(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111054203 A
(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201911390714.7

(22)申请日 2019.12.30

(71)申请人 陕西鼓风机(集团)有限公司
地址 710075 陕西省西安市高新区沣惠南路8号

(72)发明人 汪礼鹏 赵万虎 陈子南 任矿 施小将 谢永康 李进 李剑峰 刘伟明 袁浩 李宇建 唐游

(74)专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务所 61216
代理人 李婷 祁凡雨

(51)Int.Cl.
B01D 53/78(2006.01)
B01D 53/72(2006.01)
B01D 53/54(2006.01)

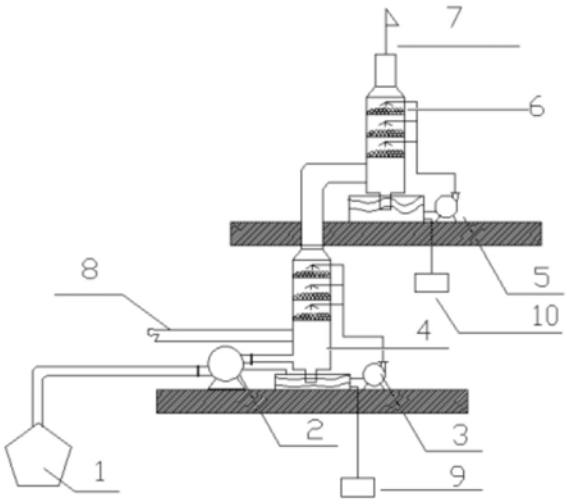
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种针对DMF废水的尾气治理方法及系统

(57)摘要

本发明提出一种针对DMF废水的尾气治理方法及系统，属于工业污水处理技术领域。首先将产生的尾气先经酸洗塔除去二甲胺，再经碱洗塔除去甲酸；所述酸洗塔包括多级填料喷淋塔，尾气从酸洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的酸溶液接触被除去；所述碱洗塔包括多级塔板喷淋塔，经酸洗塔的尾气从碱洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的强碱溶液接触被除去。本发明是利用较低的成本，有效治理合成革含DMF废水治理工艺系统产生的具有恶臭的尾气(二甲胺和甲酸)，改善生产区域及周边空气环境。



CN 111054203 A

1.一种针对DMF废水处理中产生尾气的处理方法，其特征在于，将产生的尾气先经酸洗除去二甲胺，再经碱洗除去甲酸。

2.如权利要求1所述针对DMF废水处理中产生尾气的处理方法，其特征在于，酸洗所用的酸溶液的pH值为4-6；碱洗所用的强碱溶液的pH值为9-11。

3.如权利要求1或2所述针对DMF废水处理中产生尾气的处理方法，其特征在于，酸洗所用的酸溶液包括稀硫酸溶液或稀盐酸溶液；碱洗所用的强碱溶液包括强氧化钠溶液。

4.一种针对权利要求1所述DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，将产生的尾气先经酸洗塔除去二甲胺，再经碱洗塔除去甲酸；

所述酸洗塔包括多级填料喷淋塔，尾气从酸洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的酸溶液接触被除去；

所述碱洗塔包括多级塔板喷淋塔，经酸洗塔的尾气从碱洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的强碱溶液接触被除去。

5.如权利要求4所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，每小时的尾气处理量与消耗的体积浓度为98％的酸溶液的比例为400m^3-500m^3/：1L；每小时的尾气处理量与消耗的体积浓度为32-35％的强碱溶液的比例为4000m^3-4500m^3/：1L。

6.如权利要求4所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，酸洗塔中产生的二甲胺硫酸盐溶液经浓缩结晶器后资源化再利用；碱洗塔中产生的甲酸钠盐溶液经浓缩结晶器后资源化再利用。

7.如权利要求4所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，酸洗塔或碱洗塔中的填料包括塑料颗粒填料或板波纹填料。

8.如权利要求6所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，在所述碱洗塔的净化气出口设置净化气监测装置，用于监测净化气出口的净化气质量；

所述DMF废水处理中产生尾气的治理系统还包括循环水系统，所述循环水系统的进水口设置在酸洗塔或碱洗塔的中部，所述循环水系统的出水口设置在酸洗塔或碱洗塔的底部，用于当净化气质量监测结果不达标时、或尾气处理量增大时、或浓缩结晶器堵塞时开启循环水系统。

9.如权利要求4所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，所述多级填料喷淋塔或多级塔板喷淋塔均包括多组喷淋管，每组喷淋管呈十字交叉设置，沿喷淋管设置有多个喷嘴；相邻两组的喷淋管上喷嘴设置密度不同：其中一组沿十字交叉中心向远离十字交叉中心的喷淋管一端喷嘴间距增大，以及另一组沿远离十字交叉中心的喷淋管一端向十字交叉中心喷嘴间距增大。

10.如权利要求4所述针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，其特征在于，在碱洗塔的进气口处连通有导流管，所述导流管具有远离碱洗塔进气口的出口弧形弯曲端，出口弧形弯曲端朝向碱洗塔轴心处并向上倾斜；正对出口弧形弯曲端的下方，在碱洗塔底部设置有鼓风装置。

一种针对DMF废水的尾气治理方法及系统

技术领域

[0001] 本发明属于环保制革工业污水技术领域，涉及含DMF废水处理，具体涉及一种含DMF废水的尾气综合治理技术。

背景技术

[0002] 湿法聚氨酯合成革的生产方法是将聚氨酯湿法树脂中加入DMF溶剂及其它填料、助剂制成混合液，经过真空机脱泡后，浸渍或涂覆于基布上，然后放入与溶剂(DMF)具有亲和性，而与聚氨酯树脂不亲和的水中，溶剂(DMF)被水置换，聚氨酯树脂逐渐凝固，从而形成多孔性皮膜，即微孔聚氨酯粒面层，经过干法贴面或表面经整饰后，如表面印刷、压花、磨皮等工艺后，成为聚氨酯合成革成品。由此可见，干/湿法合成革生产过程中需要使用二甲基甲酰胺作为溶剂(又名:DMF，以下简称DMF)，但是DMF不参与合成革生产过程中的化学反应，最终溶于水中排出生产系统。DMF作为溶剂可回收循环利用，一方面提高其经济价值，一方面可有效降低外排水中COD，氨氮以及总氮含量。

[0003] 由于DMF遇水即分解，在高温，酸碱性环境下可加速分解产生二甲胺和甲酸，目前DMF回收基本都是采用精馏回收工艺，整个过程中DMF就会分解产生大量具有恶臭的二甲胺和甲酸，对空气环境影响较大。随着环保政策愈发严格，合成革含DMF废水处理工艺的“三废”尾气治理必须转型升级，尤其是尾气治理方面，否则干/湿法制革行业将面临淘汰局面。

[0004] 目前常见的合成革尾气治理方案有三种，一种是利用工业水喷淋尾气，将尾气中的二甲胺吸收溶于水中，吸收效率不到50％；一种是采用低温等离子光催化技术，二甲胺去除率接近80％，甲酸无法去除，恶臭依然严重；一种是采用催化燃烧方案，燃烧后尾气中的氮氧化物超标，其中的催化剂容易中毒失效，且成本较高，燃烧不充分依然存在臭味，不利于大范围产业化应用。以上技术在合成革含DMF废水治理行业均有应用，但截止目前仍然没有合成革企业将DMF废水回收精馏尾气处理达标，臭味指数(无量纲)均不满足最新国家标准(GB14554-93)。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术存在的缺陷或不足，本发明的目的在于，提供一种针对DMF废水处理过程产生的尾气的综合治理方法，解决目前对尾气的处理去除率不高、甲酸和臭味无法有效去除的问题。

[0006] 为此，本发明采用以下技术方案：

[0007] 一种针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，将产生的尾气先经酸洗塔除去二甲胺，再经碱洗塔除去甲酸；

[0008] 所述酸洗塔包括多级填料喷淋塔，尾气从酸洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的酸溶液接触被除去；

[0009] 所述碱洗塔包括多级塔板喷淋塔，经酸洗塔的尾气从碱洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的强碱溶液接触被除去。

[0010] 优选的，酸溶液的pH值为4-6。

[0011] 更优选的，酸溶液包括稀硫酸溶液或稀盐酸溶液。

[0012] 进一步，酸洗塔中产生的二甲胺硫酸盐溶液经浓缩后资源化再利用。

[0013] 优选的，强碱溶液的pH值为9-11。

[0014] 进一步，碱洗塔中产生的甲酸钠盐溶液经浓缩后资源化再利用。

[0015] 更优选的，酸洗塔或碱洗塔中的填料包括塑料颗粒填料或板波纹填料。

[0016] 进一步，在所述碱洗塔的净化气出口设置净化气监测装置，用于监测净化气出口的净化气质量；所述DMF废水处理中产生尾气的治理系统还包括循环水系统，所述循环水系统的进水口设置在酸洗塔或碱洗塔的中部，所述循环水系统的出水口设置在酸洗塔或碱洗塔的底部，用于当净化气质量监测结果不达标时、或尾气处理量增大时、或浓缩结晶器堵塞时开启循环水系统。

[0017] 进一步，所述多级填料喷淋塔或多级塔板喷淋塔均包括多组喷淋管，每组喷淋管呈十字交叉设置，沿喷淋管设置有多个喷嘴；相邻两组的喷淋管上喷嘴设置密度不同：其中一组沿十字交叉中心向远离十字交叉中心的喷淋管一端喷嘴间距增大，以及另一组沿远离十字交叉中心的喷淋管一端向十字交叉中心喷嘴间距增大。

[0018] 进一步，在碱洗塔的进气口处连通有导流管，所述导流管具有远离碱洗塔进气口的出口弧形弯曲端，出口弧形弯曲端朝向碱洗塔轴心处并向上倾斜；正对出口弧形弯曲端的下方，在碱洗塔底部设置有鼓风装置。

[0019] 本发明具有以下有益效果：

[0020] 目前合成革含DMF废水处理产生的尾气为行业内难题，经高校，科研机构等长期研究，至今无有效处理方案，此技术的发明解决了行业难题。和原尾气治理技术相比较，降低了运行成本。

[0021] 本发明提供的是尾气酸洗和碱洗一体化系统解决方案：经工程实际反复试验验证，酸液为PH 4-6的稀硫酸溶液；碱液为PH 9-11的氢氧化钠溶液，有效降低了尾气的臭味指数和VOCs浓度，改善了厂区和周边空气环境，环保效益巨大。

[0022] 同时，特殊设计的喷淋系统和碱洗塔导流系统，有利于气液充分混合，进一步增强酸洗或碱洗的效果。

[0023] 再者，反应生成的盐类，浓缩后作为化工行业原料，可广泛应用于化工行业，变废为宝，资源化利用，产生经济价值。

附图说明

[0024] 图1为本发明的系统示意流程图。

[0025] 图中，1、釜残车间；2、循环风机；3、酸液循环泵；4、酸洗塔；5、碱液循环泵；6、碱洗塔；7、尾气排放口；8、系统尾气；9、甲酸钠浓缩；10、二甲胺硫酸盐浓缩。

具体实施方式

[0026] 本发明的尾气除去方法，是发明人在尝试了工业水喷淋技术、光催化技术等目前行业内所有的方案后，偶然发现的一种方法，技术方案虽普通，却巧妙地解决了行业难题。

[0027] 本发明所述板波纹填料，是在软性填料和半软性填料的基础上发展而成的，其结

构是将塑料圆片压扣改成双圈大塑料环，将醛化纤维或涤纶丝压在环的环圈上，使纤维束均匀分布；内圈是雪花状塑料枝条，既能挂膜，又能有效切割气泡，使水中的有机物得到高效处理。

[0028] 实施例1：

[0029] 如图1所示，本发明提供一种针对DMF废水处理过程产生的尾气的综合治理系统，将合成革含DMF废水治理工艺系统产生的尾气收集混合后依次进入尾气酸洗塔和碱洗塔，将尾气中的二甲胺和甲酸分别以二甲胺硫酸盐和甲酸钠盐类形式固定下来浓缩后资源化利用，经洗涤后的合格尾气排放至大气中。具体包括如下方案：

[0030] 一种针对DMF废水处理中产生尾气的治理系统，将产生的尾气先经酸洗塔除去二甲胺，再经碱洗塔除去甲酸；

[0031] 所述酸洗塔包括多级填料喷淋塔，尾气从酸洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的酸溶液接触被除去；

[0032] 所述碱洗塔包括多级塔板喷淋塔，经酸洗塔的尾气从碱洗塔底部进入，与填料以及自上而下喷淋的强碱溶液接触被除去。

[0033] 优选的，酸溶液的pH值为4-6。

[0034] 更优选的，酸溶液包括稀硫酸溶液或稀盐酸溶液。

[0035] 进一步，酸洗塔中产生的二甲胺硫酸盐溶液经浓缩后资源化再利用。

[0036] 优选的，强碱溶液的pH值为9-11。

[0037] 进一步，碱洗塔中产生的甲酸钠盐溶液经浓缩后资源化再利用。

[0038] 更优选的，酸洗塔或碱洗塔中的填料包括塑料颗粒填料或板波纹填料。

[0039] 进一步，在所述碱洗塔的净化气出口设置净化气监测装置，用于监测净化气出口的净化气质量；所述DMF废水处理中产生尾气的治理系统还包括循环水系统，所述循环水系统的进水口设置在酸洗塔或碱洗塔的中部，所述循环水系统的出水口设置在酸洗塔或碱洗塔的底部，用于当净化气质量监测结果不达标时、或尾气处理量增大时、或浓缩结晶器堵塞时开启循环水系统。本发明循环水系统的作用有三：①当净化气质量监测结果不达标时临时开启；②当尾气处理量增大时，临时开启；③当浓缩结晶器堵塞时开启。共同保证系统稳定运行，出口净化气质量达标。

[0040] 进一步，所述多级填料喷淋塔或多级塔板喷淋塔均包括多组喷淋管，每组喷淋管呈十字交叉设置，沿喷淋管设置有多个喷嘴；相邻两组的喷淋管上喷嘴设置密度不同：其中一组沿十字交叉中心向远离十字交叉中心的喷淋管一端喷嘴间距增大，以及另一组沿远离十字交叉中心的喷淋管一端向十字交叉中心喷嘴间距增大。一方面确保喷淋液不浪费，在此基础上，确保喷淋液与填料以及处理废气充分接触，保证出口净化气质量达标。

[0041] 8、进一步，在碱洗塔的进气口处连通有导流管，所述导流管具有远离碱洗塔进气口的出口弧形弯曲端，出口弧形弯曲端朝向碱洗塔轴心处并向上倾斜；正对出口弧形弯曲端的下方，在碱洗塔底部设置有鼓风装置。一方面，含有酸性成分的气体可以经导流管被引入到碱洗塔中部，避免含有酸性成分的气体对塔壁的冲刷腐蚀，另一方面，经由中部的鼓风装置将待处理尾气在第一时间分散均匀，以向上的方向在塔内上升与填料以及处理废气充分接触，保证出口净化气质量达标。

[0042] 本发明的系统，具体包括如下步骤：

[0043] 第一步:利用循环风机将釜残出料车间的臭气(主要成分为甲酸臭气)、精馏塔以及各精馏塔再沸器不凝气收集的废气(主要成分是二甲胺和甲酸)混合。

[0044] 第二步:混合后的臭气(二甲胺和甲酸)进入尾气酸洗塔,尾气酸洗塔采用三层塔板和部分填料组成(若采用的是PP材质的反应塔,填料采用的是塑料材质的;如果是304不锈钢材质的塔,填料可采用Y350孔波纹板规整填料,其主要作用就是为了将为其和溶液反应接触面积加大,反应的更充分。),反应液采用的是稀硫酸溶液或稀盐酸溶液,PH值保持在4-6即可。混合尾气从酸洗塔中下部进入,利用循环泵将反应液分别喷淋至三层塔板,尾气和反应液在塔板和填料上充分反应,产生的二甲胺硫酸盐溶液进入酸洗塔底部,饱和后的二甲胺硫酸盐溶液浓缩后资源化利用,此过程基本将二甲胺臭气反应完全。

[0045] 此过程的反应机理是,二甲胺具有弱碱性,可以和强酸硫酸反应生成二甲胺硫酸盐,反应式如下:

[0046] $2C_2H_3NH+H_2SO_4\rightarrow(C_2H_3NH)_2\cdot H_2SO_4$

[0047] 第三步:经酸洗后的尾气进入碱洗塔,尾气碱洗塔采用的是三层塔板和填料组成(若采用的是PP材质的反应塔,填料采用的是塑料材质的;如果是304不锈钢材质的塔,填料可采用Y350孔波纹板规整填料。其主要作用就是为了将为其和溶液反应接触面积加大,反应的更充分),反应液采用的是氢氧化钠溶液(此处必须是强碱溶液,氢氧化钠只是其中最为理想的一种强碱溶液),PH值保持在9-11即可。尾气从碱洗塔底部进入,利用循环泵将反应液分别喷淋至三层塔板,尾气和反应液在塔板和填料上充分反应,生产的甲酸钠盐溶液进入碱洗塔底部,饱和后的甲酸钠盐溶液经浓缩后资源化利用,经碱洗后的尾气可满足最新标准(GB14554-93)。

[0048] 此过程的反应机理是,甲酸具有强碱性,可以和强碱氢氧化钠反应生成甲酸钠盐,反应式如下:

[0049] $HCOOH+NaOH\rightarrow HCOONa+H_2O$

[0050] 第四步:将二甲胺硫酸盐和甲酸钠盐浓缩后出售给相应的化工企业,实现资源化利用,从而提高经济效益。

[0051] 效果验证:

[0052] 本发明的系统,在处理臭气风量为8000m3/h,尾气酸洗塔和碱洗塔高度6000mm,塔径1500mm,三层填料,一个塔的填料总面积为235平方米。酸洗塔消耗98%浓硫酸溶液量为20L/h,碱洗塔消耗32%浓度的氢氧化钠溶液量为2L/h时,经酸洗和碱洗后的尾气,经权威机构监测,VOCs为6.63mg/m^3(最新国家规范为200mg/m^3以内,GB21902-2008),臭气指数(无量纲)309(最新国家标准GB14554-93规定排烟筒高度20米以内,臭味指数不大于2000。)尾气排放口不再具有恶臭,整个厂区及周边空气环境得到很大改善。所得效果属目前行业最好。

[0053] 本发明在浙江陕鼓能源开发有限公司合成革含DMF高浓度废水集中精馏处置项目中应用,并经第三方权威机构监测,数据如下:

[0054]

采样时间	2019 年 10 月 25 日	
检测点位	VOCs(mg/m³)	臭气指数 (无量纲)
二期尾气排放口	6.63	309

[0055] 如上所述，便可较好地实现本发明。上述实施例仅为本发明的一种实施例，并非用来限定本发明的实施范围，即凡以本发明所做的均等变化与修饰，都为本发明权利要求所要求保护的范围所涵盖。

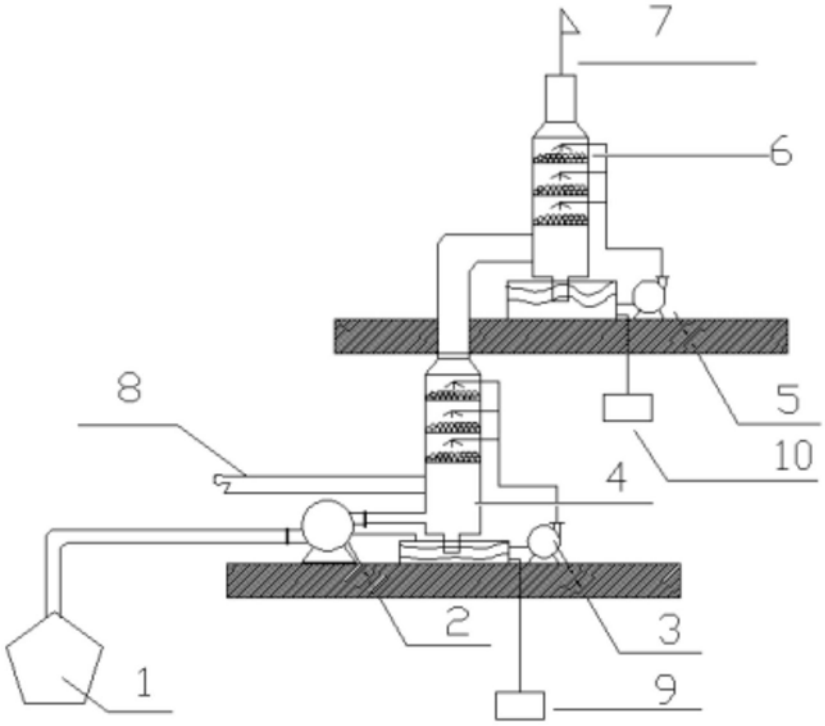


图1