



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029579 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201480061774.3

(22)申请日 2014.11.10

(30)优先权数据

61/902,576 2013.11.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/074187 2014.11.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/067805 EN 2015.05.14

(71)申请人 菲利普·赖琴

地址 法国米埃斯帕克

申请人 比特·沙伊费伦 塔玛拉·弗兰克

(72)发明人 菲利普·赖琴 比特·沙伊费伦

塔玛拉·弗兰克

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 曹立莉

(51)Int.Cl.

G02F 1/42(2006.01)

G02F 1/72(2006.01)

G02F 101/38(2006.01)

G02F 103/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

从水去除尿素的方法

(57)摘要

用于从水中去除尿素的方法,其中原料水中尿素的浓度小于1ppm,该方法包括以下步骤:向该水添加亚硝酸根离子,然后使水流过离子交换柱中的强阳离子交换树脂。亚硝酸根与尿素的摩尔比优选为50至1500。尿素与亚硝酸根反应以形成溶解的氮和二氧化碳气体,以及铵。该铵在离子交换柱中被去除。可以有两个串联的柱。亚硝酸根可以亚硝酸钠盐、亚硝酸或二氧化氮气体的形式添加。处理过的水中存在的过量亚硝酸根可使用阴离子交换树脂、通过与氧化剂反应、或用反渗透处理步骤而去除。柱的再生通过pH或电导率的测量而引发,且使用酸性溶液进行。

1. 用于从原料水中去除浓度少于1000ppb的尿素的方法,该方法包括以下步骤:向该原料水提供串联的一个或多个离子交换柱,该一个或多个离子交换柱填充有强酸离子交换树脂且添加亚硝酸根离子(NO_2^-),该亚硝酸根离子(NO_2^-)是通过在离子交换树脂容器之前添加以下物质中的至少一种而加入的,所述物质为如 NaNO_2 的盐、亚硝酸(HNO_2)或 NO_2 气体。

2. 根据权利要求1的方法,其中该离子交换树脂负载有源自原料水的阳离子且该阳离子在再生过程中被水合氢离子代替。

3. 根据权利要求1的方法,其中通过尿素与亚硝酸根离子的反应部分生成的铵离子同时在饱和过程中被树脂去除且在再生过程中被水合氢离子代替。

4. 根据权利要求1的方法,其中该方法包括以下步骤:通过导电性或pH之一控制该方法以用酸性溶液引发树脂相的再生。

5. 根据权利要求1的方法,其中两个容器都用酸再生且用水冲洗。

6. 根据权利要求1的方法,其中在离子交换柱前添加的存在于水中的过量亚硝酸根离子通过以下之一去除:阴离子交换树脂或与次氯酸盐溶液或过氧化氢或其它氧化剂的反应或下游反渗透法。

7. 根据权利要求1的方法,进一步包括将该掺料的进料加热至至少约30℃的步骤。

8. 根据权利要求1的方法,其中掺入的 NO_2 与尿素的摩尔比为50至1500。

9. 根据权利要求8的方法,其中掺入的 NO_2 与尿素的摩尔比为100至700。

10. 从进料中去除浓度少于1000ppb的尿素的方法,该方法包括以下步骤:

通过添加以下物质中的至少一种向该进料中投入亚硝酸根离子(NO_2^-),所述物质为如 NaNO_2 的盐、亚硝酸(HNO_2)或 NO_2 气体;和

然后在交换柱中使掺料的进料流过强阴离子交换树脂。

11. 根据权利要求10的方法,其中投入的 NO_2 与尿素的摩尔比为50至1500。

12. 根据权利要求11的方法,其中投入的 NO_2 与尿素的摩尔比为100至700。

13. 根据权利要求12的方法,进一步包括将该进料加热至至少约30℃的步骤。

14. 根据权利要求13的方法,其中该离子交换树脂负载有源自原料水的阳离子且该阳离子在再生过程中被水合氢离子代替。

15. 根据权利要求14的方法,其中通过尿素与亚硝酸根离子的反应部分生成的铵离子同时在饱和过程中被树脂去除。

16. 根据权利要求15的方法,其中该方法包括以下步骤:通过导电性或pH之一控制该方法以用酸性溶液引发树脂相再生。

17. 根据权利要求16的方法,其中两个容器都用酸再生且用水冲洗。

18. 根据权利要求17的方法,其中在离子交换柱前添加的水中存在的过量亚硝酸根离子通过以下之一去除:阴离子交换树脂或与次氯酸盐溶液或过氧化氢或其它氧化剂的反应或下游的反渗透法。

从水去除尿素的方法

背景技术

[0001] 尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)是非常小的分子,极性很高且高度溶于水。这使得其难以在低浓度时(至多1000ppb,ppb指十亿分之一)被去除。在大多数天然水(井水、饮用水和地表水)和回收废水(城市工业和农业水)中,可存在的尿素的范围为1-100ppb,尤其取决于季节性农业上的流出(run off)。

[0002] 对于超纯水(UPW)的生产,尤其是用于制备半导体晶片超纯水,尿素是非常关键的污染物,因为在半导体设备生产过程中尿素在表面水解,主要产生被禁止的氨,一种离子化合物。

[0003] 在常规UPW过程中尿素的减少量非常低,不足以使尿素降至可接受的水平。生物滤器可在一定程度上处理尿素,但非常难以控制如何使生物滤器在这些低尿素浓度水平工作。众所周知化学过程被用来减少尿素,如用氯、溴氧化,然后吸收、反渗透等,但在资本和操作成本上昂贵。

[0004] 也已知用亚硝酸根离子(NO_2^-)(作为如 NaNO_2 (亚硝酸钠)的盐、亚硝酸(HNO_2)或 NO_2 气体)减少尿素水平,但在这些低浓度时,尿素太分散而不能产生足够的反应以将尿素转化为可更易于去除的元素或化合物。

[0005] 目前,UPW过程包括以下步骤:多介质过滤、活性炭过滤、阳离子交换树脂柱、脱气、阴离子交换树脂柱,然后是反渗透,其构成了总UPW过程的标准预处理过程组。

发明内容

[0006] 本发明的方法通过在本发明的各方法步骤去除85-95%的低浓度尿素部分或全部克服了现有方法的缺点。

[0007] 更具体地,已发现在常规方法中,供至阳离子交换容器的包含痕量(1-1,000ppb)尿素的原料水在强酸离子交换树脂上的吸附非常少。这是由于以下事实,即尿素为非常弱的碱性分子($\text{pK}_b = 1.5\text{E}-14$),而该树脂的官能团($\text{R-SO}_3\text{-H}^+$)具有的 pK_a 为约0.7。具有更高DVB(二乙烯基苯)的树脂显示稍高的吸附能力。对于包含5meq/L阳离子(Ca , Mg , Na , K , NH_4)的水,以这些痕量水平,吸附能力为总树脂能力的5-20%的范围。随着在树脂上尿素浓度的增加,已发现亚硝酸根离子(NO_2^-)(作为如 NaNO_2 (亚硝酸钠)的盐、亚硝酸(HNO_2)或 NO_2 气体)现在可与尿素反应且将其氧化,并将其转化为更易于去除的元素或化合物。

[0008] 总之,本发明的方法向UPW方法增加了使用强酸离子交换树脂的步骤、向现有阳离子交换树脂装置的原料水添加亚硝酸根的在前的步骤,该亚硝酸根通过用于 NO_2 、 HNO_2 或 NO_2 的加料装置添加。更具体地,本发明的方法为从进料中去除浓度少于1000ppb的尿素的方法,该方法包括以下步骤,向该进料掺入亚硝酸根离子,然后在交换柱中使掺料的进料流过强阴离子交换树脂。

[0009] 发明详述

[0010] 更具体地,本发明改进的方法包括串联的一个或两个阳离子交换柱,各填充有强酸性阳离子交换树脂类型 $\text{R-SO}_3\text{-H}^+$ (与DVB交联的聚苯乙烯)。该离子交换树脂负载源自原

料水的阳离子(钙、镁、钠、钾、铵等)且用水合氢离子(H⁺)代替。

[0011] 本发明的方法在进入一个或多个阳离子交换容器前,或在进入各容器前,通过加料装置向原料水添加亚硝酸根离子(NO₂⁻),其作为如NaNO₂(亚硝酸钠)的盐、亚硝酸(HNO₂)或NO₂气体。NO₂与尿素的摩尔比应为50至1500,理想地为100至700。在强阴离子交换树脂上发生的反应为:

[0012] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

[0013] 树脂珠上反应中生成的铵(NH₄⁺)在离子交换树脂上被捕捉。生成的气体CO₂和N₂在压力下溶于水且在使水减压的过程中释放。亚硝酸根离子与强酸性阳离子交换树脂的组合在下文被称为工艺柱。

[0014] 该反应的动力学可通过将原料水的温度增加至30-60℃而增加。也可将热回收系统添加至输出的水以增加系统效率,并将水温从40-50℃降低至20-25℃。加热原料水也减少树脂接触时间,因此可使用更小的树脂容器。

[0015] 被加至该过程的过量NO₂将在随后的阴离子交换树脂容器中被捕捉,该容器通常存在于UPW-预处理过程链的下游。如果不存在阴离子交换树脂容器,过量的NO₂也可通过下游反渗透法(RO)去除。在废水侧,剩余的NO₂离子可被次氯酸钠(漂白剂)或过氧化氢或阴离子交换树脂破坏。

[0016] 本发明的工艺柱装配有pH测量计。离子交换循环和尿素氧化反应改变输出水的pH。在给定设置点pH增加时,该方法需要被停止且开始使用酸(HCl, H₂SO₄或HNO₃)的再生过程,然后是水清洗。再生可为并流再生或优选逆流再生。也可通过电导率/电阻性测量进行相同的工艺控制,因为在再生之前该过程结束时的突破点处,电导率降低且电阻性增加。

[0017] 本发明改进的方法仅需要一种强酸阳离子交换树脂柱(CAX),但有利的是具有第二CAX增滤器与第一CAX串联。

[0018] 下表阐明了使用本发明的方法的结果的一个实例。

[0019]

原料水: 3 meq/L 阳离子-200ppb 尿素- 50ppm NO ₂			
第一柱后		第二柱后	
20-50 ppb 尿素		<5 ppb 尿素	
pH=3	电导率 800 microS/cm		pH=3
在突破点			
80 ppb 尿素		<5 ppb 尿素	
pH=5	电导率 400 microS/cm		pH=3

[0020] 益处

[0021] 本发明各工艺柱经过完全离子交换循环能具有85-95%的尿素去除效率。当两个工艺柱串联放置时,第一工艺柱作为处理滤器且第二工艺柱作为增泽滤器,其受益于水中存在的过量NO₂。

[0022] 本发明的各种其它特征如以下权利要求中所述。