



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102910665 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201210437875. 9

(22) 申请日 2012. 11. 06

(71) 申请人 荣殿相

地址 047500 山西省长治市潞城市中华东街  
1111 号 51 栋 2 单元 4 号

(72) 发明人 荣殿相

(74) 专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务  
所 14108

代理人 李建伟

(51) Int. Cl.

C01F 11/24 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

以电石泥为原料生产工业级氯化钙的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以电石泥为原料生产工业级氯化钙的方法,首先用电石泥与盐酸反应生成氯化钙,其次用漂白粉经氧化—还原反应将反应产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成为 $\text{Fe}^{3+}$ ,并且部分脱除反应中产生的 $\text{H}_2\text{S}$ ,然后用 NP 废渣中的碳酸钙和磷酸铵将反应完成液中的游离盐酸、 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{MgCl}_2$ 反应生成氯化钙、八水合磷酸铁和六水合磷酸镁铵,再将氯化钙稀料浆经过沉降、粗滤、精滤,制得精细氯化钙溶液,将精细氯化钙溶液经过蒸发浓缩、造粒干燥,制得颗粒状氯化钙产品,最后用含氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收尾气中的硫化氢,使尾气到达治理。本发明以废治废,化废为宝,彻底根除了电石泥和副产盐酸的严重污染的问题,环保效益十分显著,本发明工艺流程短,产品质量好,经济效益高。

1. 以电石泥为原料生产工业级氯化钙的方法,其生产步骤如下:

(1) 电石泥与盐酸反应生成氯化钙 打开尾气出口阀,将副产盐酸和电石泥在搅拌中相继加入反应釜内,经过 15-20min 反应,料浆温度上升到 80-95℃,PH 值控制在 0.5-1.0,反应结束后的产物组分分别为:固相是酸不溶物,液相是  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{HCl}$  的水溶液,尾气主要是水蒸汽,还含有少量  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  气体,痕量  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体;

(2) 氧化—还原反应 将漂白粉  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入(1)所述的反应釜内反应 25-30min,将(1)反应产生的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成为  $\text{Fe}^{3+}$ ,并且部分脱除(1)反应产生的  $\text{H}_2\text{S}$ ,氧化—还原反应完成时,液相是  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{HCl}$  的水溶液,PH 值为 1.5-2;

(3) 用 NP 废渣除去  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  将 NP 废渣加入(1)所述的反应釜内,反应 20-25min, NP 废渣中的轻质碳酸钙与(2)反应完成液中的游离盐酸反应 20-25min 生成氯化钙, NP 废渣中的磷酸铵与(2)反应完成液中的  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$  反应分别生成八水合磷酸铁  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、六水合磷酸镁铵  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,PH 值上升到 3.0-4.0 时,开始加热,当物料温度升到 100-110℃时,恒温加热 30-40min,停止加热,反应液的 PH 值上升到 6.0 时, NP 废渣中的轻质碳酸钙已被废盐酸分解完全,八水合磷酸铁与六水合磷酸镁铵沉淀完全,停止加热,开始放料;

(4) 固液分离 将(3)制备的氯化钙稀料浆经过沉降、粗滤、精滤,制得精细氯化钙溶液;

(5) 浓缩造粒干燥 将(4)制备的精细氯化钙溶液经过蒸发浓缩、喷雾造粒干燥、颗粒整形,制得颗粒状氯化钙产品;若将进风温度控制在 200 ~ 250℃,则制成二水氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 产品;若将进风温度控制在 300 ~ 350℃,则制成无水氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ) 产品;

(6) 尾气治理 用含氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收尾气中的硫化氢,生成硫化亚铁沉淀,当吸收塔运行到一定程度后,抽出硫化亚铁浆料,经过精密过滤、洗涤、干燥后,制得成品氯化亚铁,其中氯化亚铁溶液是用盐酸浸泡废铁屑或铁丝生成;滤液送往盐水制备工序回收利用  $\text{NaCl}$  和  $\text{NaOH}$ 。

## 以电石泥为原料生产工业级氯化钙的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电石泥的利用技术,特别涉及一种用电石泥和副产盐酸为原料生产工业级氯化钙的方法。

### 背景技术

[0002] 在电石乙炔法生产聚氯乙烯工艺中,产生大量的电石泥和副产盐酸。副产盐酸浓度低、杂质多、特别是二价铁离子和三价铁离子相当多,市场极度萎缩,既难以销售(含倒挂销售),又不允许排放。电石泥成分复杂,主要成分是氢氧化钙,还含有氧化亚铁、过烧的氧化镁和氧化钙、微量的碳化钙和硫化钙、以及酸不溶物和水份等。目前对电石泥的处理,是用于生产水泥、与粉煤灰混合制砖或露天堆放。这不仅降低了电石泥和副产盐酸回收利用的价值,同时还对环境造成了严重的污染。

[0003] 在现有的生产氯化钙的方法中,都是用石灰乳将物料的PH值调到12左右,以氢氧化铁和氢氧化镁形态除铁和镁,而氢氧化铁和氢氧化镁都为胶体,固液分离比较困难、消耗石灰乳多、产生二次废渣多、设备利用率低、流程长,成本高。NP废渣是硝酸磷肥生产中排出的工业废渣,其主要成分是轻质碳酸钙,其次是水份和酸不溶物,还含有少量磷酸铵。利用NP废渣除去用电石泥为原料生产工业级氯化钙过程中的 $Fe^{3+}$ 和 $Mg^{2+}$ ,将使多种工业废渣得到合理的利用,同时,将极大地降低工业级氯化钙的生产成本。

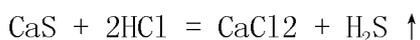
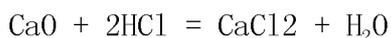
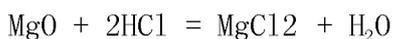
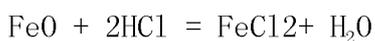
### 发明内容

[0004] 为提高电石泥和副产盐酸回收利用的价值和保护环境,本发明提供一种以电石泥和副产盐酸为原料、以NP废渣作为酸解液的中和剂与 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 去除剂生产工业级氯化钙的方法,充分利用了多种工业废渣,极大地降低了工业级氯化钙的生产成本。

本发明的具体生产步骤如下:

#### (1) 电石泥与盐酸反应生成氯化钙

打开尾气出口阀,开启搅拌,按预先计算出的用量,将副产盐酸和电石泥相继加入釜内进行反应,该反应属于放热反应,反应速度很快,15-20min反应完成,料浆温度上升到80-95℃,PH值控制在0.5-1.0。其反应式为:



反应产物的组分:

液相是 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、HCl的水溶液,PH值为0.5-1.0

固相是酸不溶物;

尾气主要是水蒸汽,还含有少量 HCl、H<sub>2</sub>S 气体,痕量 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体。

#### [0005] (2) 氧化—还原

用漂白粉 CaCl<sub>2</sub>·Ca(CO<sub>1</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 作为氧化剂,将经(1)反应产生的 Fe<sup>2+</sup> 氧化成为 Fe<sup>3+</sup>,并且部分脱除(1)反应产生的 H<sub>2</sub>S,按预先计算出的漂白粉用量,一次加入反应釜内进行反应,25-30min 完成反应。其反应式为:



反应产生的次氯酸是弱酸,不稳定,在酸性物料条件下,分解成为盐酸和初生态氧:



初生态氧的氧化能力很强,将 Fe<sup>2+</sup> 氧化成为 Fe<sup>3+</sup>:



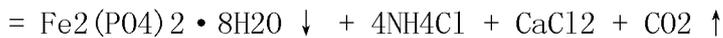
硫化氢是还原剂,残余在料浆中的硫化氢与另一个初生态氧反应,生成单质硫:



氧化—还原反应完成时,液相是 CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、HCl 的水溶液,PH 值为 1.5-2.0。

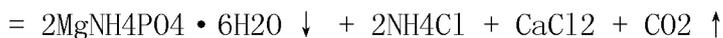
#### [0006] (3) 用 NP 废渣除去 Fe<sup>3+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>

按预先计算出的用量,将 NP 废渣加入反应釜内, NP 废渣中的轻质碳酸钙与(2)反应完成液中的游离盐酸反应 20-25min 生成氯化钙, NP 废渣中的磷酸铵与(2)反应完成液中的 FeCl<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub> 反应分别生成八水合磷酸铁 Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、六水合磷酸镁铵 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,PH 值上升到 3.0-4.0 时,开始加热,当物料温度升到 100-110℃时,恒温加热 30-40min,停止加热,反应液的 PH 值大于等于 6.0, NP 废渣中的轻质碳酸钙已被废盐酸分解完全,八水合磷酸铁与六水合磷酸镁铵沉淀完全,停止加热,开始放料。其反应式是:



八水合磷酸铁 Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O,随着液相 PH 的升高而逐渐沉淀,当 PH 为 1.0-2.0 时开始沉淀,至 PH 达到 3.5 时沉淀完全。

#### [0007] 2MgCl<sub>2</sub> + 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 11H<sub>2</sub>O



六水合磷酸镁铵 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,随着液相 PH 的升高而逐渐沉淀,当 PH 值上升到 4.3 时,大部分六水合磷酸镁铵沉淀下来,当 PH 值大于等于 6.0 时,沉淀充分结晶,六水合磷酸镁铵结晶较大,深沉完全。

#### [0008] (4) 固液分离

氯化钙稀料浆经过沉降、粗滤、精滤,制得精细氯化钙溶液。

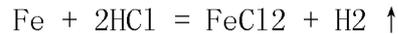
#### [0009] (5) 浓缩造粒干燥

将精细氯化钙溶液经过蒸发浓缩、喷雾造粒干燥、颗粒整形,制得颗粒状氯化钙产品;若将进风温度控制在 200 ~ 250℃,则制成二水氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 产品;若将进风温度控制在 300 ~ 350℃,则制成无水氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>) 产品。

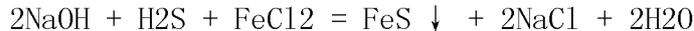
#### [0010] (6) 尾气治理

用含氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收尾气中的硫化氢,生成硫化亚铁沉淀,使尾气到达治理,其化学反应是:

用盐酸浸泡废铁屑、铁丝等生成氯化亚铁溶液：



用含有氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收硫化氢制成硫化亚铁：



吸收塔运行到一定程度后，抽出硫化亚铁浆料，经过精密过滤、洗涤、干燥后，制得成品硫化亚铁；滤液送往盐水制备工序回收利用 NaCl 和 NaOH。

[0011] 本发明的有益效果

(1) 本发明以废治废，化废为宝，彻底根除了电石泥严重污染的问题，副产盐酸的出路问题，环保效益十分显著。

[0012] (2) 本发明工艺流程短，操作简单，生产稳定，消耗定额低，经济效益高。

[0013] (3) 本发明生产的氯化钙产品质量好，比 HG / T2327-2004《工业氯化钙》中固体氯化钙的 I 型(即优级产品)质量还好。

### 具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明，但不构成对本发明的任何限制。

[0015] 实施例 1

首先开启尾气出口阀，在搅拌条件下，将浓度 25.10% 的副产盐酸 106 升与 47 公斤的电石泥加入反应釜混合，经 15min 中和分解电石泥的反应充分完成，料浆温度上升到 95℃，PH 值为 0.5，得粗制氯化钙溶液。然后加入 3.7 公斤的漂白粉，经过 25min 的氧化—还原反应，反应完成时，PH 值为 1.5。最后加入 5 公斤 NP 废渣，反应 20min 后用夹套加热至 100℃，恒温 40min，NP 废渣中的轻质碳酸钙已被废盐酸分解完全，八水合磷酸铁与六水合磷酸镁铵沉淀完全，液相 PH 为 6.5，停止加热，开始放料。再经沉降、粗滤、精滤，得精制氯化钙溶液。精制氯化钙溶液经蒸发、干燥，得 41 公斤固体氯化钙产品。尾气用含有氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收达标排放。

[0016] 实施例 2

首先开启尾气出口阀，在搅拌条件下，将浓度 25.8% 的副产盐酸 110 升与 50 公斤的电石泥加入反应釜混合，经 20min 中和分解电石泥的反应充分完成，料浆温度上升到 80℃，PH 值为 1.0，得粗制氯化钙溶液。然后加入 3.9 公斤的漂白粉，经过 30min 的氧化—还原反应，此时料温为 73℃，PH 值为 2.0。最后加入 5.5 公斤 NP 废渣，反应 25min 后从外部加热至 110℃，恒温 30min，NP 废渣中的轻质碳酸钙已被废盐酸分解完全，八水合磷酸铁与六水合磷酸镁铵沉淀完全，液相 PH 为 6.0，停止加热，开始放料。再经沉降、粗滤、精滤，得精制氯化钙溶液。精制氯化钙溶液经蒸发、干燥，得 42.8 公斤固体氯化钙产品。尾气用含有氢氧化钠的氯化亚铁溶液吸收达标排放。