



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109319998 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 09

(21) 申请号 201811269761.1
 (22) 申请日 2018.10.29
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109319998 A
 (43) 申请公布日 2019.02.12
 (73) 专利权人 广州新普利节能环保科技有限公司
 地址 510000 广东省广州市天河区白沙水
 路119号302房
 (72) 发明人 黄莹莹 莫明光 杨恒君 谭子斌
 覃涛
 (74) 专利代理机构 佛山帮专知识产权代理事务
 所(普通合伙) 44387
 代理人 颜德昊

(51) Int.Cl.
 C02F 9/10 (2006.01)
 C01D 5/16 (2006.01)
 C01C 1/02 (2006.01)
 C02F 101/20 (2006.01)
 C02F 101/16 (2006.01)
 C02F 103/34 (2006.01)
 审查员 李萍萍

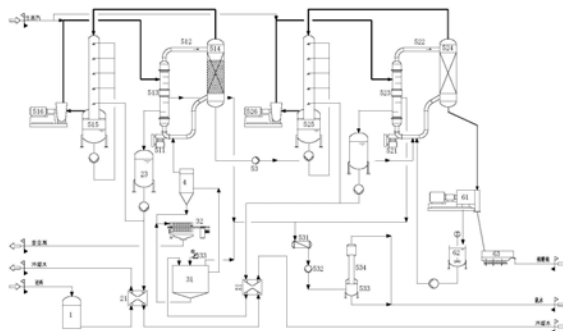
权利要求书3页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种三元前驱体材料生产废水的 near zero 排放处理系统及工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种三元前驱体生产废水的 near zero 排放处理系统及工艺,采用沉淀法回收重金属,采用两级法MVR技术进行资源化回收废水中的水、氨气、硫酸钠盐。废水升温、重金属沉淀澄清工序所挥发逸出的氨气被回收后产生的氨水回用于生产,在MVR一级蒸发浓缩分离过程中产生了水蒸气和氨气,在回收冷凝水的同时回收氨气用于生产氨水,采用这种同时回收水和氨的集成技术替代现有的单工序的高能耗的蒸汽汽提法氨回收技术,不仅减少了处理工序、降低运行成本,并且采用二级MVR蒸发结晶技术资源化回收元明粉和冷凝水。保护环境,减少高含盐废水的排放、减少废水资源化处理成本,实现变废为宝,产生经济效益,实现废水 near zero 排放处理。



1. 一种三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统,其特征在于,包括:
废水储罐,用于储存三元前驱体母液废水;
预热器,包括一级预热器和二级预热器,一级预热器和二级预热器依次连接在废水储罐之后,对流经预热器的废水进行加热升温;
重金属处理装置,包括密封的重金属沉淀澄清池和重金属压滤回收机,重金属沉淀澄清池连接所述二级预热器接收加热后的废水,重金属沉淀澄清池上配套设有氢氧化钠加药机,用于沉淀池内废水中的重金属,高温废水与氢氧化钠反应生成重金属的氢氧化物沉淀物和氨气;重金属压滤回收机连通金属沉淀澄清池的底部,用于接收重金属沉淀澄清池内的重金属沉淀进行压滤后收集;在氢氧化钠加入的过程中发生重金属络合物解络脱氨、氨水受热挥发逸出氨气、重金属离子与OH⁻生成氢氧化物沉淀反应;
过滤净化器,其中设有孔径0.2-0.5μm的PTFE材质或陶瓷材质的耐高温微滤膜,过滤净化器上设有上端进口,上端出口和下端出口,过滤净化器的上端进口连接重金属沉淀澄清池,用于接收重金属沉淀澄清池中的上清液,过滤净化器的下端出口连接重金属压缩回收机,用于回收残余的重金属;
氨气回收处理装置,包括依次连接的MVR一级蒸发浓缩子系统、MVR二级蒸发结晶子系统和氨气回收装置,用于对从重金属沉淀澄清池逸出的氨气和过滤净化器上端出口输出的过滤液进行蒸发浓缩分离产生的氨气进行回收;
以及硫酸钠盐回收装置,连接MVR二级蒸发结晶子系统的尾端,用于对硫酸钠盐进行回收。
2. 根据权利要求1所述的近零排放处理系统,其特征在于,所述MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统都包括有循环泵、循环管、加热器、蒸发分离塔、蒸汽洗涤塔和蒸汽压缩机,加热器和蒸发分离塔通过循环管连通形成循环通路,蒸发分离塔的顶部连接蒸汽洗涤塔的顶部,蒸汽洗涤塔的下部连接蒸汽压缩机,而蒸汽压缩机连接加热器;具体地,MVR一级蒸发浓缩子系统的循环管与过滤净化器连接,用于接收过滤净化器中的过滤液,MVR二级蒸发结晶子系统的循环管通过转料泵连接MVR一级蒸发浓缩子系统的蒸发分离塔底部,用于接收蒸发分离塔中的废水进行第二次蒸发浓缩结晶处理。
3. 根据权利要求1所述的近零排放处理系统,其特征在于,所述氨气回收装置包括氨气冷却器、水环真空泵、氨水回收罐以及氨气吸收塔,所述氨气冷却器的入口直接连接MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统内的加热器,氨气冷却器的出口通过水环真空泵连接氨水回收罐,所述氨气吸收塔设置在氨水回收罐上方。
4. 根据权利要求1所述的近零排放处理系统,其特征在于,所述硫酸钠盐回收装置包括离心机、搅拌罐、元明粉干燥包装机,所述离心机连接MVR二级蒸发结晶子系统内的蒸发分离塔,搅拌罐和元明粉干燥包装机连接离心机,分别接收其中的离心母液和元明粉,搅拌罐还连接MVR二级蒸发结晶子系统内的循环管。
5. 根据权利要求1所述的近零排放处理系统,其特征在于,所述一级预热器和二级预热器为热传递式的换热器,一级预热器和二级预热器的热水端各自连接有一冷凝水储罐,两个冷凝水储罐分别与MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统内的加热器连接,以接收其中的冷凝水。
6. 一种三元前驱体材料生产废水的零排放工艺,其特征在于,包括如下步骤:

1) 废水预热

将待处理的三元前驱体母液废水送入废水储罐,三元前驱体母液废水进入一级预热器中与MVR一级蒸发浓缩子系统产生的蒸汽冷凝水进行换热以将废水预热到50-100℃,同时回收热量;将经一级预热器预热的废水送二级预热器中与MVR二级蒸发结晶子系统产生的冷凝水进行换热以将废水预热到60-110℃,同时回收热量;

2) 分离重金属

将经二级预热的废水送入密封的重金属沉淀澄清池中,向重金属沉淀澄清池中投加浓度为10%的氢氧化钠溶液,高温废水与氢氧化钠反应生成重金属的氢氧化物沉淀物和氨气,控制废水的pH>10,废水与氢氧化钠反应生成重金属的氢氧化物沉淀物和氨气,重金属氢氧化物沉淀经重金属压滤回收机收集后压滤,滤渣回用于金属溶解车间,滤液返回重金属沉淀澄清池中再处理,废水中挥发性的氨气在温度升高时加速逸出,逸出的氨气送氨气冷却后吸收回用;在氢氧化钠加入的过程中发生重金属络合物解络脱氨、氨水受热挥发逸出氨气、重金属离子与OH⁻生成氢氧化物沉淀反应;

3) 过滤净化

将重金属沉淀澄清池中的上清液送入过滤净化器中,过滤净化器中废水用硫酸溶液调节pH值到8-10,采用孔径0.2-0.5μm的PTFE材质或陶瓷材质的耐高温微滤膜进行过滤,过滤产生过滤液和沉淀物,沉淀物送入重金属压滤回收机经压滤后滤渣回用于金属溶解车间,压滤液返回重金属沉淀澄清池中再处理;

4) 蒸发浓缩

将过滤液送入MVR一级蒸发浓缩子系统中,过滤液废水在MVR一级加热器中通过水环真空泵调节子系统的真空度来控制废水的沸腾蒸发温度,废水受热后经循环管进入一级蒸发分离塔中产生了二次蒸汽、不饱和浓缩废水,二次蒸汽先经一级蒸发分离塔的顶部进入一级蒸汽洗涤塔,二次蒸汽再经机械蒸汽压缩机升温5-25℃,升温后的二次蒸汽送入MVR一级加热器的加热室中作为热源加热废水,通过控制废水的蒸发水量维持废水中的Na₂SO₄浓度在对应的蒸发温度下处于不饱和状态,高温的二次蒸汽换热后冷却为蒸汽冷凝水和高温时不溶于冷凝水的氨气,蒸汽冷凝水送入冷凝水储罐,冷凝水储罐中的高温冷凝水送入一级预热器中与废水换热降温后回用;氨气先经氨气冷却器冷却降温后再被水环真空泵吸入并溶于冷却水中得到的氨水回用,未被吸收的氨气送氨气吸收塔中继续吸收后回用;

5) 蒸发结晶

一级蒸发分离塔中产生的不饱和浓缩废水送入MVR二级蒸发结晶子系统中,不饱和浓缩废水先在MVR二级加热器中被加热,然后进入二级蒸发分离塔中蒸发产生二次蒸汽、过饱和废水以及同时结晶产生的硫酸钠晶体,随着废水不断被浓缩,硫酸钠晶体在二级蒸发分离塔中不断生成和长大然后形成晶浆,二次蒸汽先经二级蒸汽洗涤塔净化再经机械蒸汽压缩机升温5-25℃,升温后的二次蒸汽送入MVR二级加热器的加热室中作为热源加热废水,高温的二次蒸汽换热后冷却为蒸汽冷凝水,冷凝水送二级预热器中与废水换热降温后回用;

6) 晶体回收

将硫酸钠晶浆送入离心机中进行固液分离产生湿的硫酸钠盐和离心母液,离心母液进入搅拌罐中集中回收后返回MVR二级蒸发结晶子系统中继续处理,而湿的硫酸钠盐经元明粉干燥包装机干燥包装后回收。

7. 根据权利要求6所述的零排放工艺,其特征在於,废水处理开始时,在一级加热器和二级加热器的加热室获得经机械蒸汽压缩机加压升温的二次蒸汽之前,向加热室中加入生蒸汽对MVR一级加热器和MVR二级加热器中的废水进行预蒸发,在系统正常运行后降低生蒸汽的投加量,以补充系统损失的热量、保持系统的热量平衡即可保证系统连续稳定运行。

一种三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统及工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及工业生产污水处理领域,具体涉及化学法生产三元前驱体材料氢氧化镍钴锰的工艺废水处理,是一种三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统及工艺。

背景技术

[0002] 目前三元前驱体材料氢氧化镍钴锰(即NCM材料,化学式 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$,主要的型号有811、622、523等)用于生产锂电池正极材料,采用这种正极材料生产的电池的性能优异从而具有良好的发展前景。

[0003] 在多种三元前驱体材料生产方法中,以采用络合共沉淀化学法生产工艺生产得到的材料的性能最高,应用更广泛。其主要工艺流程如下:将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰配制成一定浓度的盐溶液、氢氧化钠配制成一定浓度的碱溶液,将浓氨水配制成一定浓度的氨水,其中氨水作为络合剂使用,上述物料按一定工序要求加入反应釜进行反应、陈化,当达到设定条件后,对浆料进行过滤、洗涤除杂、干燥后得到三元前驱体材料。其生产过程中废水主要为反应、陈化、洗涤工段产生的母液和洗涤水,母液废水主要成分为微量金属离子Ni、Co、Mn,硫酸钠、硫酸铵、金属络合物、游离氨等。生产过程中产生的洗涤废水,其杂质成分与母液相同,但盐分含量低、水量大,因此可先将洗涤废水经预处理+过滤+反渗透+超级反渗透处理后的淡水部分回用于生产而浓缩浓水部分并入母液一起处理。

[0004] 目前,化学法生产三元前驱体材料工艺废水主要有以下两种处理工艺:1. pH调节+汽提脱氨回收氨+重金属沉淀过滤+排放;2. 分质处理:洗涤废水经反渗透膜处理后回收膜产水、而膜浓水并入母液废水处理;母液废水,汽提脱氨+沉淀过滤+MVR蒸发结晶回收元明粉+浊冷凝水反渗透膜处理后回收膜产水、而膜浓水送工业区污水厂处理后排放。工艺1除了独立的汽提脱氨工序运行成本高外,排放的废水还含有高浓度的硫酸钠盐,对环境影响极大;工艺2除了MVR蒸发结晶回收元明粉工序外,还包含独立的汽提脱氨工序和浊冷凝水反渗透膜处理工序,处理工艺流程长、工艺复杂、同时运行成本高。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统及工艺,不仅减少了处理工序、降低运行成本,并且采用二级MVR蒸发结晶技术资源化回收元明粉和冷凝水。保护环境,减少高含盐废水的排放、减少废水资源化处理成本,实现变废为宝,产生经济效益,实现废水近零排放处理。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 一种三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统,包括:

[0008] 废水储罐,用于储存三元前驱体母液废水;

[0009] 预热器,包括一级预热器和二级预热器,一级预热器和二级预热器依次连接在废水储罐之后,对流经预热器的废水进行加热升温;

[0010] 重金属处理装置,包括密封的重金属沉淀澄清池和重金属压滤回收机,重金属沉

淀澄清池连接所述二级预热器接收加热后的废水,重金属沉淀澄清池上配套设有氢氧化钠加药机,用于沉淀池内废水中的重金属,重金属压滤回收机连通金属沉淀澄清池的底部,用于接收重金属沉淀澄清池内的重金属沉淀进行压滤后收集;

[0011] 过滤净化器,其中设有孔径0.2-0.5 μm 的PTFE材质或陶瓷材质的耐高温微滤膜,过滤净化器上设有上端进口,上端出口和下端出口,过滤净化器的上端进口连接重金属沉淀澄清池,用于接收重金属沉淀澄清池中的上清液,过滤净化器的下端出口连接重金属压缩回收机,用于回收残余的重金属;

[0012] 氨气回收处理装置,包括依次连接的MVR一级蒸发浓缩子系统、MVR二级蒸发结晶子系统和氨气回收装置,用于对从重金属沉淀澄清池逸出的氨气和过滤净化器上端出口输出的过滤液进行蒸发浓缩分离产生的氨气进行回收;

[0013] 以及硫酸钠盐回收装置,连接MVR二级蒸发结晶子系统的尾端,用于对硫酸钠盐进行回收。

[0014] 作为优选地,所述MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统都包括有循环泵、循环管、加热器、蒸发分离塔、蒸汽洗涤塔和蒸汽压缩机,加热器和蒸发分离塔通过循环管连通形成循环通路,蒸发分离塔的顶部连接蒸汽洗涤塔的顶部,蒸汽洗涤塔的下部连接蒸汽压缩机,而蒸汽压缩机连接加热器;具体地,MVR一级蒸发浓缩子系统的循环管与过滤净化器连接,用于接收过滤净化器中的过滤液,MVR二级蒸发结晶子系统的循环管通过转料泵连接MVR一级蒸发浓缩子系统的蒸发分离塔底部,用于接收蒸发分离塔中的废水进行第二次蒸发浓缩结晶处理。

[0015] 当然,在实际应用中,为了节省成本同时便于控制氨气回收过程,所述MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统可以共用一组蒸汽洗涤塔和蒸汽压缩机。

[0016] 作为优选地,所述氨气回收装置包括氨气冷却器、水环真空泵、氨水回收罐以及氨气吸收塔,所述氨气冷却器的入口直接连接MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统中的加热器,氨气冷却器的出口通过水环真空泵连接氨水回收罐,所述氨气吸收塔设置在氨水回收罐上方,氨气回收装置处理过程中,氨气先经冷却后再被水环真空泵吸入并溶于冷却水中得到的氨水回用,未被吸收的氨气送氨气吸收塔中继续吸收后回用。

[0017] 作为优选地,所述硫酸钠盐回收装置包括离心机、搅拌罐、元明粉干燥包装机,所述离心机连接MVR二级蒸发结晶子系统中的蒸发分离塔,搅拌罐、元明粉干燥包装机连接离心机分别接收其中的离心母液和元明粉,搅拌罐还连接MVR二级蒸发结晶子系统中的循环管,使离心母液进入MVR二级蒸发结晶子系统中再次处理。

[0018] 作为优选地,所述一级预热器和二级预热器为热传递式的换热器,一级预热器和二级预热器的热水端各自连接有一冷凝水储罐,两个冷凝水储罐分别与MVR一级蒸发浓缩子系统和MVR二级蒸发结晶子系统中的加热器连接,以接收其中的冷凝水,冷凝水进入冷凝水储罐后从一级预热器和二级预热器的热水端入口进入,与一级预热器和二级预热器中的三元前驱体母液废水进行换热。

[0019] 一种前驱体材料生产废水的零排放工艺,包括如下步骤:

[0020] 1) 废水预热

[0021] 将待处理的三元前驱体母液废水送入废水储罐,三元前驱体母液废水进入一级预热器中与MVR一级蒸发浓缩子系统产生的蒸汽冷凝水进行换热以将废水预热到50-100 $^{\circ}\text{C}$,

同时回收热量；将经一级预热器预热的废水送二级预热器中与MVR二级蒸发结晶子系统产生的冷凝水进行换热以将废水预热到60-110℃，同时回收热量；

[0022] 2) 分离重金属

[0023] 将经二级预热的废水送入密封的重金属沉淀澄清池中，向重金属沉淀澄清池中投加浓度10%的氢氧化钠溶液，控制废水的pH>10，废水与氢氧化钠反应生成重金属的氢氧化物沉淀物和氨气，重金属氢氧化物沉淀经重金属压滤回收机收集后压滤，滤渣回用于金属溶解车间，滤液返回重金属沉淀澄清池中再处理，废水中挥发性的氨气在温度升高时加速逸出，逸出的氨气送氨气冷却后吸收回用；

[0024] 3) 过滤净化

[0025] 将重金属沉淀澄清池中的上清液送入过滤净化器中，过滤净化器中废水用硫酸溶液调节pH到8-10，采用孔径为0.2-0.5μm的PTFE材质或陶瓷材质的耐高温微滤膜进行过滤，过滤产生过滤液和沉淀物，沉淀物送入重金属压滤回收机经压滤后滤渣回用于生产环节，压滤液返回重金属沉淀澄清池中再处理；

[0026] 4) 蒸发浓缩

[0027] 将过滤液送入MVR一级蒸发浓缩子系统中，过滤液废水在MVR一级加热器中通过水环真空泵调节子系统的真空度来控制废水的沸腾蒸发温度，废水受热后经循环管进入一级蒸发分离塔中产生了二次蒸汽(含水蒸气、氨气等)、不饱和浓缩废水，二次蒸汽先经一级蒸发分离塔的顶部进入一级蒸汽洗涤塔，二次蒸汽再经机械蒸汽压缩机升温5-25℃，升温后的二次蒸汽送入MVR一级加热器的加热室中作为热源加热废水，通过控制废水的蒸发水量维持废水中的 Na_2SO_4 浓度在对应的蒸发温度下处于不饱和状态(不产生晶体即为达到要求)，高温的二次蒸汽换热后冷却为蒸汽冷凝水和高温时不溶于冷凝水的氨气，蒸汽冷凝水经循环管进入MVR一级加热器底部送入冷凝水储罐，冷凝水储罐中的高温冷凝水送入一级预热器中与废水换热降温后回用；氨气先经氨气冷却器冷却降温后再被水环真空泵吸入并溶于冷却水中得到的氨水回用，通过与一定量的浓氨水混合达到20%浓度时回用于生产，未被吸收的氨气送氨气吸收塔中继续吸收后回用；

[0028] 5) 蒸发结晶

[0029] 一级蒸发分离塔中产生的不饱和浓缩废水送入MVR二级蒸发结晶子系统中，不饱和浓缩废水先在MVR二级加热器中被加热然后进入二级蒸发分离塔中蒸发产生二次蒸汽，过饱和废水以及同时结晶产生的硫酸钠晶体，随着废水不断被浓缩，硫酸钠晶体在二级蒸发分离塔中不断生成和长大然后形成晶浆，二次蒸汽先经二级蒸汽洗涤塔净化再经机械蒸汽压缩机升温5-25℃，升温后的二次蒸汽送入MVR二级加热器的加热室中作为热源加热废水，高温的二次蒸汽换热后冷却为蒸汽冷凝水，冷凝水送二级预热器中与废水换热降温后回用；

[0030] 6) 晶体回收

[0031] 将硫酸钠晶浆送入离心机中进行固液分离产生湿的硫酸钠盐(又称元明粉)和离心母液，离心母液进入搅拌罐中集中回收后返回MVR二级蒸发结晶子系统中继续处理，而湿的硫酸钠盐经元明粉干燥包装机干燥包装后回收。

[0032] 本发明的废水处理开始时，在一级加热器和二级加热器的加热室获得经机械蒸汽压缩机加压升温的二次蒸汽之前，向加热室中加入生蒸汽对MVR一级加热器和MVR二级加热

器中的废水进行预蒸发,在系统正常运行后降低生蒸汽的投加量,以补充系统损失的热量、保持系统的热量平衡即可保证系统连续稳定运行。

[0033] 本发明中,在重金属沉淀澄清池中投加一定量的生蒸汽以将废水的温度提高到沸点;而MVR蒸发可以选择常压蒸发或负压蒸发工艺,优选的是选择负压蒸发工艺;MVR一级蒸发分离塔带有氨气精馏分离的功能。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果为:

[0035] 其采用沉淀法回收重金属,采用两级法MVR(机械蒸汽再压缩)技术进行资源化回收废水中的水、氨气、硫酸钠盐。废水升温、重金属沉淀澄清工序所挥发逸出的氨气被回收后产生的氨水回用,在MVR一级蒸发浓缩分离过程中产生了水蒸气和氨气,在回收冷凝水的同时回收氨气用于生产氨水,采用这种同时回收水和氨的集成技术替代现有的单工序的高能耗的蒸汽汽提法氨回收技术,通过对二次蒸汽进行洗涤,提高后续冷凝水的品质。

[0036] 对本发明中回收后的元明粉进行检测, Na_2SO_4 含量大于98.2%,达到工业二级元明粉;对回收的氨水进行检测,氨水浓度可达到10%;经检测冷凝水中氨氮的浓度小于20mg/L, SO_4^{2-} < 20mg/L,电导率 < 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$,冷凝水可分级回用于生产中。可以看出,经过本发明方案处理后,废水中的物质水、重金属、氨、 Na_2SO_4 分别被分离和资源化回用,基本实现了废水的近零排放。

附图说明

[0037] 图1为本发明实施例1的零排放处理系统的结构示意图;

[0038] 图2为本发明实施例2的零排放处理工艺的流程示意图。

具体实施方式

[0039] 为让本领域的技术人员更加清晰直观的了解本发明,下面将结合附图,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。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例的三元前驱体材料生产废水的近零排放处理系统如图1所示,包括:

[0042] 废水储罐1,用于储存三元前驱体母液废水(洗涤浓缩水并入母液废水);

[0043] 预热器,包括一级预热器21和二级预热器22,一级预热器21和二级预热器22依次连接在废水储罐1之后,对流经预热器2的废水进行加热升温;其中的一级预热器21和二级预热器22为热传递式的换热器,一级预热器21和二级预热器22的热水端各自连接有一冷凝水储罐23,两个冷凝水储罐23分别与MVR一级蒸发浓缩子系统51和MVR二级蒸发结晶子系统52中的加热器连接,以接收其中的冷凝水,冷凝水进入冷凝水储罐23后从一级预热器21和二级预热器22的热水端入口进入,与一级预热器21和二级预热器22中的三元前驱体母液废水进行换热,经过两次升温可使废水的温度达到60-110 $^{\circ}\text{C}$;

[0044] 重金属处理装置,包括密封的重金属沉淀澄清池31和重金属压滤回收机32,重金属沉淀澄清池31连接二级预热器22接收加热后的废水,重金属沉淀澄清池31上配套设有氢氧化钠加药机33,用于沉淀池内废水中的重金属,调节池内pH值,重金属压滤回收机32连通

金属沉淀澄清池31的底部,用于接收重金属沉淀澄清池31内的重金属沉淀进行压滤后收集;

[0045] 过滤净化器4,其中设有孔径为0.2--0.5 μm 的PTFE材质或陶瓷材质的耐高温微滤膜,过滤净化器4上设有上端进口,上端出口和下端出口,过滤净化器4的上端进口连接重金属沉淀澄清池31,用于接收重金属沉淀澄清池31中的上清液,过滤净化器4的下端出口连接重金属压滤回收机32,用于回收残余的重金属;

[0046] 氨气回收处理装置,包括依次连接的MVR一级蒸发浓缩子系统51、MVR二级蒸发结晶子系统52和氨气回收装置,用于对从重金属沉淀澄清池逸出的氨气和过滤净化器4上端出口输出的过滤液进行蒸发浓缩分离产生的氨气进行回收;

[0047] 以及硫酸钠盐回收装置,连接MVR二级蒸发结晶子系统52的尾端,用于对硫酸钠盐进行回收。

[0048] 本实施例中,MVR一级蒸发浓缩子系统51包括有一级循环泵511、一级循环管512、一级加热器513、一级蒸发分离塔514、一级蒸汽洗涤塔515和一级蒸汽压缩机516;MVR二级蒸发结晶子系统52包括有二级循环泵521、二级循环管522、二级加热器523、二级蒸发分离塔524、二级蒸汽洗涤塔525和二级蒸汽压缩机526。

[0049] MVR一级蒸发浓缩子系统51和MVR二级蒸发结晶子系统52的加热器和蒸发分离塔通过循环管连通形成循环通路,蒸发分离塔的顶部连接蒸汽洗涤塔的顶部,蒸汽洗涤塔的下部连接蒸汽压缩机,而蒸汽压缩机连接加热器;具体地,MVR一级蒸发浓缩子系统51的一级循环管512与过滤净化器4连接,用于接收过滤净化器4中的过滤液,MVR二级蒸发结晶子系统52的二级循环管522通过转料泵53连接MVR一级蒸发浓缩子系统51的一级蒸发分离塔514底部,用于接收一级蒸发分离塔514中的废水进行第二次蒸发浓缩处理。

[0050] 而氨气回收装置包括氨气冷却器531、水环真空泵532、氨水回收罐533以及氨气吸收塔534,所述氨气冷却器531的入口直接连接重金属沉淀澄清池31、MVR一级蒸发浓缩子系统51和MVR二级蒸发结晶子系统52中的加热器,氨气冷却器531的出口通过水环真空泵532连接氨水回收罐533,所述氨气吸收塔534设置在氨水回收罐533上方,氨气回收装置处理过程中,氨气先经冷却后再被水环真空泵532吸入并溶于冷却水中得到的氨水回用,未被吸收的氨气送氨气吸收塔534中继续吸收后回用。

[0051] 硫酸钠盐回收装置包括离心机61、搅拌罐62、元明粉干燥包装机63,所述离心机61连接MVR二级蒸发结晶子系统52中的二级蒸发分离塔524,搅拌罐62、元明粉干燥包装机63连接离心机61分别接收其中的离心母液和元明粉,搅拌罐62还连接MVR二级蒸发结晶子系统52中的二级循环管522,使离心母液进入MVR二级蒸发结晶子系统52中再次处理。

[0052] 实施例2

[0053] 某三元前驱体材料厂 $2\text{m}^3/\text{h}$ 三元前驱体废水近零排放处理工艺。

[0054] 表1原水水质数据

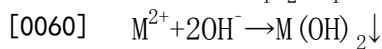
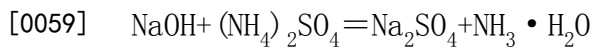
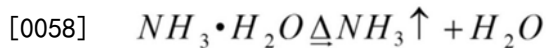
[0055]

主要成分	Kg/h	mg/L	备注
Ni	0.9	450	
Co	0.3	150	
Mn	0.28	140	
NH_4^+	14.4	7200	NH_3 折算为 NH_4^+

Na ₂ SO ₄	236	118000	
密度ρ	1020Kg/m ³		
流量Q	2m ³ /h		
pH	10-12		
温度	30℃		

[0056] 1) 三元前驱体生产废水送入一级预热器21、二级预热器22经预热后温度升至85℃；

[0057] 2) 将经两次预热的废水送入密封的重金属沉淀澄清池31中,向废水中投加氢氧化钠溶液,控制废水的pH>12,在这过程中发生重金属络合物解络脱氨、氨水受热挥发逸出氨气、重金属离子与OH⁻生成氢氧化物沉淀等反应,主要反应式如下:



[0061] 高温废水与氢氧化钠反应生成重金属的氢氧化物沉淀物和氨气,重金属氢氧化物沉淀经重金属压滤回收机32收集、压滤后滤渣回用于金属溶解车间、滤液返回重金属沉淀澄清池31中再处理,废水中挥发性的氨气在85℃时加速逸出(不同压力、温度下氨在水中的溶解度见表2),逸出的氨气先送氨气冷却器冷却到30℃后被水环真空泵吸收回用;

[0062] 表2不同压力、温度下氨在水中的溶解度表,kg氨/kg溶液

压力/kpa	温度, ℃					
	20	30	40	60	80	100
[0063] 50.5	0.244	0.197	0.152	0.071		
101.3	0.325	0.275	0.228	0.140	0.062	--
151.5	0.384	0.332	0.286	0.198	0.116	0.39

[0064] 3) 将重金属沉淀澄清池31中的上清液送过滤净化器4中进行过滤净化,将过滤净化器4中废水的pH值调整到8,采用孔径为0.2-0.5μm的耐高温微滤膜进行过滤,产生过滤液和沉淀物,沉淀物经压滤后滤渣回用于生产环节、压滤液返回重金属沉淀澄清池31中再处理,沉淀物过滤净化后,过滤液中Ni、Co、Mn的含量低于0.5mg/L;

[0065] 4) 将过滤液送入MVR一级蒸发浓缩子系统51中,选择在100℃的温度下进行蒸发浓缩,废水蒸发产生二次蒸汽、不饱和废水、蒸汽冷凝水。废水在一级加热器513中受热后达到100℃沸腾状态后进入一级蒸发浓缩分离塔514中,在分离塔中大量的水蒸气和挥发性的氨气从废水中分离出来产生了二次蒸汽(含水蒸气、氨气等)、二次蒸汽先经一级蒸汽洗涤塔515净化后再经一级机械蒸汽压缩机516升温,温升16℃,升温后的二次蒸汽达到116℃,通过设置一级蒸发浓缩子系统中二次蒸汽的流量为1000kg/h、不饱和废水中Na₂SO₄的质量浓度为23wt%;100℃的蒸汽冷凝水送一级预热器21中与废水换热降温后回用、其中的部分用于吸收氨气;

[0066] 5) 一级机械蒸汽压缩机516为二次蒸汽提供16℃的温升,加温加压后的二次蒸汽

送入一级加热器513的加热室中作为热源加热废水,在加热室中116℃的二次蒸汽换热后冷却为蒸汽冷凝水和高温时不溶于冷凝水的不凝氨气,不凝氨气被抽出后先经氨气冷却器531冷却到30℃,再被水环真空泵532吸入并溶于冷却水中得到的氨水送氨水回收罐533中,未被吸收的氨气送氨气吸收塔534中继续吸收后回用;重金属沉淀澄清池31中挥发逸出的氨气和一级加热器513中产生的不凝氨气被抽入同一氨气冷却器531和水环真空泵532中处理,往水环真空泵532中加注温度30℃、流量129.6kg/h的冷凝水用于吸收氨气,产生质量浓度10%的氨水回用;

[0067] 6) 将MVR一级蒸发浓缩子系统51中产生的流量1020kg/h不饱和浓缩废水送入MVR二级蒸发结晶子系统52中,选择100℃的温度下进行蒸发和结晶。不饱和浓缩废水先在二级加热器523中被116℃的高温二次蒸汽加热然后进入二级蒸发分离塔524中蒸发产生二次蒸汽、过饱和废水以及同时结晶产生的硫酸钠晶体,随着废水不断被浓缩,硫酸钠晶体在结晶器中不断生成和长大然后形成晶浆,100℃的二次蒸汽先经二级蒸汽洗涤塔525净化后再经二级机械蒸汽压缩机526提供16℃温升后送入二级加热器523的加热室中作为热源加热废水,高温的二次蒸汽换热后冷却为流量为780kg/h的蒸汽冷凝水,冷凝水送二级预热器22与废水换热后回用;

[0068] 7) 将产生的达到一定固液比浓度的硫酸钠晶体浆料送离心机61中进行固液分离产生含水量3%的湿硫酸钠盐(又称元明粉)243kg/h和离心母液,离心母液进入搅拌罐62收集后返回MVR二级蒸发结晶子系统52中继续处理,湿的硫酸钠盐经元明粉干燥包装机63干燥包装后回收;

[0069] 本实施例中,废水处理开始时在一级加热器513和二级加热器523获得加压升温的二次蒸汽之前,向两个加热器的加热室中加入生蒸汽对废水进行预蒸发,在正常运行后降低生蒸汽的投加量,用于补充系统损失的热量、保持系统的热量平衡即可保证系统连续稳定运行;

[0070] 对本实施例回收后的元明粉进行检测, Na_2SO_4 含量大于98.2%,达到工业二级元明粉;对回收的氨水进行检测,氨水浓度可达到10%;经检测冷凝水中氨氮的浓度小于20mg/L, SO_4^{2-} < 20mg/L,电导率 < 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$,冷凝水可分级回用于生产中。可以看出,经过本发明方案处理后,废水中的物质水、重金属、氨、 Na_2SO_4 分别被分离和资源化回用,基本实现了废水的近零排放。

[0071] 上述对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

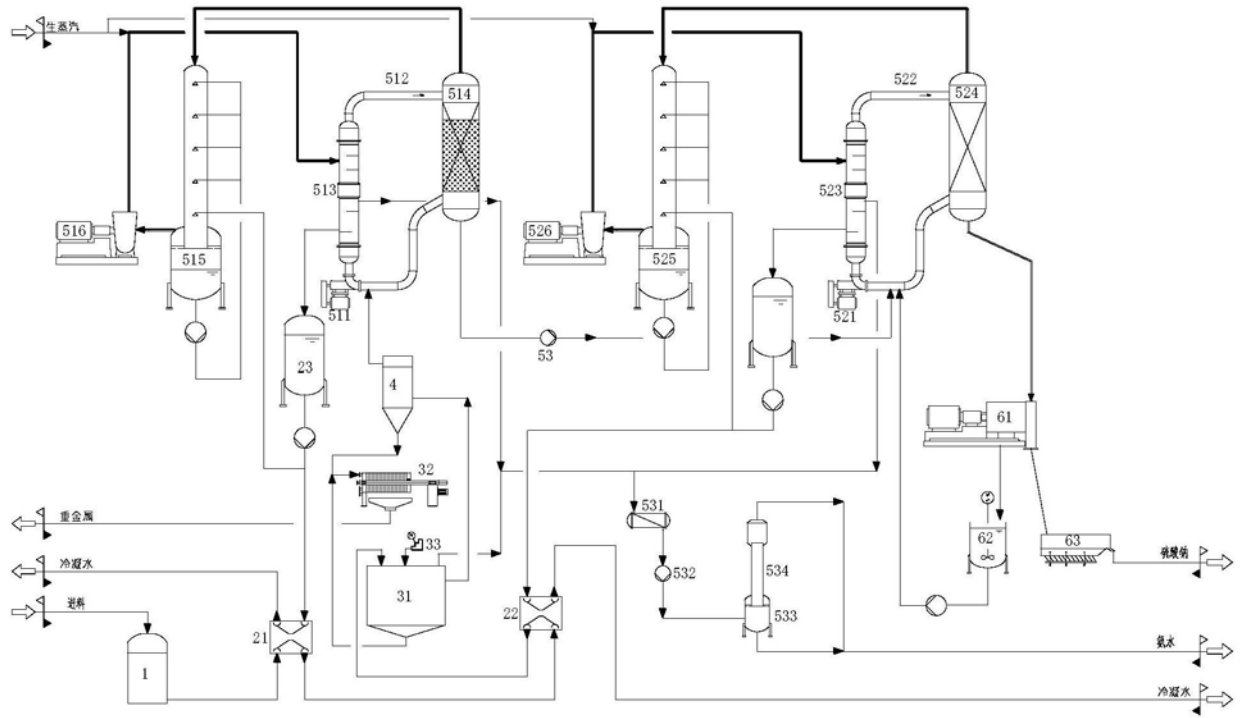


图1

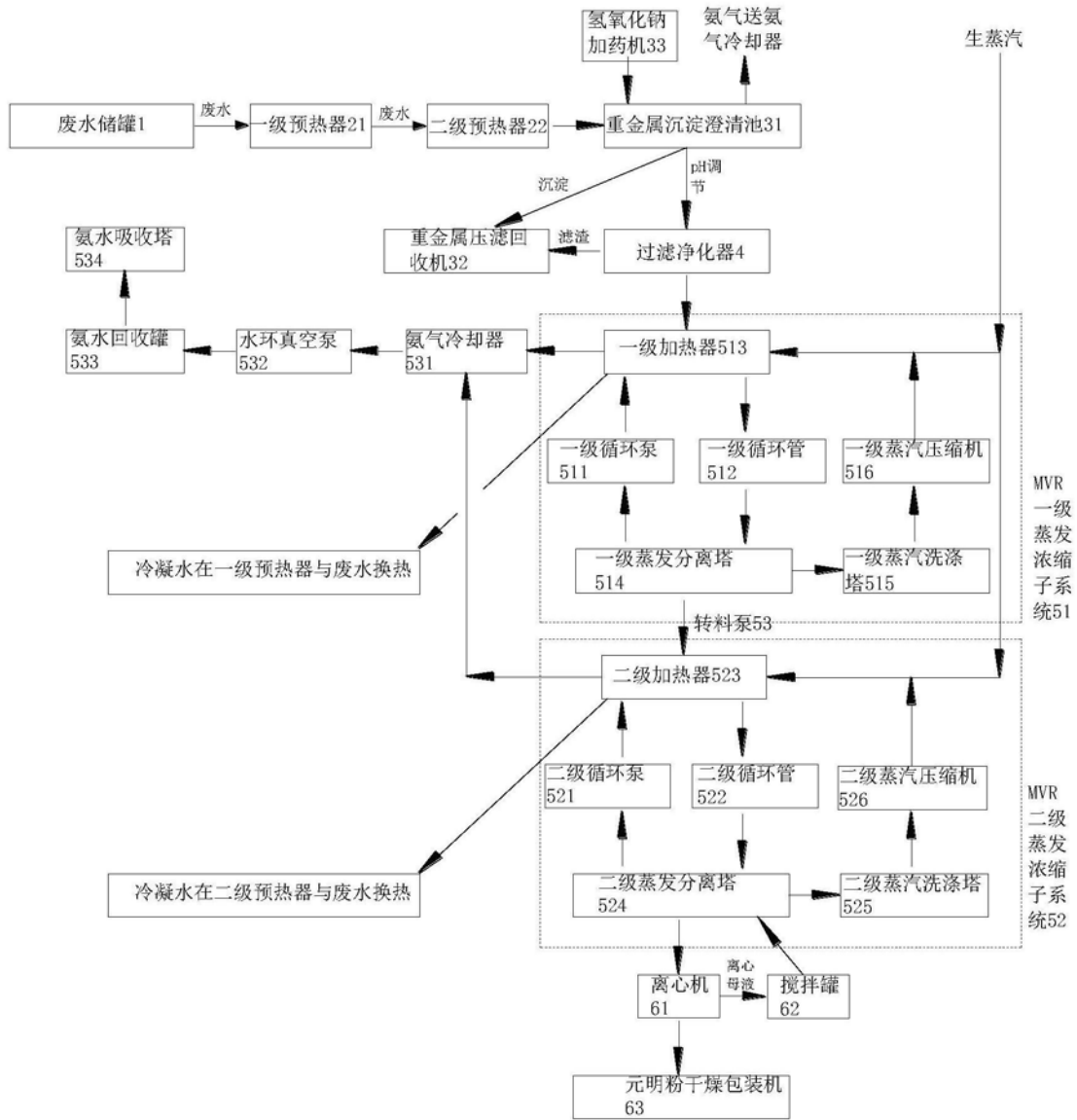


图2