



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114956420 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210519880.8

(22) 申请日 2022.05.13

(71) 申请人 湖南金源新材料循环利用有限公司
地址 410000 湖南省长沙市宁乡经济技术
开发区金洲大道创业大楼15楼1504室

(72) 发明人 刘训兵

(74) 专利代理机构 深圳博敖专利代理事务所
(普通合伙) 44884

专利代理师 赵旭洋

(51) Int. Cl.

C02F 9/10 (2006.01)

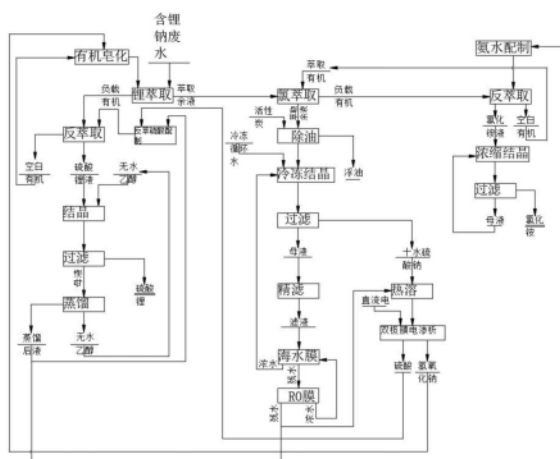
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种含钠锂冶金废水综合回收工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,含钠锂冶金废水综合回收工艺包括一下步骤:a.萃取;b.反萃取;c.结晶;d.蒸馏;e.氯萃取;f.除油;g.冷冻结晶;h.精滤;i.膜过滤;j.反萃取氯;l.浓缩结晶;所述a.萃取的步骤为:含锂钠的废水在专用萃取槽中先经过P204萃取,目的是能通过有机相的选择性萃取将锂萃取到有机相中,而钠留在水相中,同时使得硫酸钠得到了提纯,萃取了锂离子有机相称为负载有机相,被萃取了锂离子之后的水相称业萃余液。本发明的有益效果是:该含钠锂冶金废水综合回收工艺,工业废水在内部进行闭路循环,实现废水的零排放,没有采用直接的蒸发浓缩结晶,节约了能耗,将锂、钠等资源进行了回收利用,达到资源循环。



CN 114956420 A

1. 一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在於,含钠锂冶金废水综合回收工艺包括一下步骤:a.萃取;b.反萃取;c.结晶;d.蒸馏;e.氯萃取;f.除油;g.冷冻结晶;h.精滤;i.膜过滤;j.反萃取氯;l.浓缩结晶;所述a.萃取的步骤为:含锂钠的废水在专用萃取槽中先经过P204萃取,目的是能通过有机相的选择性萃取将锂萃取到有机相中,而钠留在水相中,同时使得硫酸钠得到了提纯,萃取了锂离子有机相称为负载有机相,被萃取了锂离子之后的水相称业萃余液,且萃取条件:常温;P204与磺化煤油的体积比为25%:75%;有机相皂化度控制在5-15%;有机相与含锂钠废水的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制硫酸锂含量小于0.015g/L,所述b.反萃取的步骤为:负载有机采用硫酸进行反向萃取,在氢离子作用下,锂被反萃进入到水相中,以硫酸锂的形式存在,通过控制反萃硫酸的浓度来控制硫酸锂的浓度,硫酸锂在反萃过程中得到富集和提纯,得到相对纯净的硫酸锂溶液,反萃锂离子之后的有机相称为空白有机,空白有机相进行皂化后返回萃取槽循环使用,且反萃取条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃硫酸浓度3.5-5mol/L;反萃液出口水相PH值1.5-4.5。

2. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在於,所述c.结晶的步骤为:硫酸锂溶液在专用结晶装置中与无水乙醇进行溶析结晶,利用乙醇的吸水性,抢夺硫酸锂溶液中的水,使得硫酸锂过饱和从而析出结晶,结晶后利用离心机分离,得到硫酸锂晶体和结晶母液,且结晶条件:常温;一次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为1-3:1;二次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为0.1-0.5:1,所述d.蒸馏的步骤为:结晶母液在专用蒸馏装置中,经过粗馏和精馏后得到无水乙醇和蒸馏后液,无水乙醇可以返回前端作为结晶使用,蒸馏后液用于反萃用硫酸和氨盐配制,且蒸馏条件:粗馏温度90-110度,反应时间1-2小时;精馏温度70-90度,反应时间1-2小时。

3. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在於,所述e.氯萃取的步骤为:a步骤中产生的萃余液以硫酸钠为主,但在湿法处理过程中会加入氯酸钠、盐酸等作为辅剂,溶液中会含有0.1-0.5g/L的氯离子,氯离子对后续的处理和蒸发设备会产生影响,所本发明采用的是N235萃取法,利用N235对阴离子的萃取将溶液中的氯离子进行萃取分离,有机相是由N235、磺化煤油和仲辛醇按一定比例组成,主成份为N235,磺化煤油为稀释剂,仲辛醇为改性剂,起到改善分相效果的作用,萃取后的有机相称为负载有机相,水相称为萃余液,且氯萃取条件:常温;N235:磺化煤油:仲辛醇的体积比为20%:75%:5%;有机相与萃锂后余液的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制氯离子含量小于0.0015g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在於,所述f.除油的步骤为:萃氯后的萃余液中含有一定的油份,需要经过专用的除油装置,首先萃余液进入隔油槽初除油,在隔油槽的挡板的作用下增加了澄清时间,油份从水相中浮出经排油口排出,经初除油后的萃余液采用高压泵泵入到高压塔中,油份在施加高压后产生雾化效果,在雾化后释放压力,油与水的包夹被破坏,油从水中浮出,在高压塔的排油口排出,在高压塔的压力作用下溶液经过装载了活性炭粉末的压滤箱中,在一定压力的作用下,油份被吸附达到去除的目的,除油后的萃余液流入储槽进行储存,且除油条件:常温;初除油萃余液在隔油槽的停留时间2-4小时;压力除油塔内压力控制在0.5-0.8MPa;压滤箱活性炭粉末厚度30-50mm;压滤箱压力控制在0.5-0.8MPa。

5. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述g.冷冻结晶的步骤为:经除油后的萃余液通过冷冻装置,控制一定的温度,促使硫酸钠以十水硫酸钠(芒硝)结晶析出,经过离心分离后得到十水硫酸钠和结晶母液,且冷冻结晶条件:温度:-4至-10℃;冷冻时间:30-60分钟,所述h.精滤的步骤为:分离后的结晶母液其中还会存在少量的微细结晶颗粒,要通过一次精滤将其彻底过滤,且精滤条件:常温;过滤孔径:0.1μm-0.5μm。

6. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述i.膜过滤的步骤为:精滤后的母液需要通过2次的离子膜过滤,首先是海水膜过滤,通过海水膜过滤后得到含硫酸钠较高的浓水和含微量硫酸钠的残水,浓水往回上一步骤冷冻结晶,残水再经过RO膜过滤,经过RO膜之后浓水可返回海水膜继续过滤,而残水即是纯水,可用作十水硫酸钠的溶解水或氨水配制水,且膜过滤条件:常温;过滤压力:1-2MPa。

7. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述j.反萃取氯的步骤为:e步聚的负载有机相,采用氨水进行反萃取,就可以得到氯化铵溶液,且反萃取氯条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃氨水浓度3.5-8mol/L;反萃液出口水相PH值6.5-7.5,所述l.浓缩结晶的步骤为:反萃后的氯化铵溶液浓缩结晶后,采用离心分离即可得到氯化铵的结晶与母液。氯化铵结晶包装即可,母液返回继续浓缩结晶。

8. 根据权利要求1所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述g.冷冻结晶包括外壳组件(1)和刮料组件(4),所述外壳组件(1)的内部下端设置有托举组件(2),且托举组件(2)的上端中部设置有升降缓冲组件(3),所述刮料组件(4)位于托举组件(2)的上端左右两侧,所述外壳组件(1)的上端设置有动力组件(5),且外壳组件(1)包括外箱箱体(101)、上封盖(102)、取料门(103)、冷却箱(104)、冷凝管(105)和温度传感器(106),所述外箱箱体(101)的上端设置有上封盖(102),且外箱箱体(101)的后端安装有取料门(103),所述外箱箱体(101)的外部包裹有冷却箱(104),且冷却箱(104)的内壁连接有冷凝管(105),所述冷却箱(104)的左右两壁贯穿有温度传感器(106)。

9. 根据权利要求8所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述托举组件(2)包括中板(201)、过滤板(202)、涡轮(203)和底板(204),且中板(201)的外侧连接有过滤板(202),所述中板(201)的下端从内至外依次设置有涡轮(203)和底板(204),所述升降缓冲组件(3)包括外罩(301)、连接板(302)、螺纹杆(303)和第一弹簧(304),且外罩(301)的内部设置有连接板(302),所述连接板(302)的上端连接有螺纹杆(303),且连接板(302)的下端连接有第一弹簧(304)。

10. 根据权利要求8所述的一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,其特征在于,所述刮料组件(4)包括竖板(401)、第二弹簧(402)、导杆(403)和刮板(404),且竖板(401)远离升降缓冲组件(3)中轴线的一侧连接有第二弹簧(402),所述第二弹簧(402)的内部设置有导杆(403),且第二弹簧(402)远离竖板(401)的一端连接有刮板(404),所述动力组件(5)包括顶板(501)、轴承(502)和气缸(503),且顶板(501)的下端中部连接有轴承(502),所述顶板(501)的下端左右两侧设置有气缸(503)。

一种含钠锂冶金废水综合回收工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及废水回收技术领域,具体为一种含钠锂冶金废水综合回收工艺。

背景技术

[0002] 锂离子电池在经过拆解分类后,正极粉和负极粉会混合在一起统称为黑粉,黑粉当中含有钴、镍、锰、锂等有价金属,在经过酸浸-化学除杂-萃取之后可得到纯净的相应的盐,可用于电池正极前驱体的生产,经过提取后产生大量的含硫酸钠30-100g/L,硫酸锂8-15g/L的高盐工业废水,一般的方式是经过沉淀提锂、调节PH值后再采用MVR浓缩结晶生产硫酸钠来实现工业废水的零排放,此种方法实现废水的零排放需要消耗大量的能源,处理成本高;硫酸钠的年产能以百万吨计,硫酸钠的销售及处理都是一大难题。

[0003] 所以需要针对上述问题设计一种含钠锂冶金废水综合回收工艺。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,包括含钠锂冶金废水综合回收工艺包括一下步骤:a.萃取;b.反萃取;c.结晶;d.蒸馏;e.氯萃取;f.除油;g.冷冻结晶;h.精滤;i.膜过滤;j.反萃取氯;l.浓缩结晶;所述a.萃取的步骤为:含锂钠的废水在专用萃取槽中先经过P204萃取,目的是能通过有机相的选择性萃取将锂萃取到有机相中,而钠留在水相中,同时使得硫酸钠得到了提纯,萃取了锂离子有机相称为负载有机相,被萃取了锂离子之后的水相称业萃余液,且萃取条件:常温;P204与磺化煤油的体积比为25%:75%;有机相皂化度控制在5-15%;有机相与含锂钠废水的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制硫酸锂含量小于0.015g/L,所述b.反萃取的步骤为:负载有机采用硫酸进行反向萃取,在氢离子作用下,锂被反萃进入到水相中,以硫酸锂的形式存在,通过控制反萃硫酸的浓度来控制硫酸锂的浓度,硫酸锂在反萃过程中得到富集和提纯,得到相对纯净的硫酸锂溶液,反萃锂离子之后的有机相称为空白有机,空白有机相进行皂化后返回萃取槽循环使用,且反萃取条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃硫酸浓度3.5-5mol/L;反萃液出口水相PH值1.5-4.5。

[0006] 进一步的,所述c.结晶的步骤为:硫酸锂溶液在专用结晶装置中与无水乙醇进行溶析结晶,利用乙醇的吸水性,抢夺硫酸锂溶液中的水,使得硫酸锂过饱和从而析出结晶,结晶后利用离心机分离,得到硫酸锂晶体和结晶母液,且结晶条件:常温;一次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为1-3:1;二次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为0.1-0.5:1,所述d.蒸馏的步骤为:结晶母液在专用蒸馏装置中,经过粗馏和精馏后得到无水乙醇和蒸馏后液,无水乙醇可以返回前端作为结晶使用,蒸馏后液用于反萃用硫酸和氨盐配制,且蒸馏条件:粗馏温度90-110度,反应时间1-2小时;精馏温度70-90度,反应时间1-2小时。

[0007] 进一步的,所述e.氯萃取的步骤为:a步骤中产生的萃余液以硫酸钠为主,但在湿

法处理过程中会加入氯酸钠、盐酸等作为辅剂,溶液中会含有0.1-0.5g/L的氯离子,氯离子对后续的处理和蒸发设备会产生影响,所本发明采用的是N235萃取法,利用N235对阴离子的萃取将溶液中的氯离子进行萃取分离,有机相是由N235、磺化煤油和仲辛醇按一定比例组成,主成份为N235,磺化煤油为稀释剂,仲辛醇为改性剂,起到改善分相效果的作用,萃取后的有机相称为负载有机相,水相称为萃余液,且氯萃取条件:常温;N235:磺化煤油:仲辛醇的体积比为20%:75%:5%;有机相与萃余液后余液的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制氯离子含量小于0.0015g/L。

[0008] 进一步的,所述f.除油的步骤为:萃氯后的萃余液中含有一定的油份,需要经过专用的除油装置,首先萃余液进入隔油槽初除油,在隔油槽的挡板的作用下增加了澄清时间,油份从水相中浮出经排油口排出,经初除油后的萃余液采用高压泵泵入到高压塔中,油份在施加高压后产生雾化效果,在雾化后释放压力,油与水的包夹被破坏,油从水中浮出,在高压塔的排油口排出,在高压塔的压力作用下溶液经过装载了活性炭粉末的压滤箱中,在一定压力的作用下,油份被吸附达到去除的目的,除油后的萃余液流入储槽进行储存,且除油条件:常温;初除油萃余液在隔油槽的停留时间2-4小时;压力除油塔内压力控制在0.5-0.8MPa;压滤箱活性炭粉末厚度30-50mm;压滤箱压力控制在0.5-0.8MPa。

[0009] 进一步的,所述g.冷冻结晶的步骤为:经除油后的萃余液通过冷冻装置,控制一定的温度,促使硫酸钠以十水硫酸钠(芒硝)结晶析出,经过离心分离后得到十水硫酸钠和结晶母液,且冷冻结晶条件:温度:-4至-10℃;冷冻时间:30-60分钟,所述h.精滤的步骤为:分离后的结晶母液其中还会存在少量的微细结晶颗粒,要通过一次精滤将其彻底过滤,且精滤条件:常温;过滤孔径:0.1 μ m-0.5 μ m。

[0010] 进一步的,所述i.膜过滤的步骤为:精滤后的母液需要通过2次的离子膜过滤,首先是海水膜过滤,通过海水膜过滤后得到含硫酸钠较高的浓水和含微量硫酸钠的残水,浓水往回上一步骤冷冻结晶,残水再经过RO膜过滤,经过RO膜之后浓水可返回海水膜继续过滤,而残水即是纯水,可用作十水硫酸钠的溶解水或氨水配制水,且膜过滤条件:常温;过滤压力:1-2MPa。

[0011] 进一步的,所述j.反萃取氯的步骤为:e步聚的负载有机相,采用氨水进行反萃取,就可以得到氯化铵溶液,且反萃取氯条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃氨水浓度3.5-8mol/L;反萃液出口水相PH值6.5-7.5,所述l.浓缩结晶的步骤为:反萃后的氯化铵溶液浓缩结晶后,采用离心分离即可得到氯化铵的结晶与母液。氯化铵结晶包装即可,母液返回继续浓缩结晶。

[0012] 进一步的,所述g.冷冻结晶包括外壳组件和刮料组件,所述外壳组件的内部下端设置有托举组件,且托举组件的上端中部设置有升降缓冲组件,所述刮料组件位于托举组件的上端左右两侧,所述外壳组件的上端设置有动力组件,且外壳组件包括外箱箱体、上封盖、取料门、冷却箱、冷凝管和温度传感器,所述外箱箱体的上端设置有上封盖,且外箱箱体的后端安装有取料门,所述外箱箱体的外部包裹有冷却箱,且冷却箱的内壁连接有冷凝管,所述冷却箱的左右两壁贯穿有温度传感器。

[0013] 进一步的,所述托举组件包括中板、过滤板、涡轮和底板,且中板的外侧连接有过滤板,所述中板的下端从内至外依次设置有涡轮和底板,所述升降缓冲组件包括外罩、连接板、螺纹杆和第一弹簧,且外罩的内部设置有连接板,所述连接板的上端连接有螺纹杆,且

连接板的下端连接有第一弹簧。

[0014] 进一步的,所述刮料组件包括竖板、第二弹簧、导杆和刮板,且竖板远离升降缓冲组件中轴线的一侧连接有第二弹簧,所述第二弹簧的内部设置有导杆,且第二弹簧远离竖板的一端连接有刮板,所述动力组件包括顶板、轴承和气缸,且顶板的下端中部连接有轴承,所述顶板的下端左右两侧设置有气缸。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0016] 1、本发明工业废水在内部进行闭路循环,实现废水的零排放,本发明没有采用直接的蒸发浓缩结晶,节约了能耗,本发明将锂、钠等资源进行了回收利用,达到资源循环,本发明没有硫酸钠副产物的产出,本方法副产物大部份可直接用于生产,不能直接使用的副产物易存储,存储空间小。

[0017] 2、本发明的冷却箱内部填充有液体,通过冷凝管先对冷却箱内部的液体降温,然后通过液体再对原料进行冷凝结晶,从而能够使设备内部的原料温度均匀,不会出现较大温差影响原料的结晶,同时也能够使冷凝管进行间断性的工作,不至于冷凝管工作造成能源损耗。

[0018] 3、本发明的中板在升降时会因螺纹杆的特性进行边升降边旋转,从而能够对原料起到搅拌的作用便于热传递,同时液体通过过滤板然后再通过涡轮的转动加速原料的混合,更加快速的进行热传递,便于原料的结晶。

附图说明

[0019] 图1为本发明一种含钠锂冶金废水综合回收工艺的工艺流程图;

[0020] 图2为本发明一种含钠锂冶金废水综合回收工艺的冷冻结晶装置正视剖面结构示意图;

[0021] 图3为本发明一种含钠锂冶金废水综合回收工艺的图2中A处放大结构示意图。

[0022] 图中:1、外壳组件;101、外箱箱体;102、上封盖;103、取料门;104、冷却箱;105、冷凝管;106、温度传感器;2、托举组件;201、中板;202、过滤板;203、涡轮;204、底板;3、升降缓冲组件;301、外罩;302、连接板;303、螺纹杆;304、第一弹簧;4、刮料组件;401、竖板;402、第二弹簧;403、导杆;404、刮板;5、动力组件;501、顶板;502、轴承;503、气缸。

具体实施方式

[0023] 如图1所示,本发明提供一种技术方案:一种含钠锂冶金废水综合回收工艺,包括含钠锂冶金废水综合回收工艺包括一下步骤:a.萃取;b.反萃取;c.结晶;d.蒸馏;e.氯萃取;f.除油;g.冷冻结晶;h.精滤;i.膜过滤;j.反萃取氯;l.浓缩结晶;a.萃取的步骤为:含锂钠的废水在专用萃取槽中先经过P204萃取,目的是能通过有机相的选择性萃取将锂萃取到有机相中,而钠留在水相中,同时使得硫酸钠得到了提纯,萃取了锂离子有机相称为负载有机相,被萃取了锂离子之后的水相称业萃余液,且萃取条件:常温;P204与磺化煤油的体积比为25%:75%;有机相皂化度控制在5-15%;有机相与含锂钠废水的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制硫酸锂含量小于0.015g/L,b.反萃取的步骤为:负载有机相采用硫酸进行反向萃取,在氢离子作用下,锂被反萃进入到水相中,以硫酸锂的形式存在,通过控制反萃硫酸的浓度来控制硫酸锂的浓度,硫酸锂在反萃过程中得到富集和提纯,

得到相对纯净的硫酸锂溶液,反萃锂离子之后的有机相称为空白有机,空白有机相进行皂化后返回萃取槽循环使用,且反萃取条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃硫酸浓度3.5-5mol/L;反萃液出口水相PH值1.5-4.5,c.结晶的步骤为:硫酸锂溶液在专用结晶装置中与无水乙醇进行溶析结晶,利用乙醇的吸水性,抢夺硫酸锂溶液中的水,使得硫酸锂过饱和从而析出结晶,结晶后利用离心机分离,得到硫酸锂晶体和结晶母液,且结晶条件:常温;一次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为1-3:1;二次结晶硫酸锂溶液与无水乙醇的流量比为0.1-0.5:1,d.蒸馏的步骤为:结晶母液在专用蒸馏装置中,经过粗馏和精馏后得到无水乙醇和蒸馏后液,无水乙醇可以返回前端作为结晶使用,蒸馏后液用于反萃用硫酸和氨盐配制,且蒸馏条件:粗馏温度90-110度,反应时间1-2小时;精馏温度70-90度,反应时间1-2小时,e.氯萃取的步骤为:a步骤中产生的萃余液以硫酸钠为主,但在湿法处理过程中会加入氯酸钠、盐酸等作为辅剂,溶液中会含有0.1-0.5g/L的氯离子,氯离子对后续的处理和蒸发设备会产生影响,所本发明采用的是N235萃取法,利用N235对阴离子的萃取将溶液中的氯离子进行萃取分离,有机相是由N235、磺化煤油和仲辛醇按一定比例组成,主成份为N235,磺化煤油为稀释剂,仲辛醇为改性剂,起到改善分相效果的作用,萃取后的有机相称为负载有机相,水相称为萃余液,且氯萃取条件:常温;N235:磺化煤油:仲辛醇的体积比为20%:75%:5%;有机相与萃锂后余液的流量比控制在1-3:1;混合时间3-5分钟;萃余液中控制氯离子含量小于0.0015g/L,,f.除油的步骤为:萃氯后的萃余液中含有一定的油份,需要经过专用的除油装置,首先萃余液进入隔油槽初除油,在隔油槽的档板的作用下增加了澄清时间,油份从水相中浮出经排油口排出,经初除油后的萃余液采用高压泵泵入到高压塔中,油份在施加高压后产生雾化效果,在雾化后释放压力,油与水的包夹被破坏,油从水中浮出,在高压塔的排油口排出,在高压塔的压力作用下溶液经过装载了活性炭粉末的压滤箱中,在一定压力的作用下,油份被吸附达到去除的目的,除油后的萃余液流入储槽进行储存,且除油条件:常温;初除油萃余液在隔油槽的停留时间2-4小时;压力除油塔内压力控制在0.5-0.8MPa;压滤箱活性炭粉末厚度30-50mm;压滤箱压力控制在0.5-0.8MPa.g.冷冻结晶的步骤为:经除油后的萃余液通过冷冻装置,控制一定的温度,促使硫酸钠以十水硫酸钠(芒硝)结晶析出,经过离心分离后得到十水硫酸钠和结晶母液,且冷冻结晶条件:温度:-4至-10℃;冷冻时间:30-60分钟,h.精滤的步骤为:分离后的结晶母液其中还会存在少量的微细结晶颗粒,要通过一次精滤将其彻底过滤,且精滤条件:常温;过滤孔径:0.1 μ m-0.5 μ m,i.膜过滤的步骤为:精滤后的母液需要通过2次的离子膜过滤,首先是海水膜过滤,通过海水膜过滤后得到含硫酸钠较高的浓水和含微量硫酸钠的残水,浓水往回上一步骤冷冻结晶,残水再经过RO膜过滤,经过RO膜之后浓水可返回海水膜继续过滤,而残水即是纯水,可用作十水硫酸钠的溶解水或氨水配制水,且膜过滤条件:常温;过滤压力:1-2MPa,j.反萃取氯的步骤为:e步聚的负载有机相,采用氨水进行反萃取,就可以得到氯化铵溶液,且反萃取氯条件:常温;有机相与反萃硫酸的流量比控制在3-8:1;反萃氨水浓度3.5-8mol/L;反萃液出口水相PH值6.5-7.5,l.浓缩结晶的步骤为:反萃后的氯化铵溶液浓缩结晶后,采用离心分离即可得到氯化铵的结晶与母液。氯化铵结晶包装即可,母液返回继续浓缩结晶;

[0024] 具体操作如下,工业废水在内部进行闭路循环,实现废水的零排放,本发明没有采用直接的蒸发浓缩结晶,节约了能耗,本发明将锂、钠等资源进行了回收利用,达到资源循

环,本发明没有硫酸钠副产物的产出,本方法副产物大部份可直接用于生产,不能直接使用的副产物易存储,存储空间小。

[0025] 如图2和图3所示,g.冷冻结晶包括外壳组件1和刮料组件4,外壳组件1的内部下端设置有托举组件2,且托举组件2的上端中部设置有升降缓冲组件3,刮料组件4位于托举组件2的上端左右两侧,外壳组件1的上端设置有动力组件5,且外壳组件1包括外箱箱体101、上封盖102、取料门103、冷却箱104、冷凝管105和温度传感器106,外箱箱体101的上端设置有上封盖102,且外箱箱体101的后端安装有取料门103,外箱箱体101的外部包裹有冷却箱104,且冷却箱104的内壁连接有冷凝管105,冷却箱104的左右两壁贯穿有温度传感器106,托举组件2包括中板201、过滤板202、涡轮203和底板204,且中板201的外侧连接有过滤板202,中板201的下端从内至外依次设置有涡轮203和底板204,升降缓冲组件3包括外罩301、连接板302、螺纹杆303和第一弹簧304,且外罩301的内部设置有连接板302,连接板302的上端连接有螺纹杆303,且连接板302的下端连接有第一弹簧304,刮料组件4包括竖板401、第二弹簧402、导杆403和刮板404,且竖板401远离升降缓冲组件3中轴线的一侧连接有第二弹簧402,第二弹簧402的内部设置有导杆403,且第二弹簧402远离竖板401的一端连接有刮板404,动力组件5包括顶板501、轴承502和气缸503,且顶板501的下端中部连接有轴承502,顶板501的下端左右两侧设置有气缸503;

[0026] 冷却箱104内部填充有液体,通过冷凝管105先对冷却箱104内部的液体降温,然后通过液体再对原料进行冷凝结晶,从而能够使设备内部的原料温度均匀,不会出现较大温差影响原料的结晶,同时也能够使冷凝管105进行间断性的工作,不至于冷凝管工作造成能源损耗,中板201在升降时会因螺纹杆303的特性进行边升降边旋转,从而能够对原料起到搅拌的作用便于热传递,同时液体通过过滤板202然后再通过涡轮203的转动加速原料的混合,更加快速的进行热传递,便于原料的结晶,温度传感器106能够对冷却箱104内部液体的温度进行监控,便于温度的稳定,第一弹簧304能够对螺纹杆303的升降进行缓冲,放置拉扯力度过大导致设备损坏,刮板404通过导杆403和第二弹簧402与竖板401之间构成的弹性伸缩结构能够使刮板404与外箱箱体101紧密接触。

[0027] 工作原理:含锂钠的废水在专用萃取槽中先经过P204萃取,水相从水相进口与有机相从有机相进口共同进入到混合室中,在搅拌浆的作用下进行混合,混合后的两相液体由过渡槽流入进入到导流槽,经过导流槽后两相经导流出口进入到澄清室内澄清分相,分相后有机相比较轻在上层,而水相比重大沉于下层,分别由有机相出口和水相出口流出,通过有机相的选择性萃取将锂萃取到有机相中,而钠留在水相中,同时使得硫酸钠得到了提纯,萃取了锂离子有机相称为负载有机相,被萃取了锂离子之后的水相称业萃余液,负载有机采用硫酸进行反向萃取,在氢离子作用下,锂被反萃进入到水相中,以硫酸锂的形式存在,通过控制反萃硫酸的浓度来控制硫酸锂的浓度,硫酸锂在反萃过程中得到富集和提纯,得到相对纯净的硫酸锂溶液,反萃锂离子之后的有机相称为空白有机,空白有机相进行皂化后返回萃取槽循环使用,硫酸锂液从料液进口与无水乙醇从无水乙醇进口共同进入到主反应器中,在主反应搅拌浆的作用下进行混合,利用无水乙醇的吸水性使得硫酸锂液过饱析出结晶,主反应器满后由,主反应器溢流口流入进入到副反应器,当主反应器放料口检测固含量达到20%开始放料分离,当固含量小于10%后关闭放料,当副反应器进入主反应器溢流液后开启副反应器无水乙醇进口加入无水乙醇,当集排器的集排器溢流口有溶流出后

检测集排器下排口含固量,当固含量达到0.5%后打开排口,将排出液返回到主反应器中,结晶后利用离心机分离,得到硫酸锂晶体和结晶母液,含乙醇母液由原液储槽用泵泵入到蒸馏主反应器内,反应器带有夹套,夹套内通入蒸气进行加热,含乙醇母液在蒸馏主反应器内,在加热和主反应器搅拌浆的作用下,乙醇挥发由主反应器乙醇气出口进入到一次冷凝塔进行冷凝,当主反应器中液体超过主反应器溢流口,流入到蒸馏后液储液槽,进入储液槽的溶液可返回使用,气体由乙醇蒸气收集管与主反应器乙醇气体一同进入到一次冷凝塔,冷凝后的乙醇进入到一次冷凝乙醇中转储液槽,中转储液槽联接离心泵,经精馏塔进料口将乙醇泵入到精馏塔进行精馏,乙醇进入精馏塔之后,在精馏塔蒸汽夹套内通入蒸气,打开精馏塔压缩空气嘴,鼓入压缩空气,压缩空气可以起到搅拌加速乙醇挥发,挥发后的乙醇由精馏塔乙醇气集排口进入到二次冷凝塔,精馏塔内液体超过精馏塔溢流口后由精馏塔溢流管进入原液储液槽,二次冷凝后的乙醇即为无水乙醇,乙醇由冷凝液引流管流入无水乙醇储液槽,经过粗馏和精馏后得到无水乙醇和蒸馏后液,无水乙醇可以返回前端作为结晶使用,蒸馏后液用于反萃用硫酸和氨盐配制,前面在萃取过程中产生的萃余液以硫酸钠为主,本发明采用的是N235(N235中文名:三辛癸烷基叔胺、三辛基叔胺、三辛胺)萃取法,利用N235对阴离子的萃取将溶液中的氯离子进行萃取分离,有机相是由N235、磺化煤油和仲辛醇按一定比例组成,主成份为N235,磺化煤油为稀释剂,仲辛醇为改性剂,起到改善分相效果的作用,萃取后的有机相称为负载有机相,水相称为萃余液,萃氯后的萃余液中含有一定的油份,待除油的溶液从隔油槽过载排口端进入隔栏式隔油槽内,流向隔油槽排口,当隔油槽内出现浮油后打开浮油排口将浮油排走,当隔油槽内需要清理时,打开排污口进行排污清理,经隔油处理后的溶液流入到中转储罐,采用高压泵将溶液泵入到高压喷罐内,当高压罐内液位达到高压排油口后,找开排油口排掉罐内含油溶液,此溶液可进入到隔栏式隔油槽内再次除油,在高压罐的压力作用下,溶液会延着导流管流入到活性炭压滤箱,压滤箱内保持一定压力,活性炭可吸附溶液中剩余的油相,溶液会随着压滤箱内的路径,流入到除油后储槽,然后打开冷凝管105对冷却箱104内部的液体进行冷却,通过温度传感器106对液体温度进行检测,当除油后的萃余液通入到外箱箱体101中,促使硫酸钠以十水硫酸钠芒硝结晶析出,打开气缸503,通过气缸503能够带动顶板501上升,通过螺纹杆303与上封盖102之间的螺纹连接能够能够使螺纹杆303在上升的过程中也能够进行转动,从而使中板201在转动的过程中带动刮料组件4进行工作,刮板404通过导杆403和第二弹簧402与竖板401之间构成的弹性伸缩结构能够使刮板404与外箱箱体101紧密接触,便于刮去外箱箱体101表面低温析出的结晶,从而能够便于芒硝的持续析出,在中板201升降的过程中能够通过刮料组件4的转动以及涡轮203的转动,便于萃取液进行均匀降温,当设备工作一段时间把芒硝析出完毕后会排出一部分结晶母液,然后通过气缸503的快速升降对过滤板202上的芒硝进行离心,把剩余的母液完全甩出,经过离心分离后得到十水硫酸钠和结晶母液,分离后的结晶母液其中还会存在少量的微细结晶颗粒,再通过一次精滤将其彻底过滤,精滤后的母液首先通过海水膜过滤后得到含硫酸钠较高的浓水和含微量硫酸钠的残水,浓水往回上一步骤冷冻结晶,残水再经过RO膜过滤之后浓水可返回海水膜继续过滤,而残水即是纯水,可用作十水硫酸钠的溶解水或氨水配制水,氯萃取的负载有机相,采用氨水进行反萃取,得到氯化铵溶液,反萃后的氯化铵溶液浓缩结晶后,采用离心分离即可得到氯化铵的结晶与母液。氯化铵结晶包装即可,母液返回继续浓缩结晶。

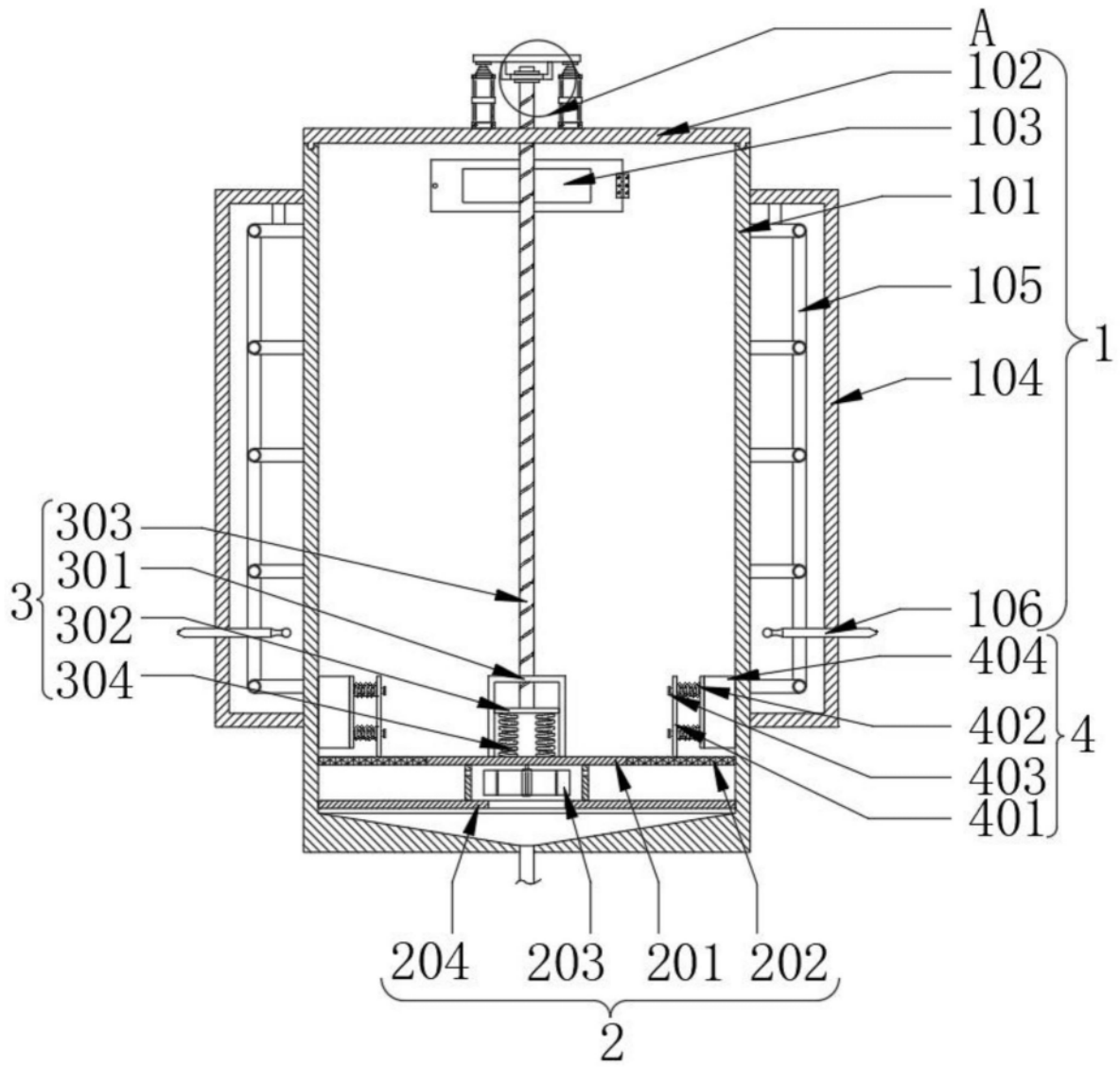


图2

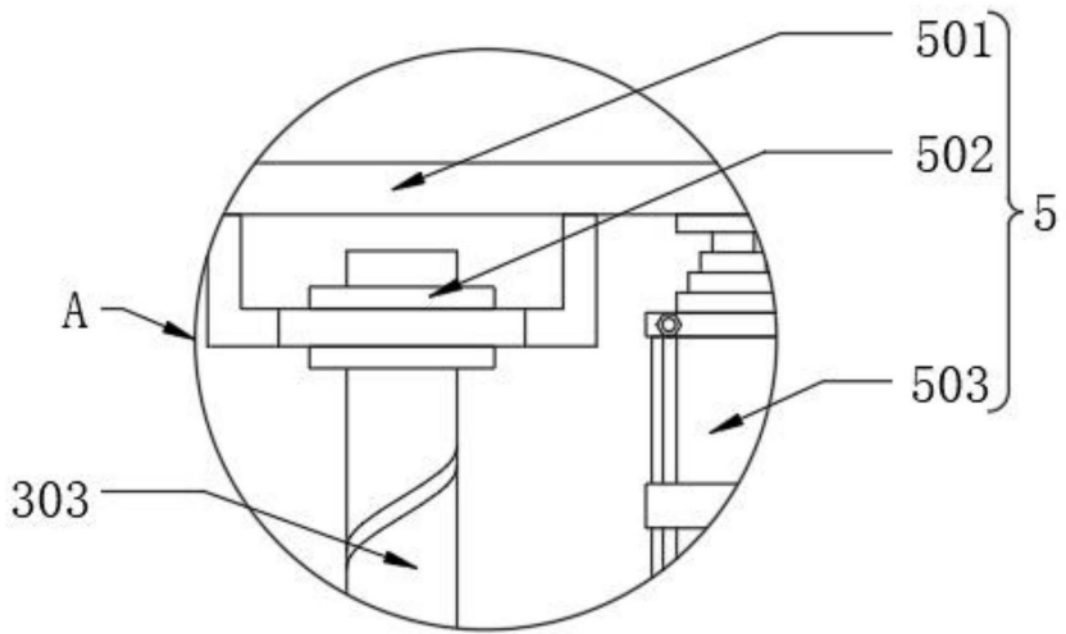


图3