



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114409144 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 29

(21) 申请号 202210314833.X

(22) 申请日 2022.03.29

(71) 申请人 山东海化集团有限公司

地址 262737 山东省潍坊市滨海经济开发区

申请人 天津大学

(72) 发明人 刘建路 王宗瑞 王健 朱荣振

赵林 汪伶俐 吴秀丽 何金梁

张涛 袁敬明

(74) 专利代理机构 潍坊鸢都专利事务所 37215

代理人 臧传进

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/24 (2006.01)

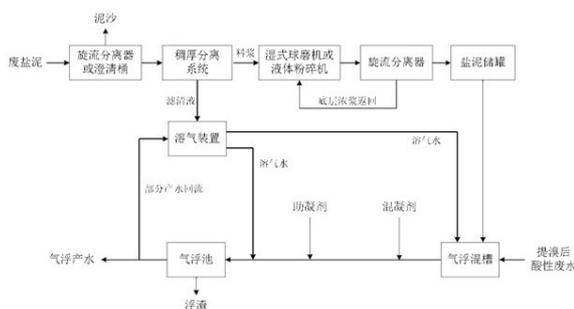
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法和装置

(57) 摘要

本发明公开了一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法和装置,通过对废盐泥的精细预制,特别是结合溶气气浮的工艺特点,对盐泥不同形态的成分区别利用,提高了盐泥的利用效率,充分发挥了溶气气浮在处理提溴后废水中的技术优势,和现有技术相比,废水处理系统运行时间大大缩短,装置容积明显减小,效率大大提高,技术参数的运行调试周期缩短,系统稳定性大大增加,净化后的提溴后酸性废水品质提高,酸腐蚀性显著降低,不会对周围环境造成酸性污染,实现了以废制废,处理成本低廉,是一种简洁、高效、低成本的提溴后废水处理方法,具有良好的环保效益。



1. 一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将废盐泥先送至旋流分离器或者澄清桶,除去比重较大的泥沙,得到废盐泥浆液,再通过稠厚分离系统,分别得到废盐泥的滤清液和固含量43%~56%的增稠盐泥浆料;

(2) 将步骤(1)得到的废盐泥滤清液加入到溶气系统进水中,与经过加压的空气共同进入气浮装置的溶气系统,得到溶气水,空气在溶气水中的溶气量为 $200\sim 400\text{g}/\text{m}^3$ ,溶气效率为90%~95%;

(3) 将步骤(1)得到的增稠盐泥浆料先加入分散剂再进行研磨或粉碎,将增稠盐泥浆料中90%以上固体颗粒粒度降到 $80\mu\text{m}$ 以下,再经过旋流分离,得到的上层浆料即为超细盐泥浆料;

(4) 将提溴后的酸性废水送入气浮装置中的气浮混槽,将步骤(3)得到的超细盐泥浆料按照每立方提溴后酸性废水 $0.6\sim 1.3\text{kg}$ 的量加入到气浮混槽中与提溴后酸性废水混合反应,同时按照体积流量0~15%的比例加入步骤(2)得到的溶气水,超细盐泥浆料与提溴后酸性废水在气浮混槽中混合、反应,停留时间1~3分钟,得到pH值大于4.0的提溴后废水;

(5) 将步骤(4)得到的pH值大于4.0的提溴后废水送入气浮池进水管线,在气浮池进水管线上先加入15~55ppm无机高分子混/絮凝剂,然后加入1~2ppm有机助凝剂,进行混/絮凝反应,然后再加入溶气水;气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s;

(6) 将步骤(5)处理后的提溴后废水经过气浮池进水管线送入气浮装置布水系统,均匀进入气浮池,在气浮池中进一步反应并浮出其中的悬浮物,降低废水的浊度,提高pH值,得到净化后的近中性提溴后废水气浮产水,pH值大于6,浊度小于2NTU,部分气浮产水作为溶气系统进水与步骤(1)得到的废盐泥滤清液混合后用于气浮装置溶气。

2. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(1)所述的旋流分离器,分离粒度大于1mm,除去废盐泥中的大颗粒,分离率为废盐泥总体积的1%~2%;所述的澄清桶下端排泥量占废盐泥体积总量的1%~5%。

3. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(1)所述的稠厚分离系统,得到的澄清废盐泥滤清液的浊度小于1NTU,增稠盐泥浆料固含量45%~50%。

4. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(2)所述的溶气水,是由步骤(1)得到的滤清液和步骤(6)得到的部分气浮产水混合后在溶气系统中制得,用于溶气系统进水的气浮产水占气浮总产水量的10%~20%,滤清液用量是所用气浮产水量的1%~7%,控制溶气水的pH值大于9,溶气效率92%~95%。

5. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(3)所述的增稠盐泥浆料,加入30~200ppm高分子有机分散剂,经过粉碎/研磨装置球磨或粉碎后,再次通过旋流分离器进行精选,分离粒度大于 $80\mu\text{m}$ ,底层浆料返回粉碎/研磨装置再次处理,上层得到超细盐泥浆料。

6. 根据权利要求5所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于所述的高分子有机分散剂,包括分子量1000~5000的聚丙烯酸钠或分子量700万~900万的聚丙烯酰胺。

7. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(4)所

述的溶气水通过布水管道由气浮混槽的下端或者底部加入;提溴后的酸性废水在气浮混槽中的停留时间1~2分钟。

8. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(5)所述的提溴后废水通过气浮池进水管线送入气浮池布水系统,气浮池进水管线上依次设置混/絮凝剂加入口、助凝剂加入口和溶气水加入口,混/絮凝剂在管线中反应40~60s后再依次加入助凝剂和溶气水。

9. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(5)所述的无机高分子混/絮凝剂包括盐基度55%~65%的聚合硫酸铝或者盐基度50%~75%的聚合氯化铝,所述的有机助凝剂包括阴离子型聚丙烯酰胺,其分子量为1000万~1500万。

10. 根据权利要求1所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法,其特征在于步骤(6)所述的气浮装置为平流气浮或者浅层气浮,采用高溶气率、低回流比溶气气浮工艺,气浮池高度不小于1.8米,提溴后废水在气浮池的停留时间控制在15~20分钟。

11. 一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,包括旋流分离器或澄清桶,稠厚分离系统,粉碎/研磨装置,旋流分离器,盐泥储罐,依次以管线连接,盐泥储罐通过加药管线连接至气浮混槽,气浮混槽设有提溴后废水入口和溶气水入口,气浮混槽通过气浮池进水管线连接至气浮池,管线上依次间隔设置混/絮凝剂入口、助凝剂入口和溶气水入口,气浮池设置气浮产水管线和浮渣出口,前述的旋流分离器或澄清桶,设有废盐泥入口和泥沙排放口,稠厚分离系统还设置有滤清液管线连接到溶气装置,气浮产水管线上设置支线作为回流管线连接到溶气装置,溶气装置后设置溶气水管线,分别连接至气浮混槽的溶气水入口和气浮池进水管线的溶气水入口。

12. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,所述的气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s,混/絮凝剂加入口与助凝剂加入口之间的距离满足混/絮凝剂加入后反应时间40~60s。

13. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的稠厚分离系统包括盐泥浆料槽与陶瓷膜或者有机膜或者板框压滤机一种或几种的组合,陶瓷膜或者有机膜的过滤精度为20~100nm。

14. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽和外压式陶瓷膜的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统。

15. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽、外压式陶瓷膜和压滤机的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统,盐泥浆料槽稠厚侧设置管线连接至压滤机,压滤机设置清液回流管线连接至盐泥浆料槽入口。

16. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽、压滤机和陶瓷膜或者有机膜的组合,盐泥浆料槽通过管线连接至压滤机,压滤机通过滤清液管线连接至陶瓷膜或者有机膜,再通过浓水回流管线连接至盐泥浆料槽。

17. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的粉碎/研磨装置包括湿式球磨机或者液体粉碎机。

18. 根据权利要求11所述利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,其特征在于,所述的气浮池高度不小于1.8米。

## 一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法和装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法和装置,具体的是一种采用氯化钠盐水精制过程中产生的废盐泥中和提溴后酸性废水的工艺方法和装置,属于废水处理和环保领域。

### 背景技术

[0002] 溴素是重要的基础化学品,海水和卤水是重要的提溴原料。目前溴素提取应用最广泛的是空气吹出酸液吸收法,该方法是采用氯气从海水或卤水中置换出单质溴,再用空气吹出。这种方法提溴后产生大量的酸性废液,其pH达到2~3。提溴前后海水或卤水主要成分基本不变,只是溴含量会降低,但提溴后酸性废水具有酸性高、腐蚀性强、污染环境的缺点,因此很难将其直接用于后续工艺,直接排放则会影响周边生态,破坏环境和土壤、造成污染,所以必须处理到中性才能再利用或达标排放。

[0003] 海水淡化的浓海水和渤海湾的地下卤水经空气吹出酸液吸收法提溴后酸性废水的pH值和典型组成见表1。

[0004] 表1提溴后酸性废水的pH值和典型组成

名称	pH	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
海水淡化浓海水	2~3	627.1	16952.1	684.4	2219.3	0.02	33162.8	6325.8	35.4
渤海湾提溴卤水	2~3	845.8	31734.5	1147.3	5632.9	1.1	62847.1	9425.5	37.50

提溴后废水的酸性虽然容易消除,例如使用碱性物质进行中和,但是由于提溴后酸性废水量很大,以8°Be卤水提溴为例,提取1吨溴素要排出酸性废水9000m<sup>3</sup>左右,采用碱性化学品中和法消除其酸性时药剂的消耗量大、净化费用高,且碱性物质的加入常常会与海水/卤水中的多价阳离子反应生成新沉淀物产生二次污染,所以碱性化学品中和法推广难度大;海水提溴与上述卤水相同,而且产生的废水量更大更难处理。由于海水和卤水提溴后酸性废水含有多种盐成分,且酸性强,直接用途很少,大都直接排放到环境中,依靠自然环境逐渐消除酸性、澄清净化后,再用于制盐,对周边土壤、生物圈等外围环境影响很大。同时,提溴后废水中所含成分的价值较低,而常见的净化方法费用高,因此目前还没有经济可靠的提溴后酸性废水的净化方法。

[0005] 以海水/卤水为原料提溴的区域往往同时存在盐化工产业,比如制盐、纯碱、氯碱等基础盐化工。纯碱、氯碱和真空制盐等盐化工企业在生产过程中需要使用精制饱和氯化钠盐水,精制饱和氯化钠盐水一般是用淡水溶解固体原盐制成饱和盐水然后再精制得到,盐水精制之前的主要溶质为氯化钠,另外含有较多钙、镁、硫酸根等杂质离子以及泥沙、有机物和其它不溶于水的杂质,因此需要精制。目前盐水精制的常见化学方法有碳酸铵法、石灰-碳酸铵法、石灰-纯碱法、石灰-芒硝法和烧碱-纯碱法,用以除去盐水中的杂质,特别是钙镁成分。在以化学法精制盐水的过程中,常常产生大量废弃物,俗称盐泥,盐泥的主要成分是Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、泥沙和溶于盐水中的NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等盐类以及其它物质。目前盐泥因不能直接排放,大多作为一般固废进行堆积处理,不仅占

用大量土地资源,而且对周围生态环境也会产生不良影响。因此,废盐泥的综合利用也是环保治理的重要课题。

[0006] 废盐泥的pH值9~11,化学性质显碱性,用于治理提溴后废水的酸性是一条可行路径。中国专利CN108529788A公开了一种提溴后废液的净化方法和装置,该专利将化学法精制盐水过程中产生的废盐泥精选后用于调节提溴废液的pH值,再通过二次混凝、气浮工艺降低提溴废液浊度,实现了提溴后酸性废水的达标排放以及废盐泥的再次利用,废水的净化成本低,以废治废,具有显著的环保效益。但是,该方法的工艺流程长,仅中和反应就需要6~60分钟,造成中和反应容器的容积变大,系统工艺参数调节难度加大,中和反应常常受原料成分变化的影响,致使溶气气浮系统运行的稳定性差,同时气浮过程需要的混/絮凝时间长、效率低下,还有气浮的产水质量波动也比较大,影响产水的后续应用。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种利用废盐泥处理提溴后酸性废水的方法和装置,系统流程短、反应效率高、控制更加精准,解决了提溴后酸性废水酸性高、腐蚀性强、污染环境、不能被后续工艺正常接收或者不能达标排放的环保问题,同时实现了纯碱、氯碱和真空制盐等盐化工企业生产过程中产生的废盐泥的综合利用,减少废物排放量,达到以废制废的目的,而且净化后的提溴后酸性废水品质提高、浊度很低。本发明的工艺方法简洁、高效,成本低廉,具有良好的环保效益。

[0008] 为达此目的,本发明的方法,包括如下步骤:

(1)将废盐泥先送至旋流分离器或者澄清桶,除去比重较大的泥沙,得到废盐泥浆液,再通过稠厚分离系统,分别得到废盐泥的滤清液和固含量43%~56%(质量比)的增稠盐泥浆料;

(2)将步骤(1)得到的废盐泥滤清液加入到溶气系统进水中,与经过加压的空气共同进入气浮装置的溶气系统,得到溶气水,空气在溶气水中的溶气量为200~400g/m<sup>3</sup>,溶气效率为90%~95%;

(3)将步骤(1)得到的增稠盐泥浆料先加入分散剂再进行研磨或粉碎,将增稠盐泥浆料中90%以上固体颗粒粒度降到80μm以下,再经过旋流分离,得到的上层浆料即为超细盐泥浆料;

(4)将提溴后的酸性废水送入气浮装置中的气浮混槽,将步骤(3)得到的超细盐泥浆料按照每立方提溴后酸性废水0.6~1.3kg的量加入到气浮混槽中与提溴后酸性废水混合反应,同时按照体积流量0~15%的比例加入步骤(2)得到的溶气水,超细盐泥浆料与提溴后酸性废水在气浮混槽中混合、反应,停留时间1~3分钟,得到pH值大于4.0的提溴后废水;

(5)将步骤(4)得到的pH值大于4.0的提溴后废水送入气浮池进水管线,在气浮池进水管线上先加入15~55ppm无机高分子混/絮凝剂,然后加入1~2ppm有机助凝剂,进行混/絮凝反应,然后再加入溶气水;气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s;

(6)将步骤(5)处理后的提溴后废水经过气浮池进水管线送入气浮装置布水系统,均匀进入气浮池,在气浮池中进一步反应并浮出其中的悬浮物,降低废水的浊度,提高pH值,得到净化后的近中性提溴后废水气浮产水,pH值大于6,浊度小于2NTU,部分气浮产水作

为溶气系统进水与步骤(1)得到的废盐泥滤清液混合后用于气浮装置溶气。

[0009] 步骤(1)所述的旋流分离器,分离粒度大于1mm,除去废盐泥中的大颗粒,分离率为废盐泥总体积的1%~2%;所述的澄清桶下端排泥量占废盐泥体积总量的1%~5%。所述的废盐泥,是指化学法盐水精制过程中除去饱和氯化钠盐水中的钙离子、镁离子和其它固体杂质时产生的废盐泥,优选石灰-纯碱法、石灰-碳酸铵法或者烧碱-纯碱法产生的废盐泥。废盐泥在旋流分离器或者澄清桶中除去其中的大颗粒固体杂质后送入盐泥浆料槽,盐泥浆料槽是稠厚分离系统的组成部分。

[0010] 步骤(1)中所述的稠厚分离系统包括盐泥浆料槽与陶瓷膜或者有机膜或者板框压滤机一种或几种的组合。为了得到澄清的废盐泥滤清液和固含量(质量比)43%~56%的增稠盐泥浆料,稠厚分离系统可以采用三种方式,其中一种方式采用盐泥浆料槽和外压式陶瓷膜的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,通过负压抽滤得到滤清液,同时使盐泥浆料槽中的浆料增稠到固含量(质量比)大于43%;另一种方式采用盐泥浆料槽、外压式陶瓷膜和压滤机的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,通过负压抽滤得到滤清液,使盐泥浆料槽中的浆料增稠到固含量(质量比)大于43%,再把增稠盐泥浆料进一步压滤提到固含量(质量比)50%以上,压滤的滤清液返回盐泥浆料槽;还有一种方式采用盐泥浆料槽、压滤机和陶瓷膜或者有机膜的组合,废盐泥浆料采用压滤机压滤得到固含量(质量比)43%~56%的增稠盐泥浆料,得到的滤清液经过陶瓷膜或者有机膜进一步过滤,过滤浓水返回盐泥浆料槽。陶瓷膜或者有机膜的过滤精度为20~100nm,过滤得到的滤清液浊度小于1NTU。增稠盐泥浆料固含量(质量比)优选45%~50%。

[0011] 步骤(2)所述的溶气水,是由步骤(1)得到的滤清液和步骤(6)得到的部分气浮产水混合后在溶气系统中制得,用于溶气系统进水的气浮产水占气浮总产水量的10%~20%,滤清液用量根据气浮产水用量确定,滤清液用量是所用气浮产水量的1%~7%(体积比),控制溶气水的pH值大于9,溶气效率92%~95%。

[0012] 步骤(3)所述的增稠盐泥浆料,加入质量比30~200ppm高分子有机分散剂,经过粉碎/研磨装置球磨或粉碎后,再次通过旋流分离器进行精选,分离粒度大于80 $\mu$ m,底层浆料返回粉碎/研磨装置再次处理,上层得到超细盐泥浆料。

[0013] 所述的高分子有机分散剂,包括分子量1000~5000的聚丙烯酸钠或分子量700万~900万的聚丙烯酰胺。分散剂的加入可以使超细盐泥浆料不易沉降,保持均匀状态,方便计量,成分均匀的浆料加入提溴后废水利于反应速度的控制。

[0014] 步骤(4)所述的溶气水通过布水管道由气浮混槽的下端或者底部加入;提溴后的酸性废水在气浮混槽中的停留时间1~2分钟。废盐泥采用计量泵控制加入量。

[0015] 步骤(5)所述的提溴后废水通过气浮池进水管线送入气浮池布水系统,气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s,气浮池进水管线上依次设置混/絮凝剂加入口、助凝剂加入口和溶气水加入口,混/絮凝剂在管线中反应40~60s后再依次加入助凝剂和溶气水。混/絮凝剂、助凝剂采用计量泵控制加药量。

[0016] 步骤(5)所述的无机高分子混/絮凝剂包括盐基度55%~65%的聚合硫酸铝或者盐基度50%~75%的聚合氯化铝,所述的有机助凝剂包括阴离子型聚丙烯酰胺,其分子量为1000万~1500万。

[0017] 步骤(6)所述的气浮装置为平流气浮或者浅层气浮,采用高溶气率、低回流比溶气气浮工艺,为保证气浮效果,气浮池高度不小于1.8米,提溴后废水在气浮池的停留时间控制在15~20分钟。

[0018] 本发明的装置,包括旋流分离器或澄清桶,稠厚分离系统,粉碎/研磨装置,旋流分离器,盐泥储罐,依次以管线连接,盐泥储罐通过加药管线连接至气浮混槽,气浮混槽设有提溴后废水入口和溶气水入口,气浮混槽通过气浮池进水管线连接至气浮池,管线上依次间隔设置混/絮凝剂入口、助凝剂入口和溶气水入口,气浮池设置气浮产水管线和浮渣出口,前述的旋流分离器或澄清桶,设有废盐泥入口和泥沙排放口,稠厚分离系统还设置有滤清液管线连接到溶气装置,气浮产水管线上设置支线作为回流管线连接到溶气装置,溶气装置后设置溶气水管线,分别连接至气浮混槽的溶气水入口和气浮池进水管线的溶气水入口。

[0019] 优选的,所述的气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s,混/絮凝剂加入口与助凝剂加入口之间的距离满足混/絮凝剂加入后反应时间40~60s。

[0020] 优选的,所述的稠厚分离系统包括盐泥浆料槽与陶瓷膜或者有机膜或者板框压滤机一种或几种的组合,陶瓷膜或者有机膜的过滤精度为20~100nm。

[0021] 优选的,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽和外压式陶瓷膜的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统。

[0022] 优选的,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽、外压式陶瓷膜和压滤机的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统,盐泥浆料槽稠厚侧设置管线连接至压滤机,压滤机设置清液回流管线连接至盐泥浆料槽入口。

[0023] 优选的,所述的稠厚分离系统采用盐泥浆料槽、压滤机和陶瓷膜或者有机膜的组合,盐泥浆料槽通过管线连接至压滤机,压滤机通过滤清液管线连接至陶瓷膜或者有机膜,再通过浓水回流管线连接至盐泥浆料槽。

[0024] 优选的,所述的粉碎/研磨装置包括湿式球磨机或者液体粉碎机。

[0025] 优选的,所述的气浮池高度不小于1.8米。

[0026] 通过以上步骤处理后,提溴后废水pH值大于6,浊度降至2NTU以下,可以直接应用于下游工艺,也达到环保排放的酸碱度和浊度要求。

[0027] 氯化钠盐水精制过程中产生的废盐泥和提溴后酸性废水的成分相近(见表2),调节提溴后废水酸性的过程,不会带入其它成分造成提溴后废水的二次污染,是中和提溴后废水的良好原料。中和提溴后废水过程中,废盐泥带入的固体悬浮物可以和提溴后废水中原有的其它悬浮物在气浮降浊过程中一并除去,不会影响后续使用。通过此方法可以达到以废治废的良好效果。

[0028] 表2干基盐泥的pH值和典型组成

pH值	NaCl%	CaCO <sub>3</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub> (以CaCO <sub>3</sub> 计)	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	酸不溶物
10~11	26%	41%	24%	2%	9%

废盐泥中的固相物质主要是 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等物质,悬浮性较强,处理提溴后废水时会带来浊度上升。采用自然沉淀法降低浊度,需要较大沉降空间、耗时长,且易滋生微生物,溶气气浮对 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等物质的浮出效果较好,可以高效、快速地去水体(包括提溴后废水)中原有和新带入的各种悬浮物,有效降低浊度。

[0029] 为了提高废盐泥中和提溴后废水的反应效果,本发明通过对废盐泥精细预制,制备了稳定的超细盐泥浆料,使反应速度大大加快,同时减少了其它杂质的带入。

[0030] 为了达到良好的混凝效果,本发明采用快速混/絮凝技术,在气浮装置的气浮混槽进行初步中和反应,然后在气浮池进水管线中完成混/絮凝反应,混槽中未完成反应的悬浮物也参与混/絮凝过程,提溴废水pH的调节可以在气浮池中继续完成,与现有二次混凝工艺相比,效率大大提升。

[0031] 本发明的气浮过程采用高溶气效率、低回流比溶气气浮工艺,对提溴后废水可以实现良好的降浊效果。采用废盐泥滤清液和气浮产水制取溶气水可以实现良好的溶气效果,微气泡聚并和破碎的时间延长,微气泡尺寸发生改变几率减小,气浮浮选效果更好,产水品质提升。

[0032] 本发明通过对废盐泥的精细预制,特别是结合溶气气浮的工艺特点,对盐泥不同形态的成分区别利用,提高了盐泥的利用效率,同时赋予溶气气浮在提溴后废水处理中新的功能,充分发挥了溶气气浮在处理提溴后废水中的技术优势,和现有技术相比,废水处理系统运行时间大大缩短,装置容积明显减小,效率大大提高,技术参数的运行调试周期缩短,系统稳定性大大增加,净化后的提溴后酸性废水品质提高,酸腐蚀性显著降低,不会对周围环境造成酸性污染,实现了以废制废,处理成本低廉,是一种简洁、高效、低成本的提溴后废水处理办法。

## 附图说明

[0033] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细描述:

图1是为本发明工艺流程图;

图2是为本发明装置结构示意图。

## 具体实施方式

[0034] 实施例1

本实施例中,用废盐泥调节反渗透膜法海水淡化的浓海水提溴后废水的酸性(pH值为2~3),并降低其浊度。废盐泥来自纯碱生产盐水精制工序,干基各组分含量:

项目	$\text{NaCl}$	$\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (以 $\text{CaCO}_3$ 计)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_4$	酸不溶物
含量	24.8%	37.9%	26.5%	2.2%	8.4%

参照附图1,具体工艺过程如下:

(1) 将废盐泥送至旋流分离器,分离粒度大于1mm,除去比重较大的泥沙,排砂量为废盐泥总体积的1%~2%,得到废盐泥浆液进入稠厚分离系统的盐泥浆料槽,将外压式陶瓷

膜放置于盐泥浆料槽中,通过负压抽滤得到滤清液,过滤精度为80~100nm,滤清液浊度为0.8~1NTU,浆料槽中的废盐泥经过陶瓷膜抽滤,浆料增稠到固含量(质量比)43%~45%。

[0035] (2)步骤(1)的滤清液与溶气系统进水混合,送至气浮装置的溶气系统制取溶气水;具体为:溶气系统进水为以下步骤(6)回流的气浮产水,回流的气浮产水量为产水体积总量的10%~12%,滤清液的用量是回流的气浮产水体积用量的1%~2%,以上进水加压进入气浮装置的溶气系统,同时将空气加压至0.4MPa以上也进入溶气系统,空气在溶气水中的溶气量为 $210\text{g}/\text{m}^3$ ,溶气效率达到90%;

(3)在步骤(1)得到的固含量(质量比)43%~45%的盐泥浆料中加入80~160ppm聚丙烯酸钠(分子量4000~5000),送至湿式球磨机使盐泥浆料中90%固体颗粒粒度降到 $80\mu\text{m}$ 以下,出料再次经过旋流分离,分离粒度大于 $80\mu\text{m}$ ,上层浆料即为超细盐泥浆料,送入盐泥储罐,底层浆料返回湿式球磨机再次处理;

(4)将提溴后的酸性废水送入气浮装置中的气浮混槽,将步骤(3)得到的超细盐泥浆料通过计量泵加入到气浮混槽中与提溴后酸性废水混合反应,加入量为每立方提溴后酸性废水加入0.6~0.7kg;同时通过布水管道由气浮混槽的下端加入溶气水,超细盐泥浆料与提溴后酸性废水在气浮混槽中混合、反应,停留时间1~3分钟,提溴后废水pH值由2~3提高到4.0~4.5;

(5)将步骤(4)得到的pH值4.0~4.5的提溴后废水由气浮进水泵通过气浮池进水管线送入气浮池,在气浮池进水管线上先加入15~20ppm聚合氯化铝(盐基度65%~75%),与提溴后废水在管线中反应30~40秒后,加入1~1.5ppm聚丙烯酰胺,聚丙烯酰胺的分子量为1000万,进行混/絮凝反应,然后再加入溶气水;设置气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s;

(6)步骤(5)处理后的提溴后废水经过气浮池进水管线进入气浮装置布水系统,均匀进入气浮池,气浮池高度1.8米,在气浮池中停留15~20分钟,进一步反应并浮出其中的悬浮物,降低废水的浊度,提高pH值,得到净化后的近中性提溴后废水气浮产水。气浮装置为溶气气浮,由溶气系统、气浮混槽、气浮池、布水系统、加药系统和产水槽等组成,不同组件之间通过管线连接(下同)。

[0036] 通过以上步骤,提溴后废水的pH值提高到6以上,水体浊度小于2NTU。

#### [0037] 实施例2

本实施例中,用废盐泥调节地下卤水提溴后的酸性废水(pH值为2~3),并降低其浊度。废盐泥由氯碱生产盐水精制工序取得,干基各组分含量:

项目	NaCl%	$\text{CaCO}_3+\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以 $\text{CaCO}_3$ 计)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_4$	酸不溶物
含量	23.4%	43.5%	19.8%	2.7%	10.3%

参照附图1,具体工艺过程如下:

(1)将废盐泥送至旋流分离器,分离粒度大于1mm,除去比重较大的泥沙,排砂量为废盐泥总体积的1%~2%,得到废盐泥浆液进入稠厚分离系统的盐泥浆料槽,废盐泥浆料用泵加压送入压滤机压滤得到固含量(质量比)50%~55%增稠盐泥浆料,压滤机滤清液经过

内压管式聚醚醚酮有机超滤膜过滤得到澄清的滤清液,过滤浓水回到压滤机之前的盐泥浆料槽继续压滤;有机膜的过滤精度为20~30nm,过滤得到的滤清液浊度0.3~0.5NTU;

(2) 步骤(1)的滤清液与溶气系统进水混合,送至气浮装置的溶气系统制取溶气水;具体为:溶气系统进水为以下步骤(6)回流的气浮产水,回流的气浮产水量为产水体积总量的18%~20%,滤清液的用量是回流的气浮产水体积用量的5%~7%,以上进水加压进入气浮装置的溶气系统,同时将空气加压至0.6MPa以上也进入溶气系统,空气在溶气水中的溶气量为320g/m<sup>3</sup>,溶气效率达到92%;

(3) 在步骤(1)得到的固含量(质量比)50%~55%的盐泥浆料中加入30~80ppm阴离子型聚丙烯酰胺(分子量700万~900万),送至液体粉碎机使盐泥浆料中90%固体颗粒粒度降到50μm以下,出料再次经过旋流分离,分离粒度大于50μm,上层浆料即为超细盐泥浆料,送入盐泥储罐,底层浆料返回液体粉碎机再次处理;

(4) 将提溴后的酸性废水送入气浮装置中的气浮混槽,将步骤(3)得到的超细盐泥浆料通过计量泵加入到气浮混槽中与提溴后酸性废水混合反应,加入量为每立方提溴后酸性废水加入1.1~1.3kg,同时按照11%~14%的流量比例通过布水管道由气浮混槽的底部加入来自步骤(2)的溶气水,超细盐泥浆料与提溴后酸性废水在气浮混槽(高位槽)中混合、反应,停留时间1~3分钟,提溴后废水pH值由2~3提高到4.5~5.0;

(5) 将步骤(4)得到的pH值4.5~5.0的提溴后废水由气浮混槽(高位槽)通过气浮池进水管线自流进入气浮池,在气浮池进水管线上先加入25~30ppm聚合氯化铝(盐基度50%~55%),与提溴后废水在管线中反应40~50秒后,加入1~1.3ppm聚丙烯酰胺,聚丙烯酰胺的分子量为1500万,进行混/絮凝反应,然后再加入溶气水;设置气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s;

(6) 步骤(5)处理后的提溴后废水经过气浮池进水管线进入气浮装置布水系统,均匀进入气浮池,气浮池高度2.5米,在气浮池中停留15~20分钟,进一步反应并浮出其中的悬浮物,降低废水的浊度,提高pH值,得到净化后的近中性提溴后废水气浮产水。

[0038] 通过以上步骤,提溴后废水的pH值提高到6以上,水体浊度小于1.5NTU。

### [0039] 实施例3

本实施例中,用废盐泥调节反渗透膜法海水淡化的浓海水提溴后的废水(pH值为2~3),并降低其浊度。采用的废盐泥由MVR制取NaCl盐水精制工序取得,干基各组分含量:

项目	NaCl%	CaCO <sub>3</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub> (以CaCO <sub>3</sub> 计)	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	酸不溶物
含量	27.1%	37.3%	24.4%	2.7%	8.3%

参照附图1,具体工艺过程如下:

(1) 将废盐泥送至澄清桶,从澄清桶下端排沙口排出比重较大的泥沙,排砂量为废盐泥总体积的3%~5%,得到废盐泥浆液进入稠厚分离系统的盐泥浆料槽,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,通过负压抽滤得到滤清液,过滤精度为50~80nm,滤清液浊度为0.5~0.8NTU,通过抽滤使盐泥浆料槽中的浆料增稠到固含量(质量比)大于43%,然后把增稠盐泥浆料用泵送入压滤机进一步压滤,提高固含量(质量比)到50%~55%,压滤机滤清液

返回盐泥浆料槽；

(2) 步骤(1)的滤清液与溶气系统进水混合,送至气浮装置的溶气系统制取溶气水;具体为:溶气系统进水为以下步骤(6)回流的气浮产水,回流的气浮产水量为产水体积总量的14%~16%,滤清液的用量是回流的气浮产水体积用量的3%~5%,以上进水加压进入气浮装置的溶气系统,同时将空气加压至0.8MPa以上也进入溶气系统,空气在溶气水中的溶气量为 $380\text{g}/\text{m}^3$ ,溶气效率达到~95%;

(3) 在步骤(1)得到的固含量(质量比)50%~55%的盐泥浆料中加入质量比140~200ppm的聚丙烯酸钠(分子量2000~4000),送至湿式球磨机使盐泥浆料中90%固体颗粒粒度降到 $70\mu\text{m}$ 以下,出料再次经过旋流分离,分离粒度大于 $70\mu\text{m}$ ,上层浆料即为超细盐泥浆料,送入盐泥储罐,底层浆料返回湿式球磨机再次处理;

(4) 将提溴后的酸性废水送入气浮装置中的气浮混槽,将步骤(3)得到的超细盐泥浆料通过计量泵加入到气浮混槽中与提溴后酸性废水混合反应,加入量为每立方提溴后酸性废水加入0.8~1.1kg;同时按照5~8%的流量比例通过布水管道由气浮混槽的底部加入来自步骤(2)的溶气水,超细盐泥浆料与提溴后酸性废水在气浮混槽中混合、反应,停留时间1~3分钟,提溴后废水pH值由2~3提高到4.0~5.0;

(5) 将步骤(4)得到的pH值4.0~5.0的提溴后废水由气浮进水泵通过气浮池进水管线送入气浮池,在气浮池进水管线上先加入35~55ppm聚合硫酸铝(盐基度55%~65%),与提溴后废水在管线中反应45~55秒后,加入1~1.5ppm聚丙烯酰胺,聚丙烯酰胺的分子量为1200万,进行混/絮凝反应,然后再加入溶气水;设置气浮池进水管线的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s;

(6) 步骤(5)处理后的提溴后废水经过气浮池进水管线进入气浮装置布水系统,均匀进入气浮池,气浮池高度2.8米,在气浮池中停留15~20分钟,进一步反应并浮出其中的悬浮物,降低废水的浊度,提高pH值,得到净化后的近中性提溴后废水气浮产水。

[0040] 通过以上步骤,提溴后废水的pH值大于提高到6以上,水体浊度小于2NTU。

#### [0041] 实施例4

参照附图2,该利用废盐泥处理提溴后酸性废水的装置,包括旋流分离器或澄清桶1,稠厚分离系统2,粉碎/研磨装置3,旋流分离器4,盐泥储罐5,气浮混槽6,气浮池进水管线7,气浮池8,溶气装置9,混/絮凝剂加入口10,助凝剂加入口11,气浮产水管线12,气浮产水回流管线13,滤清液管线14。

[0042] 旋流分离器或澄清桶1,稠厚分离系统2,粉碎/研磨装置3,旋流分离器4,盐泥储罐5,依次以管线连接,盐泥储罐5通过加药管线连接至气浮混槽6,气浮混槽6通过气浮池进水管线7连接至气浮池8,气浮池进水管线7上依次间隔设置混/絮凝剂加入口10、助凝剂加入口11和溶气水加入口,气浮池8设置气浮产水管线12和浮渣出口,稠厚分离系统还设置有滤清液管线14连接到溶气装置9,气浮产水管线12上设置支线作为回流管线13连接到溶气装置,溶气装置后设置溶气水管线,分别连接至气浮混槽的溶气水入口和气浮池进水管线的溶气水入口。

[0043] 以上管线根据工艺要求设置必要的仪表、阀门、泵等常规仪器设备。

[0044] 本实施例中,气浮池进水管线7的最小长度满足从加入混/絮凝剂开始提溴后废水在管线中的停留时间50~70s,混/絮凝剂加入口10与助凝剂加入口11之间的距离满足混/

絮凝剂加入后反应时间40~60s。粉碎/研磨装置3包括湿式球磨机或者液体粉碎机。气浮装置为平流气浮或者浅层气浮,采用高溶气率、低回流比溶气气浮工艺,气浮池8高度不小于1.8米。稠厚分离系统2包括盐泥浆料槽与陶瓷膜或者有机膜或者板框压滤机一种或几种的组合,陶瓷膜或者有机膜的过滤精度为20~100nm。可以从下述的几种组合方式中选用一种:

稠厚分离系统2采用盐泥浆料槽和外压式陶瓷膜的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统。

[0045] 稠厚分离系统2采用盐泥浆料槽、外压式陶瓷膜和压滤机的组合,将外压式陶瓷膜放置于盐泥浆料槽中,并连接到负压系统,盐泥浆料槽稠厚侧设置管线连接至压滤机,压滤机设置清液回流管线连接至盐泥浆料槽入口。

[0046] 稠厚分离系统2采用盐泥浆料槽、压滤机和陶瓷膜或者有机膜的组合,盐泥浆料槽通过管线连接至压滤机,压滤机通过滤清液管线连接至陶瓷膜或者有机膜,再通过浓水回流管线连接至盐泥浆料槽。

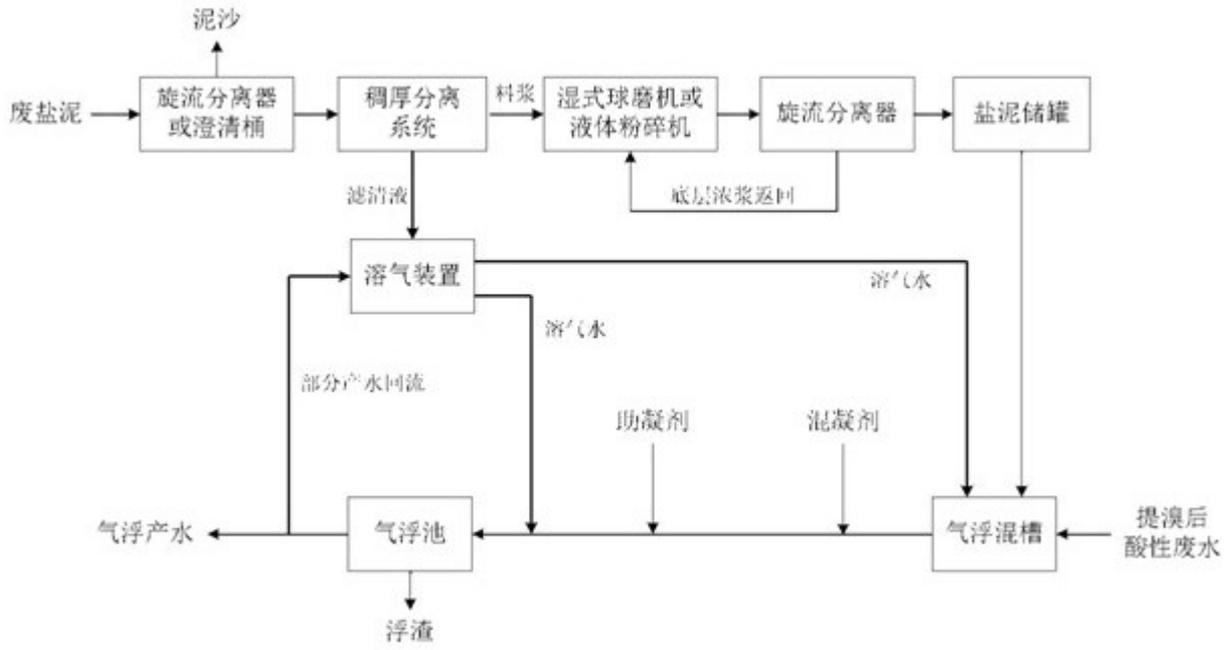


图1

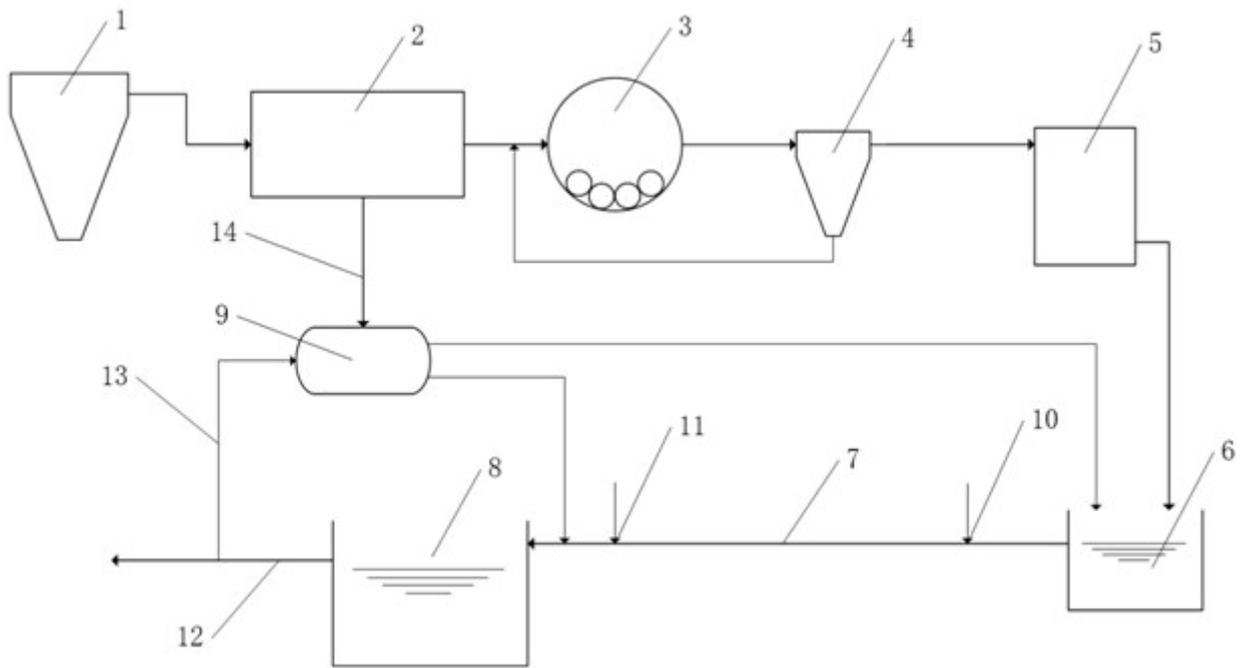


图2