



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114455771 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 10

(21) 申请号 202210272389.X

(22) 申请日 2022.03.18

(71) 申请人 北京中科瑞升资源环境技术有限公司

地址 102400 北京市房山区弘安路85号院2号楼3层329室

(72) 发明人 高永钢 史志伟 苏成龙 李心仪

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463

专利代理师 刘建荣

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006.01)

C01B 7/07 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

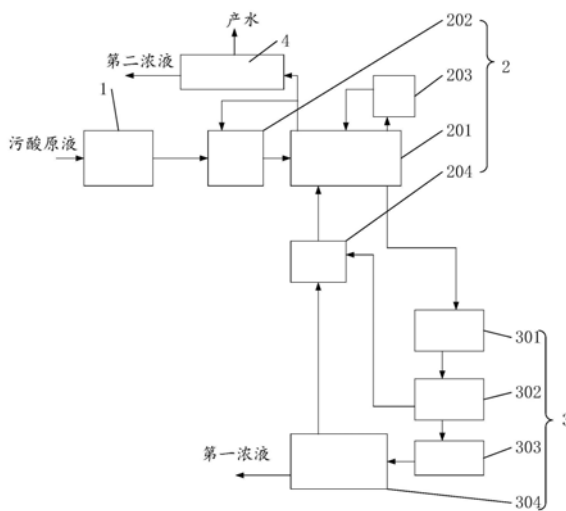
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

污酸的处理系统和方法

(57) 摘要

本发明涉及废水处理和资源化技术领域,具体而言,涉及一种污酸的处理系统和方法。本发明的污酸的处理系统,包括预处理单元、电渗析单元、盐酸回收单元和集成多效膜蒸馏浓缩单元。本发明利用不同价态离子的电迁移速率差异的特性,通过电渗析装置把污酸中的钙镁铝等离子、重金属离子交换至盐酸溶液里,从而达到净化污酸的目的,然后含有钙、镁、铝、重金属离子的盐酸混合液通过纳滤和蒸发回收盐酸溶液;净化后的污酸处理液通过集成多效膜蒸馏浓缩单元进行处理。该系统不仅节省污酸的中和处理的药剂费,大大降低污泥危废的产生量,而且达到废酸回用的目的,极大提高了污酸资源化程度。



1. 一种污酸的处理系统,其特征在于,包括预处理单元、电渗析单元、盐酸回收单元和集成多效膜蒸馏处置单元;

所述电渗析单元包括多个电渗析装置、极液罐、原液罐和盐酸罐;单个所述电渗析装置包括极液室、原液室和盐酸室,所述极液室和所述极液罐相连并形成循环回路;所述原液室和所述原液罐相连并形成循环回路;所述盐酸室的入口连接所述盐酸罐的出口;所述预处理单元连接所述原液罐;

所述盐酸回收单元包括耐酸纳滤装置和蒸发装置,所述耐酸纳滤装置包括盐酸混合液入口、纳滤透过液出口和纳滤截留液出口;所述蒸发装置包括截留液入口、第一浓液出口和蒸发液出口;所述盐酸混合液入口连接所述盐酸室的出口;所述纳滤透过液出口连接所述盐酸罐;所述纳滤截留液出口连接所述蒸发装置的截留液入口;所述蒸发液出口连接所述盐酸罐;

所述集成多效膜蒸馏处置单元与所述原液室的出口相连;所述集成多效膜蒸馏处置单元包括第一换热装置、第二换热装置、单效蒸发装置、冷凝装置和多效膜蒸馏装置。

2. 根据权利要求1所述的污酸的处理系统,其特征在于,所述预处理单元包括过滤器。

3. 根据权利要求1所述的污酸的处理系统,其特征在于,所述第一换热装置的原液入口连接所述原液室的出口;所述第一换热装置的原液出口连接所述冷凝装置的原液入口;所述冷凝装置的原液出口连接所述多效膜蒸馏装置;所述多效膜蒸馏装置包括膜蒸馏产水口和一次浓液出口,所述一次浓液出口连接所述第二换热装置的入口,所述第二换热装置连接所述单效蒸发装置并形成所述一次浓液的循环回路;

所述第二换热装置还包括第一蒸汽入口和第一冷凝水出口;所述第一冷凝水出口连接所述第一换热装置,所述第一换热装置设置有冷凝水出口;

所述单效蒸发装置的二次蒸汽出口连接所述冷凝装置的二次蒸汽入口,所述冷凝装置设置有冷凝水出口;

优选地,所述单效蒸发装置设置有第二浓液出口;

优选地,所述多效膜蒸馏装置依次包括热循环系统、多效膜蒸馏组件和冷循环系统;所述热循环系统连接所述冷凝装置的原液出口并形成所述原液的循环回路;所述冷循环系统连接冷却塔并形成循环回路;

优选地,所述多效膜蒸馏装置为2~8效。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的污酸的处理系统,其特征在于,所述盐酸回收单元还包括纳滤进水装置,所述纳滤进水装置的入口连接所述盐酸室的出口,所述纳滤进水装置的出口连接所述盐酸混合液入口;

优选地,所述盐酸回收单元还包括蒸发进水装置,所述蒸发进水装置的入口连接所述截留液出口,所述蒸发进水装置的出口连接所述截留液入口。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的污酸的处理系统,其特征在于,所述电渗析装置包括阴极、阳极,以及位于所述阴极和阳极之间的两个极液室、若干个交替设置的原液室和盐酸室;所述的两个极液室分别与所述阴极和所述阳极相连;所述的两个极液室的另一侧分别连接所述盐酸室。

6. 采用权利要求1~5中任一项所述的污酸的处理系统实施污酸处理的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将经过预处理的污酸原液进行电渗析处理,得到盐酸混合液和污酸处理液;对所述盐酸混合液进行纳滤处理,得到截留液和纳滤透过液;所述纳滤透过液回用至电渗析处理;对所述截留液进行蒸发浓缩,得到第一浓液和蒸发液,所述蒸发液回用至电渗析处理;

对所述污酸处理液进行集成多效膜蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和第二浓液。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述预处理包括过滤;

所述过滤的过滤精度为 $1\sim 500\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述电渗析处理包括极液和污酸脱除液;所述极液包括氯化钠溶液,所述污酸脱除液包括盐酸溶液;

优选地,所述氯化钠溶液的浓度为 $0.1\%\sim 5\%$ ;

优选地,所述盐酸溶液的浓度为 $1\%\sim 10\%$ ;

优选地,所述电渗析处理的电流密度为 $50\sim 1000\text{A}/\text{m}^2$ 。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述集成多效膜蒸馏浓缩处理,具体包括:对所述污酸处理液进行第一预热处理、第二预热处理和多效蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和一次浓液;所述一次浓液循环进行第三热处理和单效蒸发处理,得到第二浓液;

优选地,新鲜蒸汽对一次浓液进行所述第三热处理,形成第一蒸汽冷凝水;所述第一蒸汽冷凝水对所述污酸处理液进行所述第一预热处理,形成第二蒸汽冷凝水;所述单效蒸发处理产生的二次蒸汽对所述污酸处理液进行所述第二预热处理,形成二次蒸汽冷凝水。

10. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述新鲜蒸汽的温度大于或等于 $140^\circ\text{C}$ 。

## 污酸的处理系统和方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理和资源化技术领域,具体而言,涉及一种污酸的处理系统和方法。

### 背景技术

[0002] 生产活动产生的污酸的量包括硫酸、盐酸、磷酸、硝酸或这些混酸等;污酸造成的环境问题也越来越受到关注。污酸由于杂质成分复杂,含有多种重金属离子,以及浓度极高的钙、铝和硫酸根等离子,污酸资源化处理技术难度大。污酸中的钙、重金属离子无法采用沉淀法去除,通常采用两种工艺去除:一种是扩散渗析,此工艺是把污酸中的酸提取然后浓缩回用,但是此工艺酸的回收率只有80%左右,并且酸提出后残酸的体积不变,后续还需对残酸进行处理。另外一种工艺是采用树脂提取酸或者吸附钙、重金属离子,但此种工艺效率低,树脂再生频率高,会产生大量树脂再生液及失效树脂等液固危废。因此,研发一种提高污酸资源化程度的污酸处理方法至关重要。

[0003] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0004] 本发明的一个目的在于提供一种污酸的处理系统,以解决现有技术中关于污酸处理的局限性,进而提高污酸资源化程度。

[0005] 本发明的另一个目的在于提供一种采用所述的污酸的处理系统实施污酸处理的方法,该方法可大幅降低污酸里杂盐的量,提高新鲜蒸汽的利用率,降低处理费用,有效提高污酸资源化程度。

[0006] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0007] 一种污酸的处理系统,包括预处理单元、电渗析单元、盐酸回收单元和集成多效膜蒸馏处置单元;

[0008] 所述电渗析单元包括多个电渗析装置、极液罐、原液罐和盐酸罐;单个所述电渗析装置包括极液室、原液室和盐酸室,所述极液室和所述极液罐相连并形成循环回路;所述原液室和所述原液罐相连并形成循环回路;所述盐酸室的入口连接所述盐酸罐的出口;所述预处理单元连接所述原液罐;

[0009] 所述盐酸回收单元包括耐酸纳滤装置和蒸发装置,所述耐酸纳滤装置包括盐酸混合液入口、纳滤透过液出口和纳滤截留液出口;所述蒸发装置包括截留液入口、第一浓液出口和蒸发液出口;所述盐酸混合液入口连接所述盐酸室的出口;所述纳滤透过液出口连接所述盐酸罐;所述纳滤截留液出口连接所述蒸发装置的截留液入口;所述蒸发液出口连接所述盐酸罐;

[0010] 所述集成多效膜蒸馏处置单元与所述原液室的出口相连;所述集成多效膜蒸馏处置单元包括第一换热装置、第二换热装置、单效蒸发装置、冷凝装置和多效膜蒸馏装置。

[0011] 优选地,所述预处理单元包括过滤器。

[0012] 优选地,所述第一换热装置的原液入口连接所述原液室的出口;所述第一换热装置的原液出口连接所述冷凝装置的原液入口;所述冷凝装置的原液出口连接所述多效膜蒸馏装置;所述多效膜蒸馏装置包括膜蒸馏产水口和一次浓液出口,所述一次浓液出口连接所述第二换热装置的入口,所述第二换热装置连接所述单效蒸发装置并形成所述一次浓液的循环回路;

[0013] 所述第二换热装置还包括第一蒸汽入口和第一冷凝水出口;所述第一冷凝水出口连接所述第一换热装置,所述第一换热装置设置有冷凝水出口;

[0014] 所述单效蒸发装置的二次蒸汽出口连接所述冷凝装置的二次蒸汽入口,所述冷凝装置设置有冷凝水出口;

[0015] 优选地,所述单效蒸发装置设置有第二浓液出口;

[0016] 优选地,所述多效膜蒸馏装置依次包括热循环系统、多效膜蒸馏组件和冷循环系统;所述热循环系统连接所述冷凝装置的原液出口并形成所述原液的循环回路;所述冷循环系统连接冷却塔并形成循环回路;

[0017] 优选地,所述多效膜蒸馏装置为2~8效。

[0018] 优选地,所述盐酸回收单元还包括纳滤进水装置,所述纳滤进水装置的入口连接所述盐酸室的出口,所述纳滤进水装置的出口连接所述盐酸混合液入口。

[0019] 优选地,所述盐酸回收单元还包括蒸发进水装置,所述蒸发进水装置的入口连接所述截留液出口,所述蒸发进水装置的出口连接所述截留液入口。

[0020] 优选地,所述电渗析装置包括阴极、阳极,以及位于所述阴极和阳极之间的两个极液室、若干个交替设置的原液室和盐酸室;所述的两个极液室分别与所述阴极和所述阳极相连;所述的两个极液室的另一侧分别连接所述盐酸室。

[0021] 采用所述的污酸的处理系统实施污酸处理的方法,包括以下步骤:

[0022] 将经过预处理的污酸原液进行电渗析处理,得到盐酸混合液和污酸处理液;对所述盐酸混合液进行纳滤处理,得到截留液和纳滤透过液;所述纳滤透过液回用至电渗析处理;对所述截留液进行蒸发浓缩,得到第一浓液和蒸发液,所述蒸发液回用至电渗析处理;

[0023] 对所述污酸处理液进行集成多效膜蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和第二浓液。

[0024] 优选地,所述预处理包括过滤;

[0025] 所述过滤的过滤精度为1~500 $\mu\text{m}$ 。

[0026] 优选地,所述电渗析处理包括极液和污酸脱除液;所述极液包括氯化钠溶液,所述污酸脱除液包括盐酸溶液;

[0027] 优选地,所述氯化钠溶液的浓度为0.1%~5%;

[0028] 优选地,所述盐酸溶液的浓度为1%~10%;

[0029] 优选地,所述电渗析处理的电流密度为50~1000A/m<sup>2</sup>。

[0030] 优选地,所述集成多效膜蒸馏浓缩处理,具体包括:对所述污酸处理液进行第一预热处理、第二预热处理和多效蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和一次浓液;所述一次浓液循环进行第三热处理和单效蒸发处理,得到第二浓液;

[0031] 优选地,新鲜蒸汽对一次浓液进行所述第三热处理,形成第一蒸汽冷凝水;所述第一蒸汽冷凝水对所述污酸处理液进行所述第一预热处理,形成第二蒸汽冷凝水;所述单效蒸发处理产生的二次蒸汽对所述污酸处理液进行所述第二预热处理,形成二次蒸汽冷凝

水。

[0032] 优选地,所述新鲜蒸汽的温度大于或等于140℃。

[0033] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0034] (1) 本发明污酸的处理系统,通过各作业单元的设置,相互配合,进而提高污酸资源化程度。

[0035] (2) 本发明的污酸处理的方法可大幅降低污酸里杂盐的量,有效提高污酸资源化程度;经过电渗析处理将污酸中的钙、铝、重金属等离子等转移至盐酸溶液里,经蒸发回用盐酸后,剩余的浓液量非常少,中和或外送处理的费用都大幅降低;污酸处理液经过集成多效膜蒸馏浓缩处理,提高了新鲜蒸汽的利用率,比传统多效蒸发的能耗降低30%以上;硫酸、磷酸等非挥发性酸浓缩液浓度可达70%以上。

## 附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0037] 图1为本发明实施例1中污酸的处理系统示意图;

[0038] 图2为本发明实施例1中电渗析单元的示意图;

[0039] 图3为本发明实施例1中集成多效膜蒸馏处置单元的示意图;

[0040] 图4为本发明污酸处理方法的流程示意图。

[0041] 附图标记:

[0042] 1-预处理单元、2-电渗析单元、201-电渗析装置、2011-阳极、2012-阴极、2013-极液室、2014-盐酸室、2015-原液室、2016-阳极膜、2017-阴极膜、202-原液罐、203-极液罐、204-盐酸罐、3-盐酸回收单元、301-纳滤进水装置、302-耐酸纳滤装置、303-蒸发进水装置、304-蒸发装置、4-集成多效膜蒸馏处置单元、401-第一换热装置、402-冷凝装置、403-多效膜蒸馏装置、4031-热循环系统、4032-多效膜蒸馏组件、4033-冷循环系统、4034-冷却塔、404-第二换热装置、405-单效蒸发装置。

## 具体实施方式

[0043] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0044] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”等仅用于区分描述,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0045] 在本发明的描述中,还需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“设置”、“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0046] 根据本发明的一个方面,本发明涉及一种污酸的处理系统,包括预处理单元、电渗析单元、盐酸回收单元和集成多效膜蒸馏处置单元;

[0047] 所述电渗析单元包括电渗析装置、极液罐、原液罐和盐酸罐;单个所述电渗析装置包括极液室、原液室和盐酸室,所述极液室和所述极液罐相连并形成循环回路;所述原液室和所述原液罐相连并形成循环回路;所述盐酸室的入口连接所述盐酸罐的出口;所述预处理单元连接所述原液罐;

[0048] 所述盐酸回收单元包括耐酸纳滤装置和蒸发装置,所述耐酸纳滤装置包括盐酸混合液入口、纳滤透过液出口和纳滤截留液出口;所述蒸发装置包括截留液入口、第一浓液出口和蒸发液出口;所述盐酸混合液入口连接所述盐酸室的出口;所述纳滤透过液出口连接所述盐酸罐;所述纳滤截留液出口连接所述蒸发装置的截留液入口;所述蒸发液出口连接所述盐酸罐;

[0049] 所述集成多效膜蒸馏处置单元与所述原液室的出口相连;所述集成多效膜蒸馏处置单元包括第一换热装置、第二换热装置、单效蒸发装置、冷凝装置和多效膜蒸馏装置。

[0050] 本发明的系统设置可大幅降低污酸里杂盐的量,有效提高污酸资源化程度。经电渗析转移至盐酸溶液里的钙、重金属离子等,经蒸发回用盐酸后,剩余的浓液量非常少,中和或外送处理的费用都大幅降低。集成多效膜蒸馏处置单元的设置提高了新鲜蒸汽的利用率,比传统多效蒸发的能耗降低30%以上;硫酸、磷酸等非挥发性酸浓缩液浓度可达70%以上。硫酸钙在盐酸中的溶解度比在水中大,并且盐酸是挥发性酸,所以可多次循环后再回收使用。

[0051] 在一种实施方式中,电渗析装置采用串联或者并联。在一种实施方式中,所述电渗析装置包括阴极、阳极,以及位于所述阴极和阳极之间的两个极液室、若干个交替设置的原液室和盐酸室;所述的两个极液室分别与所述阴极和所述阳极相连;所述的两个极液室的另一侧分别连接所述盐酸室。单个电渗析装置由阳离子交换膜(阳极膜)和阴离子交换膜(阴极膜)交替叠放形成极液室、原液室以及盐酸室。最接近阳极的离子交换膜是阳极膜,最接近阴极的离子交换膜是阴极膜,上述阳极膜和阴极膜之间形成多个阴极膜和阳极膜的交替设置。上述离子交换膜皆为低阻力均相膜。例如,在一种实施方式中,电渗析装置的两侧分别为阳极和阴极,从阳极至阴极方向依次设置极液室、(盐酸室、原液室)<sub>n</sub>、盐酸室和极液室,其中,n表示盐酸室和原液室的n个重复单元,n≥1。在一种实施方式中,n的取值包括但不限于为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、15、20、30、40等。

[0052] 在一种实施方式中,所述预处理单元包括过滤器。通过预处理以去除污酸里的悬浮颗粒物。

[0053] 在一种实施方式中,所述盐酸回收单元还包括纳滤进水装置,所述纳滤进水装置的入口连接所述盐酸室的出口,所述纳滤进水装置的出口连接所述盐酸混合液入口。

[0054] 在一种实施方式中,所述盐酸回收单元还包括蒸发进水装置,所述蒸发进水装置

的入口连接所述截留液出口,所述蒸发进水装置的出口连接所述截留液入口。

[0055] 工作时,极液通过极液室,污酸通过原液室,盐酸溶液通过盐酸室,在直流电场的作用下,污酸里的钙及重金属阳离子和与其电荷平衡的部分多价或一价阴离子分别进入隔壁的盐酸室,从而起到脱除钙镁及重金属阳离子的作用。经过电渗析处理后的盐酸混合液进一步进入耐酸纳滤装置进行过滤处理。耐酸纳滤系统可以截留钙、镁及重金属多价离子,截留率90%以上,所以从盐酸室流出的含有钙和重金属离子的溶液经纳滤系统过滤,透过液可流入盐酸溶液罐循环使用,体积回收率达95%以上;低于5%的截留液进入蒸发装置进行蒸发浓缩,蒸发液冷却后打入盐酸溶液罐回用,蒸发后剩余的浓液含有钙和重金属离子及酸,量很少,可统一处置。

[0056] 在一种实施方式中,所述第一换热装置的原液入口连接所述原液室的出口;所述第一换热装置的原液出口连接所述冷凝装置的原液入口;所述冷凝装置的原液出口连接所述多效膜蒸馏装置;所述多效膜蒸馏装置包括膜蒸馏产水口和一次浓液出口,所述一次浓液出口连接所述第二换热装置的入口,所述第二换热装置连接所述单效蒸发装置并形成所述一次浓液的循环回路;

[0057] 所述第二换热装置还包括第一蒸汽入口和第一冷凝水出口;所述第一冷凝水出口连接所述第一换热装置,所述第一换热装置设置有冷凝水出口;

[0058] 所述单效蒸发装置的二次蒸汽出口连接所述冷凝装置的二次蒸汽入口,所述冷凝装置设置有冷凝水出口。

[0059] 在一种实施方式中,所述单效蒸发装置设置有第二浓液出口。经过循环处理的第二浓液从第二浓液出口流出。

[0060] 在一种实施方式中,所述多效膜蒸馏装置依次包括热循环系统、多效膜蒸馏组件和冷循环系统;所述热循环系统连接所述冷凝装置的原液出口并形成所述原液的循环回路;所述冷循环系统连接冷却塔并形成循环回路。

[0061] 在一种实施方式中,所述多效膜蒸馏装置为2~8效。根据初始酸浓度,膜蒸馏可设计为2~8效,例如,可以为3效、4效、5效、6效或7效。

[0062] 在一种实施方式中,本发明涉及的第一换热装置、第二换热装置即为现有技术中的换热器。冷凝装置为现有技术中的冷凝器。蒸发装置为蒸发釜。

[0063] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及采用所述的污酸的处理系统实施污酸处理的方法,包括以下步骤:

[0064] 将经过预处理的污酸原液进行电渗析处理,得到盐酸混合液和污酸处理液;对所述盐酸混合液进行纳滤处理,得到截留液和纳滤透过液;所述纳滤透过液回用至电渗析处理;对所述截留液进行蒸发浓缩,得到第一浓液和蒸发液,所述蒸发液回用至电渗析处理;

[0065] 对所述污酸处理液进行集成多效膜蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和第二浓液。

[0066] 本发明的方法利用不同价态离子的电迁移速率差异的特性,通过电渗析装置把污酸中的钙、镁、铝等离子、重金属离子交换至盐酸溶液里,从而达到净化污酸的目的,然后含有钙、镁、铝、重金属离子的盐酸混合液通过纳滤和蒸发回收盐酸溶液;净化后的污酸通过集成多效膜蒸馏处理回用。此方法不仅节省污酸中和处理的药剂费和大大降低污泥危废的产生量,而且达到废酸回用的目的,极大提高了污酸资源化程度。

[0067] 在一种实施方式中,所述集成多效膜蒸馏浓缩处理,具体包括:对所述污酸处理液



进行第一预热处理、第二预热处理和多效蒸馏浓缩处理,得到膜蒸馏产水和一次浓液;所述一次浓液循环进行第三热处理和单效蒸发处理,得到第二浓液;

[0068] 在一种实施方式中,新鲜蒸汽对一次浓液进行所述第三热处理,形成第一蒸汽冷凝水;所述第一蒸汽冷凝水对所述污酸处理液进行所述第一预热处理,形成第二蒸汽冷凝水;所述单效蒸发处理产生的二次蒸汽对所述污酸处理液进行所述第二预热处理,形成二次蒸汽冷凝水。

[0069] 在一种实施方式中,所述新鲜蒸汽的温度大于或等于140℃。在一种实施方式中,所述新鲜蒸汽的温度为140~200℃。

[0070] 具体地,在一种实施方式中,所述预处理包括过滤。所述过滤的过滤精度为1~500 μm。例如可以为10μm、50μm、100μm、200μm、300μm、400μm或450μm。将污酸进行电渗析处理,将污酸中的钙、重金属离子等转移至盐酸中,即形成盐酸混合液,盐酸混合液进一步进行纳滤处理,可以截留90%以上的钙、镁及重金属多价离子,截留液进一步进入蒸发装置中进行蒸发浓缩,蒸发液冷却后回用至盐酸罐中,蒸发浓缩后的第一浓液含有钙和重金属离子及酸,量很少,可统一处置。经过电渗析处理后得到的污酸处理液进一步进入集成多效膜蒸馏浓缩单元进行处理,具体包括:污酸处理液进入第一换热装置进行第一预热处理,再进入冷凝装置进行第二预热处理,再进入多效膜蒸馏装置进行多效蒸馏浓缩处理,得到的一次浓液进一步依次进入第二换热装置和单效蒸发装置,并循环进行处理,最后第二浓液从单效蒸发装置的第二浓液出口流出。

[0071] 在一种实施方式中,所述电渗析处理包括极液和污酸脱除液;所述极液包括氯化钠溶液,所述污酸脱除液包括盐酸溶液。

[0072] 在一种实施方式中,所述氯化钠溶液的浓度为0.1%~5%。所述氯化钠溶液的浓度包括但不限于为0.2%、0.5%、1%、2%、3%或4%。

[0073] 在一种实施方式中,所述盐酸溶液的浓度为1%~10%。在一种实施方式中,所述盐酸溶液的浓度包括但不限于为2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%或9%。

[0074] 在一种实施方式中,所述电渗析处理的电流密度为50~1000A/m<sup>2</sup>。在一种实施方式中,所述电渗析处理的电流密包括但不限于为100A/m<sup>2</sup>、200A/m<sup>2</sup>、300A/m<sup>2</sup>、500A/m<sup>2</sup>、600A/m<sup>2</sup>、700A/m<sup>2</sup>或900A/m<sup>2</sup>。

[0075] 下面将结合具体的实施例对本发明作进一步地解释说明。

[0076] 图1为本发明实施例1中污酸的处理系统示意图。图2为本发明实施例1中电渗析单元的示意图。图3为本发明实施例1中集成多效膜蒸馏处置单元的示意图。图4为本发明污酸处理方法的流程示意图。

[0077] 实施例1

[0078] 一种污酸的处理系统,包括预处理单元1、电渗析单元2、盐酸回收单元3和集成多效膜蒸馏处置单元4;

[0079] 所述电渗析单元2包括多个串联或者并联的电渗析装置201、极液罐203、原液罐202和盐酸罐204;单个所述电渗析装置201包括极液室2013、原液室2015和盐酸室2014、阳极2011、阴极2012,阳极2011和阴极2012分别设置于两端,中间由多个阳极膜2016和多个阴极膜2017交替叠放形成极液室2013、原液室2015以及盐酸室2014,从阳极2011至阴极2012方向依次为极液室2013、(盐酸室2014、原液室2015)<sub>n</sub>、盐酸室2014和极液室2013,其中,n表

示盐酸室2014和原液室2015的n个重复单元;最接近阳极2011的是阳极膜2016,最接近阴极2012的是阴极膜2017,上述阳极膜2016和阴极膜2017之间形成多个阴极膜2017和多个阳极膜2016的交替设置;所述极液室2013和所述极液罐203相连并形成循环回路;所述原液室2015和所述原液罐202相连并形成循环回路;所述盐酸室2014的入口连接所述盐酸罐204的出口;所述预处理单元1包括过滤器,所述预处理单元1连接所述原液罐202;

[0080] 所述盐酸回收单元3包括纳滤进水装置301、耐酸纳滤装置302、蒸发进水装置303、蒸发装置304,所述耐酸纳滤装置302包括盐酸混合液入口、纳滤透过液出口和截留液出口;所述蒸发装置304包括截留液入口、第一浓液出口和蒸发液出口;所述纳滤进水装置301的入口连接所述盐酸室2014的出口,所述纳滤进水装置301的出口连接所述盐酸混合液入口;所述纳滤透过液出口连接所述盐酸罐204;所述截留液出口连接蒸发进水装置303入口,所述蒸发进水装置303的出口连接所述截留液入口;所述蒸发液出口连接所述盐酸罐204;

[0081] 所述集成多效膜蒸馏处置单元4包括第一换热装置401、第二换热装置404、单效蒸发装置405、冷凝装置402和多效膜蒸馏装置403;所述第一换热装置401的原液入口连接所述原液室2015的出口;所述第一换热装置401的原液出口连接所述冷凝装置402的原液入口;所述冷凝装置402的原液出口连接所述多效膜蒸馏装置403;所述多效膜蒸馏装置403包括膜蒸馏产水口和一次浓液出口,所述一次浓液出口连接所述第二换热装置404的入口,所述第二换热装置404连接所述单效蒸发装置405并形成所述第二浓液的循环回路;所述第二换热装置404还包括第一蒸汽入口和第一冷凝水出口;所述第一冷凝水出口连接所述第一换热装置401,所述第一换热装置401设置有冷凝水出口;所述单效蒸发装置405的二次蒸汽出口连接所述冷凝装置402的二次蒸汽入口,所述冷凝装置402设置有冷凝水出口;所述单效蒸发装置405设置有第二浓液出口;所述多效膜蒸馏装置403依次包括热循环系统4031、多效膜蒸馏组件4032和冷循环系统4033;所述热循环系统4031连接所述冷凝装置402的原液出口并形成所述原液的循环回路;所述冷循环系统4033连接冷却塔4034并形成循环回路。

[0082] 实施例2

[0083] 采用实施例1的污酸的处理系统实施污酸处理的方法,包括以下步骤:

[0084] 采用过滤器对污酸原液进行过滤;所述过滤的过滤精度为 $1\mu\text{m}$ 。

[0085] 过滤后的污酸原液进入电渗析单元2进行电渗析处理,得到盐酸混合液和污酸处理液;所述电渗析处理包括极液和污酸脱除液;所述极液包括氯化钠溶液,所述污酸脱除液包括盐酸溶液;所述氯化钠溶液的浓度为 $1\% \sim 3\%$ ;所述盐酸溶液的浓度为 $6\% \sim 10\%$ ;所述电渗析处理的电流密度为 $50 \sim 1000\text{A}/\text{m}^2$ 。工作时,极液通过极液室2013,污酸通过原液室2015,盐酸溶液通过盐酸室2014,在直流电场的作用下污酸里的钙及重金属阳离子和与其电荷平衡的部分多价或一价阴离子分别进入隔壁的盐酸室2014,从而起到脱除钙镁及重金属阳离子的作用。

[0086] 所述盐酸混合液进入盐酸回收单元3进行处理,具体包括:盐酸混合液进入纳滤进水装置301,再进入耐酸纳滤装置302进行纳滤处理,得到截留液和纳滤透过液;所述纳滤透过液进入盐酸罐204中并回用至电渗析处理;所述截留液进入蒸发进水装置303,再进入蒸发装置304进行蒸发浓缩处理,得到第一浓液和蒸发液,所述蒸发液进入盐酸罐204中并回用至电渗析处理,蒸发后的第一浓液含有钙和重金属离子及酸,量很少,可统一处置。

[0087] 对所述污酸处理液进行集成多效膜蒸馏浓缩处理,包括:所述污酸处理液进入第一换热装置401进行第一预热处理,再进入冷凝装置402进行第二预热处理,再进入多效膜蒸馏装置403进行多效蒸馏浓缩处理,经热循环系统4031及多效膜组件浓缩后产生膜蒸馏产水和一次浓液,所述一次浓液进入第二换热装置404进行第三热处理,再进入单效蒸发装置405进行单效蒸发处理,经过循环的第三热处理和单效蒸发处理,得到第二浓液;新鲜蒸汽对第二换热装置404中的一次浓液进行所述第三热处理,形成第一蒸汽冷凝水;所述第一蒸汽冷凝水对第一换热装置401中的污酸处理液进行第一预热处理,形成第二蒸汽冷凝水;所述单效蒸发处理产生的二次蒸汽对冷凝装置402中的污酸处理液进行所述第二预热处理,形成二次蒸汽冷凝水;所述新鲜蒸汽的温度为150℃。

[0088] 本实施例中的原液为20%的磷酸溶液,含有接近饱和浓度的钙离子和硫酸根离子。

[0089] 实施例3

[0090] 污酸处理的方法,除原液组成与实施例2不同,其他条件相同;

[0091] 本实施例中,原液为含有1000ppm铝离子的10%的硫酸溶液。

[0092] 实施例4

[0093] 污酸处理的方法,除原液组成与实施例2不同,其他条件相同;

[0094] 本实施例中,原液为含有钙离子、铬离子、铁离子的5%盐酸溶液。

[0095] 对比例1

[0096] 污酸处理的方法,将实施例2中的原液按照现有技术中常规方法进行浓缩,包括:污酸原液进入三效石墨蒸发器循环浓缩,产生蒸馏液和浓缩液。

[0097] 对比例2

[0098] 污酸处理的方法,将实施例3中的原液按照现有技术中常规方法进行浓缩,包括:污酸原液进入三效石墨蒸发器循环浓缩,产生蒸馏液和浓缩液。

[0099] 对比例3

[0100] 污酸处理的方法,将实施例4中的原液按照现有技术中常规方法进行浓缩,包括:污酸原液进入三效石墨蒸发器循环浓缩,产生蒸馏液和浓缩液。

[0101] 实验例

[0102] 将本发明实施例及对比例的处理效果进行比对,结果如下:

[0103] 一、实施例2和对比例1的效果对比:

[0104] 实施例2中,磷酸中的钙离子和硫酸根离子80%以上转移至盐酸溶液中,由于硫酸钙在盐酸中的溶解度高,所以结垢可控;在后续的浓缩中的浓缩效率和浓缩倍数都得到提升,磷酸浓度可达60%以上;含有钙离子和硫酸根离子的盐酸经耐酸纳滤和蒸发釜处理后,98%以上的盐酸回用,剩余的极少量含有钙和硫酸根离子的酸浓液可中和后外送处理。

[0105] 对比例1中,由于在浓缩过程中硫酸钙结垢严重,既影响浓缩效率也影响浓缩倍数,只能得到40%的磷酸浓度。

[0106] 二、实施例3和对比例2的效果对比

[0107] 实施例3中,通过置换电渗析可把85%以上的铝离子转移至盐酸溶液中,然后再浓缩硫酸溶液浓缩至60%以上,此时铝离子浓度低于900ppm。

[0108] 对比例2中,当把溶液浓缩至60%以上时,铝离子浓度超标达到6000ppm,无法回用

硫酸。

[0109] 三、实施例4和对比例3的效果对比

[0110] 实施例4中,把钙离子、铬离子、铁离子浓度降低85%以上,浓缩液盐酸浓度可达25%;由于盐酸是挥发性酸,在浓缩过程中,部分HCl会透过膜进入产水侧,但由于膜蒸馏采用的是疏水膜,存在于溶液中的金属离子无法透过膜进入产水,所以产水中金属离子的浓度低于20mg/L,因此产水为纯度较高的稀盐酸溶液(2%左右),也可以回用调酸。

[0111] 对比例3中,浓缩3倍后,浓缩液中的离子超标,无法回用。

[0112] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

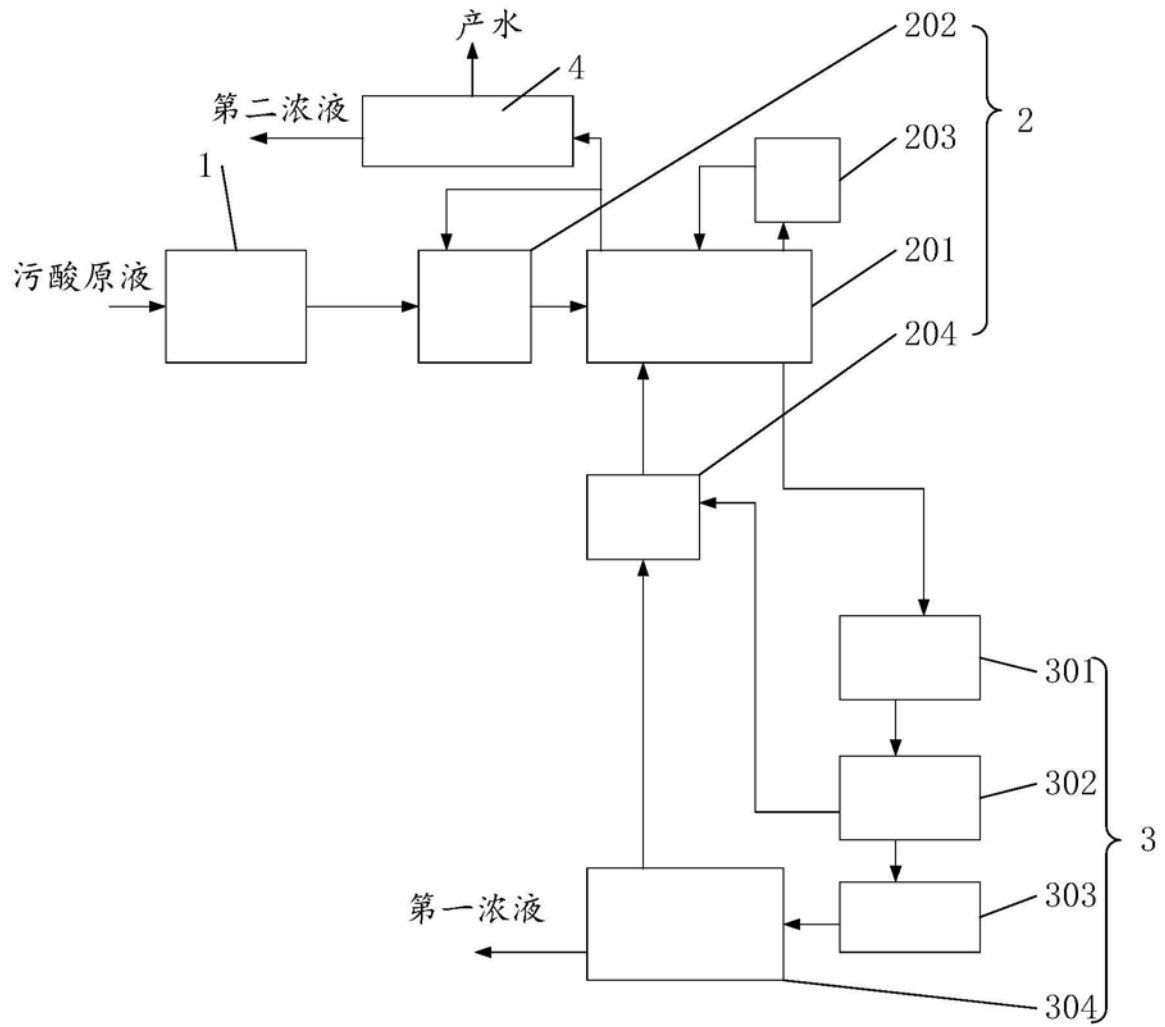


图1

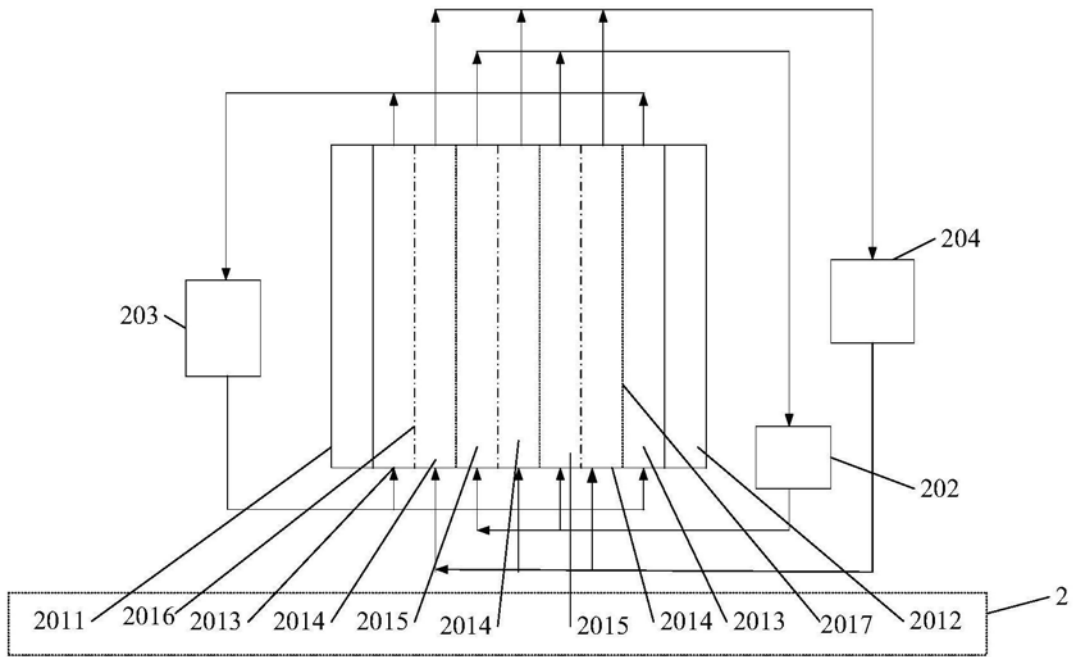


图2

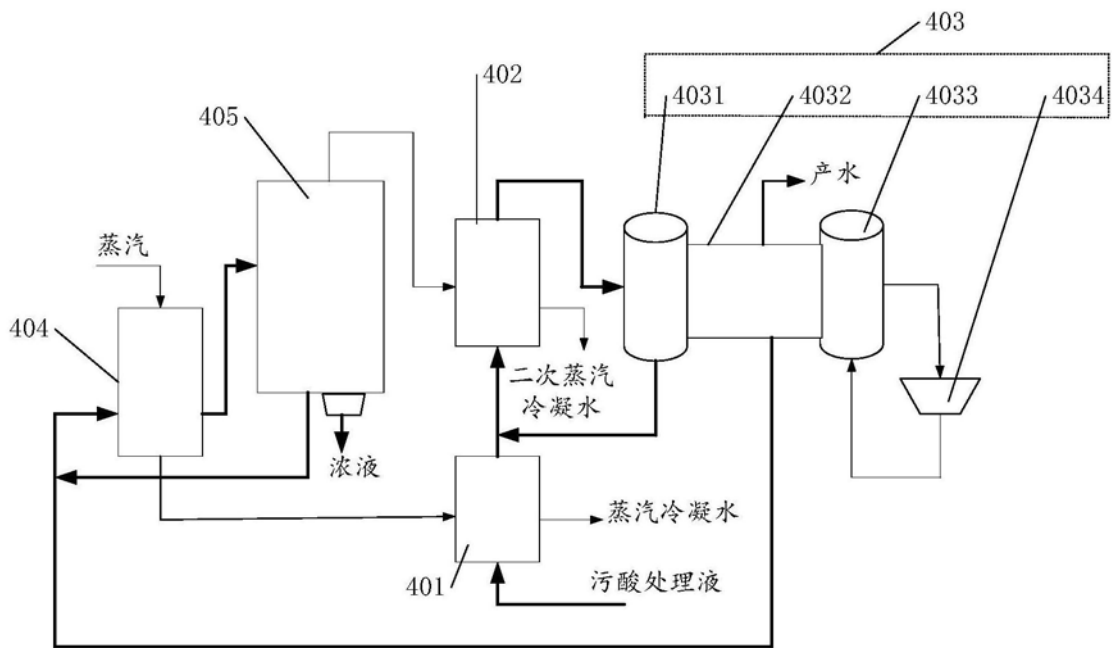


图3

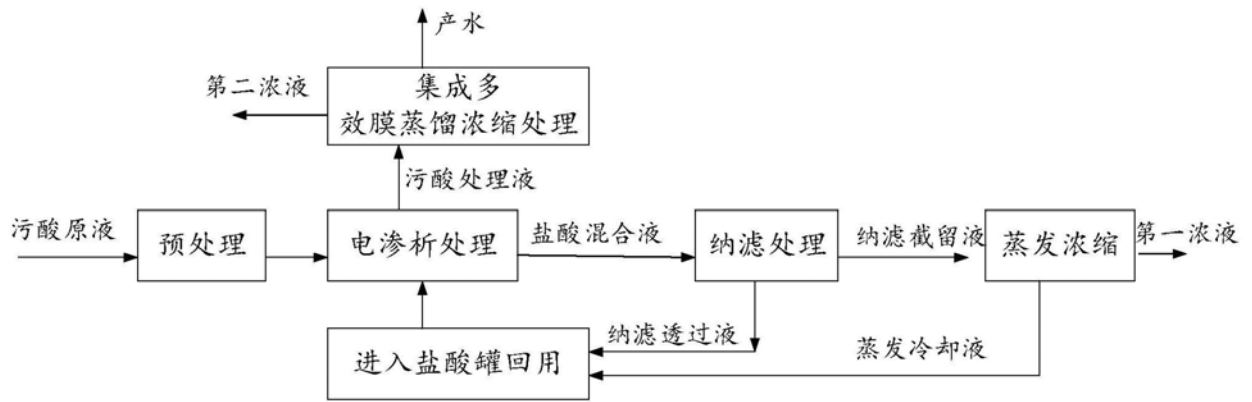


图4