(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102951668 B
(45)授权公告日 2014.09.03

(21)申请号 201210543205.5
(22)申请日 2012.12.13
(73)专利权人 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所
地址 300192 天津市南开区科研东路 1 号
(72)发明人 王俐聪 张琦 王涛 骆碧君 王亮 武海虹 陆永超 吴丹 黄西平
(74)专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101
代理人 崔立增
(51)Int.Cl.
*C01F 11/46*(2006.01)
*C01F 5/22*(2006.01)
(56)对比文件
CN 101367538 B,2010.09.01, 权利要求 1、2、5、说明书第 [0004] 段至 [0026] 段、附图 1、附图说明 .
CN 101367538 B,2010.09.01, 权利要求 1、2、5、说明书第 [0004] 段至 [0026] 段、附图 1、附图说明 .
CN 1038071 A,1989.12.20, 全文 .
CN 1193934 C,2005.03.23, 全文 .
JP 昭 56-50113 A,1981.05.07, 全文 .
钱汉卿等 . 《化学工业固体废物资源化技术与应用》. 《化学工业固体废物资源化技术与应用》. 中国石化出版社 ,2007,( 第 1 版 ), 第 63 页 .
方志文 . 《盐碱联合盐场卤水制碱副产氢氧化镁》. 《纯碱工业》.1983,( 第 5 期 ), 第 11-14 页 .
审查员 高琼

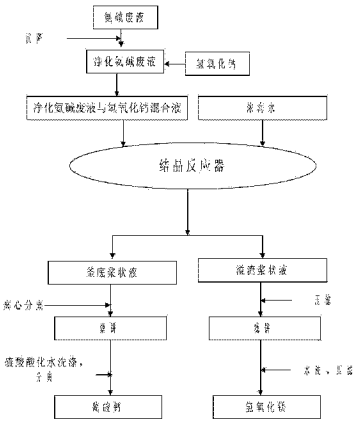
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，技术步骤包括氨碱废液净化、氢氧化钙溶解、结晶反应、釜底浆状液分离洗涤以及溢流浆状液过滤洗涤。将氢氧化钙溶解在净化的氨碱废液中形成的混合溶液与浓海水分别连续加入结晶反应器中，在结晶反应器中的循环提升装置作用下循环混合，硫酸根离子与钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部，镁离子与氢氧根离子结合形成粒径较小的氢氧化镁并通过循环提升装置在结晶反应器中上升并从溢流口溢出。该方法具有工序简单，分离效率高等特点，进一步实现资源的综合利用。




CN 102951668 B

1. 一种利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，其特征在于：技术步骤包括氨碱废液净化 (S1)、氢氧化钙溶解 (S2)、结晶反应 (S3)、釜底浆状液分离洗涤 (S4) 以及溢流浆状液过滤洗涤 (S5)；氨碱废液净化 (S1)，将氨碱废液置于沉降器中沉降，除去大颗粒和水不溶性杂质，过滤上层清液，得到净化氨碱废液；氢氧化钙溶解 (S2)，在净化氨碱废液中加入氢氧化钙，搅拌溶解得到混合溶液；结晶反应 (S3)，将氢氧化钙溶解 (S2) 步骤得到的混合溶液与浓海水分别连续加入到结晶反应器中，当进料液位超过循环提升装置上口时，开启循环提升装置，在结晶反应器中的循环提升装置作用下连续循环混合反应，硫酸根离子与钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部，形成釜底浆状液，镁离子与氢氧根离子形成粒径较小的氢氧化镁通过循环提升装置在结晶反应器中上升，升至溢流圈，并从溢流口溢出，进入收集液桶；釜底浆状液分离洗涤 (S4)，将釜底浆状液从排料口排出，进入到离心机中离心分离得到滤饼，用硫酸酸化水洗涤滤饼，然后再次离心分离，得到硫酸钙；溢流浆状液过滤洗涤 (S5)，将收集液桶中的溢流浆状液泵至板框式压滤机压滤得到滤饼，清水洗涤滤饼，再次压滤得到氢氧化镁；

所述的结晶反应器包括圆柱形筒体和圆锥形尾体，结晶反应器壳体 (1) 包括上部圆筒 (2) 和下部锥体 (3)，下部锥体 (3) 的锥底处设置排渣装置 (4)，靠近排渣装置 (4) 的锥体锥面上有排料口 (5)，上部圆筒 (2) 的上部外侧有环状溢流圈 (9)，溢流圈 (9) 的底部设置溢流口 (8)；上部圆筒 (2) 内有同轴的反应结晶桶 (7)，反应结晶桶 (7) 为底部敞口的圆筒，顶部设置两个进料口，分别为氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液进口 (10) 和浓海水进口 (11)；反应结晶桶 (7) 的内部设置循环提升装置 (6)，循环提升装置 (6) 是带有涡轮式浆叶的混合器，涡轮式浆叶设置在底部敞口的细长圆筒内，可以使从反应结晶桶 (7) 底部进入的料液在桶内自下而上循环运动。

2. 根据权利要求 1 所述利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，其特征在于：所述氢氧化钙溶解 (S2) 步骤中，氨碱废液与氢氧化钙中钙的摩尔比为 1:0.5 ～ 1:1.5。

3. 根据权利要求 1 所述利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，其特征在于：所述结晶反应 (S3) 步骤中，加入结晶反应器中浓海 水和结晶反应器中循环提升装置的循环液流量比为 1:10 ～ 1:20，混合溶液中的氢氧根离子与浓海水中镁离子的摩尔比为 2:1 ～ 4:1。

4. 根据权利要求 3 所述利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，其特征在于：所述结晶反应 (S3) 步骤中，将溶解氢氧化钙混合溶液与浓海水分别连续加入到结晶反应器中，进料结束 30min 后，关闭循环提升装置，再静置 6 ～ 12h。

# 利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及无机化工领域中硫酸钙和氢氧化镁的制备方法，特别涉及利用氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液与浓海水通过结晶技术联产硫酸钙和氢氧化镁的方法。

## 背景技术

[0002] 我国是纯碱生产大国，纯碱总产量已经突破 2000 万吨，目前采用的纯碱生产工艺主要为氨碱法。氨碱法纯碱生产工艺产生大量的氨碱废液，每生产 1 吨纯碱要排放 10$m^3$ 的氨碱废液。传统的氨碱废液处理方法是将废液排到土石筑坝围堤的渣场内，自然澄清，天然碳化，待澄清液 pH 值和浊度等指标合格后再排放。上述废液处理方法中，长期堆积的废液势必造成环境污染和土地资源浪费，而且大量的氨碱废液也没有得到充分利用。

[0003] 氨碱废液主要成分为氯化钙和氯化钠，其含量分别为 90 ～ 120g/l 和 45 ～ 55g/l。为充分利用氨碱废液，现有从废液中分离并联产氯化钠和氯化钙的工艺以实现氨碱废液处理。该工艺首先在废液中加石灰乳去除 $Mg^{2+}$，然后加 $BaCl_2$ 去除 $SO_4^{2-}$；再将净化的废液分两步进行蒸发浓缩和冷却结晶，第一步产出 NaCl，第二步产出片状 $CaCl_2$。该工艺的缺点是需占用大面积的盐田，对于不具备晒盐条件的企业具有很大的局限性，不可能完全解决氨碱废液的处置问题。因此，氨碱废液的处理和综合利用依然是制碱行业长期以来亟待解决的问题。

## 发明内容

[0004] 针对现有纯碱生产中氨碱废液处理和综合利用所存在的问题，本发明推出利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，其目的在于，将氨碱废液溶解氢氧化钙的混合溶液与浓海水混合，在结晶反应器中反应制备硫酸钙和氢氧化镁，并实现硫酸钙和氢氧化镁的分离。

[0005] 本发明涉及的利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁的方法，技术步骤包括：氨碱废液净化、氢氧化钙溶解、结晶反应、釜底浆状液分离洗涤、溢流浆状液过滤洗涤。

[0006] S1、氨碱废液净化

[0007] 将氨碱废液置于沉降器中沉降，除去大颗粒和水不溶性杂质，过滤上层清液，得到净化氨碱废液。

[0008] S2、氢氧化钙溶解

[0009] 在净化氨碱废液中加入氢氧化钙，搅拌溶解得到混合溶液。氨碱废液与氢氧化钙中钙的摩尔比为 1:0.5 ～ 1:1.5。

[0010] S3、结晶反应

[0011] 将氢氧化钙溶解 S2 步骤所得的混合溶液与浓海水分别连续加入到结晶反应器中，当进料液位超过循环提升装置上口时，开启循环提升装置，在结晶反应器中的循环提升装置作用下连续循环混合反应，硫酸根离子与钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部，形成釜底浆状液；镁离子与氢氧根离子形成粒径较小的氢氧化镁通过

循环提升装置在结晶反应器中上升，升至溢流圈，并从溢流口溢出，进入收集液桶。结晶反应的参数为：加入结晶反应器中浓海水和结晶反应器中循环提升装置的循环液流量比为 1:10 ～ 1:20，混合溶液中的氢氧根离子与浓海水中镁离子的摩尔比为 2:1 ～ 4:1。进料结束 30min 后，关闭循环提升装置，再静置 6 ～ 12h。

[0012] S4、釜底浆状液分离洗涤

[0013] 将釜底浆状液从排料口排出，进入到离心机中离心分离得到滤饼，滤饼用 pH ＝ 3 的硫酸酸化水洗涤滤饼，然后再次离心分离，得到硫酸钙。

[0014] S5、溢流浆状液过滤洗涤

[0015] 将收集液桶中的溢流浆状液泵至板框式压滤机压滤得到滤饼，清水洗涤滤饼，然后再次压滤得到氢氧化镁。

[0016] 本发明所采用的结晶反应器为圆柱形筒体和圆锥形尾体的组合结构，结晶反应器壳体包括上部圆筒和下部锥体。下部锥体的锥底处设置排渣装置，靠近排渣装置的锥体锥面上有排料口。上部圆筒的上部外侧有环状溢流圈，溢流圈的底部设置溢流口。上部圆筒内有同轴的反应结晶桶，反应结晶桶为底部敞口的圆筒，顶部设置两个进料口，分别为氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液进口和浓海水进口。反应结晶桶的内部设置循环提升装置，循环提升装置是带有涡轮式浆叶的混合器，涡轮式浆叶设置在底部敞口的细长圆筒内，可以使从反应结晶桶底部进入的料液在桶内自下而上循环运动。

[0017] 应用结晶反应器进行结晶反应时，将净化氨碱废液溶解氢氧化钙所得的混合溶液与浓海水分别从反应结晶桶顶部的混合液进口和浓海水进口连续加入，在结晶反应器中循环提升装置作用下连续循环混合，硫酸根离子和钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体，镁离子与氢氧根离子形成粒径较小的氢氧化镁。

[0018] 下降到反应结晶筒底部的较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器锥底形成釜底浆状液；镁离子与氢氧根离子形成粒径较小的氢氧化镁，在循环提升装置作用下上升，升至溢流圈，并从溢流口溢出，进入收集液桶。

[0019] 本发明利用氨碱废液和浓海水的特点以及硫酸钙和氢氧化镁的物理化学性质，采用结晶技术实现低成本制备不同粒径的硫酸钙和氢氧化镁。在结晶反应器的反应结晶桶中，由于钙离子的过饱和度直接影响硫酸钙粒径的大小，通过浓海水和结晶反应器中循环溶液二者的流量比，有效减小反应结晶桶中硫酸钙的过饱和度，抑制过多的硫酸钙自发成核，使硫酸钙晶体得到有效生长。随着硫酸钙晶体粒径的生长，其表面杂质离子吸附其它离子的数量有效降低，制备的硫酸钙和氢氧化镁的纯度得到提高。该方法具有工序简单，分离效率高等特点。

[0020] 本发明利用了浓海水，简化了传统的浓海水钙镁综合利用分两步完成的复杂工序。传统的工艺方法中，首先利用氯化钙与硫酸根反应生成硫酸钙，脱除硫酸钙后的完成液再加入氢氧化钙生成氢氧化镁，明显存在工序复杂的问题。另外，本发明也可以应用地下卤水代替浓海水，进一步更好实现资源的综合利用。

## 附图说明

[0021] 图 1 为本发明利用氨碱废液与浓海水联产硫酸钙和氢氧化镁方法工艺流程简图。

[0022] 图 2 为本发明所涉及的结晶反应器结构示意图。

[0023] 图中标记说明：

[0024] 1、结晶反应器壳体 2、上部圆筒

[0025] 3、下部锥体 4、排渣装置

[0026] 5、排料口 6、循环提升装置

[0027] 7、反应结晶桶 8、溢流口

[0028] 9、溢流圈 10、混合液进口

[0029] 11、浓海水进口。

## 具体实施方式

[0030] 实施例 1：

[0031] 取氨碱废液，将其置于沉降器中沉降，净化除去不溶物。将沉降器上层清液泵入过滤器过滤，分析滤液的组成：$Ca^{2+}$0.90mol/L、$Na^{+}$0.79mol/L、$Cl^{-}$2.59mol/L。称取氢氧化钙 347g，溶解于 8L 净化氨碱废液中，搅拌形成混合液。取 24L 浓海水，分析浓海水组 成：$SO_4^{2-}$0.094mol/L、$Ca^{2+}$0.033mol/L、$Mg^{2+}$0.19mol/L、$Cl^{-}$1.68mol/L、$K^{+}$0.036mol/L、$Na^{+}$2.13mol/L。

[0032] 将上述所取净化氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液和浓海水分别由混合液进口 10 和浓海水进口 11 同时向结晶反应器中连续加入，调节净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的进料量分别为 2.4L/h 和 7.2L/h。当结晶反应器中的进料液位超过循环提升装置 6 的上口时，开启循环提升装置 6，循环提升装置 6 的循环液提升流量为 72L/h。

[0033] 随着净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的连续加入，硫酸根离子与钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部形成釜底浆状液。镁离子与氢氧根结合生成粒径较小的氢氧化镁，在结晶反应器中循环提升装置作用下，氢氧化镁在反应结晶筒 7 和结晶反应器壳体 2 之间上升，上升至上部溢流圈 9，形成溢流浆状液，再由溢流圈 9 流至溢流口 8 后进入收集液桶。进料结束 30min 后关闭循环提升装置，再静置 6h。打开底部排料口 5 的排料阀门，并启动排渣装置 4 排出釜底浆状液，进入到离心机中离心分离得到滤饼，滤饼用硫酸酸化至 pH ＝ 3 的水洗涤后再次离心分离，得到硫酸钙。将收集桶中的溢流浆状液泵至板框压滤机压滤得到的滤饼再洗涤压滤，得到氢氧化镁。

[0034] 所采用的结晶反应器的总体积为 25L，结晶反应桶 7 的体积为 8L。

[0035] 实施例 2：

[0036] 取氨碱废液，首先将其置于沉降器中沉降，除去不溶物。将沉降器上层清液泵入过滤器过滤，分析滤液的组成：$Ca^{2+}$0.90mol/L、$Na^{+}$0.79mol/L、$Cl^{-}$2.59mol/L。称取氢氧化钙 520g，溶解于 6L 净化氨碱废液中，搅拌形成混合液。取 24L 浓海水，分析浓海水组 成：$SO_4^{2-}$0.094mol/L、$Ca^{2+}$0.033mol/L、$Mg^{2+}$0.19mol/L、$Cl^{-}$1.68mol/L、$K^{+}$0.036mol/L、$Na^{+}$2.13mol/L。

[0037] 将上述所取净化氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液和浓海水分别由混合液进口 10 和浓海水进口 11 同时向结晶反应器中连续加入，调节净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的进料量分别为 1.02L/h 和 4.08L/h。当结晶反应器中的进料液位超过循环提升装置 6 上口时，开启循环提升装置 6，循环提升装置 6 的循环液提升流量为 61.2L/h。

[0038] 随着净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的连续加入，硫酸根离子与钙离

子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部形成釜底浆状液。镁离子与氢氧根结合生成粒径较小的氢氧化镁，在结晶反应器中循环提升装置作用下，氢氧化镁在反应结晶筒7和结晶反应器壳体2之间上升，上升至上部溢流圈9，形成溢流浆状液，再由溢流圈9流至溢流口8后进入收集液桶。进料结束30min后关闭循环提升装置，再静置8h。打开底部排料口5的排料阀门，并启动排渣装置4排出釜底浆状液，进入到离心机中离心分离得到滤饼，滤饼用硫酸酸化至pH＝3的水洗涤后再次离心分离，得到硫酸钙。将收集桶中的溢流浆状液泵至板框压滤机压滤得到的滤饼再洗涤压滤，得到氢氧化镁。

[0039] 所采用的结晶反应器的总体积为25L，结晶反应桶7的体积为8L。

[0040] 实施例3：

[0041] 取氨碱废液，首先将其置于沉降器中沉降，除去不溶物。将沉降器上层清液泵入过滤器过滤，分析滤液的组成：$Ca^{2+}$0.90mol/L、$Na^{+}$0.79mol/L、$Cl^{-}$2.59mol/L。称取氢氧化钙832g，溶解于10L净化氨碱废液中，搅拌形成混合液。分析浓海水组成：$SO_4^{2-}$0.13mol/L)、$Ca^{2+}$0.05mol/L、$Mg^{2+}$0.3mol/L、$Cl^{-}$3.26mol/L、$K^{+}$0.064mol/L、$Na^{+}$2.78mol/L。

[0042] 取上述净化氨碱废液溶解氢氧化钙的混合液和30L浓海水分别由进口10和11同时向结晶反应器中连续加入，调节净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的进料量分别为3.2L/h和9.5L/h。当结晶反应器中的进料液位超过循环提升装置6上口时，开启循环提升装置6，循环提升装置6的循环液提升流量为123L/h。

[0043] 随着净化氨碱废液溶解氢氧化钙混合液和浓海水的连续加入，硫酸根离子与钙离子结合形成较大粒径的硫酸钙晶体沉降到结晶反应器底部形成釜底浆状液。镁离子与氢氧根结合生成粒径较小的氢氧化镁，在结晶反应器中循环提升装置作用下，氢氧化镁在反应结晶筒7和结晶反应器壳体2之间上升，上升至上部溢流圈9，形成溢流浆状液，再由溢流圈9流至溢流口8后进入收集液桶。进料结束30min后关闭循环提升装置，再静置10h。打开底部排料口5的排料阀门，并启动排渣装置4排出釜底浆状液，进入到离心机中离心分离得到滤饼，滤饼用硫酸酸化至pH＝3的水洗涤后再次离心分离，得到硫酸钙。将收集桶中的溢流浆状液泵至板框压滤机压滤得到的滤饼再洗涤压滤，得到氢氧化镁。

[0044] 所采用的结晶反应器的总体积为25L，结晶反应桶7的体积为8L。

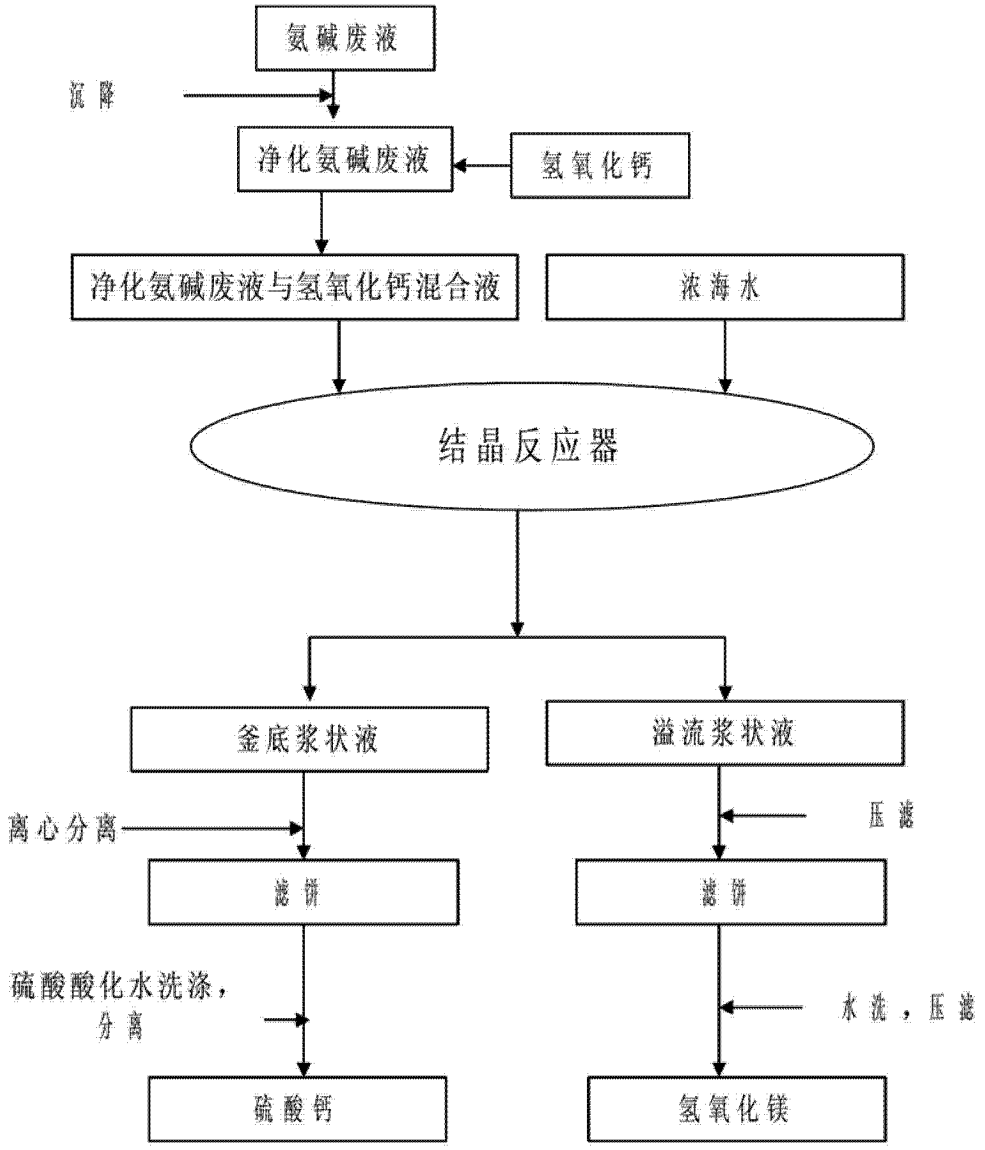

氨碱废液
沉降
净化氨碱废液
氢氧化钙
净化氨碱废液与氢氧化钙混合液
浓海水
结晶反应器
釜底浆状液
溢流浆状液
离心分离
压滤
滤饼
滤饼
硫酸酸化水洗涤，
分离
水洗，压滤
硫酸钙
氢氧化镁

图 1

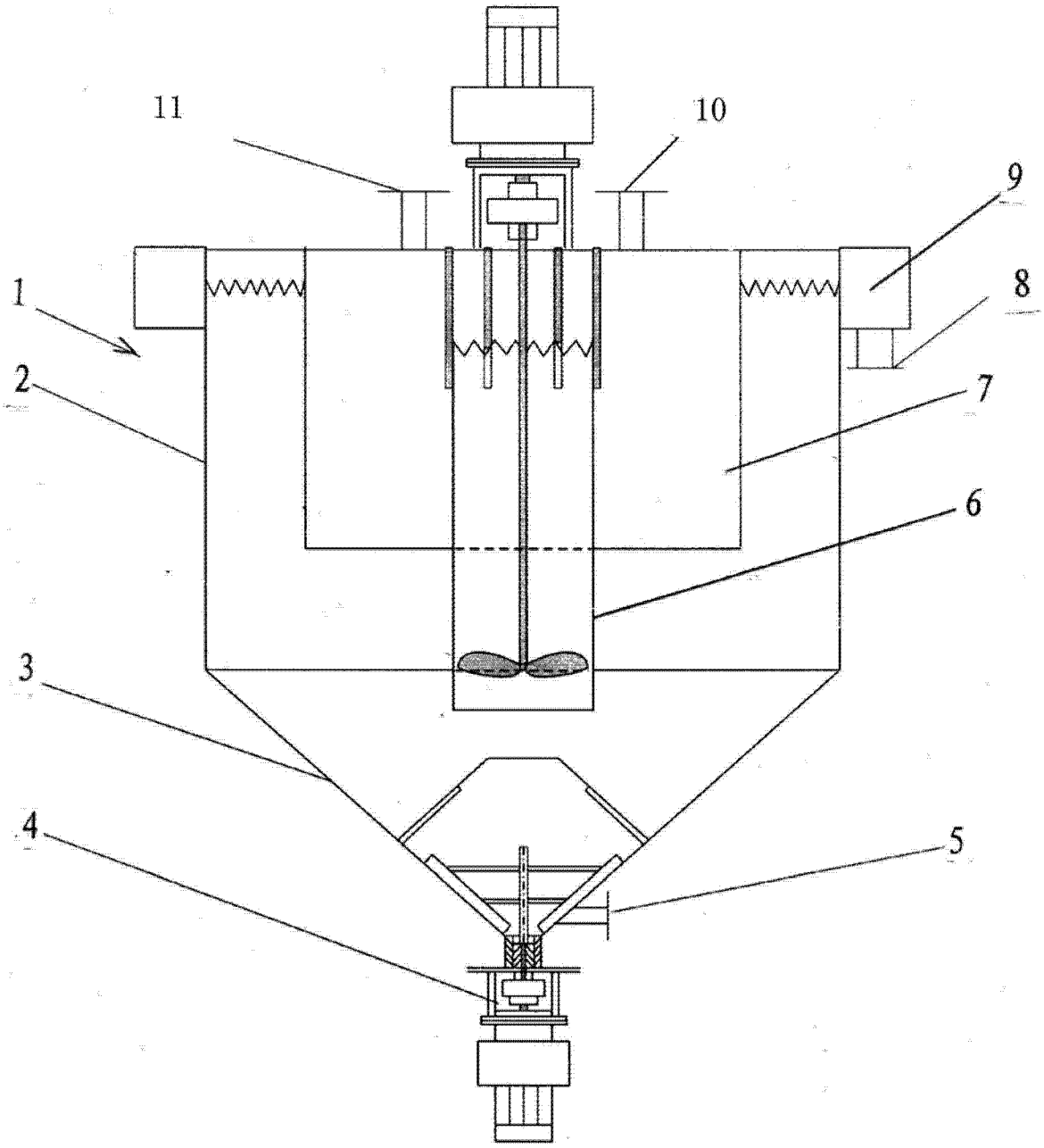



图 2