

1、低浓度工业废酸水的浓缩回收方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 废酸水的预处理：先用曝气方法将废水中溶解的难脱除物质析出，然后用高效纤维过滤器滤除水中大分子物质；

(2) 渗透蒸馏：经步骤(1)处理后的废酸水进入渗透蒸馏膜组件，在渗透蒸馏膜组件的一侧是经步骤(1)处理后的废酸水，在渗透蒸馏膜组件的另一侧是含有脱除剂的水溶液，脱除剂选择渗透活度比较低的无机盐水溶液，浓度在25%~43%；在20~30℃之间进行渗透蒸馏脱水；

(3) 脱除剂蒸发浓缩：将步骤(2)得到的被稀释的脱除剂，进行蒸发浓缩，将脱除剂的盐含量浓缩至饱和或过饱和，回用到渗透蒸馏，循环使用；

(4) 浓缩酸水的净化处理：将浓缩后的酸水用抗强酸的纳滤膜组件过滤，去除酸水中的铁离子等杂质。

2、根据权利要求1所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收方法，其特征在于，所述的脱除剂为氯化镁，硫酸镁，氯化钙，磷酸氢二钾的任意一种或几种混合。

3、低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，包括如下装置：废酸收集池通过管道与曝气池连通；料液泵A的进水口接入曝气池中，料液泵A的出水口通过管道连接至高效纤维过滤器的进水口；高效纤维过滤器的出水口通过管道接入贮酸池；料液泵B的进水口接入贮酸池，料液泵B的出水口通过管道连接至渗透蒸馏膜组件的料液进口，渗透蒸馏膜组件之间并联或串联，渗透蒸馏膜组件的料液出口通过管道接入贮酸池；脱除剂泵A的进水口通过管道连接至脱除剂贮存池，脱除剂泵A的出水口接入渗透蒸馏膜组件的脱除剂进口，渗透蒸馏膜组件的脱除剂出口通过管道接入脱除剂贮存池；脱除剂泵B的进水口接入脱除剂贮存池，脱除剂泵B的出水口通过管道连接蒸发浓缩装置的进口，蒸发浓缩装置的出口通过管道连接至脱除剂贮存池；高压泵的进水口接入贮酸池，高压泵的出水口通过管道连接抗强酸的纳滤膜组件。

4、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收方法，其特征在于，所述的高效纤维滤器材料为丙纶丝球，过滤精度在100 μm。

5、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述的渗透蒸馏膜组件的材料为聚丙烯、聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯，孔径为0.1~1.0 μm。

6、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述的渗透蒸馏膜组件采用中空纤维式组件或板框式组件。

7、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述

的渗透蒸馏膜组件之间并联或串联使用。

8、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述的蒸发浓缩设备为降膜蒸发器，采用蒸汽加热。

9、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述的抗强酸纳滤膜组件为 SELRO 系列抗强酸纳滤膜。

10、根据权利要求3所述的低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，所述的所有“泵”的进水口前均接入阀门，用来控制泵的进水流量。

低浓度工业废酸水的浓缩回收方法和装置

技术领域

本发明属于工业废水回收利用技术领域，特别涉及一种低浓度工业废酸水的浓缩回收方法和装置。

背景技术

我国每年排放废酸数量巨大，涉及行业较多。如氯碱行业生产中形成的稀盐酸，钢铁酸洗过程中产生的稀硫酸和稀盐酸，氯化聚乙烯生产中产生的稀盐酸，硫酸法钛白粉生产过程中产生的稀硫酸等，这些行业的废酸排放量是十分巨大的，仅以硫酸法生产二氧化钛为例，每生产一吨钛白粉就会产生 8-10 吨 20%左右的废酸。由于排放废酸的浓度相对较低，不能直接用于生产中，需要浓缩后利用，但目前稀酸的浓缩方法普遍能源消耗较大。大部分企业主要采用投加石灰的方法在其中和酸后排放，石灰消耗大，并且产生大量污泥，造成二次污染。

发明内容

本发明的目的是提供一种低浓度工业废酸水的浓缩回收方法和设备，设备模块化设计便于安装和维护，产出的浓缩酸质量好。

低浓度工业废酸水的浓缩回收方法，包括如下步骤：

(1) 废酸水的预处理：先用曝气方法将废水中溶解的难脱除物质析出，然后用高效纤维过滤器滤除水中大分子物质；

(2) 渗透蒸馏：经步骤(1)处理后的废酸水进入渗透蒸馏膜组件，在渗透蒸馏膜组件的一侧是经步骤(1)处理后的废酸水，在渗透蒸馏膜组件的另一侧是含有脱除剂的水溶液，脱除剂选择渗透活度比较低的无机盐水溶液，如氯化镁，硫酸镁，氯化钙，磷酸氢二钾的任何一种或几种混合，其浓度在 25%-43%；在 20~30℃之间进行渗透蒸馏脱水，经渗透蒸馏脱水浓缩后废盐酸浓度从 2%-6%提高至 17-21%，或废硫酸浓度从 5%-10%提高至 40%-52%。

(3) 脱除剂蒸发浓缩：将步骤(2)得到的被稀释的脱除剂，进行蒸发浓缩，将脱除剂的盐含量浓缩至饱和或过饱和，回用到渗透蒸馏步骤，循环使用；

(4) 浓缩酸水的净化处理：将浓缩后的酸水用抗强酸的纳滤膜组件过滤，去除酸水中的铁离子等杂质，达到工业级标准 GB 320-2006，或 GB/T534-2002。(前者为盐酸的标准，后者为硫酸的标准)

根据上述方法，本发明还提供一种低浓度工业废酸水的浓缩回收设备，其特征在于，

包括如下装置：废酸收集池通过管道与曝气池连通；料液泵 A 的进水口接入曝气池中，料液泵 A 的出水口通过管道连接至高效纤维过滤器的进水口；高效纤维过滤器的出水口通过管道接入贮酸池；料液泵 B 的进水口接入贮酸池，料液泵 B 的出水口通过管道连接至渗透蒸馏膜组件的料液进口，渗透蒸馏膜组件之间并联或串联，渗透蒸馏膜组件的料液出口通过管道接入贮酸池；脱除剂泵 A 的进水口通过管道连接至脱除剂贮存池，脱除剂泵 A 的出水口接入渗透蒸馏膜组件的脱除剂进口，渗透蒸馏膜组件的脱除剂出口通过管道接入脱除剂贮存池；脱除剂泵 B 的进水口接入脱除剂贮存池，脱除剂泵 B 的出水口通过管道连接蒸发浓缩装置的进口，蒸发浓缩装置的出口通过管道连接至脱除剂贮存池；高压泵的进水口接入贮酸池，高压泵的出水口通过管道连接抗强酸的纳滤膜组件。

本发明解决了传统加热蒸发浓缩酸水能耗高的问题（传统方法为蒸汽加热蒸发，蒸汽消耗量多，本发明利用脱除剂吸收，且脱除剂可以循环使用，所以消耗少），没有加碱步骤，解决了加碱中和排放酸水，浪费资源，且造成二次污染的问题。技术先进，浓缩效率高。渗透蒸馏膜组件根据初始水质条件设计数量多少，为模块化设计。脱除剂经过蒸发浓缩后回用，降低运行成本，浓缩酸水杂质少；本发明可以用在钢铁酸洗行业和化工生产中，创造经济效益。

附图说明

图 1 是本发明的低浓度工业废酸浓缩回收工艺流程图；

图 2 是低浓度工业废酸浓缩回收设备结构示意图，其中：1 废酸收集池；2 曝气池；3 料液泵 A；4 高效纤维过滤器；5 贮酸池；6 料液泵 B；7 渗透蒸馏膜组件；8 脱除剂泵 A；9 脱除剂贮存池；10 脱除剂泵 B；11 蒸发浓缩装置；12 高压泵；13 抗强酸纳滤膜组件；14 阀门 A；15 阀门 B；16 阀门 C；17 阀门 D；18 阀门 E。

具体实施方式

实施例 1. 参见图 1：

一种低浓度废酸水的浓缩回收方法，包括如下步骤：

(1) 废酸水的预处理：先用曝气方法将废水中溶解的难脱除物质析出，然后通过高效纤维过滤器去除水中大分子物质；

(2) 渗透蒸馏：经步骤 (1) 处理后的废酸水进入渗透蒸馏膜组件，在渗透蒸馏膜组

件的一侧是经步骤（1）处理后的废酸水，在渗透蒸馏膜组件的另一侧是含有脱除剂的水溶液，脱除剂选择渗透活度比较低的无机盐水溶液，本例选择为氯化镁，浓度在 34%；在 20℃进行渗透蒸馏脱水，经渗透蒸馏脱水浓缩后废硫酸浓度从 8%提高至 41%；渗透蒸馏膜组件系统模块化设计，根据处理水量的大小设计膜组件的多少，即当处理量增加时，可以通过添加膜组件提高处理能力，投资小，膜组件的添加操作简单，另外设备占地省，根据地盘大小，灵活安装；而传统浓缩设备占地面积大，设备一旦确定，处理能力就固定了，增加处理量只能通过增添新的设备，投资较大。

（3）脱除剂蒸发浓缩：将步骤（2）得到的被稀释的脱除剂，进行蒸发浓缩，将脱除剂的盐含量浓缩至饱和或过饱和，回用到渗透蒸馏，循环使用；

（4）浓缩酸水的净化处理：将浓缩后的酸水用抗强酸的纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤，去除酸水中的铁离子等杂质，达到工业级标准。

步骤（3）中，经蒸发浓缩装置蒸发出来的水直接排放或作为冲洗水回用。

步骤（4）中，纳滤膜截留的杂质中含有硫酸亚铁，可以作为生产水处理剂的原料。

实施例 2：

基本内容同实施例 1，其不同点为，脱除剂选择硫酸镁，浓度在 25%，在 25℃进行渗透蒸馏脱水；经渗透蒸馏脱水浓缩后废盐酸浓度从 2%提高至 17%，渗透蒸馏膜组件系统模块化设计，根据处理水量的大小设计膜组件的多少，即当处理量增加时，可以通过添加膜组件提高处理能力，膜组件的添加操作简单，另外设备占地省，根据地盘大小，灵活安装；而传统浓缩设备占地面积大，设备一旦确定，处理能力就固定了，增加处理量只能通过增添新的设备，投资较大。浓缩酸水经纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤净化处理后达到工业级标准 GB 320-2006。

实施例 3：

基本内容同实施例 1，其不同点为，脱除剂选择氯化钙，浓度在 32%，在 27℃进行渗透蒸馏脱水；经渗透蒸馏脱水浓缩后废盐酸浓度从 5%提高至 21%，渗透蒸馏膜组件系统模块化设计，根据处理水量的大小设计膜组件的多少，即当处理量增加时，可以通过添加膜组件提高处理能力，膜组件的添加操作简单，另外设备占地省，根据地盘大小，

灵活安装；而传统浓缩设备占地面积大，设备一旦确定，处理能力就固定了，增加处理量只能通过增添新的设备，投资较大。浓缩酸水经纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤净化处理后达到工业级标准 GB 320-2006。

实施例 4:

基本内容同实施例 1，其不同点为，脱除剂选择磷酸氢二钾，浓度在 43%，在 27℃ 进行渗透蒸馏脱水；经渗透蒸馏脱水浓缩后废硫酸浓度从 10%提高至 52%；浓缩酸水经纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤净化处理后达到工业级标准 GB/T534-2002。

实施例 5:

基本内容同实施例 1，其不同点为，脱除剂选择氯化镁和硫酸镁，其总浓度在 30%，在 28℃ 进行渗透蒸馏脱水；氯化镁和硫酸镁的重量比为 1:1；经渗透蒸馏脱水浓缩后废盐酸浓度从 6%提高至 20%，浓缩酸水经纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤净化处理后达到工业级标准 GB 320-2006。

实施例 6:

基本内容同实施例 1，其不同点为，脱除剂选择氯化钙和氯化镁，总浓度在 35%，氯化钙和氯化镁重量比为 1: 1，在 30℃ 进行渗透蒸馏脱水；经渗透蒸馏脱水浓缩后废硫酸浓度从 5%提高至 40%；浓缩酸水经纳滤膜组件（抗强酸的纳滤膜组件能够截留酸中的铁离子等杂质，纳滤膜组件一般采用两级设置，即一级纳滤膜组件出水进入二级纳滤膜组件，二级纳滤膜组件出水为杂质含量非常低的酸水）过滤净化处理后达到工业级标准 GB/T534-2002。

实施例 7，参见图 2:

图 2 为低浓度工业废酸的浓缩回收设备结构示意图，包括如下装置：废酸收集池 1 通过管道与曝气池 2 连通；料液泵 A 3 的进水口接入曝气池 2 中，料液泵 A 3 的出水口通过管道连接至高效纤维过滤器 4 的进水口；高效纤维过滤器 4 的出水口通过管道接入

贮酸池 5；料液泵 B 6 的进水口接入贮酸池 5，料液泵 B 6 的出水口通过管道连接至渗透蒸馏膜组件 7 的料液进口，渗透蒸馏膜组件之间并联或串联，渗透蒸馏膜组件 7 的料液出口通过管道接入贮酸池 5；脱除剂泵 A 8 的进水口通过管道连接至脱除剂贮存池 9，脱除剂泵 A 8 的出水口接入渗透蒸馏膜组件 7 的脱除剂进口，渗透蒸馏膜组件 7 的脱除剂出口通过管道接入脱除剂贮存池 9；脱除剂泵 B 10 的进水口接入脱除剂贮存池 9，脱除剂泵 B 10 的出水口通过管道连接蒸发浓缩装置 11 的进口，蒸发浓缩装置 11 的出口通过管道连接至脱除剂贮存池 9；高压泵 12 的进水口接入贮酸池 5，高压泵 12 的出水口通过管道连接抗强酸的纳滤膜组件 13。

上述设备中所有泵的进水口前均接入阀门，用来控制泵的进水流量。如：料液泵 A 3 前接入阀门 A 14，料液泵 B 6 前接入阀门 B15、脱除剂泵 A 8 前接入阀门 C16；脱除剂泵 B 10 前接入阀门 D17；高压泵 12 前接入阀门 E18。

所述的高效纤维滤器材料为丙纶丝球，过滤精度在 $100\ \mu\text{m}$ 。

所述的渗透蒸馏膜组件的膜材料为聚丙烯或聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯。

所述的渗透蒸馏膜组件采用中空纤维式组件或板框式组件。

所述的渗透蒸馏膜组件的膜孔径为 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ ；所述的渗透蒸馏膜组件长径比为 $3\sim 5$ ，膜组件的装填系数为 $10\sim 40\%$ 。例如选用长径比分别为 3、4、5，膜组件的装填系数分别为 10%、20%、30%、40%。

所述的渗透蒸馏膜组件的数量可根据处理水量进行设计，组件之间并联或串联使用。串联是指废水依次经过每支膜组件，即从第一支组件的出水口进入第二支组件的进水口，从第二支组件的出水口进入第三支组件的进水口，以此类推，最后一支组件的出水为达到酸浓度要求的浓酸水。并联是将废水通过管道分配，同时进入每支膜组件，再集中从出水管道出来，即每支膜组件的进水口连接到进水管道上，每支膜组件的出水口连接到出水管道上，废水循环浓缩，最终达到浓度要求，从出水管道出来。两种连接方法各有优缺点，但都能达到预期处理效果。并联连接时需要膜组件少，动力消耗低，便于控制，但废水需要循环处理，影响废水处理的连续性；串联连接时废水一次通过，并达到浓缩目的，但需要膜组件多，动力消耗高。

所述的渗透蒸馏膜组件中，膜的一侧为废酸水，膜的另一侧为脱除剂，脱除剂选择渗透活度比较低的无机盐水溶液，如浓度为 25%–43%的氯化钙，氯化镁、硫酸镁或磷酸氢二钾的任何一种或几种混合（参见实施例 1~6）；操作温度在 $20\sim 30\text{℃}$ 。

所述的蒸发设备为降膜蒸发器，采用蒸汽加热。

所述的抗强酸纳滤膜组件为 SELRO 系列抗强酸纳滤膜，能够将废酸中的铁离子等杂质去除，提高酸的纯度。

工业废酸水从废酸收集池 1 送入曝气池 2，在曝气池 2 中经过曝气后，由料液泵 A 3 送至高效纤维过滤器 4 进行预处理，料液泵 A 3 前接入阀门 A 14，处理后的工业废酸水注入贮酸池 5 准备浓缩。待浓缩的废酸水由料液泵 B 6 泵入渗透蒸馏膜组件 7 的料液进口，料液泵 B 6 前接入阀门 B 15，废水在聚丙烯中空纤维膜丝的内腔流动，从组件的料液出口流出，返回至贮酸池 5，再从贮酸池 5 由料液泵 B 6 泵入组件料液进口，如此循环进行。与此同时，脱除剂由脱除剂泵 A 8 从脱除剂贮存池 9 泵入渗透蒸馏膜组件 7 的脱除剂进口，脱除剂泵 A 8 前接入阀门 C 16，脱除剂在中空纤维膜丝的外部流动，在组件的脱除剂出口流出，返回至脱除剂贮存池 9，该过程也是循环进行的。随着废酸水中的水分子不断变成水蒸气通过膜扩散到脱除剂中，废酸水被浓缩，脱除剂被稀释，因此需要提高脱除剂浓度保证酸浓缩过程的进行。当脱除剂浓度不足以进行渗透蒸馏时，利用脱除剂泵 B 10 将其送入蒸发浓缩装置 11，脱除剂泵 B 10 前接入阀门 D 17，待溶液浓度接近饱和时，送回脱除剂贮存池 9，循环使用。当废酸浓度达到要求后需要进一步净化处理，利用高压泵 12 将浓缩的酸水由贮酸池 5 泵入耐强酸的纳滤膜组件 13，高压泵 12 前接入阀门 E 18，去除其中的杂质，获得纯净的浓酸。

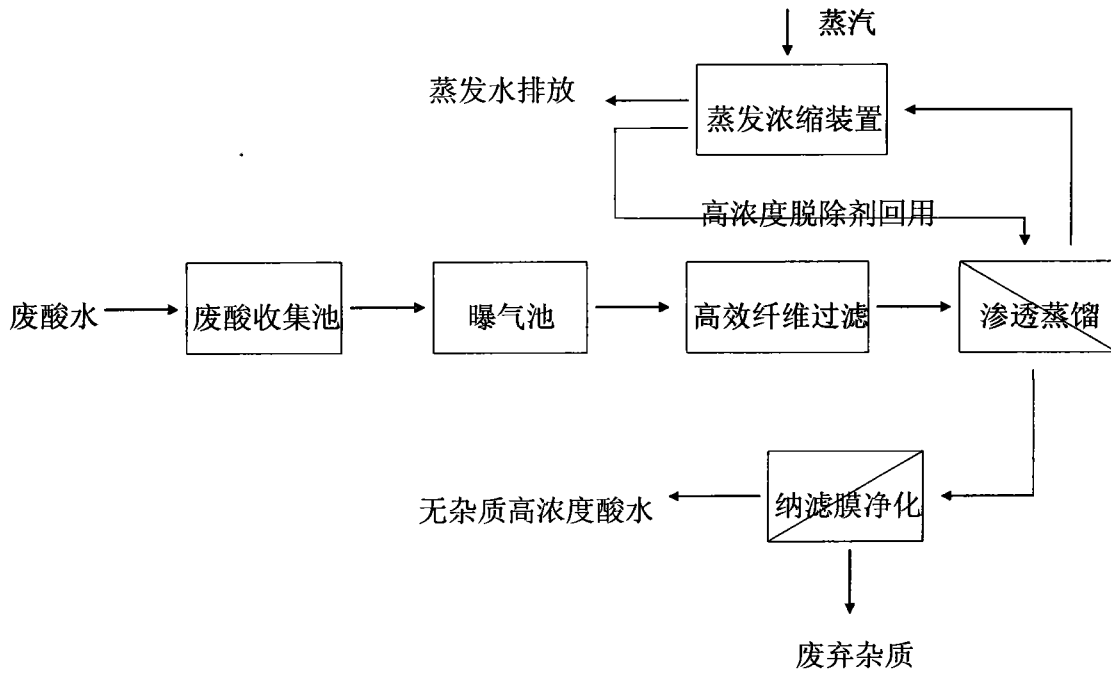


图 1

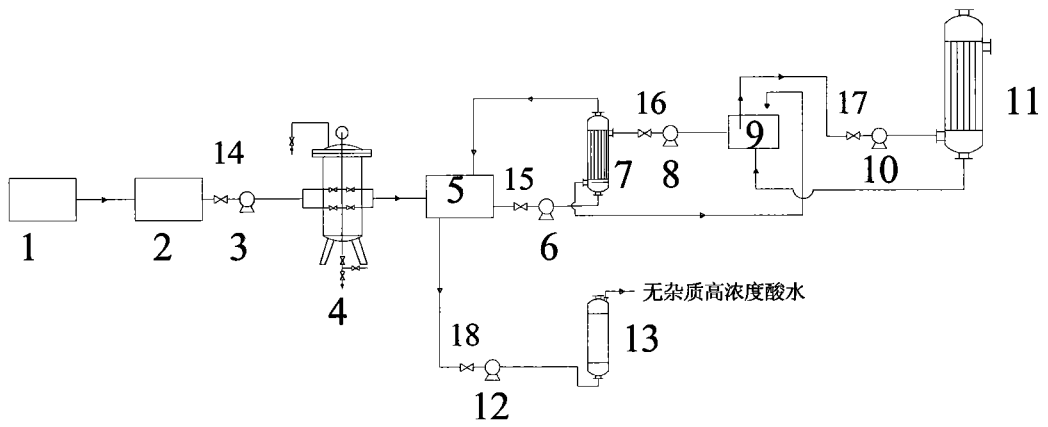


图 2