

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410084484.9

C02F 9/04 (2006.01)  
C02F 1/52 (2006.01)  
C02F 1/40 (2006.01)  
C02F 1/44 (2006.01)  
C02F 1/58 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月31日

[11] 公开号 CN 1778720A

[22] 申请日 2004.11.19

[21] 申请号 200410084484.9

[71] 申请人 国家海洋局杭州水处理技术开发中心  
地址 310012 浙江省杭州市西湖区文华路 50 号

[72] 发明人 薛德明 胡亚芹 王力宁 黄宝能

[74] 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公司  
代理人 马士林

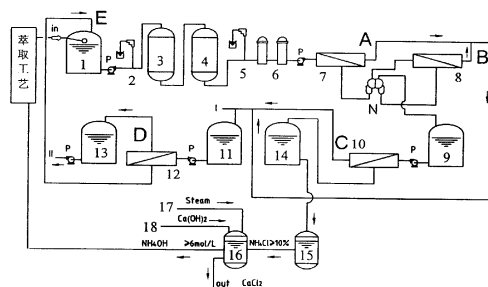
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

一种稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种采用膜技术对氯化铵废水进行零排放处理，并回收氨水的方法。它利用前萃取工艺排出的含氯化铵废水为对象，经过预处理，物理/化学净化，用二级或三级或多级反渗透装置进行膜分离处理，其浓缩液经进一步蒸发浓缩，而后蒸氨得到氨水回收回用，和氯化钙产物回收；其透过液分流回收回用。本发明处理工艺简单合理，设备造价低，节能，突出了回收回用效果，实现了氯化铵废水处理零排放。它适用于含氯化铵废水工业处理的多种不同场合。



1、一种稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法，其特征在于它包括以下的工艺步骤：

1)、预处理

将从萃取工艺后的工业废水输往原水箱进行常规的前净化处理：絮凝，沉降去杂，软化，除油，并进行精滤，使预处理水达到水质污染指数  $SDI \leq 5$ ；

2)、膜分离处理：

将上述符合要求的预处理水泵入反渗透装置(7、8、10)进行多级连续脱盐和浓缩，使之氯化铵浓度达到  $5 \sim 8\% w/w$ ，排出的浓缩液返回原水箱(1)，透过液分流回用；

3)、在第一级反渗透装置的两段之间设有一个由能量回收装置(N)进行压力回收处理；

4)、将经过第二级反渗透装置(10)的浓缩处理的氯化铵溶液，用蒸发装置(15)作进一步浓缩处理，使溶液中的氯化铵浓度  $\geq 10\% w/w$ ；

5)、再将上述增浓的氯化铵溶液用蒸氨装置(16)进行蒸氨处理，加入饱和的氢氧化钙溶液，反应后得到氯化钙副产品，和浓度  $\geq 6mol/L$  的氨水，氨水回收回用。

2、按照权利要求1所述的稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法，其特征在于步骤2所说的第一、二级级反渗透装置为二级或三级段复式结构，段间设有节能用的能量回收装置N。

3、按照权利要求1所述的稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法，其特征在于步骤2所说的第一、二级反渗透装置之后还设有一个用于提高水质的第三级反渗透装置(12)，输入端由高压泵P接入，透过液分流回用。

## 一种稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法

### 技术领域

本发明涉及铵的卤化物，以及工业废水处理及其资源的回收回用。具体地说是一种采用膜技术对氯化铵废水进行处理，回收氨水，并实现零排放的方法。

### 背景技术

目前，含氯化铵的废水的排放，在稀土工业以及离子交换法生产碳酸钾的生产过程中大量存在着，其浓度自 0.1-10% 不等。众所周知，含氯化铵的废水直接排放，使宝贵的水和氯化铵等化工原料白白流失，不仅造成了资源的严重浪费，也带来了严重污染，对人类生态环境构成严重威胁。而且废水中氯化铵浓度波动大、水量大、成份复杂，现有方法投入的处理成本较高。通常，离子交换法生产碳酸钾过程排出的废水中除含氯化铵外，还含有钾、钠、硫酸盐、硅、铁、砂粒杂质。而稀土工业生产的氯化铵废水成分还要复杂，除含氯化铵外，还含有硫酸盐，钙、镁离子，硅和少量乳化油有机物杂质。

申请号为 99100015.3 的中国专利申请文件中公开了一种“从含氯化铵的废液中回收氯化铵的方法”，采用了多效、热泵、真空蒸发的工艺与设备。该工艺采用的方法是多效真空蒸发析铵结晶。这类以固体氯化铵形式从含氯化铵的废水中回收氯化铵的方法，在回收氯化铵去掉大量水分的相变过程中，能耗就大；而且回收的固体氯化铵杂质含量高，利用价值低：用作化肥，长期使用会造成土壤盐碱化，用作化工原料，则因其纯度差，经济效益低；再则氯化铵溶液腐蚀性强，在提高温度和浓度条件下，对设备材料的要求很高，使得这些方法难以获得良好的应用前景。

### 发明内容

本发明旨在稀土生产中氯化铵回收的同时解决废水零排放，实现资源的回收回用问题。

本发明具体实践了膜分离技术在稀土生产中对于氯化铵废水零排放的应用，它基于：  
1、改变现有以固体氯化铵回收的方式，而采用对环境友好的膜分离技术，在常温、不发生相变的条件下进行有效分离和浓缩，在氯化铵溶液浓缩到浓度 $\geq 5-7\%$ ，而又未达到氯化铵结晶的浓度范围内，再用多级多效蒸发到氯化铵浓度 10%，最终得到氨水，从而使能耗大幅度降低，也减轻了氯化铵溶液对设备的腐蚀，降低了生产成本，提高了生

产效率。

2、回收与回用结合。利用蒸氨工艺直接回收到浓度为  $6\text{mol/L}$  以上纯度较高的氨水。氨水不仅利用价值较高，又是稀土工业的重要化工原料，可以回用于本稀土生产工艺。同时回收到的副产物是纯度较高的氯化钙，可用作建筑材料和电石原料、融雪剂。

3、本工艺流程通过透过液(水液)的回收回用，实现零排放。

本发明的稀土生产中氯化铵废水零排放的处理方法，其特征在于它包括以下的工艺步骤：

#### 1)、预处理

将从萃取工艺后的工业废水输往原水箱进行常规的前净化处理：絮凝，沉降去杂，软化，除油，并进行精滤，使预处理水达到水质污染指数  $\text{SDI} \leq 5$ ；

#### 2)、膜分离处理

将上述符合要求的预处理水泵入反渗透装置进行多级连续脱盐和浓缩，使之氯化铵浓度达到  $5 \sim 8\% \text{ w/w}$ ，排出的浓缩液返回原水箱，透过液分流回用；

3)、在第一级反渗透装置脱盐与浓缩工艺中的两段之间设有一个由能量回收装置进行压力回收处理；

4)、将经过多级反渗透装置的膜分离浓缩处理的氯化铵溶液，用蒸发装置作进一步浓缩处理，使溶液中的氯化铵浓度  $\geq 10\%$ ；

5)、再将上述增浓的氯化铵溶液用蒸氨装置进行蒸氨处理，加入饱和的氢氧化钙溶液，反应后得到氯化钙副产品，和浓度  $\geq 6\text{mol/L}$  的氨水，氨水回收回用。

上述步骤 2 所述的第一、二级反渗透装置为多段复式结构，段间均设有节能用的能量回收装置。

上述步骤 2 所述的多级反渗透装置之后还设有一个用于提高水质的反渗透装置，输入端由高压泵接入，透过液分流回用。

本发明的积极效果是：

1)、本发明处理工艺简单合理，有效地降低了设备造价。由于本发明采用在常温、无相变条件下就可以实现脱水浓缩氯化铵溶液的膜分离技术，所用的膜设备大部分为高分子有机材质，比较适用于处理氯化铵溶液，而且对氯化铵的浓度要求不高，因此对设备耐腐蚀性要求不苛刻，选材方便，使水处理设备造价大幅度降低。

2)、节约能源。由于本发明的最终回收产物是氨水溶液，采用了常温、无相变条件下膜分离技术工艺，与产生相变的蒸馏浓缩法相比可以大幅度降低能耗，而后只需要蒸发到  $10\% \text{ w/w}$  的浓度就可以实现；在反渗透膜装置的浓缩氯化铵工艺中采用了能量回收

装置, 可将浓溶液的高压能量回收利用, 从而使能耗进一步降低。

3)、回收产物突出。其最终回收的产物是氨水, 其次是氯化钙。氨水应用价值远较固体氯化铵高得多, 附加值高, 其经济效益比较显著。

6)、回用效果明显。浓缩液回用, 氨水回用, 提高了处理氯化铵废水的价值。进一步考察, 氯化铵废水处理, 其脱盐水回用率高, 脱盐水浓度可以人工调节, 排放水既可以用作自来水又可用作工业纯水利用, 可以使 50% 以上的水得到回用。

7)、实现了氯化铵废水处理零排放。杂物杂质在步骤 1 的预处理中得到了有效地滤除, 所以可以方便地回收氯化钙副产品, 回收氨水可回用于本工艺, 纯水回用, 最终为零排放, 便形成了一个清洁的生产工艺, 大大地改善了生产环境, 有利于环境保护。

### 附图说明

图 1 是膜分离法处理氯化铵废水零排放, 回收氨水、氯化钙和水资源的工艺流程图。

图 2 是三段式的反渗透装置的工艺结构图

### 具体实施方式

参见附图。由工艺流程图所示的本发明实施例, 对氯化铵废液进行资源化处理的工艺过程说明如下:

首先, 从入口 in 进入原水箱 1 的废水液 (含氯化铵的废液) 首先经过絮凝, 多介质过滤器 3 和活性炭滤器 4 的过滤, 二级精滤器 6 的精滤, 除去悬浮物、微粒、乳化油等杂质净化之后达到第一级反渗透装置的进水要求, 水质污染指数  $SDI \leq 5$ 。

其次, 经预处理精滤后, 泵入第一级反渗透装置 7、8, 在压力 1.6-5.0Mpa 范围, 水温 5-45℃ 范围内, 经过前后两段进行脱盐和浓缩。段间安装有能量回收装置 N, 作自动压力变换 (其特点是不需要电能), 使前段浓缩液中的压力能得到充分的利用。否则前段浓缩液一旦排入槽内, 需要另用高压泵从槽内重新提升才能输往后段, 这样做耗能颇大。如果段间直接串接则需另加提升泵才能实现。在此能量回收装置 N 起到了将浓缩液压力回收的作用。然后其透过水收集于一个中间水箱 9 中, 待进一步处理。使其浓缩液氯化铵 ( $NH_4Cl$ ) 浓度达到 1-3% w/w (按重量百分表示), 再通过第二级高压泵 P 泵入第二级反渗透装置 11, 在压力 4.0-8.0Mpa, 水温 5-45℃ 范围内进一步浓缩, 使其浓度达到 4-8% w/w, 并放入浓缩水箱 14。输出的透过液从图示 I 端返回萃取工艺回用。

从第二级反渗透装置的浓缩水箱 14 中排出的氯化铵浓缩液转入蒸发装置 15 作进一步蒸发, 使氯化铵 ( $NH_4Cl$ ) 浓度增浓到 10% 以上。这里的蒸发工艺装置可以选多级多效闪

蒸装置，低温多效蒸发装置，或者多效真空蒸发工艺装置。

然后，将上述增浓了的浓度在 10%以上的氯化铵溶液通过蒸氨装置 16(吸收塔)，通入适量的蒸汽 17(Steam)和饱和石灰乳 18( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )反应，蒸氨后获得的产物是：浓度为 6mol 以上的氨水 19 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )和副产品氯化钙 20 ( $\text{CaCl}_2$ )，氨水可部分回用于本稀土工业生产的萃取工艺。产物回收从出口 out 引出。

流程中，由第一级和第二级反渗透装置的透过液继续通过高压泵 P 进入第三级反渗透装置 12，在压力 1.0-1.5 Mpa，水温 5-45℃范围内进行脱盐和浓缩，脱盐后的透过液氨氮指标  $\text{NH}_3\text{-N} \leq 25\text{mg/L}$ ，进入纯水箱 13。第一、二级反渗透装置均可为多段复式结构，并在段间设置节能用的能量回收装置 N。设置第三级反渗透装置是为了方便地提高透过液水质，符合工业废水排放规定氨氮指标  $\text{NH}_3\text{-N} \leq 30\text{mg/L}$  的要求。纯水箱中的水液已达到自来水或初步纯水水质，所以该透过液可从图示 II 端返回本工艺适量回用，回用时转入原水箱 1 前的萃取工艺段，多余可回收或排放。同样，从第三级反渗透装置得到的浓缩液则可直接返回到原水箱 1 中，从 E 部位进入作循环处理。其中，第一级反渗透装置可采用针对苦咸水脱盐用膜装置，第二级反渗透装置可采用海水淡化用膜装置，第三级反渗透装置可采用苦咸水脱盐用膜装置或选用自来水脱盐用膜装置。反渗透装置的膜组件多为标准件：可以是中空纤维式，卷式、管式和板式，可以是抗污染膜，也可以是普通膜，其膜材质可以是聚酰胺等复合有机膜也可以是陶瓷膜或金属膜等无机膜。

图中，2、5 是添加絮凝剂用的计量泵，用于控制絮凝剂的加入量，絮凝剂随杂质性质选择，用量随杂质含量调整。P 表示流程中用于运输、提升用的压力泵。A、B、C、D 为透过液的输送通路，A、B、C 通往淡水箱 11，D 直接通往纯水箱 13。

图 2 所示三段式反渗透装置的工艺结构原理图，段间均设有能量回收装置 N。P 是补充压力用铺设的小功率压力泵。需要时可在第一级、第二级都配置为二段或二段以上的多段复式结构的反渗透装置。

#### 实施例 1:

本例的工艺装置及流程如图 1 所示。将上述稀土矿氯化铵废水先进行净化预处理，取 5 吨水液（其废水取样成分见表 1）输入原水箱 1 经絮凝、在多介质过滤器 3 中过滤去杂，活性炭滤器 4 中吸附过滤，出水的水质污染指数  $\text{SDI} \leq 4.8$ 。絮凝剂选用聚丙烯酰胺经过二级精滤器 6 过滤，去除杂质。接着泵入第一级反渗透装置 7、8，在压力 3.2Mpa，水温 15℃进行脱盐和浓缩，这里是 8" 卷式复合膜反渗透苦咸水淡化装置，其结构为复式的反渗透装置，复式结构段设为前、后二段，也可以设二段以上，在其段间设置节能

用的能量回收装置 N。从能量回收器 N 出来的浓缩液收集到一个中间水箱 9 中，浓缩液浓度为 2.8% w/w。再通过第二级高压泵 P 泵入第二级反渗透装置 10，这一级采用了 4" 卷式复合膜海水淡化反渗透装置，在压力 7.8Mpa，水温 18℃ 条件下进一步浓缩。浓缩液浓度为 6.1% w/w，放入到浓缩水箱 14 中，而后导向最终提取产物的工艺段；同时，从第一级和第二级反渗透装置流出的透过液由 A、B、C 通道分流放入淡水箱 11 中，通过高压泵增压、再进入第三级反渗透装置，作进一步处理，透过液由 D 直接通往纯水箱 13 中去，浓缩液由 E 通道回用。第三级采用 4" 低压卷式复合膜反渗透装置 12，在压力 1.25Mpa，水温 21℃ 条件下进行脱盐和浓缩，脱盐后的透过液进入纯水箱 13，其  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量为 18mg/L。其脱盐后的透过液量达到 4.5 吨，回用于生产工艺，浓缩液 0.5 吨则返回到原废水 1 进行循环处理。第一级反渗透装置后面的段间安装有一个能量回收装置 N (美国能源回收公司的 HTC 系列产品)。

表 1 江西某稀土厂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  废水取样成分

序号	项目	含量	单位	序号	项目	含量	单位
1	$\text{Cl}^-$	3064.8	mg/L	7	$\text{NH}_4^+$	1610	mg/L
2	$\text{NO}_3^-$	4.12	mg/L	8	$\text{Ca}_2^+$	1.61	mg/L
3	$\text{SO}_4^{2-}$	1.90	mg/L	9	$\text{Mg}_2^+$	0.49	mg/L
4	$\text{SiO}_3^{2-}$	13.52	mg/L	10	COD <sub>mn</sub>	10.8	mg/L
5	$\text{HCO}_3^-$	725.8	mg/L	11	pH	7.61	mg/L
6	$\text{NO}_2^-$	0.01	mg/L	12	电导率 25℃	10810.8	$\mu\text{s/cm}$

经上述反渗透装置浓缩过的、从浓缩水箱 14 导出的氯化铵溶液通过一个蒸发装置 15 (即三效闪蒸装置) 进一步浓缩，其氯化铵增浓到 10.2% w/w。然后泵入到一个蒸氨装置 16，并往罐内通入适量蒸汽 17 (Steam) 和与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等摩尔的饱和石灰乳 18 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 溶液，得到 6.2mol/L 浓度的氨水 70 升和副产物氯化钙溶液 0.5 吨。氨水可回用于生产工艺，或用作其它用途。无废液排放。

#### 实施例 2:

西北某稀土公司产出的氯化铵废水经化学沉降、软化、过滤、活性炭吸附后，水质分析报告见表2。

表2 包头某稀土厂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  废水取样成分

序号	项目	含量	单位	序号	项目	含量	单位
1	$\text{Ca}^{2+}$	2.28	mg/L	7	$\text{SiO}_3^{2-}$	4.25	mg/L
2	$\text{Mg}^{2+}$	2.44	mg/L	8	pH	7.38	-
3	$\text{NH}_4^+$	7.94	g/L	9	COD <sub>mn</sub>	31.50	mg/L
4	$\text{HCO}_3^-$	3142.9	mg/L	10	总硬度 (按 $\text{CaCO}_3$ 计)	17.11	mg/L
5	$\text{Cl}^-$	18.38	g/L	11	总碱度 (按 $\text{CaCO}_3$ 计)	2578.5	mg/L
6	$\text{SO}_4^{2-}$	1.02	mg/L	12	电导率 (25℃)	47842.4	$\mu\text{s/cm}$

预处理方法同例1。在入口水温 31.5℃，操作压力 5.0Mpa 下，采用 2.5" 膜组件，其余工艺流程同例1。参见图2。第三级反渗透装置的透过液流量 400mL/min 时，浓缩液氯化铵浓度 68046.2mg/L，透过液浓度 16mg/L。将上述反渗透浓缩过的氯化铵浓液通过溶液，蒸氨，得到 6.2mol/L 浓度的氨水。

### 实施例3：

表3 西北某稀土厂氯化铵废水取样成分

序号	项目	含量	单位	序号	项目	含量	单位
1	$\text{Ca}^{2+}$	76.04	mg/L	7	$\text{SiO}_3^{2-}$	12.53	mg/L
2	$\text{Mg}^{2+}$	80.41	mg/L	8	pH	7.19	-
3	$\text{NH}_4^+$	9.68	g/L	9	COD <sub>mn</sub>	10.0	mg/L
4	$\text{HCO}_3^-$	1331.8	mg/L	10	总硬度 (按 $\text{CaCO}_3$ ) 计	1092.6	mg/L
5	$\text{Cl}^-$	20.70	g/L	11	总碱度 (按 $\text{CaCO}_3$ ) 计	1096.6	mg/L
6	$\text{SO}_4^{2-}$	35.57	mg/L	12	电导率(25℃)	69444.4	$\mu\text{s/cm}$



西北某稀土厂产出的氯化铵废水经如例 2 类似的化学沉降、软化、过滤、活性炭吸附后，水质分析报告见表 3。

在入口水温 36.5℃，操作压力 6.5Mpa 下，采用 2.5" 膜组件，工艺流程同例 1，第三级反渗透装置的透过液流量 560mL/min 时，浓缩液浓度 83312mg/L，透过液浓度 18mg/L。将上述反渗透浓缩过的氯化铵溶液通过三效蒸发装置，将其增浓到 11%后，通过蒸氨吸收塔，加入饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液，蒸氨，得到 6.5mol/L 浓度的氨水。无废液排放。

本发明的处理方法还适用于化肥厂的氯化铵废水的处理。

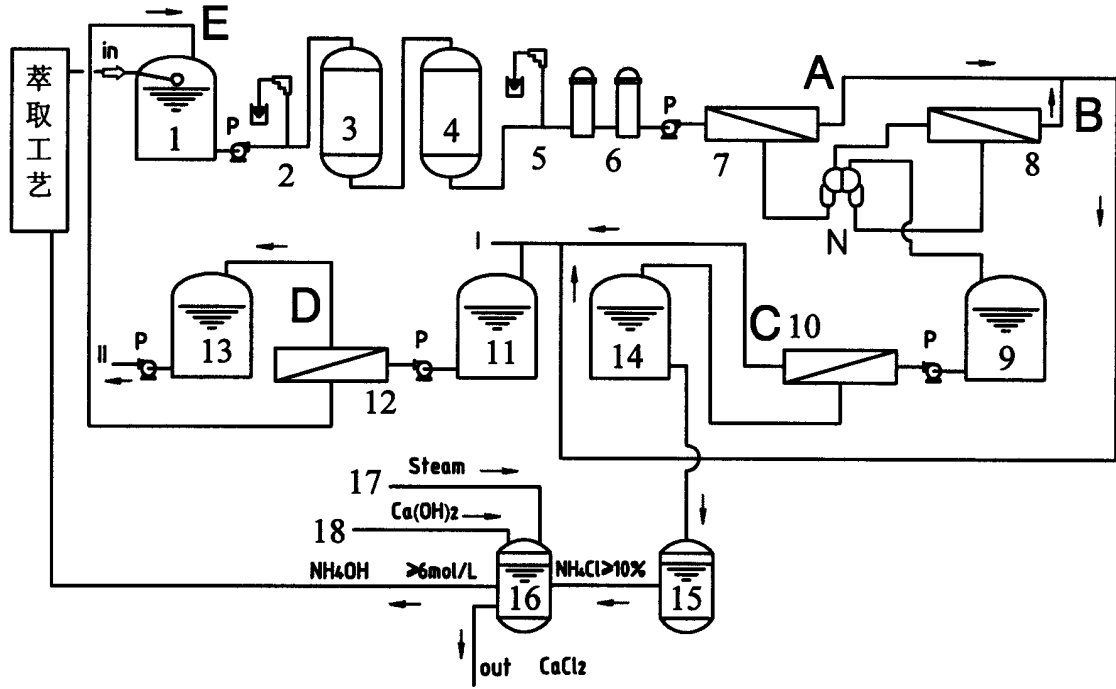


图 1

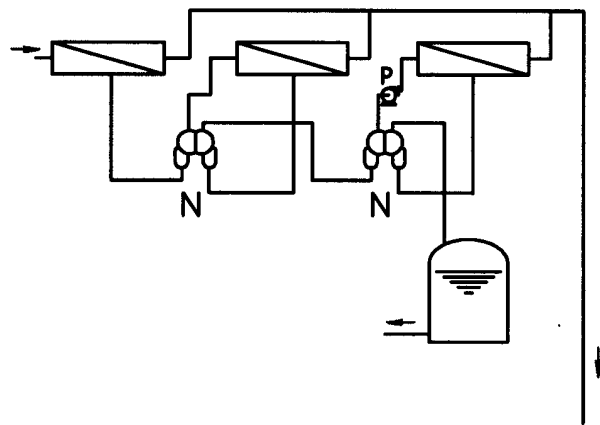


图 2