

废水中 DMF 处理及回收研究进展

李 宁^{1,2}, 栗秀萍^{1,2*}, 刘有智^{1,2}, 李建伟^{1,2}

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

2. 山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要:综述了近几年 DMF 废水处理的研究现状, 主要包括降解、精馏、萃取-精馏、吸附、膜分离等方式, 并结合经济效益及工业化应用前景, 展望了精馏及萃取-精馏的研究方向。

关键词: DMF; 废水处理; 萃取-精馏; 降解

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0034-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.008

Research progress of treatment and recovery of DMF in wastewater

LI Ning^{1,2}, LI Xiu-ping^{1,2*}, LIU You-zhi^{1,2}, LI Jian-wei^{1,2}

(1. College of Chemical and Environmental, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The research status of DMF wastewater treatment technologies in recent years is reviewed, including the degradation, distillation, extraction distillation, adsorption, membrane separation, and so on. In combination with the economic benefit and industrial application prospect, the research directions of distillation and extractive distillation are prospected.

Key words: DMF; wastewater treatment; extractive distillation; degradation

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 对多数有机化合物和无机化合物均有良好的溶解能力和化学稳定性, 有“万能溶剂”之称, 广泛应用于医药、农药、食品添加剂、皮革等工业领域。但在使用中不发生任何化学反应, 全部作为废水排出, 加之 DMF 是剧毒物质, 直接排放会对环境造成严重污染, 更是资源浪费。因此科研工作者对如何处理 DMF 废水进行了一系列深入研究。

近年来, 废水中 DMF 的研究重点主要集中在降解和回收 2 个方面。本文中综述了近 10 年国内外针对 DMF 废水处理的研究现状, 并展望了精馏与萃取在该领域内的发展前景与研究方向。

1 DMF 废水降解研究现状

近年来, 研究者对 DMF 废水的降解处理主要包括 3 种方法: 生物法、化学法、物理法。表 1 汇总了研究者从不同方面研究的现状。

表 1 中文献[1-2]属于生物法降解, 对比发现文献[1]生物强化脱氮副球菌法降解率最高。但与

文献[9]对比, 处理浓度低, 排放浓度和降解率效果也远不如吹脱法, 且生物法存在温度要求严格、反应时间长等缺陷。吹脱法虽然降解率高却存在碱用量大、反应时间长等缺陷。分析文献[3-7]发现, 铁炭微电解和 Fenton 氧化法耦合降解率较高。再分析文献[5]和[7]得出铁炭比高降解率高, 但同时出现新的问题, Fe 是重金属离子, 它过量又会造成新的污染。从表 1 反映出孔令鸟用 Sn 修饰 Raney Ni 催化剂降解法效率最高。此方法不仅处理浓度高而且实现几乎全部降解。但操作温度需 450℃ 属于高能耗, 并从文献[8]中得知 Sn 改性 Raney Ni 催化剂的制备工艺较复杂, 需要 18 h 才能制得。

我国二级排放标准为 50 mg/L。从表 1 可见, 多数降解方法均未达到国家排放标准。即使达到标准, 操作条件也相当苛刻。因而如何高效降解, 简化工艺, 降低成本成为研究关键。对比初始和排放浓度发现, 降解低浓度废水更易达到排放标准, 可考虑先回收后降解, 既不会造成资源浪费还可达到环保要求。

收稿日期: 2016-06-12; 修回日期: 2017-01-01

作者简介: 李宁 (1990-), 男, 硕士生; 栗秀萍 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向为超重力精馏技术, 通讯联系人, 0351-3921986, lxpzhongxin@126.com。

表1 DMF废水降解条件及效果表

研究者	降解方法	初始质量浓度/ (g·L ⁻¹)		操作条件	排放质量浓度/ (g·L ⁻¹)	降解率/ %
Sanjeevkumar等 ^[1]	生物强化脱氮副球菌法	DMF 30	生物强化		2.61	91.3
孟昭等 ^[2]	超净生物膜法	COD 1.2	$T 15 \sim 60^{\circ}\text{C}$, $t 90 \text{ d}$		0.30	75.0
Li等 ^[3]	非均相Fenton催化剂法	DMF 1.0	$T 30^{\circ}\text{C}$, pH 2.5, H_2O_2 3.0 g/L, 催化剂 6.0 g/L, $t 1 \text{ h}$		0.40	60.0
程爱华等 ^[4]	铁碳内电解法	DMF 1.0	pH 3, Fe 200 g/L, Fe/C 1/3, $t 1 \text{ h}$		0.48	52.0
董磐磐等 ^[5]	铁炭微电解-Fenton氧化法	DMF 1.0	pH 3, H_2O_2 (30%) 4 mL/L, Fe 70 g/L, Fe/C 1, $t 1 \text{ h}$		0.30	70.0
Du等 ^[6]	Fenton氧化-铁炭微电解法	DMF 0.7	pH 5, H_2O_2 (30%) 2.67 mL/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L, $t 1 \text{ h}$		0.23	66.7
Zhong等 ^[7]	铁炭微电解-Fenton氧化法	COD 3.5	pH 3, H_2O_2 0.20 mL/L, Fe 40 g/L, Fe/C 3, $t 1 \text{ h}$		1.74	95.2
Kong等 ^[8]	Sn修饰Raney Ni催化剂法	DMF 50.0	$T 450^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Sn})/n(\text{Ni})$ 0.1, Sn修饰Raney Ni催化剂, $t 2 \text{ h}$		≈0	≈100
邱玉等 ^[9]	吹脱法	DMF 34.8	$T 25^{\circ}\text{C}$, pH 9, 气液比 3000:1, NaOH 40 g/L, $t 5 \text{ h}$		1.74	95.0

2 DMF废水回收研究现状

DMF作为重要的化工用品,资源回收显得更加重要,目前主要有以下4种方式:精馏、萃取-精馏、吸附和膜分离。

2.1 精馏法

精馏法作为目前工厂应用最为广泛的方法。由于产品浓度、回收率低,能耗高等问题成为研究的热点。表2总结了近几年研究者通过不同方法研究的现状。

表2 精馏法研究结果汇总表

研究者	初始质		处理	产品质
	量浓度/ (g·L ⁻¹)	工艺		
赵舜华等 ^[10]	200	节能型三塔	比原双塔工艺下降37.7%	13.8 99.0
施小妹等 ^[11]	200	改进型节能型三塔	比原节能型三塔下降6%	13.8 99.0
李楠楠等 ^[12]	250	改进型双塔	比原工艺下降14%	8.5 99.9
谭燕等 ^[13]	200	热泵精馏	比原三塔工艺下降25.57%	— 99.5
郑辉东等 ^[14]	150	双塔精馏	比原单塔工艺下降40%	5.0 99.8

由表2得出,研究主要从双塔、三塔、热泵精馏3种工艺的改进入手。赵舜华等^[10]设计的节能型三塔同年用于回收湿法聚氨酯(PU)合成革生产废气中的DMF(先用吸收塔将DMF废气溶解),废水处理能力达13.8 t/h,DMF回收率达99%以上,回

收的DMF质量分数为99.95%。李楠楠等^[12]采用高效规整填料和新型塔内件技术对原双塔装置扩能改造,结果表明改进后效果明显。

经过研究分析,实际应用中主要关注产品纯度、处理量、能耗3个方面问题,而重点是能耗问题。从表2研究者所采用工艺发现,目前研究主要是对原工艺进行改进,且效果非常乐观。然而仍然存在工艺复杂、成本相对较高等问题。例如,赵舜华等采用的三塔工艺,整套工艺采用三塔、三再沸器等;李楠楠虽对塔填料进行改进,但从文献[12]得知两塔分别为8 m和16 m,塔体积庞大。因此经改进后能耗虽然较原来明显降低,但是研究空间依然巨大。应围绕如何提高单塔效率、简化工艺进行深入研究。

2.2 萃取-精馏

由于传统精馏存在高能耗、低纯度等问题,研究者将萃取和精馏耦合进行实验研究。主要是低沸点和高沸点溶剂的选择,研究现状如表3。从表3中看出,研究者更倾向于使用低沸点溶剂。

表3 萃取精馏操作参数及结果汇总表

研究者	DMF质 量浓度/ (g·L ⁻¹)	萃取剂	萃取 级数	溶剂比	萃取 率/%	产品质 量分数/ %
陈乐 ^[15]	65	二氯甲烷	3	2	95.79	88.30
田丽娟 ^[16]	200	三氯甲烷	5	3	91.00	—
仲易晨 ^[17]	300	三氯甲烷	5	2	98.00	—
Fang等 ^[18]	100	氯仿	—	2	98.00	99.85
王美华 ^[19]	180	氯仿	5	2	97.50	—
杨磊 ^[20]	190	氯仿	6	2	97.62	99.50
Li等 ^[21]	100	邻仲丁基苯酚	3	1	97.56	—

Chen 等^[22]采用 Aspen Plus 软件对萃取-精馏工艺进行模拟计算,并与文献[10]中报道的工艺进行能耗对比,如表 4。

表 4 几种分离工艺能耗比较表

分离工艺	消耗蒸汽/(t·t ⁻¹)	萃取精馏法节能效果/%
单塔精馏法	10.9	78.6
双塔精馏法	5.3	56.4
传统三塔精馏法	3.3	28.8
节能三塔精馏法	3.3	30.1
萃取精馏法	2.3	—

注:各种分离工艺中废水中 DMF 初始质量分数均为 20%。

由表 4 看出,萃取法较其他精馏工艺蒸汽消耗明显减少,能耗进一步下降。但从表 3 中可发现所采用萃取剂均为剧毒物质,且需要多级萃取才能达到高萃取率和产品浓度。对于低沸点溶剂(多采用氯仿)存在使用量大等问题;高沸点又存在高能耗问题。因而研究应分 2 方面:①探索使用新的无毒萃取剂;②研究高效萃取塔,解决萃取级数多、萃取剂使用量大等问题,重点是降低萃余液中萃取剂含量,避免二次污染。

2.3 吸附

吸附作为一种有效分离回收低浓度废水的方式受到研究者青睐。表 5 总结了近几年吸附的研究现状。

表 5 吸附工艺及结果汇总表

研究者	DMF 质		操作条件	吸附结果
	量浓度/ (g·L ⁻¹)	吸附剂		
郑辉东等 ^[14]	50	大孔树脂	—	DMF <25 mg/L
Yang 等 ^[23]	4.5	椰壳活性炭	流速 2 mL/min, 粒径 1~2 mm, 投加量 200 g/L	DMF <9 mg/L
高雅等 ^[24]	0.2	介孔碳	pH 为 4, 转速 1 000 r/min, 投加量 0.04 g/L	DMF <25 mg/L
Ye 等 ^[25]	50	NKA-II	用于吸附-蒸馏组合工艺	能耗 下降 79%

由表 5 可以看出,吸附效果明显,达到国家排放标准。叶长燊将吸附-蒸馏工艺组合,比原单纯蒸馏工艺能耗下降 79%。说明吸附具有一定优势,但是只适用于处理低质量浓度的 DMF 废水。从投加量分析,若处理大量高浓度 DMF 废水,则吸附剂量会大幅增加,且吸附剂需要洗脱甚至还要对脱附液

做进一步处理,这就使得操作过程复杂,工业应用中成本过高。

2.4 膜分离

渗透气化(PV)膜分离技术作为一种新型分离手段,被广泛应用于有机物混合液的分离、有机溶剂中微量水的脱除以及水溶液中高价值组分的回收等^[26]。因此研究者开始通过合成或改性新膜用于 DMF 废水处理研究。表 6 列出了近 10 年国内外研究者所合成用于分离 DMF/H₂O 体系的渗透气化膜类型以及最佳性能。

表 6 用于分离 DMF/H₂O 体系的渗透气化膜表

研究者	膜类型	DMF 进 料质量 分数/%	温度/ ℃	渗透通 量/(kg· m ⁻² ·h ⁻¹)	α(DMF/ H ₂ O)
Ebru 等 ^[27]	NaAlg/PVP	20.0	40	0.95	0.2
Zhang 等 ^[28]	Sn-silicalite-1/ α-Al ₂ O ₃	20.0	60	0.97	1.7
韶辉等 ^[29]	NaA/PAN	20.0	24	1.84	11.5
Shao 等 ^[30]	Co-silicalite-1/ α-Al ₂ O ₃	5.0	40	0.66	4.4
Shao 等 ^[30]	Fe-silicalite-1/ α-Al ₂ O ₃	5.0	40	0.84	2.9

由表 6 对比发现,膜研究主要分为亲水性和亲有机性膜。研究者通过对膜进行不断地改性,产品质量分数以及膜的渗透通量都有不断提高。但从表中数据得知,膜的渗透量受温度影响较大,因此在渗透时需严格控制温度;从膜的渗透通量分析,最大的是 NaA/PAN 膜为 1.84 kg/(m²·h),处理量非常小,若用于实际应用中需将膜面积做大,成本增加且工艺复杂。因此膜分离还停留在实验室研究阶段,不利工厂大规模大处理量使用。

3 精馏与萃取研究展望

工厂 DMF 废水质量分数多大于 10%,直接降解不仅造成资源浪费而且毫无经济效益,而吸附更适合处理低浓度废水,所以工厂更倾向于精馏、萃取 2 种方法。但此 2 种方法目前存在设备体积庞大、能耗高、工艺复杂等缺陷,且研究者也仅仅停留在对原有工艺改进的基础上,经济效益发展空间仍然巨大。

传统精馏塔、萃取塔主要有填料塔、板式塔等,其流动情况主要受重力和液体表面张力的影响,液体流动缓慢,在填料表面形成的液膜面积小,更新

慢。因此气-液、液-液接触面积小,传质系数低,塔效率较差。

根据以上问题,本文中从精馏与萃取的本质即传质方面考虑。研究方向可从研发新式塔或者改变塔结构方面入手。通过增加液体比表面积,加快填料表面液膜更新速率从而强化传质传热,达到过程强化的目的。最终表现为产品浓度与效率提高,工艺流程简化,萃取剂的使用量大大减少等,以期工业化中获得更大的经济效益。例如,近几年兴起的超重力技术在强化传质方面就具备一定优势。总之,通过总结现有研究现状分析得出研究应朝着如何提高塔效率和回收率,如何简化工艺,如何降低成本和能耗等方向发展。

参考文献

- [1] Sanjeevkumar S, Anand S Nayak, Santoshkumar M. Paracoccus denitrificans SDI mediated augmentation with indigenous mixed cultures for enhanced removal of *N,N*-dimethylformamide from industrial effluents [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 79: 1-6.
- [2] 孟昭,松本晴彦,青山章. 新型超净生物膜法处理 DMF 废水的研究[J]. *湿法冶金*, 2013, 32(2): 125-127.
- [3] Li W, Zhu M Q, Ye X Q. Oxidative degradation of *N,N*-dimethylformamide in wastewater using heterogeneous fenton technology [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2015, 31(2): 129-135.
- [4] 程爱华,杜海霞,李杰. 铁碳内电解预处理 DMF 和 DMAC 废水研究[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(1): 215-218.
- [5] 董磐磐,程爱华,李杰. 铁碳耦合 Fenton 试剂预处理 DMF 废水的研究[J]. *工业用水与废水*, 2012, 43(3): 8-11.
- [6] Du H X, Wang Y E, Li J. Pretreatment of DMF wastewater by Fenton oxidation combined with iron-carbon micro-electrolysis [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(9): 3695-3703.
- [7] Zhong X J, Lu X S. Degradation of dimethylformamide wastewater by iron-carbon microelectrolysis combined with H_2O_2 [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(1): 31-32.
- [8] Kong L N, Ma L, Lu C S. Catalytic decomposition of *N,N*-dimethylformamide over Raney Ni catalysts modified with Sn [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(2): 214-220.
- [9] 邱玉,陈英文,沈树宝. 吹脱法处理 DMF 废水的实验研究[J]. *工业水处理*, 2013, 33(9): 63-65.
- [10] 赵舜华,宋锡瑾,张景铸,等. 合成革生产废水中 DMF 的节能回收新工艺[J]. *化工进展*, 2007, 26(9): 1347-1350.
- [11] 施小妹,廖祖维,王靖岱,等. 节能型三塔 *N,N*-二甲基甲酰胺回收工艺的用能分析及优化[J]. *化工进展*, 2009, 28(6): 1086-1089.
- [12] 李楠楠,赵越,韩振为,等. DMF 回收装置扩能技术改造[J]. *化工进展*, 2009, 28: 349-350.
- [13] 谭燕. 精馏回收废水中 DMF 的节能工艺研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2011.
- [14] 郑辉东,顾尧,王良恩. 双效精馏-吸附联合工艺处理 DMF 废水[J]. *中国环保产业*, 2015, 18(7): 50-52.
- [15] 陈乐. 含 DMF 染料废水的预处理实验研究[D]. 南京:南京师范大学, 2012.
- [16] 田丽娟. 废水回收 DMF 工艺研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2011.
- [17] 仲易晨. 从合成革废水中回收 DMF 的工艺研究与流程设计[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [18] Fang J, Li C L, Song B. A new process for treating DMF-containing wastewater in pharmacy industry [J]. *Environment Engineering*, 2009, 27(4): 32-34.
- [19] 王美华. 合成革企业 DMF 废液回收及精馏预处理技术研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2014.
- [20] 杨磊. DMF 合成革废水综合处理工艺研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [21] Li S F, Chen Q, Xu Y J. Recovery of dimethylformamide from wastewater by solvent extraction with *o*-sec-butyl phenol [J]. *Chemical Engineering*, 2010, 38(10): 110-112.
- [22] Chen Y C, Yang J B, Yu M Q. A new type energy-saving study on the recovery of *N,N*-dimethylformamide [J]. 2013, 30(2): 167-170.
- [23] Yang L, Zhu Z H. Treatment of low mass concentration *N,N*-dimethylformamide wastewater by adsorption method [J]. *Chemical Engineering*, 2012, 40(10): 6-9.
- [24] 高雅,刘芳. 介质碳材料对石化行业污水中 DMF 的吸附性能研究[A]. 西安:2015 油气田勘探与开发国际会, 2015: 20-21.
- [25] Ye C S, Wang H X, Huang G Q. Adsorption and desorption of DMF on macroporous resin NKA-II in fixed bed [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(12): 2713-2720.
- [26] Fernandez E S, Geerdink P, Goetheer E L V. Thermo pervap: The next step in energy efficient pervaporation [J]. *Desalination*, 2010, 250(3): 1053-1055.
- [27] Ebru K S, Gulsen A, Pinar C, et al. Sorption, diffusion, and pervaporation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate/polyvinyl pyrrolidone blend membranes [J]. *Vacuum*, 2008, 82(6): 579-587.
- [28] Zhang H R. Preparation of zeolite composite membranes and applications in DMF/ H_2O mixture separation [D]. Changzhou: Changzhou University, 2011.
- [29] 韶晖,周轶,王成鹏. NaA/PAN 复合膜渗透汽化分离 DMF/ H_2O 溶液的性能研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(5): 58-61.
- [30] Shao H, Zhou Y, Zhong J, et al. Preparation of Me-silicalite-1 zeolite membrane for pervaporation separation of DMF/ H_2O mixtures [J]. 2014, 28(5): 965-970. ■