

# DMF 废水资源化处理技术对可持续发展的促进

陈鸿飞 (南通万顺化工科技有限公司, 江苏 南通 226407)

**摘要:** DMF 在工业中使用量巨大, 用途广, 因而工业中产生的 DMF 废水量也很大。在普通生化处理废水效果不大的情况下, 可以考虑对 DMF 废水中的 DMF 进行回收和利用。DMF 废水资源化回收利用符合我国倡导的资源循环利用、促进循环经济发展的可持续发展战略, 但到目前为止, DMF 废水资源化处理技术的相关文献以及研究并不是很多。本文将系统地阐述 DMF 废水资源化回收利用的方法, 分析各种 DMF 废水资源化处理技术的优缺点, 总结 DMF 废水资源化利用方面的技术方向, 展望 DMF 废水资源化处理、资源循环利用的发展方向。

**关键词:** DMF 废水; 回收; 资源化; 循环经济; 可持续发展; 研究

## 0 引言

DMF 是一种用途极为广泛的化工原料和优良溶剂, 被称为万能有机溶剂, 广泛应用于化纤、医疗、造纸、精密仪器以及电子等工业领域。因为 DMF 用途比较广泛, 在使用中不可避免地会产生大量含 DMF 的废水。DMF 废水具有较高的毒性、能够污染水源、抑制水中生物的生长, 给人类的健康造成损坏。DMF 废水还能够抑制生物的繁殖, 导致 DMF 废水不能够通过一般的生化法的方法进行处理, 而采用化学法处理不仅成本高, 还会产生二次化学污染, 导致 DMF 废水在使用生物法或者传统化学法后仍然不能达标排放。

DMF 在工业中使用量巨大, 工业中产生的 DMF 废水的量很大, 在普通生化处理废水效果不大的情况下, 可以考虑对 DMF 废水中的 DMF 进行回收资源化利用, 而且回收利用产生 DMF 的能源消耗远低于工业化生产 DMF 的能耗, 因而 DMF 废水资源化回收利用符合我国倡导的资源循环利用、促进循环经济发展的可持续发展战略。但到目前为止, DMF 废水资源化处理技术的相关文献以及研究并不是很多。本文将系统地阐述 DMF 废水资源化回收利用的方法和发展方向, 分析各种 DMF 废水资源化处理技术的优缺点, 总结 DMF 废水资源化利用方面的技术方向, 并对 DMF 废水资源化处理、资源循环利用的发展方向进行展望。

## 1 DMF 的特点及工业应用

DMF 是 N,N-二甲基甲酰胺的简称, 又名二甲基甲酰胺。DMF 的分子式:  $C_3H_7NO$ , 分子量为 73.1。DMF 在常温下呈现无色液体, 有微弱的特殊气味。DMF 的熔点为  $-61^{\circ}C$ , 沸点为  $152.8^{\circ}C$ , 蒸汽压 0.49kPa, 空气混

合物爆炸极限含量为 2.2%–15.2%, 是一种低毒性的危险化学品。目前工业中应用广泛的是一氧化碳–二甲胺直接合成法 (一步法)、甲酸甲酯–二甲胺法中的甲醇脱氢法 (新二步法或新酯化)。生产化生产 DMF 产品, 其综合能耗在 1.0–1.15t 标煤/t DMF 产品。

DMF 的化学性质稳定、溶剂性能优良, 能与水及多数有机溶剂以任意比互溶。在有机与无机化工中, DMF 是一种选择性溶剂, 利用它对某些有机与无机化合物的溶解能力, 将有机物和无机物进行分离; 在石油化工中, DMF 用作选择性溶剂; 在合成纤维工业中, DMF 常用作干法腈纶纺丝和丙烯酸纤维抽丝的溶剂; 在人造革工业中, DMF 被选择作为一种特效溶剂; 在医药工业中, DMF 的应用范围很广, 它常用于合成药生产的原料或溶剂; DMF 还被广泛应用于至各领域, 据统计全世界范围内仅仅制革领域排放的 DMF 废水就有 1.5 亿 t。工业生产产生的 DMF 废水浓度相对较低, 传统的 DMF 回收装置具有能耗高, 操作费用大, 回收费用巨大, 使得工业界对 DMF 废水的资源化利用兴趣不高, 而传统的生化处理又无法将 DMF 处理干净, 任由 DMF 废液自然界中不仅会造成严重的环境污染, 还会造成 DMF 原料资源的浪费。

## 2 DMF 废水资源化处理的常用技术

DMF 废水不经处理直接排放, 会对自然环境造成严重的污染。DMF 废水主要的处理方法有物化法、生化法以及超临界氧化法等, 将水中 DMF 转化成无害的水、二氧化碳、氮气, 但资源不能予以回收。不同浓度 DMF 废水常用的处理方法见表 1 可知, 多段精馏法、萃取法、活性炭吸附法是能将 DMF 废水中的 DMF 予以回收利用, 是一个 DMF 废水资源化利用的方向。

表1 不同浓度 DMF 废水常用的处理方法

| 序号 | DMF 废水浓度范围                              | 适用的处理方法 |
|----|-----------------------------------------|---------|
| 1  | $C_0 > 10\text{wt}\%$                   | 多段精馏    |
| 2  | $1\text{wt}\% < C_0 < 10\text{wt}\%$    | 萃取      |
| 3  | $0.3\text{wt}\% < C_0 < 1\text{wt}\%$   | 活性炭吸附   |
| 4  | $0.05\text{wt}\% < C_0 < 10\text{wt}\%$ | 碱化法     |
| 5  | $C_0 < 2\text{wt}\%$                    | 生化法     |
| 6  | $C_0 < 3\text{wt}\%$                    | 超临界水氧化  |

超临界氧化法是上世纪七十年代后期提出的一种新型 DMF 废水处理方法,这种方法利用了超临界水的特性,废水中的氧气与有机物在超临界状态下互溶,提高了氧气与 DMF 废水反应的速度,最终能够将废水中的 DMF 氧化成二氧化碳、氨和水。但超临界氧化法处理 DMF 废水所用的设备要求比较高。操作条件苛刻、设备投资和运行费用都比较高,但这种方法适合各种浓度的 DMF 废水,尤其适合浓度较大的含 DMF 的有机废水。

### 3 DMF 废水资源化处理的相关应用技术

DMF 在工业中的用量较大,产生的工业废水数量庞大,规模也在逐年增多。仅仅靠传统的方法无法处理 DMF 废水捉襟见肘,DMF 废水的资源化利用却可以“变废为宝”,资源循环利用,不但能够节省 DMF 废水处理的费用,还可以回收 DMF 以供进一步使用,同时可大量减少能源资源的消耗,达到促进可持续发展的目标。

#### 3.1 减压精馏法

减压精馏回收 DMF 废水中的 DMF,能够通过降低 DMF 废水分离精馏过程的操作温度,有效防止 DMF 在精馏分离过程中发生高温水解和裂化,从而有效提高回 DMF 回收的收率和纯度。由于 DMF 废水精馏操作的过程中操作温度降低,减压精馏在回收 DMF 的同时,也能够减少设备热能损耗。减压设备在操作过程中密封较好,大气无组织排放少,是一种比较符合环保理念和循环经济的 DMF 废资源化回收方法。但另一方面 DMF 废水精馏操作的过程需要在较大的负压条件下工作,还将伴随着大量的水蒸气生成,负压条件以及气化热都需要耗费大量的能源,这种方法能耗较高,而且这种方法只适用于高浓度 DMF 废水

的精馏操作。如果 DMF 废水的浓度低于 10% 以下,DMF 废水精馏回收 DMF 的能耗将会继续增加,回收 DMF 的经济性也会变差。

目前经常与 DMF 废水其他资源化方法联用,发挥两种 DMF 废水资源化方法回收优势。如 DMF 废水的减压精馏方法经常与萃取技术联用,首先用低沸点的萃取剂将低浓度废液中 DMF 废水分离出来,再用减压精馏的方法将萃取剂与 DMF 分离,该法能够在操作成本和设备成本几乎不变的情况下,大大降低 DMF 废水资源化处理的能耗,成本能够降低到单纯使用减压精馏方法的 50%。但这种联用方法也存在操作复杂,产业推广困难等方面,离实用化也还有一定的距离。

#### 3.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法处理浓度为 8–15% 左右的低浓度 DMF 废水最为有效,溶剂萃取的核心技术在于萃取剂的选择。DMF 废水的溶剂萃取法选用的有机萃取剂有以下几个方面的要求:①化学稳定要好,与 DMF 不发生化学反应;②对 DMF 的溶解性好,对 DMF 在选择性要远大于对其他物质;③沸点要尽量低,与 DMF 在任意浓度下不发生共沸;④不得与水不发生化学反应,且不得与水互溶;⑤要具备毒性小、容易回收、安全环保等特点;⑥萃取回收率越高越好。常用的 DMF 萃取剂有氯仿、正辛醇、正辛酸、氟代苯、苯乙酮、邻苯二甲酸二甲酯、百里酚、邻仲丁基苯酚等。溶剂萃取法处理 DMF 废水本身也有一定的缺陷,比如所用的萃取剂量较大,而且萃取剂还存在水和大气环境二次污染的问题。

#### 3.3 常压蒸馏法

常压蒸馏法适合对高浓度的 DMF 废水进行回收,DMF 废水的浓度在 10–90% 都适合采用本法,这种方法能够将 DMF 废水中 DMF 的 90% 以上进行回收。常压精馏法的回收效率以及回收的 DMF 的纯度取决于精馏塔的分效率,如果精馏塔的分效率足够高,则 DMF 的回收利用率能够达到 95% 以上。DMF 废水在中性条件进行常压蒸馏的过程中,DMF 很容易在沸点温度下发生水解和分解反应,分解产物中包含大量的甲酸。随着精馏设备中甲酸浓度的增加,会对精馏塔的塔板和吸收设备产生严重的腐蚀,不仅造成了 DMF 回收利用率的降低,也会影响精馏设备的正常使用。因此,在 DMF 废水的常温蒸馏过程中,要减少 DMF 废水在精馏塔中的停留时间,减少 DMF 废水中

的 DMF 在常压蒸馏操作过程中发生分解,同时不断移出分解产生的甲酸以免对设备造成严重腐蚀和对产品造成影响。

### 3.4 共沸蒸馏法

共沸蒸馏法是利用水与其他物质发生共沸,从而降低 DMF 废水资源化蒸馏的操作温度,提高蒸馏操作效率的方法。同溶剂萃取法一样,共沸操作也首先需要选取合适的 DMF 共沸剂。共沸蒸馏法资源化处理 DMF 具有回收效率高、DMF 纯度高等优点。共沸蒸馏法资源化处理 DMF 废水的操作也比较简单,设备比较便宜,但这种方法对共沸剂选择要求条件比较苛刻,而共沸剂也存在二次污染的问题。在目前技术条件下,该方法也不适合大规模推广和应用。

### 3.5 活性炭吸附法

活性炭吸附法能够从浓度较低的 DMF 废水中回收利用 DMF,该方法适合处理浓度为 1% 以下的 DMF 废水,尤其适合对萃取操作或者共沸操作后的 DMF 废水进行再次的资源化回收利用。但这种方法本身并不是很经济,因为活性炭再生比较困难,再生后吸附效率会大幅度下降,从而导致频繁更换活性炭,产生大量的危险废物,所以这种方法到目前为止也没有得到实际的推广和应用。

## 4 DMF 废水资源化处理促进可持续发展应用现状

虽然说目前 DMF 废水资源化回收利用的技术很多,但真正用在工业化大生产上进行 DMF 废水(成份较单一的)资源化利用的方法一般是“减压浓缩脱水+减压精馏”(如江苏华峰超纤材料有限公司)和“减压浓缩脱水+常压精馏”(如南通万顺化工科技有限公司)两种工艺路线,但两种方法各有优缺点,都在不断的完善之中。南通万顺化工科技有限公司根据如东及周边浸胶手套行业产生大量 DMF 废水的情况,在传统“两塔减压浓缩脱水+常压精馏”工艺的基础上,增加了一级减压浓缩塔,降低了对 DMF 废水含量的要求,同时进行了余热利用,回收了热量,节约了能耗(综合能耗 0.31t 标煤/t DMF 产品)。年处理 DMF 废水 10 万 t,产生 DMF 2 万 t,DMF 废水中的 DMF 回收率达到了 97%,产品达到优级品的标准。资源化后的 DMF,一部分作为万顺公司生产聚氨酯树脂的原料,生产出的聚氨酯树脂供应周边的浸胶手套企业;一部分 DMF 供应给浸胶手套企业作为生产浸胶手套时的溶剂使用。浸胶手套企业生产过程中产生的 DMF 废水,再到南通万顺化工科技有限公司进行

DMF 废水回收利用,不断循环。一是无需合成生产 DMF 所需原料就能得到产品,节约了大量资源;二是降低了浸胶手套企业的生产成本(回收的 DMF 价格低以及运费低);三是大幅度降低了 DMF 废水对环境的影响;四是更主要的是促进了如东及周边浸胶手套行业的发展(注:浸胶手套行业是如东县的六大支柱产业之一),促进了当地经济的可持续发展。

## 5 DMF 废水资源化处理促进可持续发展前景展望

目前随着热泵技术的发展,在充分利用各阶段水分汽化后的热能的基础上,采用全流程负压工艺,减少能耗消耗,减少副反应,产生的废水中 DMF 少,二甲胺含量低, COD  $\leq 500$ ppm,总氮  $\leq 200$ ppm,但设备投资较大,如浙江闽锋化学有限公司,并且获得了国家专利,这是目前对处理量大、DMF 废水中 DMF 含量波动大的 DMF 资源化的一个重要的发展方向。随着国家对 VOCs 整改力度的加大,对无组织废气的收集处理提上了议事日程,产生了大量的低浓度的含 DMF 的废水;同时对成份较复杂的 DMF 废水,其他方法都尚未进入实际应用阶段,这些新的问题严重影响了影响 DMF 废水综合利用资源化的有效发展。从目前的情况看到,今后 DMF 废水资源化处理技术的发展方向是多种技术的结合,在安全、环保优先的前提下,如何降低设备投资、降低处理运行费用、减少二次污染,达到资源化利用率高、能耗低的目标,实现“十四五”循环经济发展规划中构建资源循环型产业体系和废旧物资循环利用体系的目标,相关科技工作者需要加强这方面的研究。

### 参考文献:

- [1] 刘志国.DMF 废水资源化无害化处理研究[D].南京工业大学,2005.
- [2] 叶长荣,曾志杰,李玲,等.一种合成革废水深度回收处理工艺及装置:中国,CN106315953A[P].2017.
- [3] 辛彦荣.制药废水中低浓度 DMF 的回收与处理[D].河北工业大学,2018.
- [4] 陈良泽,陈国叶,杨平.一种针对 DMF 精馏残渣的资源化利用设备:中国,CN203648118U[P].2014.
- [5] 潘志彦,厉凤旦.聚氨酯合成革生产中 DMF 精馏釜残的特性及处理技术研究[J].浙江工业大学学报,2014,42(2):157-161.

### 作者简介:

陈鸿飞(1965-),男,汉族,江苏南通人,学历:本科,工程师,主要研究方向:化工生产技术及管理。