[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02150253.6

[51] Int. Cl[7]
C02F 9/04
C02F 9/02
C02F 1/58
C02F 1/62
//(C02F9/04,1:66,
1:44,1:02,
1:04,1:42)

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207220C

[22] 申请日 2002.11.6 [21] 申请号 02150253.6

[30] 优先权

[32] 2001.11.7 [33] AT [31] A1755/2001

[71] 专利权人 安德里茨有限公司

地址 奥地利格拉茨

[72] 发明人 J·施塔切维克

审查员 周 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 处理酸性和金属废水的方法

[57] 摘要

一种处理酸性和金属废水，尤其是来自酸浸装置的冲洗水和/或废酸的方法，包括加入一种碱性溶液或气体并结合废水中的游离酸，随后将废水分成一个具有低金属含量的第一部分水流和一个具有高金属含量的第二部分水流。为了实现一个较为经济的具体实施方案，特别是就有利的能量损耗而言，也为了尽可能地减少硝酸盐负载，将游离酸与加入的氨溶液或气体结合，而具有高金属含量的部分水流被送入再生设备，在那里进行高温水解处理，优选喷雾焙烧。

ISSN1008-4274

1. 处理酸性和金属废水的方法，包括加入一种碱性溶液或气体并与废水中的游离酸结合，随后把废水分离为具有低金属含量的第一部分水流和具有高金属含量的第二部分水流，其特征是游离酸与加入的氨溶液或氨气结合，以及高金属含量的部分水流被送入再生装置，在那里经受高温水解处理。

2. 权利要求 1 的方法，其特征为冲洗水和/或废酸来自在处理的酸浸装置。

3. 权利要求 1 的方法，其特征为高温水解处理是喷雾焙烧。

4. 权利要求 1 的方法，其特征为该废水被分成具有低金属含量和高体积份额的第一部分水流和具有高金属含量和低体积份额的第二部分水流。

5. 权利要求 1 的方法，其特征是应用膜分离法将废水分成两个部分水流。

6. 权利要求 1 的方法，其特征是应用膜分离法将废水分成两个部分水流后，接着蒸发浓水流体积的至少 50%。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征是膜分离法为反渗透法。

8. 权利要求 1 的方法，其特征是通过蒸发至少 50%体积的废水流将废水分成两部分水流。

9. 权利要求 6 或 8 的方法，其特征为蒸发率是至少 70%。

10. 权利要求 9 的方法，其特征为蒸发率是至少 90%。

11. 权利要求 6 或 8 的方法，其特征为在蒸发过程之前至少有一个过滤阶段。

12. 权利要求 1 的方法，其特征是 pH 值调节为 2-8。

13. 权利要求 12 的方法，其特征是 pH 值调节为 3-5。

14. 权利要求 6 或 8 的方法，其特征为收集蒸发排出的蒸汽并循环回该方法中。

15. 权利要求 14 的方法，其特征为该蒸汽经离子交换或膜分离过程。

处理酸性和金属废水的方法

技术领域

本发明涉及处理酸性和金属废水，尤其是来自酸浸装置的冲洗水和/或废酸的方法，包括加入碱性溶液或气体，与废水中的游离酸结合，然后将废水分离为一个具有低金属含量的第一部分水流和一个具有高金属含量的第二部分水流.

背景技术

来自混合酸洗池的废水（冲洗水+废酸），例如通常被带到中和阶段.在那里，用石灰乳在废水滤出之前将其中和。这时，氟化物和金属留在滤饼中．另一方面，全部的硝酸盐进入主泄出口．由于废水中的硝酸盐含量目前正受到越来越严格的控制，所以使人想到“无硝酸盐”的酸浸，即例如用硫酸、氢氟酸或过氧化氢作为酸浸介质。然而，这样做的缺点是表面质量不太好，和中和后产生的淤渣增加 100%，需要较高的处理成本。已经提出的减少硝酸盐含量的另一解决办法是对中和的废酸进行高温水解处理，这导致废酸中的硝酸盐含量减少 70-90%，但是，来自冲洗水的硝酸盐负载继续存在.

发明内容

本发明的目的是改进惯常的这些方法，使它们更经济实用，尤其是就能量消耗而言，以及尽可能减少硝酸盐负载，并回收挥发性酸（盐酸、硝酸/氢氟酸等）.

为了达到这一目的，本发明提出通过加入氨与游离酸结合，并将具有高金属含量的那部分水流输送至再生装置，在那里经受高温水解处理，优选喷雾焙烧．用氨，即铵离子（NH_4^+）代替碱金属或碱土金属离子意味着在随后的任何再生装置中存在可分解的盐类，和氢氟酸可从氟化铵（NH_4F）提取出来。由于高温水解再生，优选以喷雾焙烧方法，硝酸盐大量地分解成 NO_x 气体并可在下一步骤于 $DeNO_x$ 催化转化器中转化成氮和水。未分解的硝酸盐以硝酸的形式回收。因此，高温水解再生保证废水中没有硝酸盐。鉴于金属和酸的绝大部分含量存在于两部

分水流之一中，所以仅有这部分水流需要经受进一步处理，而另一个金属和酸含量极低的水流可很容易地被处理，或再循环至利用这种废水的某些过程中．由于用氨的中和方法，没有腐蚀性的自由基存在，因此一些有利的材料可用于分离阶段（例如蒸发装置或膜式过滤）．

具体实施方式

按照一个优选的具体实施方案，本发明的进一步特征是废水被分离形成一个具有低金属含量和高体积份额的第一部分水流和一个具有高金属含量和低体积份额的第二部分水流．因此，进一步处理具有高金属和酸含量的部分水流是更为有利的，因为它的数量要比可被再循环的大量未处理的部分水流的量低得多．

按照本发明的另一个特征，废水可用膜分离法，优选通过反渗透法以低能耗分离成两个部分水流．用这类方法，两个部分水流之比达3:7是可能的，较大份额的金属和酸存在于较少部分水流中．由于先前的中和阶段，实际上有可能应用工业中通常的膜材料．在这种情况下分离的特性和效率要比在混合酸中分流的方法好得多．

为了获得两个废水部分水流间的更高的体积差，按本发明方法的另一个变更，将废水通过蒸发至少50%分成两个部分水流．这时，在体积较小的部分水流中的盐被浓集到近似相当于废酸浓度的范围，因此在这种情况下回收酸是一种特别经济的选择。通过以较低成本的蒸发，体积比为1:9或更高是可能的．

结合上述两种变更的优点的本发明的一个特别有利的具体实施方案建议将废水用膜分离法，优选反渗透法分离成两个部分水流，随后蒸发至少50%．

如果在本发明的方法中将水流蒸发至少70%，优选至少90%是有利的．

为了使蒸发方法更容易和要求较少的维修，在蒸发前至少有一个过滤阶段。此阶段主要是除去氢氧化物，氢氧化物可在蒸发器表面上引起结壳．

如果将pH值调整到2-8，优选3-5，则硝酸盐含量可进一步减少．这样做避免了过多的化学品消耗，但至少仍结合游离酸。

在本发明的一个具体实施方案中，由蒸发排出的蒸汽被收集并再

循环至本方法，该蒸汽可再用，例如作为酸浸装置的冲洗水。该蒸汽仅轻微地被氨沾污，所以在其返回本方法之前不需要附加的清洗阶段。

为了获得更好的清洁度，该蒸汽可经离子交换或膜分离过程。

用上机说明的本方法各阶段，有可能在打算处理或简化的进一步处理的部分水流中获得能够满足越来越严格的环境控制的硝酸盐含量。例如，硝酸盐减少 90%或更多是可能的。

在下面的叙述中用某些蒸发试验的结果说明本发明。

来自不锈钢酸浸装置的冲洗水含如下成分:

Fe^{3+}: 2.57 g/l

Cr^{3+}: 0.52 g/l

Ni^{2+}: 0.30 g/l

Σ HF: 4.4 g/l

然后用氨处理此冲洗水，得到一个特定的 pH 值，在每一个别的试验中它是不同的，此后将通过此法中和的冲洗水蒸发。蒸发是在 100 ℃（水浴）和 0.5 巴真空下进行。此法优选用真空蒸发器，特别是两段模型。其他类型蒸发器益处不大。

然后对排出的蒸汽进行化学分析.

试验 1:

随加 3.4g/l NH_3;

蒸馏前 pH: 2.50，无沉淀

馏出液: 约 90%，pH=2.64

NO_3^-: 11 mg/l

F^- : 192 mg/l

NH_4^+: 6 mg/l

试验 2:

随加 4.6g/l NH_3;
蒸馏前 pH: 3.32，无沉淀

馏出液: 约 90%，pH=3.0

NO_3^-: ~1 mg/l
F^- : 121 mg/l
NH_4^+: 8 mg/l

试验 3:
随加 8.16g/l NH_3;
蒸馏前 pH: 6.93，立即沉淀

馏出液: 约 90%，pH=10.77

NO_3^-: < 1 mg/l
F^- : 163 mg/l
NH_4^+: 830 mg/l

试验 4:
随加 5.7g/l NH_3;
蒸馏前 pH: 4.90，轻微沉淀

馏出液: 约 90%，pH=8.50

NO_3^-: < 1 mg/l
F^- : 26 mg/l
NH_4^+: 15 mg/l

试验 5:
随加 5.7g/l NH_3;
蒸馏前 pH: 4.90，轻微沉淀

馏出液：约 50%

NO_3^-: < 1 mg/l

F^- : 23 mg/l

NH_4^+: 14 mg/l

试验 6:

随加 5.7g/l NH_3;

分离前 pH: 4.90，轻微沉淀

反渗透 50%后渗透液含

NO_3^-: 1 mg/l

F^- : 5 mg/l

试验 7:

来自试验 6 的提浓物（=保留物）进一步蒸发

馏出液：约 80%，pH=8.5

NO_3^-: 1 mg/l

F^- : 20 mg/l

NH_4^+: 15 mg/l