

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103025403 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201180030387. X

代理人 丁香兰 庞东成

(22) 申请日 2011. 06. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 15/04 (2006. 01)

61/357, 591 2010. 06. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041587 2011. 06. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/163451 EN 2011. 12. 29

(71) 申请人 维利亚水务解决方案及技术支持公司

地址 法国圣莫里斯

(72) 发明人 K·班纳吉 C·D·布卢门沙因  
R·G·库克 J·C·施拉德

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

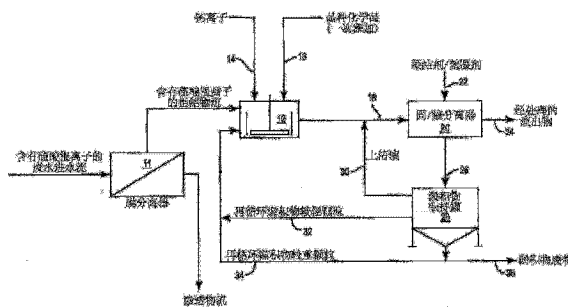
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

降低废水流中硫酸盐浓度的方法

(57) 摘要

一种降低废水中硫酸盐浓度的方法, 所述方法包括将废水流引导至沉淀反应器, 并将废水流与钙源和钙盐晶种材料混合以使硫酸钙沉淀。然后将沉淀的硫酸钙从经处理的流出物中分离并引导至沉降罐, 在沉降罐中沉淀的硫酸钙分离为较重的硫酸钙沉淀物和较轻的硫酸钙沉淀物。分别地将较重的硫酸钙沉淀物和较轻的硫酸钙沉淀物再循环至沉淀反应器。在沉淀反应器中保持预定的固体的质量比。



1. 一种降低含水流体中硫酸盐浓度的方法,所述方法包括:

将钙源和钙盐晶种材料与所述含水流体混合;

在将所述钙源和钙盐晶种材料与所述含水流体混合之后,使硫酸钙从所述含水流体中沉淀,并使所述含水流体中的硫酸根离子吸附在沉淀的硫酸钙上和所述钙盐晶种材料上;

将所述沉淀的硫酸钙从所述含水流体中分离,并产生其中至少含有部分的溶解的钙和硫酸盐的经处理的含水流体;

将铝盐与所述经处理的含水流体混合;和

在将所述铝盐与所述经处理的含水流体混合之后,使硫铝酸钙从所述经处理的含水流体中沉淀,并产生硫酸盐浓度实质上低于所述含水流体中的硫酸盐浓度的第二经处理的含水流体。

2. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法包括将一部分沉淀的硫铝酸钙从所述经处理的含水流体中分离,并将分离的硫铝酸钙的 pH 调整为约 6.0 ~ 约 6.5,使硫酸钙溶解和使氢氧化铝沉淀。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在将所述沉淀的硫酸钙从所述含水流体中分离并产生经处理的流出物之后,所述方法还包括将所述沉淀的硫酸钙再循环和将再循环的所述沉淀的硫酸钙与所述含水流体混合。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,在将再循环的所述沉淀的硫酸钙与所述含水流体混合的同时,在所述含水流体中保持预定的固体的质量比,所述质量比为再循环的所述沉淀的硫酸钙的重量与所述含水流体中新沉淀的硫酸钙的重量之比。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述质量比为 5:1 ~ 30:1。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在将所述沉淀的硫酸钙从所述含水流体中分离之后,所述方法还包括:

将具有较大粒径的较重的硫酸钙沉淀物与具有较小粒径的较轻的硫酸钙沉淀物分离;和

分别地将所述较重的硫酸钙沉淀物和所述较轻的硫酸钙沉淀物再循环,并将再循环的所述较重的硫酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫酸钙沉淀物与所述含水流体混合。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,在将再循环的所述较重的硫酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫酸钙沉淀物与所述含水流体混合的同时,在所述含水流体中保持预定的固体的质量比,所述质量比为再循环的所述沉淀的硫酸钙的重量与所述含水流体中新沉淀的硫酸钙的重量之比,并且所述质量比为 5:1 ~ 30:1。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在使硫铝酸钙沉淀之后,所述方法包括:

将具有较大粒径的较重的硫铝酸钙沉淀物与具有较小粒径的较轻的硫铝酸钙沉淀物分离;和

分别地将所述较重的硫铝酸钙沉淀物和所述较轻的硫铝酸钙沉淀物再循环,并将再循环的所述较重的硫铝酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫铝酸钙沉淀物与所述经处理的含水流体混合。

9. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括:

将具有较大粒径的较重的硫酸钙沉淀物与具有较小粒径的较轻的硫酸钙沉淀物分离;

分别地将所述较重的硫酸钙沉淀物和所述较轻的硫酸钙沉淀物再循环,并将再循环的所述较重的硫酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫酸钙沉淀物与所述含水流体混合;

将具有较大粒径的较重的硫铝酸钙沉淀物与具有较小粒径的较轻的硫铝酸钙沉淀物分离;和

分别地将所述较重的硫铝酸钙沉淀物和所述较轻的硫铝酸钙沉淀物再循环,并将再循环的所述较重的硫铝酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫铝酸钙沉淀物与所述经处理的含水流体混合。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中:

在将再循环的所述较重的硫酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫酸钙沉淀物与所述含水流体混合的同时,在所述含水流体中保持预定的固体的质量比,所述质量比为再循环的所述沉淀的硫酸钙的重量与所述含水流体中新沉淀的硫酸钙的重量之比,并且所述含水流体中的固体的质量比为 5:1 ~ 30:1;并且

在将再循环的所述较重的硫铝酸钙沉淀物和再循环的所述较轻的硫铝酸钙沉淀物与所述经处理的含水流体混合的同时,在所述经处理的含水流体中保持预定的固体的质量比,所述质量比为再循环的所述沉淀的硫铝酸钙的重量与所述经处理的含水流体中新沉淀的硫铝酸钙的重量之比,并且所述经处理的含水流体中的固体的质量比为 5:1 ~ 30:1。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述钙盐晶种材料包括硫酸钙半水合物,并且所述钙源包括石灰、氯化钙或者石灰和氯化钙的组合。

12. 如权利要求 2 所述的方法,所述方法还包括将再循环的氢氧化铝与所述经处理的含水流体混合。

13. 如权利要求 2 所述的方法,其中,在使硫酸钙溶解和使氢氧化铝沉淀之后,所述方法还包括:

将溶解的硫酸钙与沉淀的氢氧化铝分离;

将分离的氢氧化铝与所述经处理的含水流体混合;

将石灰与所述溶解的硫酸钙混合并形成饱和硫酸钙溶液;和

将所述饱和硫酸钙溶液与所述含水流体混合。

14. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括:

引导含有硫酸根离子的废水进水流通过膜分离器,并形成拒绝物流和渗透物流,其中,所述拒绝物流含有比所述渗透物流实质上更多的硫酸根离子,并且所述拒绝物流形成所述含水流体。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述拒绝物流的溶解的硫酸根离子的浓度至少为约 3500mg/L。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中,将所述钙源和所述钙盐晶种材料与所述含水流体混合进行约 25 分钟,并且在混合约 25 分钟之后,所述含水流体具有约 1320mg/L 的溶解的硫酸根离子的浓度和约 1870mg/L 的溶解的硫酸钙的浓度。

## 降低废水流中硫酸盐浓度的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种降低水流中硫酸盐浓度的方法,更具体而言涉及在排放或再循环纳米过滤或反渗透膜分离拒绝物流之前降低其中的硫酸盐浓度。

### 背景技术

[0002] 钢铁、采矿、电镀、采油及精炼作业和微电子工业中产生的工业废水通常含有高浓度硫酸盐和其他污染物。由于其对环境的影响,新规定的颁布往往限制排放的废水中可以存在的硫酸盐的量。此外,未排放于环境中但在其他应用中再利用的废水通常必须进行处理,以降低硫酸盐的高浓度。高浓度的硫酸盐会促进在废水处理装置上结垢,降低饮用水品质和影响环境。例如,水中的高硫酸盐浓度会导致水具有难闻的味道,并可能对人类和动物具有促使腹泻的作用。作为另一实例,硫酸盐为雨水中的主要溶解成分,可以化学还原而形成硫化物,后者已知可腐蚀许多种金属。

[0003] 一些硫酸盐去除方法不是环境友好的,需要使用更多化学品,并且成本很高,因而不是最高效的。利用硫化钡的方法需要使用归因于温室效应的二氧化碳,包含必须被除去以防止腐蚀金属的硫化物,并且必须遵守关于可能有毒和爆炸的钡排放的规定。使用生物方法可能在保持适于细菌存活的最优且稳定的条件方面带来困难。它们也导致生成难以去除的硫化物和促成污染的代谢废物。因此,本说明书所公开的方法通过利用仅需要钙和钙盐的方法而可以被认为是更加环境友好和高效的。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及降低废水中硫酸盐浓度的方法。所述方法包括将具有一定硫酸盐浓度的废水流引导至沉淀反应器中,并将废水流与钙源和钙盐晶种材料在沉淀反应器中混合以沉淀硫酸钙。废水流中的硫酸根离子吸附在沉淀的硫酸钙上和钙盐晶种材料上。含有沉淀的硫酸钙的废水流被引导至分离器,在该分离器中沉淀的硫酸钙从经处理的流出物中分离。沉淀的硫酸钙随后被引导至沉降罐,并再循环至沉淀反应器。

[0005] 在另一实施方式中,沉淀的硫酸钙随后被引导至沉降罐,在沉降罐中具有较大粒径的较重的硫酸钙沉淀物沉降至沉降罐的底部,而具有较小粒径的较轻的硫酸钙沉淀物沉降至沉降罐的中部。分别地将较重的硫酸钙沉淀物和较轻的硫酸钙沉淀物再循环至沉淀反应器。

[0006] 在又一实施方式中,在沉淀反应器中保持预定的固体的质量比。预定的质量比为置于沉淀反应器中的再循环的沉淀的硫酸钙的重量与置于沉淀反应器中的经处理的含水流体中新沉淀的硫酸钙的重量之比。

[0007] 在阅读以下详细说明和在查看附图之后,本领域技术人员将认识到其他特征和优点。

### 附图说明

[0008] 图 1 是描述本发明的一个实施方式的示意图。

[0009] 图 2 是描述本发明的另一个实施方式的示意图。

[0010] 图 3 是描述硫酸钙沉淀动力学的图。

### 具体实施方式

[0011] 用于降低水流中的硫酸盐浓度的系统在图 1 中总体上由附图标记 10 指示。虽然本发明的方法可以用于处理具有较高硫酸盐浓度的任何水流,但是图 1 所示的实施方式特别适于降低具有高硫酸盐浓度的膜分离拒绝物流中的硫酸盐浓度。例如,在典型的废水处理方法中,使废水接触如纳米过滤膜或反渗透膜等膜。纳米过滤是一种交叉流分离方法,其中原料流与膜呈正切地流动,使得纯溶剂流过作为渗透物。在反渗透过程中,对膜的含有溶质的一侧施加比渗透压大的压力,使得纯溶剂流过作为渗透物。在每种分离方法中,膜渗透物流都具有降低的硫酸盐浓度,而膜拒绝物流则具有升高的硫酸盐浓度。通常,拒绝物流具有比膜处理之前的废水进水中的硫酸盐浓度高 2 ~ 10 倍的硫酸盐浓度。

[0012] 在可将膜拒绝物流再使用或排放之前,必须降低硫酸盐浓度。在传统方法中,膜拒绝物流中的硫酸盐浓度通过化学沉淀法来降低。例如,向膜拒绝物流中添加钙源,以使钙离子与拒绝物流中的硫酸根离子反应,从而产生硫酸钙沉淀。然而,许多水处理方法涉及防垢剂的使用,所述防垢剂会干扰沉淀以降低在处理装置上结垢,并防止膜被水垢沉积物堵塞。即使不存在防垢剂,硫酸钙仍会溶解于溶液中,只有在硫酸钙的浓度超过理论饱和值的 140% 时才会沉淀。例如,在 30°C 时在 0.01M 的溶液中硫酸钙的理论饱和值为约 2000mg/L。然而,实际上,硫酸钙在浓度高达约 2800mg/L 时仍溶解在溶液中。离子强度也是废水处理中的一个主要关注的问题。废水通常含有许多在水中离解的离子化合物。提高硫酸钙溶液的离子强度也会提高硫酸钙在溶液中的溶解性。例如,离子强度由 0.01M 提高至 1.0M 将使硫酸钙的理论溶解度提高超过 2 倍。因此,具有高离子强度的硫酸钙溶液不容易形成硫酸钙沉淀。因此,简单地向含有硫酸根离子并具有高离子强度的溶液添加钙源不会在废水中形成大量的硫酸钙沉淀。

[0013] 如图 1 所示,用于降低废水流中的硫酸盐浓度的系统总体上由附图标记 10 指示。首先将含有溶解的硫酸根离子的废水流引导通过膜分离器 11,所述膜分离器 11 产生渗透物流和含有溶解的硫酸根离子的膜拒绝物流。将膜拒绝物流从膜分离器 11 引导至具有高速混合器的反应器 12。不过,具有一定硫酸盐浓度的任何废水流都可以在此处所述的系统中处理。在一个实施方式中,反应器为 Veolia Water 专有的 TURBOMIX 反应器,其包含具有混合器的竖管。在另一实施方式中,反应器为常规反应器,如完全混合式反应器或连续流搅拌式罐式反应器。具有一定硫酸盐浓度的膜拒绝物流或废水流在反应器 12 中与钙离子源和晶种材料混合。钙离子源通常为石灰、氯化钙或其组合,并通过入口 14 添加至反应器 12 中的膜拒绝物流。如上所述,向含有硫酸根离子的废水添加钙源促进了硫酸钙的沉淀。晶种材料通过入口 16 添加至反应器 12,其通常为硫酸钙半水合物,但也可以是任何不溶性钙盐。通常,晶种材料仅向反应器 12 中的废水中添加一次。

[0014] 晶种材料具有高反应性表面,其提高反应驱动力和系统的可用自由能。晶种材料的反应性表面驱动膜拒绝物流中的硫酸钙形成反应。反应器 12 中的废水中的硫酸根离子吸附在晶种材料的反应性表面上,并吸附在新沉淀的硫酸钙固体的反应性表面上。因此,晶

种材料的添加可使硫酸钙在废水中的沉淀增加。如本说明书中所讨论的,经处理的废水中溶解的硫酸钙的浓度通常被降低至与其饱和值接近的值。

[0015] 将含有沉淀的硫酸钙的反应器 12 中的经处理的废水由反应器 12 经管道 18 引导至固 / 液分离器 20。在一个实施方式中,固 / 液分离器为 Veolia Water 专有的 MULTIFLO 系统。在另一些实施方式中,固 / 液分离器为常规澄清器或膜分离单元。固 / 液分离器 20 将硫酸钙沉淀物从经处理的流出物中分离。在图 1 所示的实施方式中,将凝结剂和 / 或絮凝剂通过入口 22 添加至固 / 液分离器 20 中的经处理的水中。凝结剂和 / 或絮凝剂促进经处理的废水中固体的凝集和沉降。固 / 液分离器 20 中沉淀的硫酸钙固体形成沉降至罐底部的淤积物。将经处理的流出物通过管道 24 从固 / 液分离器 20 的上部导出并离开固 / 液分离器 20。将淤积物通过管道 26 由固 / 液分离器 20 的底部引导至淤积物保持罐 28 以进行进一步沉降。具有较大粒径的较重的硫酸钙沉淀物沉降在淤积物保持罐 28 的底部。具有较小粒径和较高表面积较轻的硫酸钙沉淀物位于淤积物保持罐 28 的中部。含有极少或者不含悬浮硫酸钙的水性上清液形成在淤积物保持罐 28 的上部。

[0016] 位于淤积物保持罐 28 的上部的水性上清液通过管道 30 由淤积物保持罐再循环至固 / 液分离器 20。这使上清液中的任何残留的悬浮固体都再接触凝结剂和 / 或絮凝剂,从而使残留的悬浮固体可以从系统 10 中除去而作为经处理的流出物。一部分较轻的硫酸钙沉淀物通过管道 32 由淤积物保持罐 28 再循环至反应器 12,而一部分较重的硫酸钙沉淀物通过管道 34 由淤积物保持罐 28 再循环至反应器 12。此外,一些较重的硫酸钙沉淀物可以通过管道 36 废弃,以在装置外处理之前进行脱水。较轻的和较重的硫酸钙沉淀物都再循环至反应器 12,以在反应器 12 中保持预定的固体的质量比。如在反应器 12 的情形中所使用的,所述质量比是由再循环的淤积物产生的硫酸钙固体的重量与沉淀反应过程中废水中产生的新沉淀的硫酸钙固体的重量之比。通常质量比为 5:1 ~ 30:1。

[0017] 可以调节质量比以应对工艺中经常改变的变量,如进水品质、流出水品质、温度、离子强度、硫酸盐浓度和硫酸钙沉淀。再循环的硫酸钙沉淀物提供增加系统自由能的额外的反应性表面,并为反应器 12 中的硫酸钙沉淀反应提供连续的驱动力。废水中的硫酸根离子和新形成的硫酸钙沉淀物吸附在再循环的硫酸钙的反应性表面上。因此,在本方法中利用再循环的硫酸钙固体降低了对于如额外的晶种材料等额外的原料的需求,由此提高本方法的效率并降低与方法有关的成本。

[0018] 上述再循环步骤的一个可选项是将淤积物通过管道 34 由淤积物保持罐 28 的底部泵送至水力旋流器。水力旋流器被设计为将较大和较小的颗粒分离至两种流体中。较大粒径的颗粒通常到达水力旋流器的底部,而较小的颗粒到达水力旋流器的顶部。颗粒的这种分离可使较小和较大的颗粒返回至反应器 12 得到更大的个体控制和适应性。

[0019] 在另一个实施方式中,如图 2 所示,通过管道 24 离开固 / 液分离器 20 的经处理的流出物形成被引导至系统 50 进行进一步处理的进水流。如上所述,所有溶解的钙和硫酸根离子在图 1 所述的过程中都不沉淀。因此,引导至系统 50 的进水流含有一些溶解的钙和硫酸根离子。在图 2 所示的实施方式中,将含有溶解的钙和硫酸根离子的进水流由管道 24 引导至反应器 52。在一个实施方式中,反应器为 Veolia Water 专有的 TURBOMIX 反应器。在另一些实施方式中,反应器为常规反应器,如完全混合式反应器或连续流搅拌式罐式反应器。进水流在反应器中 52 与通过入口 54 添加至反应器 52 的铝盐混合。向含有溶解的硫

酸钙的进水流添加铝促进了硫铝酸钙的沉淀。添加至反应器 52 的铝盐可以是氢氧化铝, 铝酸钙, 水合铝酸钙, 氯化铝和石灰或氢氧化钠的组合, 或者可形成氢氧化铝的化学品的任何组合。

[0020] 将含有沉淀的硫铝酸钙的进水流通过管道 56 由反应器 52 引导至固 / 液分离器 58。在一个实施方式中, 固 / 液分离器为 Veolia Water 专有的 MULTIFLO 系统。在另一些实施方式中, 固 / 液分离器例如为常规澄清器或膜分离单元。固 / 液分离器 58 将硫铝酸钙沉淀物从经处理的流出物中分离。在图 2 所示的实施方式中, 通过入口 60 向分离器 58 中的进水流添加凝结剂和 / 或絮凝剂。凝结剂和 / 或絮凝剂促进进水流中固体的凝集和沉降。固 / 液分离器 58 中沉淀的硫铝酸钙固体形成沉降至罐底部的淤积物。将经处理的流出物通过出口 62 由固 / 液分离器 58 的上部导出并离开固 / 液分离器 58。通过入口 64 向经处理的流出物添加如二氧化碳或酸等 pH 调节源, 可以调整经处理的流出物的 pH。将淤积物通过管道 66 由固 / 液分离器 58 的底部引导至淤积物保持罐 68 以进行进一步沉降。具有较大粒径的较重的硫铝酸钙沉淀物沉降在淤积物保持罐 68 的底部。具有较小粒径和较高面积的较轻的硫铝酸钙沉淀物位于淤积物保持罐 68 的中部。含有极少或者不含悬浮硫铝酸钙颗粒的水性上清液形成在淤积物保持罐 68 的上部。

[0021] 位于淤积物保持罐 68 的上部的水性上清液通过管道 70 由淤积物保持罐 68 再循环至固 / 液分离器 58。这使上清液中的任何残留的悬浮固体都可以进一步接触凝结剂和 / 或絮凝剂, 从而使残留的悬浮固体可以从系统 50 中除去而作为经处理的流出物。一部分含有较轻的硫铝酸钙沉淀物的淤积物通过管道 72 由淤积物保持罐 68 再循环至反应器 52, 而一部分含有较重的硫铝酸钙沉淀物的淤积物通过管道 74 由淤积物保持罐 68 再循环至反应器 52。较轻的和较重的硫铝酸钙沉淀物都再循环至反应器 52, 以在反应器 52 中保持预定的固体的质量比。如在反应器 52 的情形中所使用的, 所述质量比是由再循环的淤积物产生的硫铝酸钙固体的重量与沉淀反应过程中进水流中产生的新沉淀的硫铝酸钙固体的重量之比。通常质量比为 5:1 ~ 30:1。

[0022] 在图 2 所示的实施方式中, 一部分含有较重的硫铝酸钙沉淀的淤积物通过管道 76 由淤积物保持罐 68 引导至氢氧化铝沉淀罐 78。通过入口 80 向氢氧化铝沉淀罐 78 中的淤积物添加如硫酸等酸。向淤积物添加酸将淤积物的 pH 降低至约 6.0 ~ 约 6.5。在这些条件下, 淤积物中的硫铝酸钙沉淀物溶解, 并且氢氧化铝沉淀。在溶解的硫酸钙方面过饱和并且含有氢氧化铝沉淀物的淤积物通过管道 82 由氢氧化铝沉淀罐 78 引导至固 / 液分离器 84。固 / 液分离器 84 将氢氧化铝从过饱和的硫酸钙流出物中分离。沉淀的氢氧化铝然后通过管道 86 由固 / 液分离器 84 引导至脱水区 88。在将氢氧化铝脱水之后, 将其通过管道 90 由脱水区 88 引导至粉碎区 92。可将经脱水和粉碎的氢氧化铝在反应器 52 中再循环和再使用。

[0023] 将过饱和的硫酸钙流出物通过管道 94 由固 / 液分离器 84 引导至去饱和罐 96。去饱和罐 96 中的一部分硫酸钙淤积物可以通过管道 108 废弃, 以进行装置外处理。去饱和罐 96 中的另一部分硫酸钙淤积物通过管道 98 引导至混合罐 100。将石灰通过入口 102 添加至混合罐 100, 并与其溶解的硫酸钙混合。将已经在混合罐 100 中与石灰混合的硫酸钙淤积物通过管道 104 再循环至去饱和罐 96。来自石灰的钙离子的加入促进了去饱和罐 96 中硫酸钙的沉淀反应, 并形成了饱和硫酸钙溶液。一部分饱和硫酸钙溶液可以通过管道 106

由去饱和罐 96 再循环至反应器 12。

[0024] 通常,图 1 中的上述方法产生下述离开固 / 液分离器 20 的经处理的流出物,所述流出物具有的溶解的硫酸钙浓度为约 2000mg/L ~ 2200mg/L 或者理论饱和值的约 100% ~ 110%。例如,在使用参照图 1 描述的方法的一个实验测试中,膜拒绝物流中的溶解的硫酸根离子的浓度在 25 分钟的反应时间内由 3500mg/L 降低至 1320mg/L。1320mg/L 的可溶硫酸根离子浓度对应于溶液里约 1870mg/L 的硫酸钙,这接近于 100% 的硫酸钙的理论溶解度。在整个测试中,较轻和较重的硫酸钙沉淀物再循环至反应器 12,使得其中保持约 10:1 的质量比(再循环流体中沉淀的硫酸钙的质量与废水流中新沉淀的硫酸钙的质量之比)。其他实验测试的数据显示在以下表 1 和 2 中。

[0025] 表 1

[0026]

沉淀反应器中保持的质量比	20:1	15:1	10:1
经处理的流出物的 pH	9.3	9.3	9.2
经处理的流出物中的硫酸盐浓度 (mg/L)	1350	1100	1200
经处理的流出物中的钙浓度 (mg/L)	790	810	820

[0027] 表 1 对参照图 1 描述的方法中的硫酸钙沉淀进行了说明。在本实施方式中,将硫酸盐浓度为 3200mg/L 的含水流体在沉淀反应器中与石灰、氯化钙和作为晶种材料的 30g/L 硫酸钙半水合物混合。在沉淀反应器中经过 30 分钟的反应时间之后,将经处理的含水流体引导至固 / 液分离器。在 10:1 ~ 20:1 的各种质量比进行测试。固 / 液分离之后,分析经处理的流出物中溶解的硫酸盐和钙的浓度。在这些条件下,溶解的硫酸盐浓度由 3200mg/L 降低至 1100mg/L ~ 1350mg/L,低于硫酸钙的理论溶解度极限值(以硫酸盐计为 1800mg/L)。

[0028] 表 2

[0029]

沉淀反应器中保持的质量比	15:1
经处理的流出物的 pH	12
经处理的流出物中的硫酸盐浓度 (mg/L)	1100

[0030] 表 2 也对参照图 1 描述的方法中的硫酸钙沉淀进行了说明。在本实施方式中,将硫酸盐浓度为 3200mg/L 的含水流体在沉淀反应器中与石灰和作为晶种材料的 30g/L 硫酸钙半水合物混合。请注意在本实施方式中,未向沉淀反应器添加氯化钙。在沉淀反应器中经过 30 分钟的反应时间之后,将经处理的含水流体引导至固 / 液分离器。以 15:1 的质量比进行测试。固 / 液分离之后,分析经处理的流出物中溶解的硫酸盐和钙的浓度。在这些条件下,溶解的硫酸盐的浓度由 3200mg/L 降低至 1100mg/L。

[0031] 通常,图 2 中的上述方法产生下述离开固 / 液分离器 58 的经处理的流出物,所述经处理的流出物具有小于 100mg/L 的溶解的硫酸钙浓度。例如,在使用参照图 2 描述的方



法的一个实验测试中,来自管道 24 的经处理的流出物中的溶解的硫酸根离子的浓度在 30 分钟的反应时间内由 1500mg/L 降低至小于 100mg/L。在整个测试中,较轻和较重的硫铝酸钙沉淀物再循环至反应器 52,使得其中保持约 10:1 的质量比(再循环流体中沉淀的硫铝酸钙的质量与经处理的流出物中新沉淀的硫铝酸钙的质量之比)。

[0032] 图 3 描述了关于硫酸钙沉淀动力学获得的示例性数据的概况。在本实施方式中,将硫酸盐浓度为约 2400mg/L 的废水流与石灰、氯化钙和作为晶种材料的 30g/L 硫酸钙半水合物混合。将样品完全混合。以一定的时间间隔收集部分样品,并通过 0.45  $\mu$  m 的过滤器进行过滤,以将固体从溶液中分离出来。过滤之后,对溶液进行分析以确定其中的钙和硫酸盐浓度。如图 3 中的图表所示,在反应的最初 20 分钟内,溶解的硫酸盐的浓度由 2400mg/L 升高至 5300mg/L,并且溶解的钙的浓度由 945mg/L 升高至 2500mg/L。不过,这些溶质的浓度在反应约 30 分钟后急剧降低。如该图表所示,在反应 30 分钟后,溶解的硫酸盐的浓度降低至约 1200mg/L,并且溶解的钙的浓度降低至约 1300mg/L。在反应 45 分钟后实现两种溶质的进一步减少。

[0033] 本发明不限于以上概述的特征和优点。实际上,在阅读这些详细描述和在查看附图之后,本领域技术人员将认识到其他特征和优点。

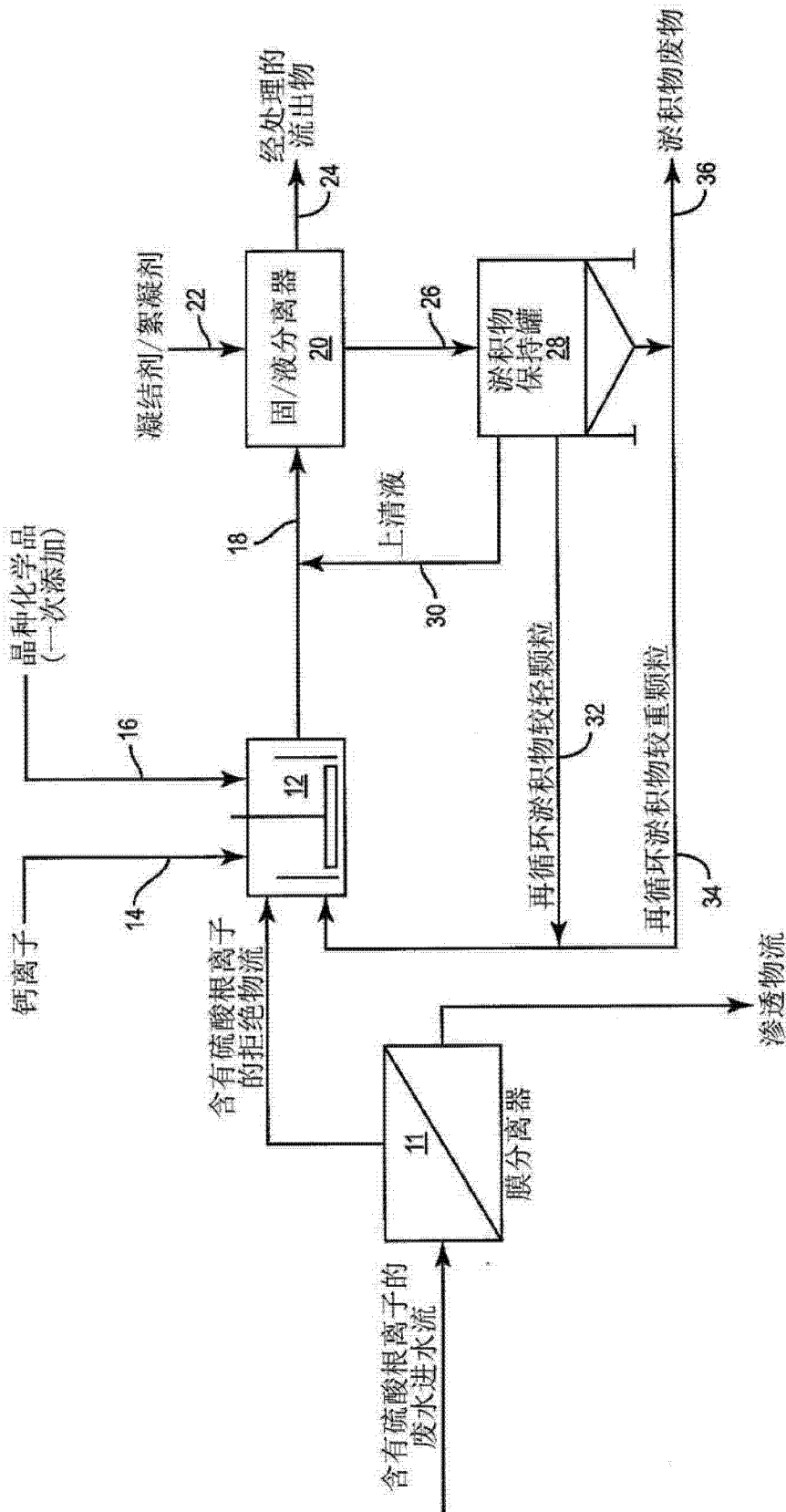


图 1

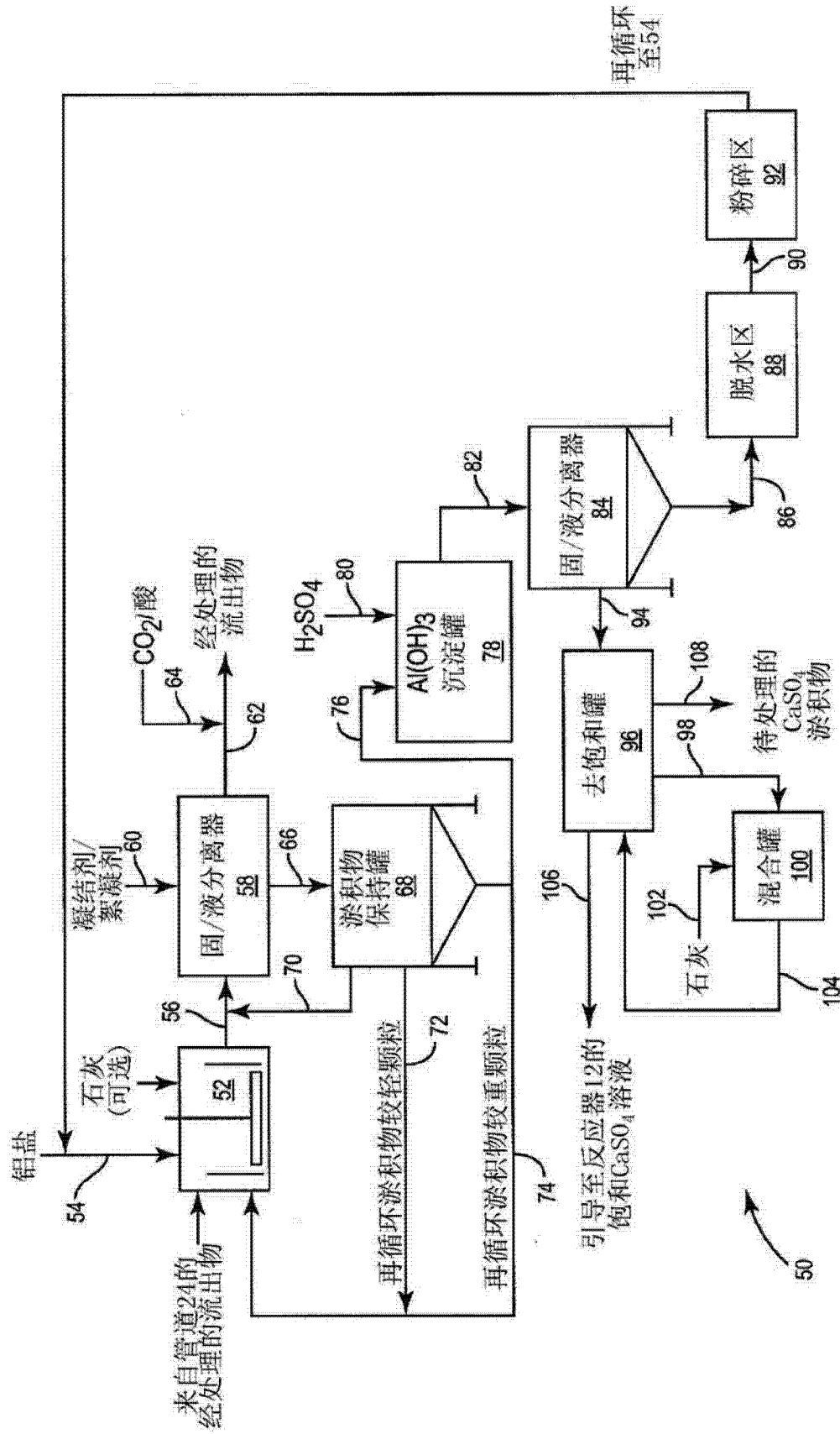


图 2

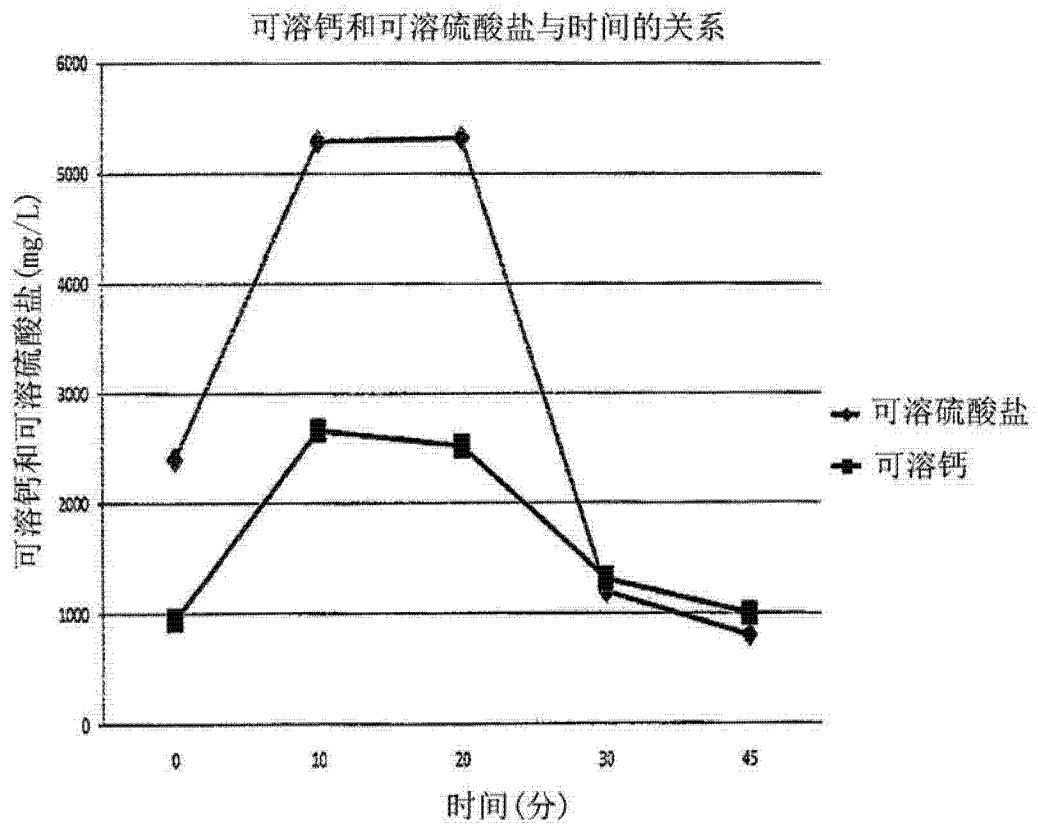


图 3