



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89105833.8

[51] Int.Cl⁵

C01D 3/16

[43] 公开日 1991年7月17日

[22] 申请日 89.12.30

[71] 申请人 中南工业大学

地址 410083 湖南省长沙市左家垅

[72] 发明人 满元康

[74] 专利代理机构 中南工业大学专利事务所

代理人 艾 侃

C01D 3/06

说明书页数: 4

附图页数: 2

[54] 发明名称 氯化钠溶液精制除镁的方法

[57] 摘要

一种氯化钠溶液精制除镁的方法,适用于粗氯化钠盐水及卤水的精制过程,以及从海水或氯化镁卤水中用碱沉淀法制取 $Mg(OH)_2$ 的生产过程。其特征是,在单独的沉镁过程中,在盐水泥浆浓度 20—40g/l,盐水泥浆温度 15—65℃,中等搅拌强度, pH 值在 9.2—11.2 范围内,确定并稳定控制其工作 pH 值,从而减慢离子间的反应速度,抑制新晶核生成和促进长大速度,使泥浆沉降速度达到 3—8.1m/h,过滤系数提高到 $500—2980 \times 10^{-7} \text{cm/s}$,解决了泥浆难以分离的困难,清液含镁量 < 1ppm。

△
17
△

权 利 要 求 书

1. 一种氯化钠溶液精制除镁的方法, 是将含有镁离子的氯化钠溶液, 在中等搅拌强度的条件下, 以碱为沉淀剂, 以返回的泥浆为晶种, 使镁离子呈 $Mg(OH)_2$ 析出, 必要时加入碱予以调整; 然后加入絮凝剂, 再经沉降分离, 除去含镁渣, 得到含镁离子 $<1ppm$ 的盐水, 本发明的特征在于:

在单独的沉镁过程中, 在泥浆温度为 $15-65^{\circ}C$ 、泥浆中 $Mg(OH)_2$ 浓度为 $20-40g/l$ 的范围, 工作pH值在 $9.2-11.2$ 的范围内按与温度、浓度反向对应的方式调整, 并使其稳定在 $\pm 0.2pH$ 值的范围内。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于: 用 $NaOH$ 为碱沉淀剂时, 工作pH值的范围为 $9.2-10.6$; 用 $Ca(OH)_2$ 为碱沉淀剂时, 工作pH值的范围为 $10-11.2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 所述碱沉淀剂预制成 $15-25\%$ (重量) 的水溶液或悬浮液。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 所述絮凝剂添加量为十万分之一至百万分之一重量, 预制成重量浓度为 $0.1-0.05\%$ 的水溶液。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 回收氯化钠溶盐水的pH值调整到小于 9.2 。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 进入沉镁过程的粗卤水中镁离子浓度 $<17g/l$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 所述晶种泥浆中的 $Mg(OH)_2$ 的粒径小于 5μ 。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于: 将沉降槽底流经分级后的溢流作为晶种泥浆。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于: 搅拌桨叶的线速度为 $2-3m/s$ 。

氯化钠溶液精制除镁的方法

本发明涉及一种用碱沉淀法从含有镁离子的氯化钠溶液中除去镁离子的方法,适用于氯化钠盐水及卤水的精制过程,以及从海水或氯化镁卤水中制取氢氧化镁的生产过程。

氯化钠溶液中所含有的镁离子一般都用添加一种碱沉淀剂(例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 NaOH 溶液等),使之生成溶度积很小的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而除去。但该方法的主要缺点是,由于液相中的镁离子与氢氧根离子的交互反应速度极快,导致生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结晶细微,泥浆呈胶体状态,除镁后的 NaCl 溶液泥浆的液固分离甚为困难,精制盐水中悬浮物含量高波动大,由此导致制碱(纯碱或烧碱)生产的技术经济指标下降,消耗增加,成本升高,渣中含盐量高,污染环境;同时造成精制过程设备大,投资高。

在现有的改进方案中,通常采用返回沉降槽泥浆、添加絮凝剂等手段,以改善泥浆的过滤性能(如《氯碱工业》1987年第9期,第4-7页“用处理的盐泥提高盐水质量”及《氯碱工业》1989年第8期,第9-10页“助沉剂的配制及添加”所介绍的),但效果不理想。而美国专利US4336232介绍的方法,是严格按先加 Na_2CO_3 ,再加 NaOH 的顺序控制添加量, Na_2CO_3 过量不少于 0.6g/l , NaOH 过量不少于 0.1g/l ,沉镁过程带有机搅并并与预先沉淀的钙渣共同生成容易过滤的絮状物,但需要特制的过滤器进行过滤。

针对上述方法的不足,本发明的目的是,提出一种能够抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶核生成速度、促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结晶长大速度的方法,藉以大幅度提高盐水泥浆沉降速度,使之易于过滤洗涤,同时使精制盐水中悬浮物含量降低, NaCl 损失减少和能防止环境污染。

本发明的目的是通过下述措施实现的:设有一个单独的沉镁过程,在沉镁过程中,以中等强度搅拌泥浆,在盐水泥浆温度为 $15-65^\circ\text{C}$,泥浆中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 浓度为 $20-40\text{g/l}$ 的范围,工作pH值在 $9.2-11.2$ 的范围按与泥浆温度、泥浆浓度反向对应的方式选择,并控制其波动 $<0.2\text{pH}$ 值。

工作pH值与温度和泥浆含量(晶种量)有关。一般来说,盐水泥浆温度低、泥浆含量低,则泥浆工作pH值趋于升高;反之亦然。当盐水泥浆温度为 15°C 、浓度为 20g/l 时,pH值为 11.2 ;盐水泥浆温度为 65°C 、浓度为 40g/l 时,pH值为 9.2 。这样确定工作pH值,减慢了离子间的交互反应速度,同时在高浓度泥浆的作用下

可以有效地控制新晶核的生成,促使晶核长大。从简化工艺和减少能耗的角度考虑,温度可选在较低范围,最好是在20-30℃。

晶种泥浆中的 $Mg(OH)_2$ 粒径最好是控制在 5μ 以下,以提高晶种活度。

为使粗盐水、晶种泥浆及碱沉淀剂迅速混合均匀,应将粗盐水与碱沉淀剂同时连续添加,并加以中等强度的搅拌。

进入沉镁过程的含镁离子的盐水,其pH值不应大于9.2,以免溶液中的镁离子在本发明规定的特征条件之外预先大量沉淀出来。盐水中 $NaCl$ 浓度不限,镁离子浓度应小于17g/l,镁钙比及其它杂质不限;当然,卤水中的钙、镁含量低时为好,可减少碱的消耗。

附图1为用碱沉淀剂从氯化钠溶液中沉淀镁离子的工艺流程图;

附图2为用纯碱烧碱法从氯化钠溶液中沉淀镁离子的工艺流程图。

下面将结合附图进一步说明。

如图1所示,接近饱和的盐水或卤水与返回泥浆及碱沉淀剂连续地添加到带中等搅拌强度的沉镁槽内,沉镁槽内泥浆温度可在15-65℃范围内选定,泥浆浓度为20-40g/l,盐水的添加速度通过流量计根据生产能力平衡给定。当碱沉淀剂用 $NaOH$ 时,工作pH值的范围为9.2-10.6;当用 $Ca(OH)_2$ 时,工作pH值的范围为10-11.2。当工作pH值小于9.8时,应加入 $Ca(OH)_2$ 或 $NaOH$ 调到液相中 OH^- 浓度为0.1g/l左右。随时间的进行,从沉镁槽溢流出的泥浆先流到一个水力混合器,同时添加预先制备好的浓度为千分之一至万分之五的聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(TXY)或羧甲基纤维素(CMC)到水力混合器中,添加量为盐水泥浆总重量的十万分之一至百万分之一。混合均匀后的泥浆进入沉降槽沉降分离泥渣,沉降槽底流的泥浆浓度为95-150g/l,并经分级机分级,分级机的溢流中 $Mg(OH)_2$ 小于 5μ 的粒径约占95%,作为晶种返回到沉镁槽,分级机底流进入过滤机过滤及洗涤。沉降槽溢流与过滤机滤液合并为除镁精制盐水,其中镁离子含量小于1ppm。盐水中钙离子的净化按通常方法添加 $NaCO_3$ 或 NH_4CO_3 除去。

如图2所示,当采用原盐并用回收盐水、洗液及新水溶解原食盐制取精盐水时,应当在一个碳酸化槽内通入 CO_2 气(或烟气),对上述溶液进行碳酸化处理,使 $NaOH$ 转化为 Na_2CO_3 ,其中生成的 Na_2CO_3 量应足以保证粗盐水中的钙离子全部生成 $CaCO_3$,并至少过量0.4-0.6g/l。控制碳酸化溶液的pH值为9.2为宜。碳酸化完成液再与新水一起加到溶盐桶内制取粗盐水,同时除钙。粗制盐水连续加到带中等搅拌强度的沉镁槽内,同时从沉降槽底流的分级机溢流口返回泥浆含量为95-150g/l的泥浆进沉镁槽,并保持沉镁槽中 $Mg(OH)_2$ 浓度为20-40g/l。含 $NaOH$ 15-25%(重量)的溶液的添加速度由给定的沉镁槽内工作pH值决定,通过自动调节控制 $NaOH$ 溶液的加量。沉镁槽内作业温度可选定在15-65℃范围内进行,但最

好是在20-30℃下进行,这样不但可以降低汽耗还可以简化工艺过程。沉镁槽容积按总泥浆量在槽内停留 20-40分钟设计为宜。随过程进行泥浆会连续地从沉镁槽溢流口流入沉降槽上方的水力混合器,再进入沉降槽。沉降槽底流经水力旋流器分级,水力旋流器的溢流返回到沉镁槽,底流则进过滤机过滤及洗涤。滤渣含水率约50%左右,可综合利用或堆存。洗液则返回到碳酸化槽。沉降槽溢流及过滤机滤液合并为精制盐水,液相中镁<1ppm,钙<4ppm。

本发明和已有技术比较,具有下列优点:

1. 盐水泥浆具有优良的沉降过滤性能,其沉降速度为3-8.1m/h,过滤系数为 $500-2980 \times 10^7$ cm/s,从而大幅度地提高了沉降过滤设备的生产能力。

2. 盐水精制过程作业连续、稳定,过碱量少,悬浮物含量低,精制盐水中钙小于4ppm,镁小于1ppm。

3. 工艺流程及设备简单,可与现有盐水精制工艺紧密结合,生产过程能连续自动控制。

4. 两碱用量少,氯碱厂可不必外购苏打,不耗或少耗盐酸;NaCl损失小,泥渣可综合利用或堆存,消除或减轻了环境污染,社会效益和综合经济效益好。

实施例:

1. 用粗盐水10升,其化学组成(g/l)为:NaCl 312, Ca^{2+} 0.69, Mg^{2+} 0.79, SO_4^{2-} 2.20, 20℃时pH值为7.2。作为碱沉淀剂用的石灰乳的化学组成(g/l)为:CaO 136.80, MgO 0.76, Fe_2O_3 0.02, Al_2O_3 0.22, SiO_2 0.54, 20℃时pH值为12.45。作为晶种用的泥浆以含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主、泥浆浓度为98g/l。粗盐水、石灰乳及作为晶种用的泥浆,连续加到一个 $\phi 200 \times 120\text{mm}$ 的沉镁槽内,保持泥浆温度为 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$,泥浆浓度 $30 \pm 2\text{g/l}$,碱的添加速度由工作pH值为 11.2 ± 0.2 给定。沉镁作业时间共计144分钟。沉镁作业完成后,将泥浆移到一个 $200 \times 600\text{mm}$ 的沉降筒内,往沉降筒内添加预先制备的浓度为千分之一的PAM溶液15ml,上下充分搅拌均匀后静置20分钟,测得沉降速度为4.2m/h。用虹吸法取出上清液9.8升,余下5.78升压缩区泥在真空度为0.06MPa,过滤面积为 630cm^2 的假底过滤器中过滤,过滤时间151秒钟,获得滤液4.53升,过滤系数为 1429×10^7 cm/s。上清液与滤液合并为除镁盐水,其化学组成(g/l)为:NaCl 311.80, Ca^{2+} 1.52, Mg^{2+} 0.0008, SO_4^{2-} 2.19。用3升50℃热水对滤饼进行不卸泥洗涤,最末次洗液中NaCl浓度1.81g/l。将滤饼烘干共重565克,其化组成(%)为:MgO 66.74, CaO 0.8, Fe_2O_3 0.29, Al_2O_3 0.21, SiO_2 0.47, Cl^- 0.23, 灼减31.08。

2. 用化学组成(g/l)为:NaCl 305, Ca^{2+} 0.23, Mg^{2+} 0.46, SO_4^{2-} 1.42, 20℃时pH值为7.1的粗盐水10升。作为晶种的泥浆中含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 95g/l,其中NaCl 304g/l,浓度为22%的NaOH及浓度为40%的 Na_2CO_3 溶液作为沉淀剂。按化学计量往粗盐水中

徐徐加入 Na_2CO_3 12.5克,在 40°C 下搅拌30分钟,然后与晶种泥浆及 NaOH 溶液连续地加到一个带有中等搅拌强度的 $\phi 200 \times 120\text{mm}$ 的沉镁槽内,粗盐水的添加速度为4升/分。槽内温度 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$,保持泥浆浓度为 $27\text{--}28\text{g/l}$ 。 NaOH 溶液则按给定的工作pH值添加,工作pH值为 9.2 ± 0.2 。总作业时间为146分钟。共制得泥浆16.15升。将泥浆移到一个 $200 \times 600\text{mm}$ 的沉降筒内,用 NaOH 溶液调整pH值为10.6,然后添加预先制备的浓度为千分之一的PAM溶液18ml,上下充分搅拌均匀后静置20分钟,测得沉降速度为 7.2m/h 。用虹吸法取出上清液10.12升,余下6升压缩区泥,在真空度为 0.06MPa 、过滤面积为 630cm^2 的假底过滤器中过滤,过滤时间122秒钟,获得滤液4.8升,过滤系数为 $1874 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 。上清液与滤液合并共计14.92升。其化学组成(g/l)为: NaCl 302.50, Ca^{2+} 0.0005, Mg^{2+} 0.00088, SO_4^{2-} 1.40, Na_2CO_3 0.42。对滤饼用3升 50°C 热水进行不卸泥洗涤,最末次洗液中 NaCl 浓度 2.10g/l 。将滤饼烘干共重574.2克,其化组成(%)为: MgO 68.10, CaO 0.56, Cl^- 0.23,灼减30.89。洗液中含 NaCl 48.80g/l。

3. 卤水化学组成(g/l)为: NaCl 243.82, Ca^{2+} 0.46, Mg^{2+} 16.52, SO_4^{2-} 1.34, 30°C 时pH值为7.1的原盐水10升。以石灰乳为沉淀剂,石灰乳的化学组成同实例1。用含 $\text{Mg}(\text{OH})$ 95g/l的泥浆为晶种,原卤水、晶种泥浆与石灰乳连续地加到一个搅拌桨线速度为 $2.8\text{--}3\text{m/s}$ 的 $\phi 200 \times 120\text{mm}$ 的沉镁槽内,原盐水的添加速度为4升/分。保持槽内温度为 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$,泥浆浓度为 $38 \pm 2\text{g/l}$ 。pH值为 10.8 ± 0.2 。总作业时间为128分钟。共制得泥浆13.56升。将泥浆移到一个 $200 \times 600\text{mm}$ 的沉降筒内,添加预先制备的浓度为千分之一的PAM溶液14ml,上下搅拌均匀后静置20分钟,测得沉降速度为 5.6m/h 。用虹吸法取出上清液8.1升,余下5.5升压缩区泥在真空度为 0.05MPa ,过滤面积为 630cm^2 的假底过滤器中过滤,过滤时间188秒,滤饼厚度平均为1.8厘米,获得滤液4.2升,过滤系数为 $1277 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 。上清液与滤液合并共计12.3升。其化学组成(g/l)为: NaCl 206.72, Mg^{2+} 0.00092, SO_4^{2-} 1.35。对滤饼用3升 50°C 热水进行倾洗,最末次洗水中 NaCl 浓度为 2.20g/l 。滤饼烘干后共重516克,其化组成(%)为: MgO 67.20, CaO 1.62, Cl^- 0.38,灼减31.02。洗液中含 NaCl 42.86g/l。

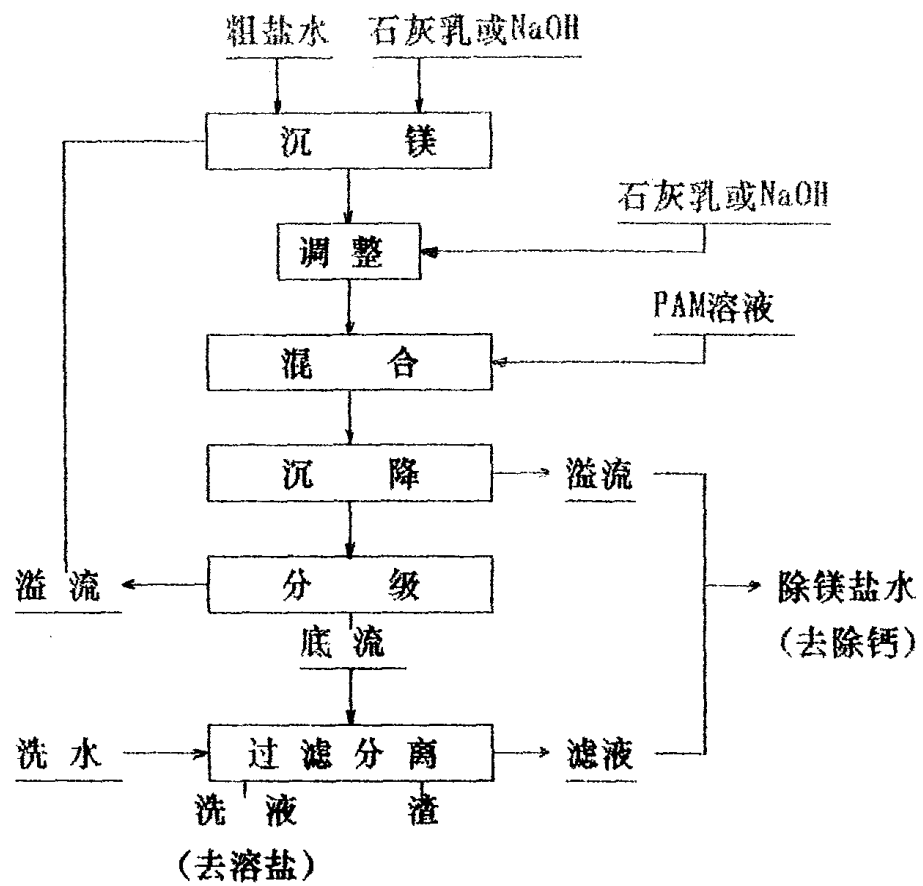


图1

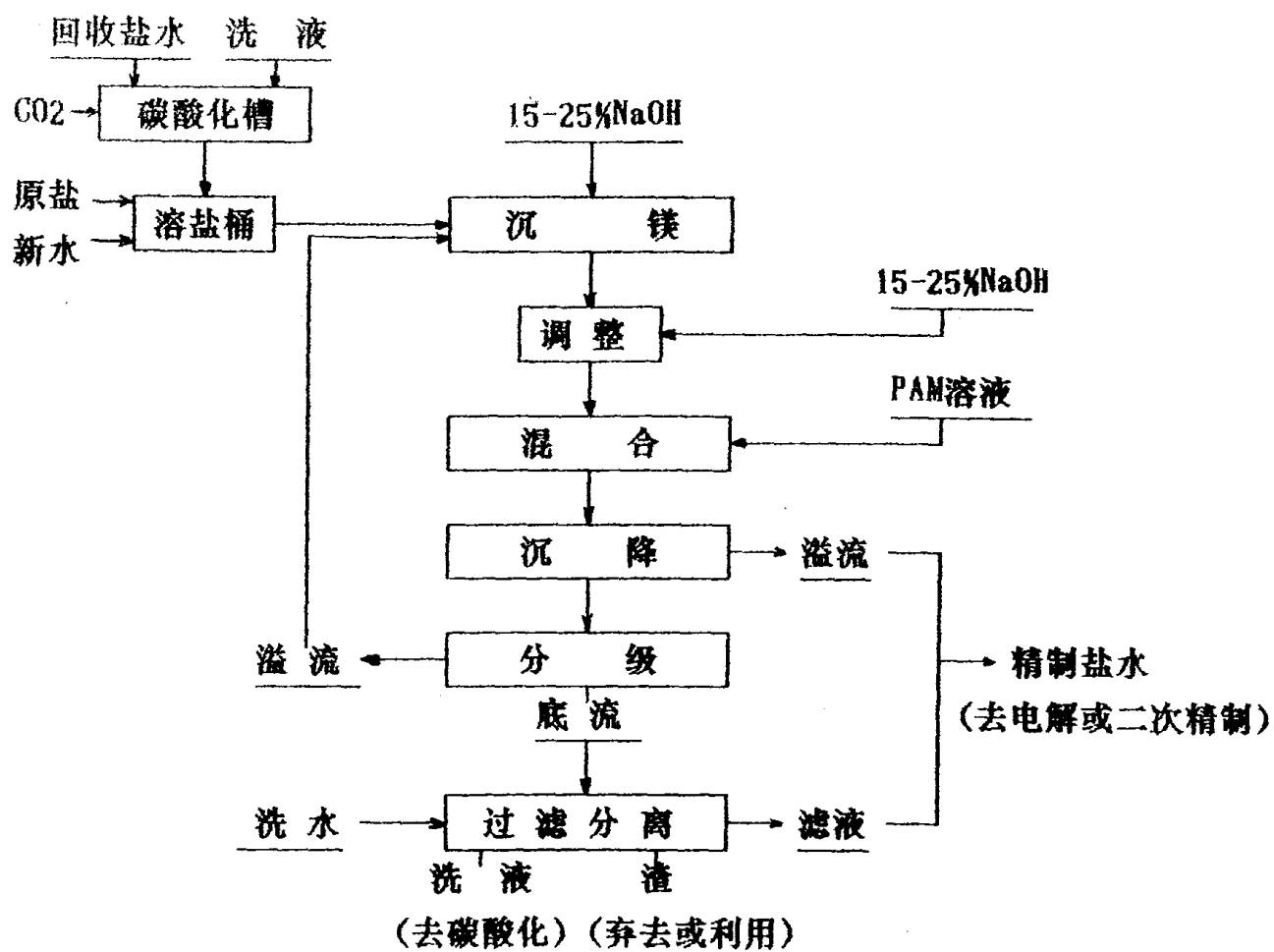


图2