



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114477535 B

(45) 授权公告日 2023.12.12

(21) 申请号 202210074985.7

C02F 1/28 (2023.01)

(22) 申请日 2022.01.22

C02F 1/44 (2023.01)

C02F 1/70 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114477535 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 宿迁市兴立环保科技有限公司
地址 223800 江苏省宿迁市高新技术产业
开发区陆庄路98号

(72) 发明人 孟庆彪 孟阔 卓宝

(74) 专利代理机构 北京华际知识产权代理有限
公司 11676

专利代理师 王战

(56) 对比文件

CN 101956073 A, 2011.01.26

CN 101966400 A, 2011.02.09

CN 108642503 A, 2018.10.12

CN 109536726 A, 2019.03.29

CN 110734169 A, 2020.01.31

CN 111018212 A, 2020.04.17

CN 111170284 A, 2020.05.19

CN 111573641 A, 2020.08.25

CN 112458288 A, 2021.03.09

JP H10216741 A, 1998.08.18

WO 2021169481 A1, 2021.09.02

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

C02F 101/12 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

审查员 林珊

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺

(57) 摘要

本发明涉及废水处理技术领域,具体涉及一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺,所述工艺包括以下步骤:氯化银回收、含氯废水除杂、树脂回收和纳滤膜回收;本发明解决含氯废硝酸无法回用至产线问题,具有降低生产成本,减少污水总氮、能耗低、工艺绿色环保等优点。



1. 一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺,其特征在于,所述工艺包括以下步骤:

(1) 取品管检测氯离子的滴定废液过滤回收氯化银固体,用0.05mol/L的氢氧化钠处理铝箔表面,将铝箔剪成 1cm^2 大小的铝片,与氯化银固体混合后浸入20%纯碱溶液中于 40°C 搅拌反应,过滤,用水清洗滤饼至清洗水加硝酸银不浑浊,将滤饼置于烧杯内,加入稀硝酸,搅拌2h,过滤,滤液装瓶待用,滤饼套用至下一批回收;

(2) 向反应罐中转入 3m^3 待处理废水,取样检测氯离子,根据氯离子含量加入稍微不足的由步骤(1)得到的硝酸银滤液,搅拌2h,取样、过滤检测清液中氯离子含量10-15ppm达标,开启过滤器阀门开始过滤、转料,料液转至暂存罐待树脂回收,滤饼与品管检测氯离子的滴定废液合并处理回收氯化银;

(3) 将除氯合格的废水通过泵转入已再生好的树脂柱,转料量为3-5BV,转料时间0.5-1h,通过树脂的料液转至吸附液暂存罐待下一工序处理;用1-2mol/L的稀硫酸对树脂进行再生,再生酸量为1-2BV,再生时间0.5-1h,再生完毕用压缩空气吹扫树脂柱,排净残余的再生液;树脂柱用3-5BV的纯水反洗至树脂柱出水 $\text{pH}>6$ 合格,待下一轮吸附;

(4) 开启纳滤膜回收系统的供液泵,待压力稳定后开启高压泵,将吸附液暂存罐中的料液转入纳滤膜回收系统,控制纳滤膜回收系统工作压力在1.5-3.5MPa,浓液出水流量在1- $2\text{m}^3/\text{h}$,调节回收率在60-90%之间,淡液装入车间回用,浓液转入树脂回收工序再次吸附。

一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,具体涉及一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺。

背景技术

[0002] 铝电解阳极箔是制造铝电解电容器的重要原料,在铝电解阳极箔生产过程中需要使用大量无机酸,如硝酸、硫酸、盐酸等,同时需要用大量的水对箔面进行清洗,清洗过程会将一些酸带入到清洗水中,这部分水经纳滤膜、RO膜、海水淡化膜回收后剩余一部分的含有约0.8mol/L硝酸根和氯离子的浓液无法回用,需要进一步处理。这部分浓液总氮较高,无法直接排放。目前的处理方法有三种。一是加水稀释至总氮达标排放,这样处理需要加入大量的水,造成资源浪费,同时失去回收的意义;二是用电解+膜渗透的方式(如双极膜)对这部分废水进行电解生成硝酸和氢氧化钠,硝酸回用至产线,氢氧化钠用于污水中和,这种处理方式只能解决总氮问题,无法去除残留的氯离子,影响回收酸品质,且设备投入高、使用寿命短、能耗大;三是用电渗析的方式对这部分浓液再次浓缩,得到的淡液可以回用,二次浓液通过常压蒸馏除去大部分水制成硝酸钠固体,但由于硝酸钠属于易制爆化学品对生产厂房、设备、工艺、储存、运输要求都非常严格,不适合常规企业生产,且电渗析能耗较高,工艺不清洁环保。

发明内容

[0003] 解决的技术问题

[0004] 本发明提供一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺,解决含氯废硝酸无法回用至产线问题,具有降低生产成本,减少污水总氮、能耗低、工艺绿色环保等优点。

[0005] 采用的技术方案

[0006] 本发明为实现上述目的,通过以下技术方案予以实现:一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0007] (1) 取品管检测氯离子的滴定废液过滤回收氯化银固体,用0.05mol/L的氢氧化钠处理铝箔表面,将铝箔剪成 1cm^2 大小的铝片,与氯化银固体混合后浸入20%纯碱溶液中于40℃搅拌反应,过滤,用水清洗滤饼至清洗水加硝酸银不浑浊,将滤饼置于烧杯内,加入稀硝酸,搅拌2h,过滤,滤液装瓶待用,滤饼套用至下一批回收;

[0008] (2) 向反应罐中转入 3m^3 待处理废水,取样检测氯离子,根据氯离子含量加入稍微不足的由步骤(1)得到的硝酸银滤液,搅拌2h,取样、过滤检测清液中氯离子含量10-15ppm达标,开启过滤器阀门开始过滤、转料,料液转至暂存罐待树脂回收,滤饼与品管检测氯离子的滴定废液合并处理回收氯化银;

[0009] (3) 将除氯合格的废水通过泵转入已再生好的树脂柱,转料量为3-5BV,转料时间0.5-1h,通过树脂的料液转至吸附液暂存罐待下一工序处理;用1-2mol/L的稀硫酸对树脂进行再生,再生酸量为1-2BV,再生时间0.5-1h,再生完毕用压缩空气吹扫树脂柱,排净残余的再生液;树脂柱用3-5BV的纯水反洗至树脂柱出水pH>6合格,待下一轮吸附;

[0010] (4) 开启膜回收系统的供液泵,待压力稳定后开启高压泵,将吸附液暂存罐中的料液转入纳滤膜回收系统,控制膜回收系统工作压力在1.5-3.5MPa,浓液出水流量在1-2m³/h,调节回收率在60-90%之间,淡液装入车间回用,浓液转入树脂回收工序再次吸附。

有益效果

[0011] 本发明提供一种含氯硝酸盐废水循环除氯工艺,具有以下有益效果:

[0012] (1) 本发明工艺可以实现回收贵金属银,减少资源浪费;

[0013] (2) 本发明解决含氯废硝酸无法回用至产线问题,降低生产陈本,减少污水总氮;

[0014] (3) 本发明具有节能降耗优点,相比电解、电渗析等处理方式,能耗低、工艺绿色环保;

[0015] (4) 本发明工艺用产线废铝作还原剂、品管检测氯离子的废水作为银的来源,回收过程中无新杂质引进,回收成本低、原材料容易获得。

附图说明

[0016] 以下结合附图进一步说明本发明;

[0017] 图1为本发明框架流程图;

实施方式

[0018] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

实施例

[0019] 氯化银回收

[0020] 称取20g铝箔,用纯水冲洗干净,放入40℃0.05mol/L的氢氧化钠溶液中浸泡30s取出,再次用纯水冲洗干净并剪成1cm²大小的铝片备用,称取100g氯化银固体(含水约30%)与剪好的铝片充分混合后放入1000ml的烧杯中,加入500ml20%的纯碱溶液,控温40℃转速10r/min缓慢搅拌反应10h后过滤,用200ml纯水冲洗滤饼至滤液加入硝酸银无沉淀;滤饼取出放入1000ml烧杯中,加入500ml 3mol/L的硝酸,搅拌,于60℃反应2h,过滤,100ml纯水冲洗滤饼,合并滤液并加水定容至1000ml,用已知浓度的氯化钠浓液标定硝酸银浓度为0.45mol/L,回收率为92.25%。

[0021] 含氯废水除杂

[0022] 开启转料泵向除氯反应罐中转入3m³含氯废水,取样检测氯离子含量为89ppm,加入净含量为1000g的硝酸银溶液,搅拌反应2h,取样检测氯离子含量12ppm,开启1、2级过滤器阀门、开启转料泵过滤转料,滤液转至浓液暂存罐待树脂回收,滤饼与品管废液回收的氯化银合并处理;

[0023] 树脂回收

[0024] 开启树脂柱吸附液进出阀门,开启转料泵向树脂柱转入3m³的浓液,控制转料时间

40min,通过树脂的吸附液转入吸附液暂存罐,进液完毕没用压缩空气吹扫树脂柱,排净柱内残余的吸附液,取样检测浓度游离酸 0.8mol/L 、总酸 1.05mol/l ;按照树脂再生流程对树脂进行再生,以便下一轮吸附;

[0025] 纳滤膜回收

[0026] 开启吸附液暂存罐底阀,开启膜回收供液泵,待压力稳定在 0.3MPa 时,开启高压泵,控制浓液流量 $2\text{m}^3/\text{h}$,调节高压泵频率,控制回收压力在 1.5MPa ;

实施例

[0027] 1、氯化银回收

[0028] 称取 20g 铝箔,用纯水冲洗干净,放入 40°C 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 30s 取出,再次用纯水冲洗干净并剪成 1cm^2 大小的铝片备用,称取 100g 氯化银固体(含水约 30%)与剪好的铝片充分混合后放入 1000ml 的烧杯中,加入 500ml 20% 的纯碱溶液,控温 40°C 转速 $10\text{-}20\text{r/min}$ 缓慢搅拌反应 10h 后过滤,用 200ml 纯水冲洗滤饼至滤液加入硝酸银无沉淀;滤饼取出放入 1000ml 烧杯中,加入 500ml 3mol/L 的硝酸,搅拌,于 60°C 反应 2h ,过滤, 100ml 纯水冲洗滤饼,合并滤液并加水定容至 1000ml ,用已知浓度的氯化钠浓液标定硝酸银浓度为 0.45mol/L ,回收率为 92.25% 。

[0029] 2、含氯废水除杂

[0030] 开启转料泵向除氯反应罐中转入 3m^3 含氯废水,取样检测氯离子含量为 89ppm ,加入净含量为 1000g 的硝酸银溶液,搅拌反应 2h ,取样检测氯离子含量 12ppm ,开启1、2级过滤器阀门、开启转料泵过滤转料,滤液转至浓液暂存罐待树脂回收,滤饼与品管废液回收的氯化银合并处理;

[0031] 3、树脂回收

[0032] 开启树脂柱吸附液进出阀门,开启转料泵向树脂柱转入 3m^3 的浓液,控制转料时间 40min ,通过树脂的吸附液转入吸附液暂存罐,进液完毕没用压缩空气吹扫树脂柱,排净柱内残余的吸附液,取样检测浓度游离酸 0.8mol/L 、总酸 1.05mol/l ;按照树脂再生流程对树脂进行再生,以便下一轮吸附;

[0033] 纳滤膜回收

[0034] 开启吸附液暂存罐底阀,开启膜回收供液泵,待压力稳定在 0.3MPa 时,开启高压泵,控制浓液流量 $2\text{m}^3/\text{h}$,调节高压泵频率,控制回收压力在 2.5MPa ;

实施例

[0035] 1、氯化银回收

[0036] 称取 20g 铝箔,用纯水冲洗干净,放入 40°C 0.05mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 30s 取出,再次用纯水冲洗干净并剪成 1cm^2 大小的铝片备用,称取 100g 氯化银固体(含水约 30%)与剪好的铝片充分混合后放入 1000ml 的烧杯中,加入 500ml 20% 的纯碱溶液,控温 45°C 转速 $10\text{-}20\text{r/min}$ 缓慢搅拌反应 10h 后过滤,用 200ml 纯水冲洗滤饼至滤液加入硝酸银无沉淀;滤饼取出放入 1000ml 烧杯中,加入 500ml 3mol/L 的硝酸,搅拌,于 60°C 反应 2h ,过滤, 100ml 纯水冲洗滤饼,合并滤液并加水定容至 1000ml ,用已知浓度的氯化钠浓液标定硝酸银浓度为 0.45mol/L ,回收率为 92.25% 。

[0037] 含氯废水除杂

[0038] 开启转料泵向除氯反应罐中转入 3m^3 含氯废水,取样检测氯离子含量为89ppm,加入净含量为1000g的硝酸银溶液,搅拌反应2h,取样检测氯离子含量12ppm,开启1、2级过滤器阀门、开启转料泵过滤转料,滤液转至浓液暂存罐待树脂回收,滤饼与品管废液回收的氯化银合并处理;

[0039] 树脂回收

[0040] 开启树脂柱吸附液进出阀门,开启转料泵向树脂柱转入 3m^3 的浓液,控制转料时间40min,通过树脂的吸附液转入吸附液暂存罐,进液完毕没用压缩空气吹扫树脂柱,排净柱内残余的吸附液,取样检测浓度游离酸 0.8mol/L 、总酸 1.05mol/l ;按照树脂再生流程对树脂进行再生,以便下一轮吸附;

[0041] 纳滤膜回收

[0042] 开启吸附液暂存罐底阀,开启膜回收供液泵,待压力稳定在 0.3MPa 时,开启高压泵,控制浓液流量 $1\text{m}^3/\text{h}$,调节高压泵频率,控制回收压力在 3.5MPa ;

[0043] 下表为实施例1至实施例3纳滤膜回收率、浓度游离酸/总酸及数据对比

[0044]

压力MPa	淡液流量 m^3/h	浓液流量 m^3/h	回收率	浓度游离酸/总酸
1.5	3	2	60%	0.79/0.81
2.5	8.3	2	76%	0.81/0.85
3.5	8.9	1	89.85%	0.80/0.88

[0045] 本发明的基本教导已加以说明,对具有本领域通常技能的人而言,许多延伸和变化将是显而易见者。由于说明书揭示的本发明可在未脱离本发明精神或大体特征的其它特定形式来实施,且这些特定形式的一些形式已经被指出,所以,说明书揭示的实施例应视为举例说明而非限制。本发明的范围是由所附的申请专利范围界定,而不是由上述说明所界定,对于落入申请专利范围的均等意义与范围的所有改变仍将包含在其范围之内。

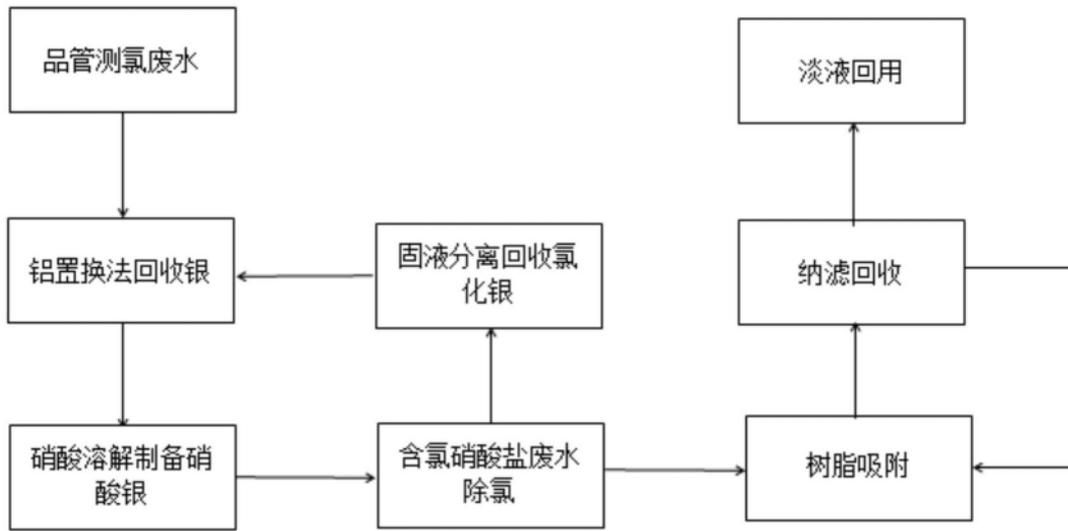


图1