”生化反应,最终会造成氨氮无法完全降解,废水处理后排放的尾水氨氮严重超标,无法回用。

发明内容

[0015] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,而提供一种能减少废水排放量、减轻环境污染、提高水资源重复利用率的含二甲胺废水的处理方法。

[0016] 本发明的目的是通过如下技术方案来完成的,所述的含二甲胺废水的处理方法,该方法是:将含二甲胺废水的原水通入一反应器中,加入成盐剂并在控制pH值3—4的条件下,进行充分反应;将反应后的溶液经水泵提升进入一级反渗透装置,经一级膜分离后产水进入产水箱,而一级浓水则进入二级反渗透装置;经二级膜分离后产水进入产水箱,二级浓水(5%)交外部单位回收浓水中的二甲胺盐;在产水箱中通过加入碱液,将产水箱中的水pH调节至6.5—7.5,经水泵提升进入三级反渗透装置,经膜分离后产水进入回用水箱,回用于生产,三级浓水回二甲胺废水的原水反应器与原水混合后循环处理。

[0017] 本发明进一步的技术方案是:从反应器中出来的废水通过增压泵增压后进入除油预处理和超滤进行过滤,去除水中大部分的SS,达到RO膜处理的进水水质标准,然后进入一级RO膜浓缩系统,废水经一级RO膜反渗透过滤浓缩后,一级产水去产水箱,一级浓水排入一级浓水箱;

[0018] 一级浓水箱的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的SS,达到RO膜处理的进水水质标准,然后进入二级RO膜浓缩系统,废水经二级RO膜反渗透过滤浓缩后,产水去产水箱,浓水排入二级浓水箱;

[0019] 产水箱通过计量投加适量的碱液,将废水的pH调节至7,调节后的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的SS,达到RO膜处理的进水水质标准,然后进入三级RO膜浓缩系统,产水去回用水箱,浓水排入原水箱调节pH值后循环处理。

[0020] 所述二级浓水箱的废水通过废水提升泵提升至减压蒸发系统,经过减压蒸发浓缩后,污冷水排入原水箱调pH值后循环处理;浓缩后的浓缩液在反应浓缩罐中反应冷却结晶,最终得到二甲胺硫酸盐粗品;滤液返回减压蒸发系统中进行循环处理。

[0021] 本发明所述的反应器为PP原水箱,内设搅拌装置;成盐剂主要为硫酸、盐酸的混合酸,加入量根据进水pH值和反应要求的pH值进行在线pH控制;废水中的二甲胺与成盐剂反应生成二甲胺硫酸盐和二甲胺盐酸盐。

[0022] 本发明主要是利用反渗透膜对废水进行处理,处理后的废水各项污染物可以达到合成革和人造革行业车间循环用水要求,95%以上作为循环水重复利用,剩余废水浓缩后回收二甲胺盐,委托专业回收单位处置。

[0023] 本发明具有减少废水排放量、减轻环境污染、提高水资源重复利用率等特点。

附图说明

[0024] 图1是本发明的废水处理流程示意图。

具体实施方式

[0025] 下面将结合附图及实施例对本发明作详细的介绍：图 1 所示，本发明所述的含二甲胺废水的处理方法，该方法是：将含二甲胺废水的原水 1 通入一反应器 2 中，加入成盐剂 3 并在控制 pH 值 3—4 的条件下，进行充分反应；将反应后的溶液经水泵 11 提升进入一级反渗透装置 4，经一级膜分离后产水 12 进入产水箱 5，而一级浓水 13 则进入二级反渗透装置 6；经二级膜分离后产水 14 进入产水箱 5，二级浓水（5%）15 交外部单位回收浓水中的二甲胺盐 7；在产水箱 5 中通过加入碱液 8，将产水箱中的水 pH 调节至 6.5—7.5，经水泵提升进入三级反渗透装置 9，经三级膜分离后产水 16 进入回用水箱 10，回用于生产，三级浓水 17 回二甲胺废水的原水反应器 2 与原水 1 混合后循环处理。

[0026] 图中所示，从反应器中出来的废水通过增压泵增压后进入除油预处理和超滤进行过滤，去除水中大部分的 SS，达到 RO 膜处理的进水水质标准，然后进入一级 RO 膜浓缩系统，废水经一级 RO 膜反渗过滤浓缩后，一级产水去产水箱，一级浓水排入一级浓水箱；

[0027] 一级浓水箱的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤，去除水中大部分的 SS，达到 RO 膜处理的进水水质标准，然后进入二级 RO 膜浓缩系统，废水经二级 RO 膜反渗过滤浓缩后，产水去产水箱，浓水排入二级浓水箱；

[0028] 产水箱通过计量投加适量的碱液，将废水的 pH 优选调节至 7，调节后的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤，去除水中大部分的 SS，达到 RO 膜处理的进水水质标准，然后进入三级 RO 膜浓缩系统，产水去回用水箱，浓水排入原水箱调节 pH 值后循环处理。

[0029] 所述二级浓水箱的废水通过废水提升泵提升至减压蒸发系统，经过减压蒸发浓缩后，污冷水排入原水箱调 pH 值后循环处理；浓缩后的浓缩液在反应浓缩罐中反应冷却结晶，最终得到二甲胺硫酸盐粗品；滤液返回减压蒸发系统中进行循环处理。

[0030] 本发明所述的反应器为 PP 原水箱，内设搅拌装置；成盐剂主要为硫酸、盐酸的混合酸，加入量根据进水 pH 值和反应要求的 pH 值进行在线 pH 控制；废水中的二甲胺与成盐剂反应生成二甲胺硫酸盐和二甲胺盐酸盐。

[0031] 本发明通过在二甲胺废水中加入成盐剂，并采用反渗透膜将废水与二甲胺盐进行分离，突破了传统二甲胺废水处理的技术方法；二甲胺废水经本技术处理后的回收率可达 95% 以上，出水无色无味、污染物浓度极低，可以全部回用于生产，提高了废水回用率；

[0032] 本发明所述的反渗透装置是利用反渗透膜原件及水泵、配套设备等组成的成套设备，主要是利用反渗透膜在不同压力条件下对水分子和其它离子、有机物等不同的透过性原理，采用压力将废水中的水分和其它离子、有机物等进行分离。

[0033] 膜分离技术是近几十年发展起来的利用膜对混合物中各组份的选择透过性能来分离、提纯和浓缩目的产物的新型分离技术，具有无相变、低能耗、操作简单、用途广、自动化程度高等优点，是当代公认的最先进的化工分离技术之一。膜分离技术主要通过孔径筛分作用达到分离、净化和处理的的目的。目前膜分离技术在污水的处理和回用领域应用日趋广泛，基本成为一种现有的技术，并被广泛应用。

[0034] 膜分离技术包括微滤、超滤、纳滤、反渗透、液膜、渗透汽化、扩散渗析等。液体分离膜的分类，根据待分离物质的大小，依次可分为微滤、超滤、纳滤、反渗透，

[0035] 本发明所采用的处理设备装机功率小，出水受其它方面的影响少。根据了解，如日处理 300t/d 二甲胺废水的生化处理工艺装置与本技术反渗透膜处理装置相比，生化处理

装置装机容量约 120 ~ 130kW,日用电量约 2000 度电,本技术处理装置装机容量为 99kW,日用电量为 1240 度电,节约用电约 760 度 / 天,节电率为 38%;同时,生化处理技术需要 24 小时连续运行,如果中间停止运行需要投加营养剂,还需要间歇进行曝气,而本技术可以做到即开即停,对系统的稳定运行没有任何影响。

[0036] 实施例:

[0037] 二甲胺废水由废水罐泵入原水箱,计量投加适量的硫酸,将废水的 pH 调节至 3 ~ 4,调节后的废水通过增压泵增压后进入除油预处理和超滤进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入一级 RO 膜浓缩系统,废水经一级 RO 膜反渗透过滤浓缩后,一级产水去一二级产水箱,一级浓水排入一级浓水箱。

[0038] 一级浓水箱的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入二级 RO 膜浓缩系统,废水经二级 RO 膜反渗透过滤浓缩后,产水去一二级产水箱,浓水排入二级浓水箱。

[0039] 一二级产水箱通过计量投加适量的碱液,将废水的 pH 调节至 7,调节后的废水通过增压泵增压后进入保安过滤器进行过滤,去除水中大部分的 SS,达到 RO 膜处理的进水水质标准,然后进入三级 RO 膜浓缩系统,产水去回用水箱,浓水排入原水箱调节 pH 值后循环处理。

[0040] 二级浓水箱的废水通过废水提升泵提升至减压蒸发系统,经过减压蒸发浓缩后,污水排入原水箱调 pH 值后循环处理。浓缩后的浓缩液在反应浓缩罐中反应冷却结晶,最终得到二甲胺硫酸盐粗品。滤液返回减压蒸发系统中进行循环处理。污盐外运交由有资质单位处理。

[0041] 本发明具有如下的技术效果:

[0042] (1)、根据该技术已经应用的装置实测数据,该技术应用后,可以有效降低含二甲胺废水中的污染物,其中:COD_{Cr} 去除率 ≥ 92.5%、TN (总氮)去除率 ≥ 86.4%、脱盐率 ≥ 90%,废水回收率 95%,产水回用于车间循环使用,效果良好。如果与传统生化处理方法进行比较,每年最多可减少废水排放量 51300 吨 (DMF 回收系统约每月开一次,每次运行 10 ~ 15 天),企业节约自来水用量 51300 吨,减少自来水费约 13 万元,减少排污费约 10 万元,对环境保护和企业清洁生产和可持续发展有重要作用。

[0043] 目前实际运行的设施主要运行数据见下表:

[0044]

主要 指标 水样	pH	COD _{Cr} (mg/L)	TN (mg/L)	电导率 (μ s/cm)	水量 (t/d)
含二甲胺原水	8~10	2000~3000	110~150	2000~5000	300
最终产水(回用水)	6~9	≤150	≤15	≤200	285
去除率	—	≥92.5%	≥86.4%	≥90%	95% (回收率)

[0045] 注：上表中部分数据引用临海市环境保护监测站监测报告数据。

[0046] (2)、为企业节约了电费。根据运行时节约用电约 760 度 / 天,年节约用电量 25 万度,节省电费 20 万元 / 年。

[0047] (3)、根据本技术配置的设备操作维护简单、方便,与二甲胺废水的传统生化处理工艺装置相比,间歇、连续运行对处理效果基本没有影响。

[0048] 综上所述,应用本技术的二甲胺废水处理装置与现有处理工艺相比具有节能、减排、提高清洁生产水平、节约水资源、提高生产企业水的重复利用率等方面有明显好处,同时还可以企业节省废水处理的费用,减轻了企业的负担。

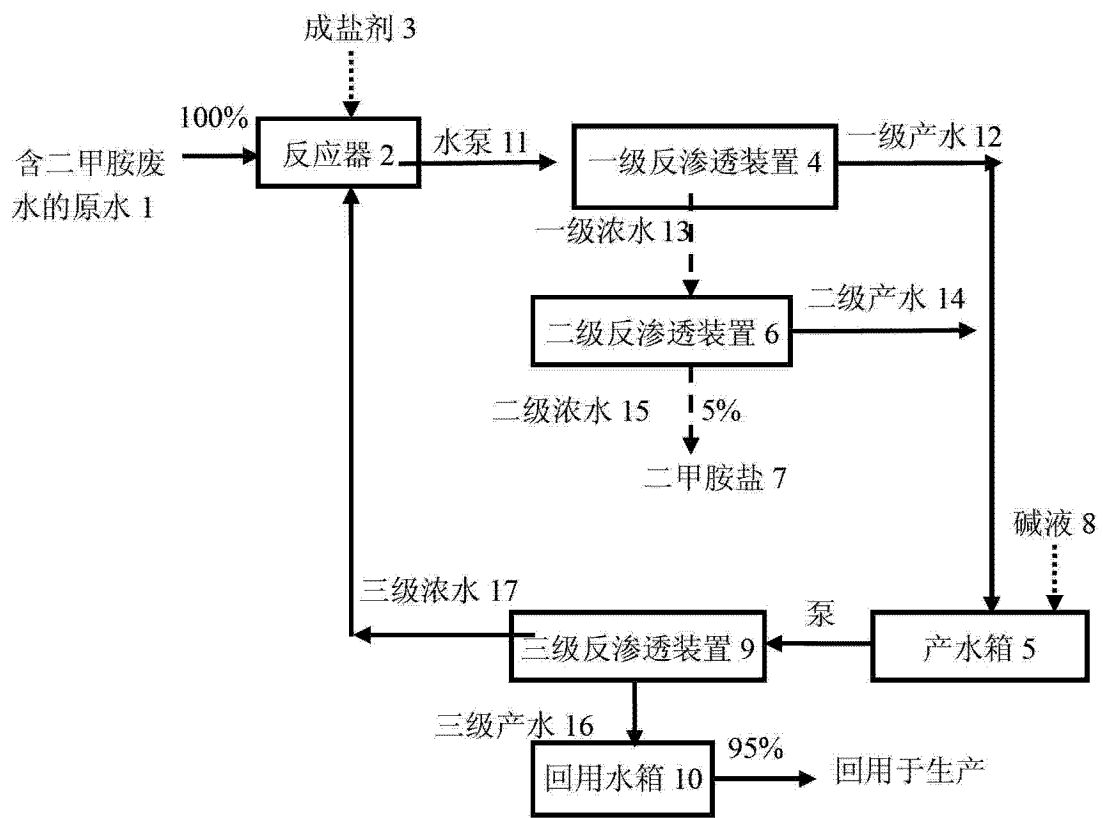


图 1