



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102260000 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201110207191. 5

C02F 103/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 22

(56) 对比文件

(73) 专利权人 内蒙古介电电泳应用技术研究院
地址 010070 内蒙古自治区呼和浩特市如意
开发区众生大厦 1207

CN 101555053 A, 2009. 10. 14,
CN 101870506 A, 2010. 10. 27,
CN 1504413 A, 2004. 06. 16,
US 2010187178 A1, 2010. 07. 29,
CN 101088935 A, 2007. 12. 19,
CN 101987767 A, 2011. 03. 23,

(72) 发明人 杜飞 王冰

审查员 孙振军

(74) 专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限公司 12209

代理人 王来佳

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/461 (2006. 01)

C02F 1/469 (2006. 01)

C02F 1/58 (2006. 01)

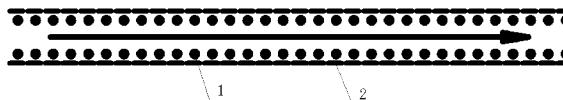
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

氯化铵稀土废水处理回收利用工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,采用 DEP 进行氯化铵废水的完全回收利用,使稀土冶炼工艺排放的氯化铵废水将被完全回收利用,在 DEP 微滤和 DEP 纳滤中,介电电泳都被使用来强化膜的处理效率,与传统的频繁反冲洗需要高压输入清水的高能耗并且被迫停止膜过滤作用相比较,DEP 微滤和 DEP 纳滤允许膜工作的连续性和高效性并且能耗低。采用纳滤膜以达到选择性分离氯化铵废水将氯化铵中的氨离子和氯离子选择性从废水中分离并富积。与反渗透膜和电渗析处理工业废水能耗比较,由于纳滤膜所需的渗透压低而降低了能源的需求和处理的成本。电解高浓度氯化铵溶液产生氯气、氢气、和氨水,氢气和氯气被输入到氢氯燃料电池中以释放电能部分补偿整个分离回收工艺的电耗,同时在燃料电池的反应后产生稀盐酸,其与电解工艺中产生的氨水同被回收利用。



CN 102260000 B

1. 一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,其特征在于:步骤如下:

(1)经沉降处理后的悬浊液输入到DEP微滤中,工作压为1到2bar,移出悬浊液中所含有的固体颗粒,浓缩液再次循环至沉降中,处理后的无固体悬浊物的液体输入至DEP纳滤组中;

(2)经过多次循环后含有固体颗粒的浓缩的煤油乳化物被输入至DEP-DEEP-BED微滤工艺处理而将煤油乳化物从悬浊液分离,处理后的净水输入至DEP纳滤组中;

(3)在DEP纳滤组中,无固体悬浊物的液体的氯化铵被浓缩,从而将废水中所含铵根离子移出,移去铵根离子的液体用于工业用水,氯化铵浓缩液将被输入至电解槽,纳滤工作所需压力为5到6bar;

(4)在电解槽中,氯化铵浓缩液通过电化学反应而被电解,其电解电压为2至3V,电解电流密度为 $0.3-1A/cm^2$,电解产生的氨水为稀土冶炼使用,产生的氯气和氢气输入燃料电池用于发电;

(5)电解产生的氯气和氢气在经过干燥处理后输入至氢气氯气燃料电池,燃料电池产生的直流电经过整流并入电网提供补充电能,燃料电池反应生成的氯化氢用于稀土冶炼。

2. 根据权利要求1所述的氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,其特征在于:所述DEP微滤及纳滤的工作电压交流200V、100kHz。

氯化铵稀土废水处理回收利用工艺

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,涉及以稀土冶炼厂氯化铵为主的废水处理并回收有效物质循环利用,尤其是一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺。

背景技术

[0002] 氨氮是污染水体的重要污染物,水体中的氨氮含量超标不仅破坏生态环境,还会对人类和动植物的生存和健康造成极大的危害。稀土冶炼厂所排放的氯化铵废水中含有高浓度的氯化铵,其浓度为排放标准要求的几千倍以上。虽然可以采用多种方法予以处理,但目前通常采用的生物氧化法无法处理浓度高于 0.5g/L 的氯化铵废水,而吹脱汽提需要化学药剂调节 PH 值,且吹脱后的铵盐残留物过高,仍有二次污染等问题。离子交换法可用于处理,但需要频繁再生,于是大大提高了处理成本。许多厂家采用淡水冲稀发而是废水达到排放标准,但这样不仅使环境污染,且大量浪费了水资源和铵盐。蒸馏也在被采用以提取水而浓缩铵盐,但蒸馏工艺需要大量的能量,且不可将废水中的氯化铵分解并回收利用在稀土冶炼工艺中。以上所述工艺的共同点为:处理能力低,处理效率低(多为批次处理),能源消耗大,资源再生利用率极低。

[0003] 除此之外,反渗透膜集成电渗析工艺的合成也曾被提出作为处理氨氮水污染的有效方案。然而,所提出的工艺流程和专利发明没有将氨氮废水所含物质的复杂性充分考虑。例如,在稀土冶炼后排放的氯化铵废水中经常含有水/油乳化物和其他悬浮物,而这些物质会不仅缩短反渗透膜的水处理效率并会降低渗透膜的使用寿命。另外,由于反渗透膜工艺中要求很高的透膜压力,这也意味着其对工艺中水泵的要求高并消耗更多的能源,电渗析技术同样需要很高的能源,而且,处理后的氯化铵浓缩液中仍然含有其他元素,并不利于废料回收再利用。

[0004] 通过检索,尚未发现与本专利申请相同的公开专利文献。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供一种处理效果好成本低廉且环保性能好的氯化铵稀土废水处理回收利用工艺。

[0006] 本发明实现目的的技术方案如下:

[0007] 一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,其特征在于:步骤如下:

[0008] (1)经沉降处理后的悬浊液输入到 DEP 微滤中,工作压力为 1 到 2bar,移出悬浊液中所含有的固体颗粒,浓缩液再次循环至沉降中,处理后的无固体悬浊物的液体输入至 DEP 纳滤组中;

[0009] (2)经过多次循环后含有固体颗粒的浓缩的煤油乳化物被输入至 DEP-DEEP-BED 微滤工艺处理而将煤油乳化物从悬浊液分离,处理后的净水输入至 DEP 纳滤组中;

[0010] (3)在 DEP 纳滤组中,无固体悬浊物的液体的氯化铵被浓缩,从而将废水中所含铵根离子移出,移去铵根离子的液体用于工业用水,氯化铵浓缩液将被输入至电解槽,纳滤工

作所需压力为 5 到 6bar；

[0011] (4)在电解槽中,氯化铵浓缩液通过电化学反应而被电解,其电解电压为 2 至 3V,电解电流密度为 $0.3\text{-}1\text{A}/\text{cm}^2$,电解产生的氨水为稀土冶炼使用,产生的氯气和氢气输入燃料电池用于发电；

[0012] (5)电解产生的氯气和氢气在经过干燥处理后输入至氢气氯气燃料电池,燃料电池产生的直流电经过整流并入电网提供补充电能,燃料电池反应生成的氯化氢用于稀土冶炼。

[0013] 而且,所述 DEP 微滤及纳滤的工作电压交流 200V、100kHz。

[0014] 本发明的优点和积极效果是：

[0015] 1、本发明采用 DEP 进行氯化铵废水的完全回收利用,使稀土冶炼工艺排放的氯化铵废水将被完全回收利用,实现零排放,低成本,低能耗。DEP 沉降工艺提高了沉降的效率及工作范围。在 DEP 微滤和 DEP 纳滤中,介电电泳都被使用来强化膜的处理效率。与传统的频繁反冲洗需要高压输入清水的高能耗并且被迫停止膜过滤作用相比较,DEP 微滤和 DEP 纳滤允许膜工作的连续性和高效性并且能耗低。煤油乳化物在其浓度被提高到可以通过 DEP-DEEP-BED 微滤工艺而富积并回收用于稀土冶炼工艺中。采用纳滤膜以达到选择性分离氯化铵废水将氯化铵中的氨离子和氯离子选择性从废水中分离并富积。与反渗透膜和电渗析处理工业废水能耗比较,由于纳滤膜所需的渗透压低而降低了能源的需求和处理的成本。电解高浓度氯化铵溶液产生氯气、氢气、和氨水,氢气和氯气被输入到氢氯燃料电池中以释放电能部分补偿整个分离回收工艺的电耗,同时在燃料电池的反应后产生稀盐酸,其与电解工艺中产生的氨水同被回收利用。

[0016] 2、本发明可采用连续工艺处理高浓度氯化铵废水,可有效提高渗透膜处理的效率延长渗透膜使用时间以降低成本并提高处理效率,合理优化使用渗透膜以降低能源消耗,选择性富积并分离废水中有效成分,根据工业具体要求,适用废水中有效成分制成所需化学物质,利用工艺流程所产生的气体制成燃料电池为工艺作为电能补充,模式化连续工艺可根据不同含量氯化铵及不同工业对回收利用成分的要求而优化组成工艺流程。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明所涉及的 DEP 处理器结构示意图；

[0018] 图 2 为本发明氯化铵废水回收利用工艺图。

具体实施方式

[0019] 下面通过附图对具体实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0020] 一种氯化铵稀土废水处理回收利用工艺,具体步骤和工作条件如下：

[0021] (1)经沉降处理后的悬浊液输入到 DEP 微滤中,工作压为 1 到 2bar,以移出悬浊液中所含有的固体颗粒,浓缩液再次循环至沉降中,而处理后的无固体悬浊物的液体输入至 DEP 纳滤组中；

[0022] (2)经过多次循环后含有固体颗粒的浓缩的煤油乳化物将被输入至 DEP-DEEP-BED 微滤工艺处理而将煤油乳化物从悬浊液分离。DEP-DEEP-BED 微滤工艺的工作原理与结构与

DEP 微滤相似,工作条件与 DEP 微滤相同,处理后的净水输入至 DEP 纳滤组中;

[0023] (3)在 DEP 纳滤组中,无固体悬浊物的液体的氯化铵将被浓缩,从而将废水中所含铵根离子移出,移去铵根离子的液体可用于工业用水,而氯化铵浓缩液将被输入至电解槽,纳滤工作所需压力为 5 到 6bar;

[0024] (4)在电解槽中,氯化铵浓缩液通过电化学反应而被电解,其电解电压为 2 至 3V,电解电流密度为 0.3-1A/cm²。电解产生的氨水可为稀土冶炼使用,而产生的氯气和氢气可输入燃料电池用于发电;根据不同的氯化铵浓度和电解处理量不同,参数也有所变化。

[0025] (5)电解产生的氯气和氢气在经过干燥处理后输入至氢气氯气燃料电池,燃料电池产生的直流电经过整流可并入电网提供补充电能,而燃料电池反应生成的氯化氢可用于稀土冶炼。

[0026] 所有工艺无特殊说明都在常温,常压下工作,并无特定的其它工作条件要求。介电电泳(DEP)工作电压交流 200V 100kHz。

[0027] 本发明的工作原理是:

[0028] 氯化铵废水首先经过 DEP 沉降将直径大于 10 微米固体微粒从废水中分离。此沉降工艺通过介电电泳技术以增强其沉降效率及沉降处理范围(即增大可处理微粒尺寸范围至 10 微米)。参加图 1,通过电极 1 的不对称电场而产生的介电电泳力增强了微粒向下运动的动能,以提高了沉降的效率及工作范围。

[0029] 经过沉降处理的废水被输入到 DEP 微滤工艺流程以移去废水中所有固体悬浮物。在这一环节中,介电电泳力的使用以减少渗透膜 2 由于固体和液体颗粒附着在膜上而导致的膜堵塞和过滤处理量下降的问题。尤其在稀土冶炼工艺中使用的煤油乳化物,仍然部分存在于废水中。由于过滤所施加的高压,这些乳化物中的煤油油滴非常容易堵住渗透膜膜孔而造成无法逆转的膜堵塞现象。如此,渗透膜的使用寿命下降,过滤面积减少,处理量也相应下降,从而造成处理成本的大大提高。由于煤油油滴在水中所表现出的阴性介电电泳性质,而被介电电泳力向与渗透膜表面相反的方向运动,并顺延水流方向而排出膜组件,于是解决了煤油乳化物所造成的上述问题。过滤产生的无固体悬浮物的废水将被泵入下一个处理环节,而浓缩液将被循环回 DEP 沉降环节进一步处理。由于煤油乳化物在原废水中所含的浓度较低,在经过一定的连续循环处理后,其浓度将被提高到可以通过 DEP-DEEP-BED 微滤工艺而富积并回收用于稀土冶炼工艺中。而经过 DEP-DEEP-BED 微滤工艺处理过的无固体悬浮物的废水将与 DEP 微滤工艺中产生的同样废水一同泵入下一个处理环节:多重 DEP 纳滤工艺。

[0030] 由于原废水中所含的氯化铵比达标值高出几千倍(约 4000),所以采用多重 DEP 纳滤工艺以使氯化铵溶液高度浓缩同时将废水中的氯化铵浓度达标以便稀土冶炼工艺中循环使用。在这里采用纳滤膜以达到选择性分离的目的。由于纳滤膜的膜孔仅允许一价离子通过,如此可以将氯化铵中的氨离子和氯离子选择性从废水中分离并富积。另外,与反渗透膜和电渗析处理工业废水所需的能源比较,由于纳滤膜所需的渗透压低而降低了能源的需求和处理的成本。在常规的纳滤膜分离工艺中,由于纳滤膜两侧的浓度差而产生的结晶和结垢会将纳滤膜的膜孔堵塞,所以,介电电泳力被采用来移除可能会附着在膜上或甚至于膜孔内的晶体微粒,以确保纳滤膜的实际工作面积和处理效率。在 DEP 微滤和 DEP 纳滤中,介电电泳都被使用来强化膜的处理效率。与传统的频繁反冲洗需要高压输入清水的高能耗

并且被迫停止膜过滤作用相比较, DEP 微滤和 DEP 纳滤允许膜工作的连续性和高效性并且能耗低。

[0031] 在上述的废水处理工艺后所产生的高浓度氯化铵溶液将被输入到电解池。在电解池中, 由于电化学的作用在阳极产生氯气, 而在阴极产生氨气和氢气的混合气。由于氨气在水中会迅速与水中的氢氧根离子反应而形成氨水, 所以电解氯化铵将会产生三种产品: 氢气, 氨水, 和氯气。氢气和氯气被输入到氢氯燃料电池中以释放电能部分补偿整个分离回收工艺的电耗, 同时在燃料电池的反应后产生稀盐酸, 其与电解工艺中产生的氨水同是稀土冶炼工艺不可或缺的原料。

[0032] 如此, 所有从稀土冶炼工艺排放的氯化铵废水将被完全回收利用, 实现零排放, 低成本, 低能耗。

[0033] 下面说明一下涉及本发明的微滤及纳滤技术。

[0034] 微滤用于液固分离, 将悬浊液中的微粒移出以获取无悬浮固相的液体。在常规微滤中, 由于使用于微滤中的高渗透压, 微粒将很容易附着在渗透膜上或者滞留在渗透膜孔中, 从而造成净水生产产量下降, 分离效率降低, 渗透膜的工作寿命减少等结果。因此, 常规微滤工艺使用高频高压反冲洗以将附着在渗透膜上的微粒移出的方法来延长渗透膜的使用寿命。然而, 在使用反冲洗时, 微滤工艺必须停止, 所以, 尽管反冲洗可以在某种程度提高渗透膜的工作时间, 但并无法保持分离效率及净水的生产产量。另外, 反冲洗所需的高压泵耗费很大的电量, 从而提高了微滤工艺的操作成本。

[0035] 类似的, 纳滤工艺中, 由于在渗透膜两端的高浓度差, 从而造成所处理液体中所含盐的瞬间浓度提高, 由于在一定的环境条件下, 该盐在水中的溶解度是一定的, 所以该盐的结晶体将会析出并会附着在渗透膜上或者滞留在渗透膜孔中。随着更多的盐液的输入, 于是该盐得结晶体逐步长大从而将膜孔堵塞。这样不仅减少了纳滤膜的工作面积从而降低分离效率, 生产量的下降, 而且如不处理将会将整个纳滤工艺停滞而无法工作。同样的反冲洗方法经常被采用来冲洗膜孔。其弊端如上所示。另外, 工业上也经常采用加入化学药剂来移出相关盐份以减少这种情况的发生, 然而如此处理不仅提高了纳滤的操作成本, 而且加入的药剂将需要其它的工艺来配合并且经常会对纳滤膜产生损害, 以及可能造成环境的污染。

[0036] 本发明所涉及的 DEP 微滤和纳滤是使用作用在微粒上的介电电泳力使微粒或盐结晶体在靠近渗透膜之前被移离渗透膜从而达到无堵膜现象的发生。其结构是叉指电极安装在渗透膜下方, 由于微粒受到的阴性介电电泳力的作用而被推离电极表面, 而被水流带走从而达到微粒无法靠近渗透膜的作用。如此结构可以保证微滤和纳滤持续工作, 无堵膜现象发生, 提高渗透膜的工作效率和使用寿命。

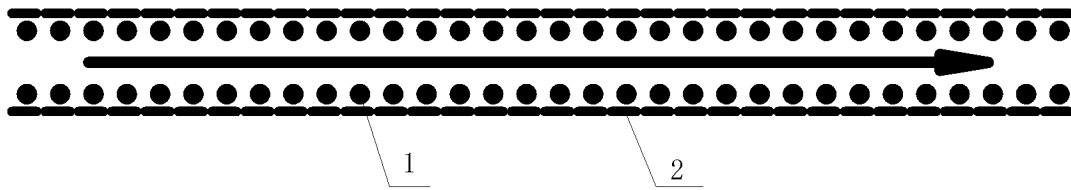


图 1

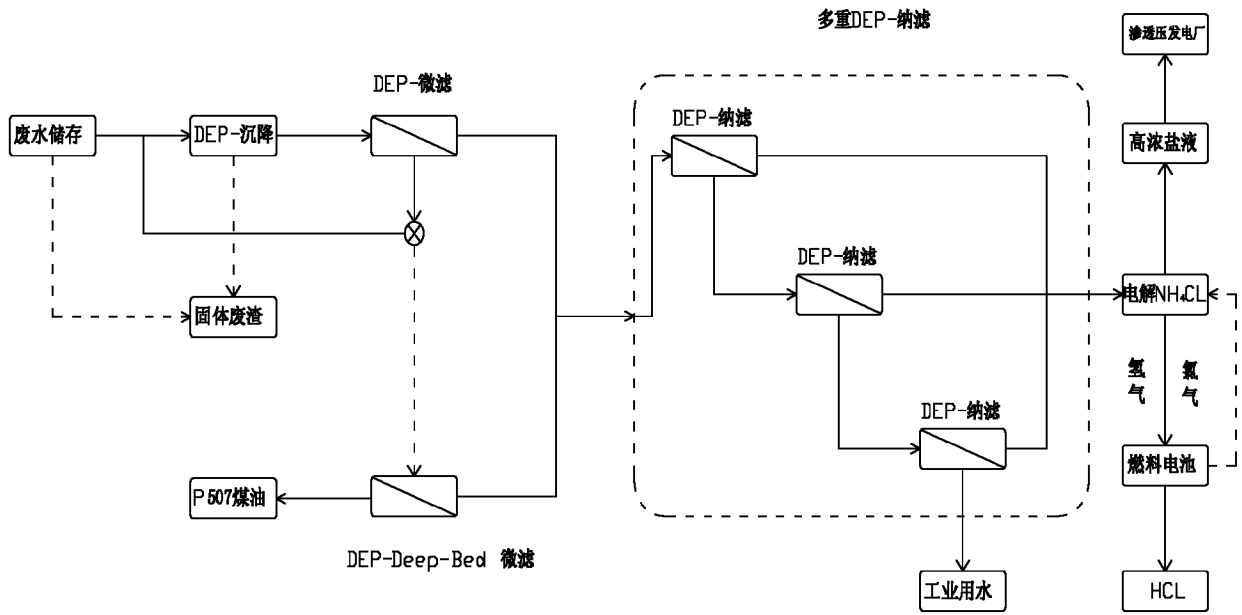


图 2