



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115159760 A

(43) 申请公布日 2022.10.11

(21) 申请号 202210922515.1

(22) 申请日 2022.08.02

(71) 申请人 攀钢集团钒钛资源股份有限公司
地址 617000 四川省攀枝花市东区向阳一村

(72) 发明人 韦善 汤文江 汪超 蒲德利
袁祥 张邦林

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278
专利代理师 刘小峰 杨帆

(51) Int. Cl.
C02F 9/10 (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)
C01C 1/24 (2006.01)

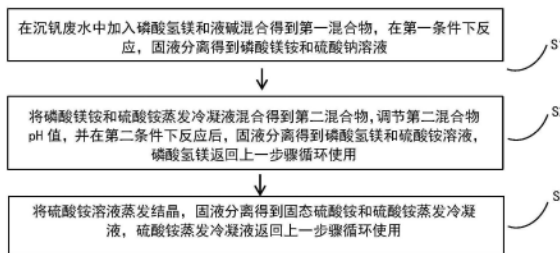
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,该方法包括:在沉钒废水中加入磷酸氢镁和液碱混合得到第一混合物,在第一条件下反应,固液分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液;将磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液混合得到第二混合物,调节第二混合物pH值,并在第二条件下反应后,固液分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回上一步骤重复使用;将硫酸铵溶液蒸发结晶,固液分离得到硫酸铵和硫酸铵蒸发冷凝液,硫酸铵蒸发冷凝液返回上一步骤重复使用。使用本发明的方法实现了对脱氨沉淀剂的循环使用,成本低,能耗低,操作简单,无三废产出,真正实现沉钒废水的零排放。



1. 一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,包括以下步骤:
在沉钒废水中加入磷酸氢镁和液碱混合得到第一混合物,在第一条件下反应,固液分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液;

将所述磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液混合得到第二混合物,调节所述第二混合物pH值,并在第二条件下反应后,固液分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,所述磷酸氢镁返回上一步骤循环使用;

将所述硫酸铵溶液蒸发结晶,固液分离得到固态硫酸铵和硫酸铵蒸发冷凝液,所述硫酸铵蒸发冷凝液返回上一步骤循环使用。

2. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述沉钒废水为脱除重金属钒铬后的高氨氮废水。

3. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述第一条件包括:反应温度为40~60℃,反应时间为15~60min。

4. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述磷酸氢镁的加入量为所述沉钒废水中氨氮物质的量的1~1.2倍。

5. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述第一混合物的pH值为8~10。

6. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述磷酸镁铵和所述硫酸铵蒸发冷凝液的加入量的质量比为2:1~4:1。

7. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,调节所述第二混合物pH值包括:

在所述第二混合物中加入浓硫酸调节pH值为5~7。

8. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述第二条件包括:反应温度为70~90℃,反应时间为30~60min。

9. 根据权利要求8所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述反应温度为70~80℃,所述反应时间为40~60min。

10. 根据权利要求1所述的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,其特征在于,所述液碱为氢氧化钠溶液。

一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法。

背景技术

[0002] 沉钒废水为是钒行业提钒过程中副产的一种高盐和高氨氮废水,其中含有大量的硫酸铵和硫酸钠,年产量百万立方以上,若直接排放,不仅会造成严重的环境污染,也导致资源的极大浪费。近年来,随着国家环保政策趋严,零排放已成为每个企业必须完成的目标,因此沉钒废水的资源利用势在必行。

[0003] 沉钒废水的传统的处理方法主要包括:1.将沉钒废水中的重金属脱除后,直接进行蒸发结晶,进而得到硫酸钠和硫酸铵的混盐,该方法过程简单,能耗低,但副产大量的废盐,目前以堆存为主,需占用大量土地,环境污染严重,未能从根本上解决沉钒废水的污染问题。2通过气脱法将沉钒废水中的氨氮吹脱出来,而后通过冷冻或酸性溶液喷淋的方法将氨氮回收,该方法能够有效分离出沉钒废水中氨氮,并制备出硫酸铵或氨水,是目前应用较为广泛的一种脱氨方法,但普遍存在能耗高的问题。

[0004] 综上,传统的沉钒废水处理方法的副产大量的废盐,无法有效处理,以堆存为主,环境污染严重;常规的气脱法脱氨虽然能够有效实现氨氮和钠的分离,但是需加入大量碱和蒸汽,成本和能耗较高。

[0005] 因此,现有技术中存在对沉钒废水处理方法的改进的需求。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明实施例的目的在于提出一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,该方法使用的脱氨沉淀剂可实现循环使用,方法能耗低、成本低,真正实现了沉钒废水的零排放。

[0007] 基于以上目的,本发明提出了一种沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法,该方法包括以下步骤:

[0008] 在沉钒废水中加入磷酸氢镁和液碱混合得到第一混合物,在第一条件下反应,固液分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液;

[0009] 将磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液混合得到第二混合物,调节第二混合物pH值,并在第二条件下反应后,固液分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回上一步骤循环使用;

[0010] 将硫酸铵溶液蒸发结晶,固液分离得到固态硫酸铵和硫酸铵蒸发冷凝液,硫酸铵蒸发冷凝液返回上一步骤循环使用。

[0011] 在一些实施方式中,第一条件包括:反应温度为40~60℃,反应时间为15~60min。

[0012] 在一些实施方式中,反应温度为40~50℃,反应时间为30~45min。

[0013] 在一些实施方式中,磷酸氢镁的加入量为沉钒废水中氨氮物质的量的1~1.2倍。

- [0014] 在一些实施方式中,第一混合物的pH值为8~10。
- [0015] 在一些实施方式中,磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液的加入量的质量比为2:1~4:1。
- [0016] 在一些实施方式中,调节第二混合物pH值包括:
- [0017] 在第二混合物中加入浓硫酸调节pH值为5~7。
- [0018] 在一些实施方式中,第二条件包括:反应温度为70~90℃,反应时间为30~60min。
- [0019] 在一些实施方式中,反应温度为70~80℃,反应时间为40~60min。
- [0020] 在一些实施方式中,液碱为氢氧化钠溶液。
- [0021] 本发明至少具有以下有益技术效果:
- [0022] (1) 沉钒废水通过本方法处理后,所得到的硫酸钠含量大于95%,满足国标GB/T 6009-2014中Ⅲ类一等品要求,硫酸铵中氮含量大于20.5%,满足GB/T 535-2020标准中I要求。
- [0023] (2) 使用本发明的方法无需耗费大量液碱和蒸汽,方法流程简单,反应温度为80℃左右,条件温和,能耗低;并且实现了对脱氨沉淀剂的循环使用,成本低。
- [0024] (3) 使用本发明的方法得到的副产钠和铵以硫酸钠和硫酸铵的形式产出,无三废产出,真正实现沉钒废水的零排放。该方法具有流程简单,过程清洁,运营成本低等优势,具有较好的应用前景。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例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,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,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实施例。

[0026] 图1为本发明提供的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法流程图。

具体实施方式

[0027] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明实施例进一步详细说明。

[0028] 需要说明的是,本发明实施例中所有使用“第一”和“第二”的表述均是为了区分两个相同名称非相同的实体或者非相同的参量,可见“第一”“第二”仅为了表述的方便,不应理解为对本发明实施例的限定,后续实施例对此不再一一说明。

[0029] 图1示出的是本发明提供的沉钒废水沉淀脱氨氮副产硫酸钠和硫酸铵的方法流程图。如图1所示,本发明实施例的方法包括如下步骤:

[0030] S1、在沉钒废水中加入磷酸氢镁和液碱混合得到第一混合物,在第一条件下反应,固液分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液;

[0031] S2、将磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液混合得到第二混合物,调节第二混合物pH值,并在第二条件下反应后,固液分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回上一步骤循环使用;

[0032] S3、将硫酸铵溶液蒸发结晶,固液分离得到硫酸铵和硫酸铵蒸发冷凝液,硫酸铵蒸

发冷凝液返回上一步骤循环使用。

[0033] 在S1中,对沉钒废水进行脱氨,其中,在沉钒废水中加入磷酸氢镁,磷酸氢镁的加入量为沉钒废水中氨氮物质的量的1~1.2倍,加入液碱使混合物的pH值为8~10,其中,液碱为氢氧化钠溶液,在一些优选实施例中,pH值为8.5~9.5。第一混合物在第一条件下反应,将反应生成物固液分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,第一条件包括:反应温度为40~60℃,反应时间为15~60min,优选的,第一条件可以为反应温度为40~50℃,反应时间为30~45min。

[0034] 在S2中,将磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液混合得到第二混合物,磷酸镁铵和硫酸铵蒸发冷凝液的加入量的质量比为2:1~4:1,而后向其中加入浓硫酸调节第二混合物的pH为5~7,在一些优选实施例中,pH值为6~7。第二混合物在第二条件下反应后进行固液分离,得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,其中,磷酸氢镁返回上一步骤S1中循环使用。进一步地,第二条件包括:反应温度为70~90℃,反应时间为30~60min,在一些优选实施例中,反应温度为70~80℃,反应时间为40~60min。

[0035] 在S3中,将S2中的硫酸铵溶液蒸发结晶,固液分离得到硫酸铵和硫酸铵蒸发冷凝液,其中,硫酸铵蒸发冷凝液返回上一步骤S2中循环使用,固态硫酸铵返回其它沉钒工序或制成产品外售。

[0036] 通过本发明的方法无需耗费大量液碱和蒸汽,方法流程简单,反应温度为80℃左右,条件温和,能耗低;并且实现了对脱氨沉淀剂的循环使用,成本低;并且反应得到的副产物钠和铵以硫酸钠和硫酸铵的形式产出,无三废产出,真正实现沉钒废水的零排放。该方法具有流程简单,过程清洁,运营成本低等优势,具有较好的应用前景。

[0037] 下面根据具体实施例进一步阐述本发明的具体实施方式。

[0038] 实例1

[0039] 1) 将磷酸氢镁按照沉钒废水中总氮物质的量的1.2倍加入,保持系统温度为40℃,并向其中加入液碱调节系统pH=8.5,反应40min,反应结束后,液固分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液,硫酸钠溶液进入蒸发结晶工序进行蒸发结晶得到硫酸钠产品,磷酸镁铵进入步骤2;

[0040] 2) 将步骤1中所得到的磷酸镁铵与硫酸铵蒸发冷凝液按照液固质量比为3:1,在75℃温度下混合制浆,而后向其中加入浓硫酸调节系统pH为6.5,并在70℃下,反应50min,反应结束后液固分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回步骤1循环使用,硫酸铵溶液进入步骤3;

[0041] 3) 将来自步骤2的硫酸铵溶液进行蒸发结晶,而后液固分离得到硫酸铵,硫酸铵返回沉钒工序或制成产品外售,蒸发结晶冷凝液返回步骤2循环使用。

[0042] 实例2

[0043] 1) 将磷酸氢镁按照沉钒废水中总氮物质的量的1.2倍加入,保持系统温度为45℃,并向其中加入液碱调节系统pH=9,反应30min,反应结束后,液固分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液,硫酸钠溶液进入蒸发结晶工序进行蒸发结晶得到硫酸钠产品,磷酸镁铵进入步骤2;

[0044] 2) 将步骤1中所得到的磷酸镁铵与步骤3中所得到的硫酸铵蒸发冷凝液按照液固质量比为3:1,于80℃温度下混合制浆,而后向其中加入浓硫酸调节系统pH为6,并在70℃

下,反应40min,反应结束后液固分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回步骤1循环使用,硫酸铵溶液进入步骤3;

[0045] 3) 将来自步骤2的硫酸铵溶液进行蒸发结晶,而后液固分离得到硫酸铵,硫酸铵返回沉钒工序或制成产品外售,蒸发结晶冷凝液返回步骤2循环使用。

[0046] 实例3

[0047] 1) 将磷酸氢镁按照沉钒废水中总氮物质的量的1.2倍加入,保持系统温度为50℃,并向其中加入液碱调节系统pH=9,反应35min,反应结束后,液固分离得到磷酸镁铵和硫酸钠溶液,硫酸钠溶液进入蒸发结晶工序进行蒸发结晶得到硫酸钠产品,磷酸镁铵进入步骤2;

[0048] 2) 将步骤1中所得到的磷酸镁铵与步骤3中所得到的硫酸铵蒸发冷凝液按照液固体积质量比为3:1,于85℃温度下混合制浆,而后向其中加入浓硫酸调节系统pH为7,并在70℃下,反应45min,反应结束后液固分离得到磷酸氢镁和硫酸铵溶液,磷酸氢镁返回步骤1循环使用,硫酸铵溶液进入步骤3;

[0049] 3) 将来自步骤2的硫酸铵溶液进行蒸发结晶,而后液固分离得到硫酸铵,硫酸铵返回沉钒工序或制成产品外售,蒸发结晶冷凝液返回步骤2用于配料。

[0050] 在上述实施例中,沉钒废水通过本方法处理后,所得到的硫酸钠含量均大于95%,满足国标GB/T 6009-2014中Ⅲ类一等品要求,硫酸铵中氮含量均大于20.5%,满足GB/T 535-2020标准中I要求。

[0051] 以上是本发明公开的示例性实施例,但是应当注意,在不背离权利要求限定的本发明实施例公开的范围的前提下,可以进行多种改变和修改。根据这里描述的公开实施例的方法权利要求的功能、步骤和/或动作不需以任何特定顺序执行。此外,尽管本发明实施例公开的元素可以以个体形式描述或要求,但除非明确限制为单数,也可以理解为多个。

[0052] 应当理解的是,在本文中使用的,除非上下文清楚地支持例外情况,单数形式“一个”旨在也包括复数形式。还应当理解的是,在本文中使用的“和/或”是指包括一个或者一个以上相关联地列出的项目的任意和所有可能组合。

[0053] 上述本发明实施例公开实施例序号仅仅为了描述,不代表实施例的优劣。

[0054] 所属领域的普通技术人员应当理解:以上任何实施例的讨论仅为示例性的,并非旨在暗示本发明实施例公开的范围(包括权利要求)被限于这些例子;在本发明实施例的思路下,以上实施例或者不同实施例中的技术特征之间也可以进行组合,并存在如上的本发明实施例的不同方面的许多其它变化,为了简明它们没有在细节中提供。因此,凡在本发明实施例的精神和原则之内,所做的任何省略、修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明实施例的保护范围之内。

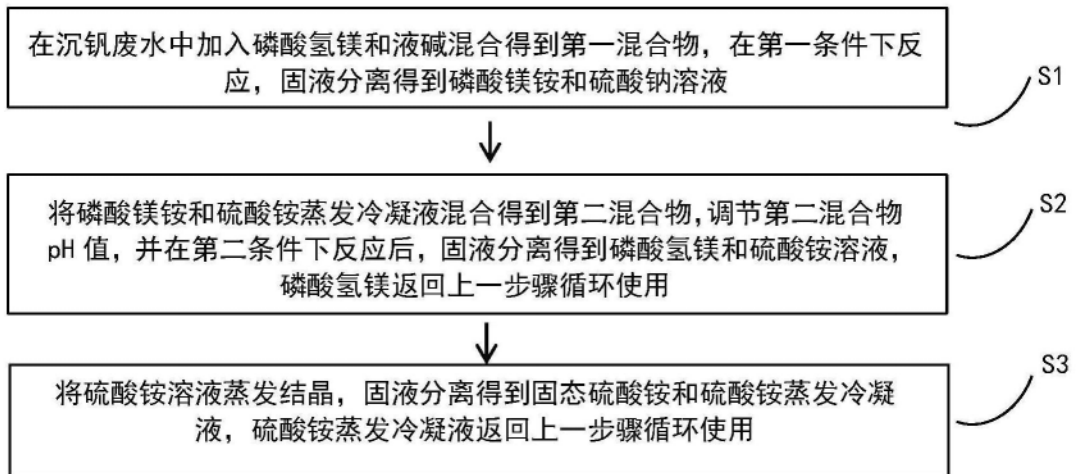


图1