



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105439356 B

(45)授权公告日 2017. 11. 17

(21)申请号 201510995646.2

(22)申请日 2015.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105439356 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

专利权人 长沙赛恩斯环保科技有限公司

(72)发明人 柴立元 王庆伟 蒋国民 周成赞
高伟荣 杨志辉

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 袁靖

(51)Int.Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C01B 17/90(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

C02F 103/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 104445095 A, 2015.03.25, 说明书0007-0029段及附图1.

JP 特开2006-348359 A, 2006.12.28, 全文.

CN 103014355 A, 2013.04.03,

CN 105060596 A, 2015.11.18,

审查员 夏宏彩

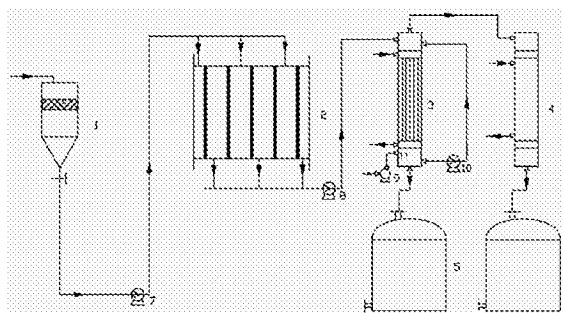
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种从污酸中同步回收硫酸与氟氯的方法及装置

(57)摘要

本发明涉及一种从污酸同步回收硫酸与氟氯的方法及装置,方法包括以下步骤:(1)过滤去除悬浮物;(2)污酸废水通过电渗析装置,提高浓液中酸的浓度;(3)浓液进入改进式降膜蒸发装置处理,底部收集质量分数为70-80%的浓硫酸,产生的二次蒸汽经过降膜吸收完全,得到氟氯混酸。通过本发明可以实现污酸废水中氟氯的开路,并且同时回收浓硫酸。此外,本发明还提供了上述方法配套的装置。本发明提供的方法及装置具有快速同步处理并回收污酸中的硫酸、盐酸、氢氟酸等优点。



1. 一种从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:污酸废水首先经过过滤除杂除去悬浮物与粒径大于 $0.45\mu\text{m}$ 的物质,

步骤二:过滤后的污酸废水进入电渗析,利用电渗析选择性膜将酸、氟氯与重金属离子分离,分别得到含酸和氟氯的浓液,以及含大部分水和重金属的淡液,并将浓液中的氢离子浓度提高至 3mol/L 以上,氟氯浓度浓缩 $3\sim 5$ 倍;所述的电渗析选择性膜为双极膜、单价选择离子交换膜的至少一种;

步骤三:电渗析浓缩后的浓液进入改进式降膜蒸发装置中,经过处理后改进式降膜蒸发装置底部得到浓硫酸;获得的二次蒸汽再经降膜吸收,冷却同时得到氢氟酸和盐酸;所述的改进式降膜蒸发装置为通用的降膜蒸发装置底部增加鼓风接口,降膜蒸发时通过连接的鼓风机不断鼓风;改进式降膜蒸发装置的底部设有将硫酸循环至顶部的管道,管道上设置有循环泵,使得降膜蒸发的过程不断循环。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的污酸废水包括烟气制酸洗涤废水、稀贵金属提取产生的高酸废水、烟气吸收废水、设备及地面冲洗废水;所述的污酸废水中含有硫酸、氯离子和氟离子。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的改进式降膜蒸发装置减压条件控制在 $-0.85\sim -0.95\text{Mpa}$;降膜蒸发温度控制在 $55\sim 65^{\circ}\text{C}$;降膜蒸发时间为 $1\sim 2\text{h}$;鼓风速率为 $500\sim 2000\text{Nm}^3/\text{h}$;所述的降膜吸收工作温度控制在 $32\sim 38^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的二次蒸汽为氯化氢、氟化氢与水蒸汽的混合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,改进式降膜蒸发后的结晶物为硫酸锌、硫酸钠、砷铜结晶盐。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤三中经过改进式降膜蒸发装置处理后最终得到的浓硫酸的质量分数为 $70\sim 80\%$ 。

7. 与权利要求1-6任一项所述的从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法配套的装置,其特征在于,包括过滤罐(1)、电渗析装置(2)、改进式降膜蒸发装置(3)和降膜吸收装置(4),所述的过滤罐(1)底部的出口连接电渗析装置(2)顶部的入口,电渗析装置(2)底部的出口连接改进式降膜蒸发装置(3)的入口,改进式降膜蒸发装置(3)顶部的出口连接降膜吸收装置(4)的入口。

8. 根据权利要求7所述的从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法配套的装置,其特征在于,所述的改进式降膜蒸发装置(3)为通用的降膜蒸发装置底部增加鼓风接口(11),鼓风接口(11)连接鼓风机(9),改进式降膜蒸发装置(3)的底部设有将硫酸循环至顶部的管道,管道上设置有循环泵(10)。

9. 根据权利要求7所述的从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法配套的装置,其特征在于,所述的改进式降膜蒸发装置(3)的底部有浓硫酸出口连接浓硫酸储罐(5);而降膜吸收装置(4)的底部有氟氯混酸出口连接氟氯混酸储罐(6)。

10. 根据权利要求7所述的从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法配套的装置,其特征在于,所述的污酸废水脱除氟氯的方法配套的装置还包括过滤提升泵(7)和电渗析提升泵(8),所述的过滤提升泵(7)设置于过滤罐(1)与电渗析装置(2)之间的管道上,电渗析提升泵(8)设置于电渗析装置(2)与改进式降膜蒸发装置(3)的管道上。

一种从污酸中同步回收硫酸与氟氯的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于冶金环保领域,涉及一种从污酸中同步回收硫酸与氟氯混酸的方法和装置,结合电渗析浓缩与改进式高效降膜蒸发技术,可以实现部分水回用,而且可以同时得到高浓度的硫酸以及氢氟酸与盐酸。

背景技术

[0002] 冶炼工业废水主要包括烟气制酸洗涤废水、稀贵金属提取产生的高酸废水、降膜吸收废水、设备及地面冲洗废水等。特别是制酸洗涤废水、稀贵金属提取产生的高酸废水,其最主要特点是高砷高酸,金属组份多,水质复杂,有毒有害元素含量高,硫酸根离子、氟离子、氯离子等并存,是一种典型难处理的矿冶工业废水。高氟氯的污酸废水直接外排会严重污染环境,而回用会对锅炉、管道造成腐蚀。

[0003] 目前,对污酸废水应用较为广泛的是采用硫化沉淀-中和铁盐工艺。该工艺在实际应用过程中存在诸多不足,如所含的有价值元素及物质没有得到资源化回收,均以形成固废的形式去除,造成资源的浪费;产生大量难以利用及处理处置的水处理渣,处理成本高昂;处理后的水由于氟、氯浓度高或硬度高等原因,严重制约着水的回用。目前,脱除污酸中氯离子的方法主要包括沉淀法和离子交换法两大类,其中沉淀法包括氯化银沉淀法、氯化亚铜沉淀法、氧化铋沉淀法、絮凝剂法。脱除污酸中氟离子的方法包括化学沉淀法、吸附法、混凝沉淀法、离子交换法、萃取法等,但这些方法的脱除效果有限。也有专利提到可以用阴离子交换树脂实现对氟氯的脱除,但是该法不适用于大水量的处理,而且离子交换树脂存在对氟氯吸附易饱和、难脱附及成本高等问题。

[0004] 中国专利201310501530.X,公开了“一种污酸中酸分离浓缩方法”,通过电渗析的方法回收污酸中的酸,该方法仅适用于含有较低氟、氯的溶液体系,并且不能有效的将氟、氯与硫酸分开。但是,对于污酸中氟、氯浓度较高的情况下,仅通过电渗析的方法则回收不到较纯净的酸。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术,提出一种清洁高效,水资源循环利用率高、能耗低的污酸中同步回收硫酸与氟氯混酸的方法及装置。

[0006] 一种从污酸中同步回收硫酸及氟氯的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:污酸废水首先经过过滤除杂除去悬浮物与粒径大于 $0.45\mu\text{m}$ 的物质,

[0008] 步骤二:过滤后的污酸废水进入电渗析,利用电渗析选择性膜将酸、氟氯与重金属离子分离,得到含酸和氟氯的浓液,以及含大部分水和重金属的淡液,并将浓液中的氢离子浓度提高至 3mol/L 以上,氟氯浓度浓缩3~5倍。

[0009] 所述的电渗析选择性膜为双极膜、单价选择离子交换膜的至少一种。

[0010] 步骤三:电渗析浓缩后的浓液进入改进式降膜蒸发装置中,经过处理后改进式降膜蒸发装置底部得到浓硫酸;获得的二次蒸汽再经降膜吸收,冷却同时得到氢氟酸和盐酸;

所述的改进式降膜蒸发装置为通用的降膜蒸发装置底部增加鼓风接口,降膜蒸发时通过连接的鼓风机不断鼓风;改进式降膜蒸发装置的底部设有将硫酸循环至顶部的管道,管道上设置有循环泵,使得降膜蒸发的过程不断循环。

[0011] 所述的污酸废水包括烟气制酸洗涤废水、稀贵金属提取产生的高酸废水、烟气吸收废水、设备及地面冲洗废水;所述的污酸废水中含有硫酸、氯离子和氟离子。

[0012] 所述的改进式降膜蒸发装置减压条件控制在 $-0.85\sim-0.95\text{Mpa}$;降膜蒸发温度控制在 $55\sim65^{\circ}\text{C}$;降膜蒸发时间为 $1\sim2\text{h}$;鼓风速率为 $500\sim2000\text{Nm}^3/\text{h}$;所述的降膜吸收工作温度控制在 $32\sim38^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] 所述的二次蒸汽为氯化氢、氟化氢与水蒸汽的混合物。

[0014] 改进式降膜蒸发后的结晶物为硫酸锌、硫酸钠、砷铜结晶盐。

[0015] 步骤三中经过改进式降膜蒸发装置处理后最终得到的浓硫酸的质量分数为 $70\sim80\%$ 。

[0016] 与上述的污酸废水脱除氟氯的方法配套的装置,包括过滤罐(1)、电渗析装置(2)、改进式降膜蒸发装置(3)和降膜吸收装置(4),所述的过滤罐(1)底部的出口连接电渗析装置(2)顶部的入口,电渗析装置(2)底部的出口连接改进式降膜蒸发装置(3)的入口,改进式降膜蒸发装置(3)顶部的出口连接降膜吸收装置(4)的入口。

[0017] 所述的改进式降膜蒸发装置(3)为通用的降膜蒸发装置底部增加鼓风接口(11),鼓风接口(11)连接鼓风机(9),改进式降膜蒸发装置(3)的底部设有将硫酸循环至顶部的管道,管道上设置有循环泵(10)。

[0018] 所述的改进式降膜蒸发装置(3)的底部有浓硫酸出口连接浓硫酸储罐(5);而降膜吸收装置(4)的底部有氟氯混酸出口连接氟氯混酸储罐(6)。

[0019] 所述的污酸废水脱除氟氯的方法配套的装置还包括过滤提升泵(7)和电渗析提升泵(8),所述的过滤提升泵(7)设置于过滤罐(1)与电渗析装置(2)之间的管道上,电渗析提升泵(8)设置于电渗析装置(2)与改进式降膜蒸发装置(3)的管道上。

[0020] 本发明的优势在于:

[0021] (1) 渣量减量化

[0022] 本发明技术没有化学药剂的使用,相比传统的石灰铁盐法,减少了很多渣量,污酸中硫资源得到合理回收利用,解决了传统污水处理产生石膏渣的堆存问题,解决了企业对于石膏渣混合物的处理问题,减少了企业在处理危险废物的支出。

[0023] (2) 资源回用化

[0024] 本发明技术处理后的水经适当处理后即可实现在冶炼系统内部循环使用,节约了烟气洗涤中酸的使用量,改进式降膜蒸发后产生的浓酸可以进入储酸罐回用。本发明采用的电渗析的技术转变了现有的常规加碱中和方法的思路,特别针对污酸的特点改进了降膜蒸发装置。增加了高效鼓风接口,通过引入风量加快二次蒸汽的逸出,实现了硫酸与氢氟酸、盐酸的分离。

[0025] 本发明清洁高效、成本低、操作简单、资源循环利用率高、能耗低。本发明技术的实施大幅度提高了冶炼烟气制酸系统的经济效益、环境效益和社会效益。

附图说明

[0026] 图1为本发明工艺流程图；

[0027] 图2为本发明的装置，其中1为过滤罐，2为电渗析装置，3为改进式降膜蒸发装置，4为降膜吸收装置，5为浓硫酸储罐，6为氟氯混酸储罐，7为过滤提升泵，8为电渗析提升泵，9为鼓风机，10为循环泵，11为鼓风接口。

具体实施方式

[0028] 为了使发明所解决的技术问题、技术方案更加清楚明白，结合附图说明与实施例对本发明进行进一步的详细说明。此处所描述的具体实施方式用以解释本发明，但是并不用于限定本发明。其中实施例1与实施例2均采用本发明技术及装置，而实施例3为常规的组合装置作为对比例。本发明提供了一种同步回收污酸中硫酸与氟氯混酸的装置，工艺流程如图1所示，污酸废水先经过过滤除杂除去悬浮物，再进入电渗析对废水进一步浓缩，最后进入降膜蒸发装置对废水进行降膜蒸发，得到高氟氯废水与可回用的硫酸，实现污酸中氟氯的分离与脱除。

[0029] 本发明的装置，包括用于过滤污酸废水的过滤罐1、电渗析装置2、改进式降膜蒸发装置3和降膜吸收装置4，过滤罐底部的出口利用过滤提升泵7将液体打入电渗析装置2顶部的入口，电渗析装置2底部的出口利用电渗析提升泵8将液体打入改进式降膜蒸发装置3的顶部侧边进口，鼓风机9通过改进式降膜蒸发装置3底部增加的鼓风接口11不断鼓风；鼓风接口11要高于底部硫酸的液面；改进式降膜蒸发装置3还设置了循环泵10在装置底部和顶部相连的管道上，不断将改进式降膜蒸发装置底部得到的硫酸提升至装置的顶部循环蒸发，改进式降膜蒸发装置3的侧壁上设有蒸汽入口和冷凝水出口；改进式降膜蒸发装置3顶部出口连接降膜吸收装置4的入口，降膜吸收装置4的侧壁上设有循环冷却水的入口和出口。降膜蒸发后的浓缩液流入浓硫酸储罐5，经降膜吸收装置4吸收后的混酸进入氟氯混酸储罐6。

[0030] 实施例1

[0031] 样品取自某铜业冶炼公司洗涤烟气废水，氢离子浓度为 0.33mol/L ，氯离子含量为 935mg/L ，氟离子含量为 1258mg/L ，经过过滤系统，由此进入电渗析系统，多次浓缩富集，污酸的氢离子浓度可以达到 3.3mol/L ，氯离子含量为 9200mg/L ，氟离子含量为 12030mg/L ，浓液（高酸高氟氯水）进入改进式降膜蒸发装置，改进式降膜蒸发装置减压条件控制在 -0.85Mpa ；降膜蒸发温度控制在 55°C ；降膜蒸发时间为 1h ；鼓风速率为 $800\text{Nm}^3/\text{h}$ ；改进式降膜蒸发装置外设置了循环泵通过管道不断将装置底部得到的硫酸提升至装置的顶部循环蒸发，通过蒸汽加热，使氟氯随挥发出的水蒸气得到脱除，而降膜蒸发系统中硫酸的质量分数最终可以达到 73% ，降膜吸收工作温度控制在 35°C ，利用此法的污酸中的氟脱出率在 91.2% ，氯脱出率为 89.9% ，罐底析出的结晶物冷却至 25°C ，过滤分离可得到含砷的结晶盐。低酸低氟氯水（淡液）经简单处理或直接回用。

[0032] 实施例2

[0033] 样品取自某冶炼厂洗涤烟气废水，氢离子浓度为 1.21mol/L ，氯离子含量为 7210mg/L ，氟离子含量为 2083mg/L ，经过过滤系统，由此进入电渗析系统，多次浓缩富集，污酸的氢离子浓度可以达到 3.6mol/L ，氯离子含量为 21959mg/L ，氟离子含量为 6330mg/L ，浓液（高酸高氟氯水）进入改进式降膜蒸发装置，改进式降膜蒸发装置减压条件控制在 $-$

0.95Mpa;降膜蒸发温度控制在65℃;降膜蒸发时间为2h;鼓风速率为1000Nm³/h;改进式降膜蒸发装置外设置了循环泵通过管道不断将底部得到的硫酸提升至装置的顶部循环蒸发,通过蒸汽加热,使氟氯随挥发出的水蒸气得到脱除,而降膜蒸发系统中的酸的质量分数最终可以达到75%,降膜吸收工作温度控制在38℃,利用此法的污酸中的氟脱出率在95.6%,氯脱出率为94.7%,罐底析出的结晶物冷却至25℃,过滤分离可得到含砷的结晶盐。低酸低氟氯水(淡液)经简单处理或直接回用。

[0034] 实施例3

[0035] 样品取自某冶炼厂洗涤烟气废水,氢离子浓度为1.21mol/L,氯离子含量为7210mg/L,氟离子含量为2083mg/L,经过过滤系统,由此进入电渗析系统,多次浓缩富集,污酸的氢离子浓度可以达到2.6mol/L,氯离子含量为14959mg/L,氟离子含量为4330mg/L,浓液(高酸高氟氯水)进入传统的降膜蒸发装置,改进式降膜蒸发装置减压条件控制在-0.95Mpa;降膜蒸发温度控制在65℃;降膜蒸发时间为2h;通过蒸汽加热,使氟氯随挥发出的水蒸气得到脱除,而降膜蒸发系统中的酸的质量分数达到50%,降膜吸收工作温度控制在38℃。利用此法的污酸中的氟脱出率在70.8%,氯脱出率为68.6%,罐底析出的结晶物冷却至25℃,过滤分离可得到含砷的结晶盐。低酸低氟氯水(淡液)经简单处理或直接回用。

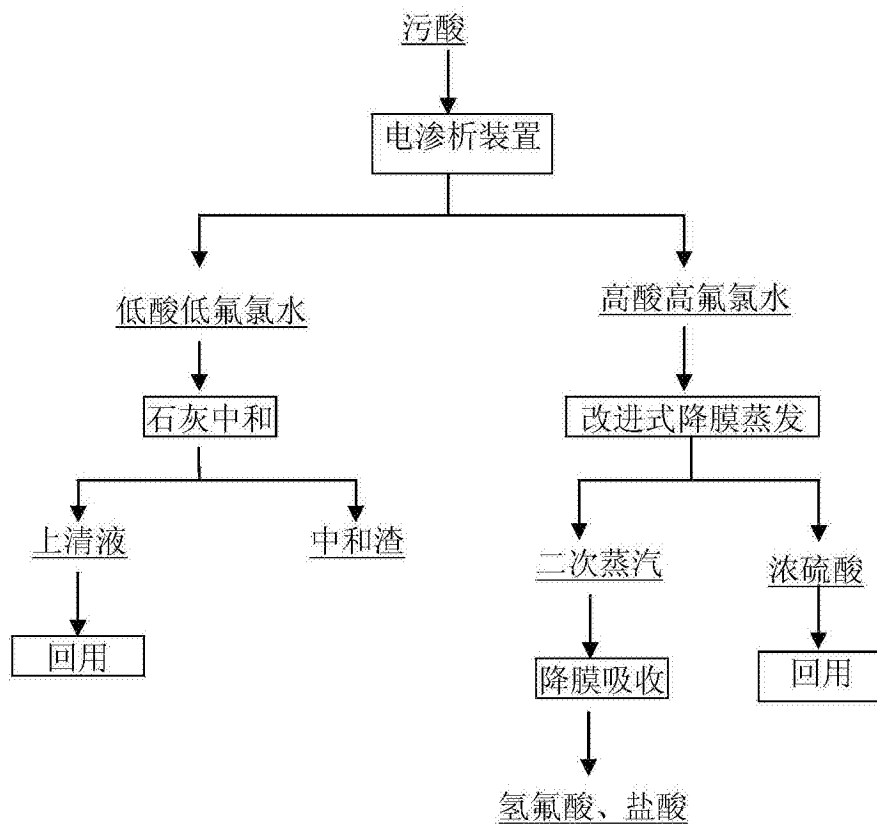


图1

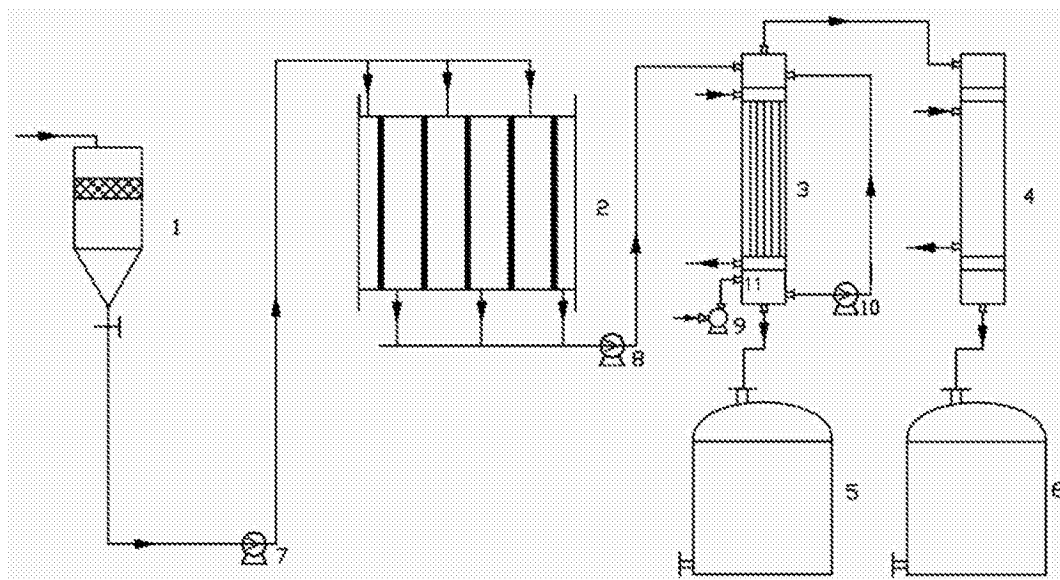


图2