



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102786073 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201210307393. 1

(22) 申请日 2012. 08. 27

(73) 专利权人 青岛碱业股份有限公司

地址 266043 山东省青岛市李沧区四流北路
78 号

专利权人 青岛海湾化工设计研究院有限公
司

(72) 发明人 尹小春 于英明 徐志国 丁珊修

高山 刘晓莉 宋焱 李家强

赵建国 牟国宪

(74) 专利代理机构 山东济南齐鲁科技专利事务

所有限公司 37108

代理人 向家琪

(51) Int. Cl.

C01F 11/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102145912 A, 2011. 08. 10,

CN 101941719 A, 2011. 01. 12,

JP 4050864 B2, 2008. 02. 20,

JP 60005023 A, 1985. 01. 11,

审查员 汤继彦

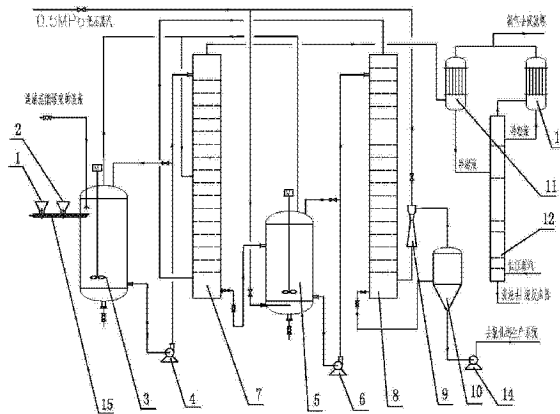
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶
液的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用石灰粉分解氯化铵制
备高浓度氯化钙溶液的方法,其要点是将联碱 II
过程的湿氯化铵与石灰粉混合送入 I 级反应器,
加淡液蒸馏塔来的淡液充分反应,产生的 I 级反
应液经 I 级蒸馏塔蒸氨,所得 I 级蒸馏液溢流入
II 级反应器继续反应,产生的 II 级反应液泵送至
II 级蒸馏塔蒸氨,所得 II 级蒸馏液经闪发二次蒸
汽后成为高浓度氯化钙溶液,由浓钙输送泵送至
氯化钙生产系统,II 级蒸馏塔排气作为 I 级蒸馏
塔蒸氨的热源, I 级蒸馏塔和淡液蒸馏塔排出
的氨气经氨冷器回收送至吸氨塔。其优点是氯化
钙溶液的浓度达到 38% 以上,含氨低于 100mg/L,
生产每吨双水氯化钙 0.5MPa 蒸汽消耗比原先降低
30% 以上,干基白泥排放量也降低约 30%。



CN 102786073 B

1. 一种利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 氯化铵的分解反应:来自联碱II过程的湿氯化铵与来自石灰制粉系统的石灰粉经计量分别通过料仓进入混合输送绞龙,混合后进入I级反应器,I级反应器中石灰粉CaO过剩量3%以上,反应温度为70~90℃,加入一定量从淡液蒸馏塔来的淡液经搅拌充分混合、部分反应,生成I级反应液,通过I级输送泵输送,其中有一部分I级反应液返回I级反应器进行循环,其余送至I级蒸馏塔上部,与从I级蒸馏塔下部进入的来自II级蒸馏塔顶部排出的蒸汽和氨气的混合气逆流接触,进行传热传质、蒸氨、反应,成为I级蒸馏液,I级蒸馏液从I级蒸馏塔塔底溢流进入II级反应器继续反应,II级反应器底部通入一定量低压蒸汽,反应温度在100℃以上,生成II级反应液,由II级输送泵输送,其中有一部分II级反应液返回II级反应器进行循环,其余送至II级蒸馏塔上部,经蒸汽喷射器喷射的蒸汽从II级蒸馏塔的下部进入,蒸出II级反应液中剩余的氨,成为II级蒸馏液,从II级蒸馏塔塔底流出;

(2) 高浓度氯化钙溶液的生成:从II级蒸馏塔塔底流出的II级蒸馏液经闪发器闪发成为高浓度氯化钙溶液,高浓度氯化钙溶液含氨低于100mg/L,氯化钙质量百分比含量 $\geq 38\%$,由浓钙输送泵送至氯化钙生产系统,闪发出的二次蒸汽进入蒸汽喷射器;

(3) 氨气的回收:I、II级反应器顶部排出的氨气进入I级蒸馏塔中部,I级蒸馏塔塔顶出气温度为90~100℃,蒸出的氨气从塔顶排出,经1[#]氨冷器冷凝后的氨气送至吸氨塔,其冷凝液进入淡液蒸馏塔,淡液蒸馏塔顶部蒸出的氨气经2[#]氨冷器冷凝后也送至吸氨塔,淡液蒸馏塔塔底流出的淡液返回I级反应器用于氯化铵溶解和石灰粉消化反应。

2. 根据权利要求1所述的利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于所述的I级反应器中石灰粉CaO过剩量为3~10%。

3. 根据权利要求1所述的利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于所述的II级反应器的反应温度为100~120℃。

4. 根据权利要求1所述的利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于所述的I级蒸馏塔塔底出的I级蒸馏液的温度 $\geq 115^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于所述的II级蒸馏塔底出的II级蒸馏液的温度 $\geq 115^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,其特征在于石灰粉总氧化钙质量百分比含量在75%以上。

利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法。

背景技术

[0002] 作为世界上最大的纯碱生产国,我国目前纯碱年产量已达 2000 多万吨,有氨碱法、联碱法和天然碱法三种生产方法,其中氨碱法占总产量的 20~40% 左右。氨碱白泥主要产生于蒸馏回收氨工序和盐水精制过程,蒸馏废液约 $9\sim 10\text{m}^3/\text{t}$ 纯碱,约产生 $200\sim 300\text{kg}$ 干基白泥/t 纯碱,废液中含 10% 左右的氯化钙,5% 左右的氯化钠,由于废液排放量大,难以实现彻底治理,不仅污染环境,也导致氯化钠和氯化钙等物质的浪费。目前大多数氨碱企业利用废液回收法生产氯化钙,但该方法是将蒸馏废液澄清净化后直接蒸发,由于其中氯化钙浓度低(约 10%),蒸汽消耗量大,成本高。因此寻求一种降低废液生成量,提高废液氯化钙浓度成为关系到碱钙联合生产企业生存的大问题。这不仅可以大大降低废弃物的排放量,减少对环境的危害,而且由于废液氯化钙浓度升高,氯化钙的生产成本将成倍降低。公司于 1990 年从荷兰阿克苏引进了干法加灰蒸馏工艺,蒸馏废液氯化钙浓度已从 10% 左右升为 $13\sim 14\%$,用干法废液生产 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 消耗 0.5MPa 的蒸汽比湿法蒸馏降低约 8%,干基白泥排放量约降低 5%。

发明内容

[0003] 本发明的目的就是为了解决上述技术的不足,采用氨碱法与联碱 II 过程相结合的工艺,利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法。

[0004] 本发明为了实现上述目的,所采取的技术方案为:

[0005] (1) 氯化铵的分解反应:来自联碱 II 过程的湿氯化铵与来自石灰制粉系统的石灰粉经计量分别通过料仓进入混合输送绞龙,混合后进入 I 级反应器, I 级反应器中石灰粉 CaO 过剩量 3% 以上,反应温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$,加入一定量从淡液蒸馏塔来的淡液经搅拌充分混合、部分反应,生成 I 级反应液,通过 I 级输送泵输送,其中有一部分 I 级反应液返回 I 级反应器进行循环,其余送至 I 级蒸馏塔上部,与从 I 级蒸馏塔下部进入的来自 II 级蒸馏塔顶部排出的蒸汽和氨气的混合气逆流接触,进行传热传质、蒸氨、反应,成为 I 级蒸馏液, I 级蒸馏液从 I 级蒸馏塔塔底溢流进入 II 级反应器继续反应, II 级反应器底部通入一定量低压蒸汽,反应温度在 100°C 以上,生成 II 级反应液,由 II 级输送泵输送,其中有一部分 II 级反应液返回 II 级反应器进行循环,其余送至 II 级蒸馏塔上部,经蒸汽喷射器喷射的蒸汽从 II 级蒸馏塔的下部进入,蒸出 II 级反应液中剩余的氨,成为 II 级蒸馏液,从 II 级蒸馏塔塔底流出;

[0006] (2) 高浓度氯化钙溶液的生成:从 II 级蒸馏塔塔底流出的 II 级蒸馏液经闪发器闪发成为高浓度氯化钙溶液,高浓度氯化钙溶液含氨低于 100mg/L ,氯化钙质量百分比含量 $\geq 38\%$,由浓钙输送泵送至氯化钙生产系统,闪发出的二次蒸汽进入蒸汽喷射器;

[0007] (3) 氨气的回收: I、II 级反应器顶部排出的氨气进入 I 级蒸馏塔中部, I 级蒸馏

塔塔顶出气温度为 90~100℃,蒸出的氨气从塔顶排出,经 1[#] 氨冷器冷凝后的氨气送至吸氨塔,其冷凝液进入淡液蒸馏塔,淡液蒸馏塔顶部蒸出的氨气经 2[#] 氨冷器冷凝后也送至吸氨塔,淡液蒸馏塔塔底流出的淡液返回 I 级反应器用于氯化铵溶解和石灰粉消化反应。

[0008] I 级反应器投入氯化铵与石灰粉的量是按照氯化铵完全反应配料的,石灰粉 CaO 过剩量按 3~10% 配料最好。

[0009] II 级反应器的反应温度在 100~120℃ 之间,可完全分解氯化铵。

[0010] 为确保 I 级蒸馏液氯化钙浓度及反应完全, I 级蒸馏液的温度应 $\geq 115^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 为确保 II 级蒸馏液氯化钙浓度及反应完全, II 级蒸馏液的温度应 $\geq 115^{\circ}\text{C}$ 。

[0012] 优选质量百分比含量在 75% 以上的石灰粉,可延长设备生产周期,提高设备生产能力,减少废弃物排放。

[0013] 本发明的主要优点:

[0014] 本发明利用石灰粉分解氯化铵制备高浓度氯化钙溶液的方法,相比传统氨碱法纯碱生产中利用石灰乳与滤过母液反应得到的蒸馏废液,氯化钙浓度由 10%~13% 增为 38% 以上,可显著降低双水氯化钙生产的蒸汽消耗, 0.5MPa 蒸汽消耗比湿法蒸馏降低 30% 以上,干基白泥排放量也降低约 30%。

附图说明

[0015] 附图是本发明流程示意图。

[0016] 图中:1—氯化铵料仓;2—石灰粉料仓;3—I 级反应器;4—I 级输送泵;5—II 级反应器;6—II 级输送泵;7—I 级蒸馏塔;8—II 级蒸馏塔;9—蒸汽喷射器;10—闪发器;11—1[#] 氨冷器;12—淡液蒸馏塔;13—2[#] 氨冷器;14—浓钙输送泵;15—混合输送绞龙。

具体实施方式

[0017] 如图所示, I、II 级蒸馏塔的结构均为筛板塔,该塔汽液传质传热效果好。图中低压蒸汽采用 0.5MPa 蒸汽。

[0018] 结合附图叙述本发明流程:来自氯化铵料仓 1 的湿氯化铵与来自石灰粉料仓 2 的石灰粉经计量送入混合输送绞龙 15,混合后进入 I 级反应器 3,加入一定量从淡液蒸馏塔 12 来的淡液经搅拌进行充分混合并部分反应,生成的 I 级反应液通过 I 级输送泵 4 送至 I 级蒸馏塔 7 上部与来自 II 级蒸馏塔 8 的蒸汽和氨气的混合气逆流接触进行传热传质,所得 I 级蒸馏液从 I 级蒸馏塔 7 塔底溢流去 II 级反应器 5 进一步反应;为确保氯化铵分解反应完全,在 II 级反应器 5 中加入一定量蒸汽,反应温度 100~120℃,且控制 I 级反应器 3 中石灰粉 CaO 过剩量为 3~10%;在 II 级反应器 5 生成的 II 级反应液由 II 级输送泵 6 送至 II 级蒸馏塔 8 上部, 0.5MPa 低压蒸汽和 II 级蒸馏液经闪发器 10 闪发后回收的二次蒸汽一起通过蒸汽喷射器 9 喷射进入 II 级蒸馏塔 8 下部,蒸出 II 级反应液中剩余的氨, I 级反应器 3 和 II 级反应器 5 产生的氨气进入 I 级蒸馏塔 7 中部, I 级蒸馏塔 7 蒸出的氨气从塔顶排出,经 1[#] 氨冷器 11 冷凝后冷凝液去淡液蒸馏塔 12,冷凝液经淡液蒸馏塔 12 蒸出氨后的溶液为淡液,该淡液进入 I 级反应器 3 溶解氯化铵与消化石灰粉的反应,淡液蒸馏塔 12 蒸出的氨经 2[#] 氨冷器 13 冷凝后与从 1[#] 氨冷器 11 来的氨气一起去吸氨塔回收氨气;II 级蒸馏塔 8 塔底排出的蒸氨后溶液为 II 级蒸馏液。为加强对反应液的搅拌以促进反应进行, I 级、II 级反应液均有

一部分分别返回各自的反应器进行循环。II级蒸馏液从塔底流出经闪发器10闪发后的溶液为高浓度氯化钙溶液,其氯化钙浓度达到38%以上,含氨低于100mg/L,由浓钙输送泵14送至氯化钙生产系统。

[0019] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明:

[0020] 实施例1:

[0021] 如图所示流程,自氯化铵料仓1加入95%的氯化铵300kg/h与来自石灰粉料仓2的石灰粉(CaO含量77.32%)215kg/h送入混合输送绞龙15混合后进入I级反应器3,同时加入0.24m³/h淡液经搅拌进行充分混合并部分反应,反应温度89.5℃,I级反应液石灰粉CaO过剩量9.91%,由I级输送泵4送至I级蒸馏塔7顶部与来自II级蒸馏塔8的蒸汽和氨气的混合气逆流接触进行传热传质,从I级蒸馏塔7塔底溢流出的I级蒸馏液温度为118.1℃,I级蒸馏液从I级蒸馏塔底溢流去II级反应器5进一步反应,为确保氯化铵分解反应,在II级反应器5加入10kg/h蒸汽,温度120℃。II级反应器5的反应液由II级输送泵6送至II级蒸馏塔8顶部,0.5MPa低压蒸汽和II级蒸馏液闪发的二次蒸汽一起经蒸汽喷射器9进入II级蒸馏塔8底圈下部以蒸出剩余的氨,I、II级反应器产生的氨气进入I级蒸馏塔7中部,I级蒸馏塔7出气温度为99.1℃从塔顶排出,经1#氨冷器11冷凝后所得冷凝液去淡液蒸馏塔12蒸出氨后的溶液称为淡液,去进入I级反应器3与石灰粉、氯化铵充分混合、发生部分反应,淡液蒸馏塔12蒸出的氨经2#氨冷器13冷凝后与从1#氨冷器11来的氨气一起去吸氨塔回收氨气。II级蒸馏塔底排出的蒸氨后溶液称为II级蒸馏液,温度119.8℃,经闪发器10闪发后的溶液为高浓度氯化钙溶液,其氯化钙质量百分比浓度为39.76%,总氨为96.37 mg/L。

[0022] 实施例2:

[0023] 如图所示流程,自氯化铵料仓1加入95%的氯化铵300kg/h与来自石灰粉料仓2的石灰粉(CaO含量75.76%)210kg/h送入混合输送绞龙15混合后进入I级反应器3,同时加入0.25m³/h淡液经搅拌进行充分混合并部分反应,反应温度79.7℃,I级反应液石灰粉CaO过剩量5.30%,由I级输送泵4送至I级蒸馏塔7顶部与来自II级蒸馏塔8的蒸汽和氨气的混合气逆流接触进行传热传质,从I级蒸馏塔7塔底溢流出的I级蒸馏液温度为117.6℃,I级蒸馏液从I级蒸馏塔底溢流去II级反应器5进一步反应,为确保氯化铵分解反应,在II级反应器5加入7.8kg/h蒸汽,温度114.7℃。II级反应器5的反应液由II级输送泵6送至II级蒸馏塔8顶部,0.5MPa低压蒸汽和II级蒸馏液闪发的二次蒸汽一起经蒸汽喷射器9进入II级蒸馏塔8底圈下部以蒸出剩余的氨,I、II级反应器产生的氨气进入I级蒸馏塔7中部,I级蒸馏塔7出气温度为94.7℃从塔顶排出,经1#氨冷器11冷凝后所得冷凝液去淡液蒸馏塔12蒸出氨后的溶液称为淡液,去进入I级反应器3与石灰粉、氯化铵充分混合、发生部分反应,淡液蒸馏塔12蒸出的氨经2#氨冷器13冷凝后与从1#氨冷器11来的氨气一起去吸氨塔回收氨气。II级蒸馏塔底排出的蒸氨后溶液称为II级蒸馏液,温度116.9℃,经闪发器10闪发后的溶液为高浓度氯化钙溶液,其氯化钙质量百分比浓度为38.45%,总氨为56.12 mg/L。

[0024] 实施例3:

[0025] 如图所示流程,自氯化铵料仓1加入95%的氯化铵200kg/h与来自石灰粉料仓2的石灰粉(CaO含量80.26%)128kg/h送入混合输送绞龙15混合后进入I级反应器3,同

时加入 $0.20\text{m}^3/\text{h}$ 淡液经搅拌进行充分混合并部分反应,反应温度 70.7°C , I 级反应液石灰粉 CaO 过剩量 3.21%,由 I 级输送泵 4 送至 I 级蒸馏塔 7 顶部与来自 II 级蒸馏塔 8 的蒸汽和氨气的混合气逆流接触进行传热传质,从 I 级蒸馏塔 7 塔底溢流出的 I 级蒸馏液温度为 117.2°C , I 级蒸馏液从 I 级蒸馏塔底溢流去 II 级反应器 5 进一步反应,为确保氯化铵分解反应,在 II 级反应器 5 加入 $5.4\text{kg}/\text{h}$ 蒸汽,温度 100.8°C 。II 级反应器 5 的反应液由 II 级输送泵 6 送至 II 级蒸馏塔 8 顶部, 0.5MPa 低压蒸汽和 II 级蒸馏液闪发的二次蒸汽一起经蒸汽喷射器 9 进入 II 级蒸馏塔 8 底圈下部以蒸出剩余的氨, I、II 级反应器产生的氨气进入 I 级蒸馏塔 7 中部, I 级蒸馏塔 7 出气温度为 90.2°C 从塔顶排出,经 1# 氨冷器 11 冷凝后所得冷凝液去淡液蒸馏塔 12 蒸出氨后的溶液称为淡液,去进入 I 级反应器 3 与石灰粉、氯化铵充分混合、发生部分反应,淡液蒸馏塔 12 蒸出的氨经 2# 氨冷器 13 冷凝后与从 1# 氨冷器 11 来的氨气一起去吸氨塔回收氨气。II 级蒸馏塔底排出的蒸氨后溶液称为 II 级蒸馏液,温度 118.4°C ,经闪发器 10 闪发后的溶液为高浓度氯化钙溶液,其氯化钙质量百分比浓度为 38.73%,总氨为 $71.63\text{ mg}/\text{L}$ 。

