



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103979594 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201410225988. 1

(22) 申请日 2014. 05. 26

(71) 申请人 江苏井神盐化股份有限公司
地址 223200 江苏省淮安市淮安区华西路
18 号

申请人 江苏省制盐工业研究所

(72) 发明人 张文广 蒋海斌 刘正友 任必锐
任耀广 姚益荣

(74) 专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11394
代理人 唐曙晖 刘明芳

(51) Int. Cl.
C01F 11/24(2006. 01)

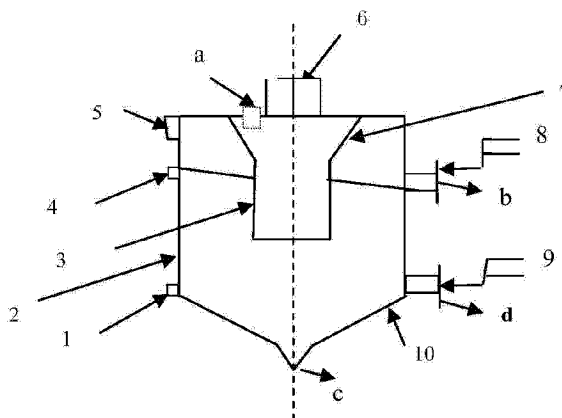
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法,使氯化钠的利用率达 100%,使氯化钙浓缩液(含氯化钙 42%以上)产品中硫酸钙含量小于 0.3%,所得无水氯化钙产品中 CaCl₂含量不低于 90 重量%,所得二水氯化钙产品中 CaCl₂含量不低于 68 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%。



1. 一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法,其特征在于包括以下步骤:

(A) 以氨碱废液或氨碱废液与水掺兑后注入井矿盐进行井下,让氨碱废液中的氯化钙与井矿盐中所含的硫酸钠充分反应,生产氯化钙含量 40 ~ 120g/L,镁含量为 0g/L,硫酸钙含量 0.2 ~ 1.5g/L,氯化钠饱和的高钙卤水;

(B) 将高钙卤水任选预热,送入四效卤水浓缩系统处理,浓缩后的悬浮液经盐浆泵输送至旋流器进行固液分离,底流回到原料卤水桶,顶流经泵进至一级 MVR 蒸发制盐工序,获得蒸发浓缩的盐浆;

(C) 一级 MVR 制盐蒸发浓缩的盐浆经旋流器固液分离,获得顶流液和底流盐浆,其中底流盐浆再经离心分离得到散湿盐和清液;

(D) MVR 制盐蒸发后旋流器顶流液和离心分离清液送入第二级 MVR 蒸发系统,然后送入三效钙液浓缩系统,进一步蒸发浓缩,获得浓缩产品;

(E) 步骤 (D) 浓缩后产品进入氯化钙母液澄清装置进行澄清,部分清液作为产品液体钙出售,剩余氯化钙清液经两效高温蒸发,冷却结片工序生成固体二水氯化钙产品,所得二水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 68 重量%,优选 70 ~ 72 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%;

任选地 (F) 将步骤 (E) 获得的二水氯化钙产品进一步干燥,获得无水氯化钙产品,所得无水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 90 重量%,优选 90 ~ 95 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,步骤 (A) 中高钙卤水氯化钙含量为 50 ~ 115g/L,优选 60 ~ 110g/L,更优选 70 ~ 100g/L,高钙卤水硫酸钙含量优选 0.5 ~ 1.5g/L,再优选 0.4 ~ 1.0g/L,最优选 0.2 ~ 0.5g/L。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,氨碱废液与水的掺兑比例为氨碱废液:水 = 1:0.1-2,优选 1:0.1-1,再优选 1:0.1-0.5,最优选 1:0.2。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (B) 中,预热至 45 ~ 52°C。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (B) 中,四效浓缩系统分别采用加热室进行预热,四效卤水浓缩系统温度分别约为 47 ~ 57°C、60 ~ 70°C、76 ~ 88°C、100 ~ 115°C,优选 50 ~ 54°C、62 ~ 67°C、79 ~ 85°C、102 ~ 110°C,更优选 53°C、65°C、83°C、106°C。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (C) 中, MVR 蒸发一级系统中的处理温度为 100-110°C,优选 106°C;步骤 (D) 中 MVR 二级系统中的处理温度为 100 ~ 110°C,优选 106°C。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (D) 中,三效氯化钙浓缩在蒸发罐中进行,一效蒸发浓缩温度为 52 ~ 58°C,优选 55°C,出料氯化钙含量 35.06% -35.14%,优选 35.08% -35.15%,再优选 35.09% -35.14%,最优选 35.11% -35.13%;二效蒸发浓缩温度为 75 ~ 82°C,优选 78°C、出料氯化钙含量 38.20% -38.31%,优选 38.22% -38.30%,再优选 38.24% -38.29%,最优选 38.26% -38.28%;三效蒸发浓缩系统温度为 105 ~ 115°C,优选 110°C,出料氯化钙含量,42.40% -42.48%,再优选 42.41% -42.46%,最优选 42.43% -42.45%。

末效出料中氯化钠含量小于 2%。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (E) 中,氯化钙母液澄清装置用于调节硫酸钙的含量及 pH 值,该氯化钙母液澄清装置包括壳体、搅拌装置、位于搅拌装置下方的锥壳、与锥壳连接并位于锥壳之下的筒节、母液进口、溢流槽(溢流筒)、排污口、钙泥出口、底板;其中,首先沉降离心机分离后的氯化钙母液从母液澄清桶上方的母液进口进入澄清桶的包括锥壳和筒节的中心筒,料液进入后,钙泥逐步沉降,清液从中心筒外围上升至溢流槽,清液经溢流槽溢流至二效高温蒸发系统,沉降的钙泥经搅拌装置推动逐步向澄清桶底部中心的排泥管汇集排出。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (E) 获得的液体氯化钙产品中所得氯化钙含量大于 42.44%,泵送低温蒸发器蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为 80℃,出料氯化钙含量 56.39% -56.51%,优选 56.40% -56.50%,再优选 56.42% -56.48%,最优选 56.44% -56.47%,氯化钠含量小于 0.9%。

10. 根据权利要求 1-9 中任何一项所述的方法,其中,步骤 (E) 中的两效高温蒸发中的低温蒸发器蒸发浓缩获得的氯化钙浓缩液,泵送高温蒸发器蒸发浓缩,蒸发浓缩温度为 175℃,出料氯化钠含量小于 0.88%,氯化钙含量大于 70%,高温蒸发器蒸发获得的氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量(以 NaCl 计)小于 5%。

一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法,具体是指用氨碱废水为原料,利用井矿盐采卤技术及矿山地下溶采的高钙卤水和氯化钙母液澄清装置及独特的工艺技术,生产氯化钙浓缩液及固体氯化钙的方法,即利用纯碱废液在地下矿山水溶开采出高钙卤水生产氯化钙浓缩液及固体钙的工艺及方法。

背景技术

[0002] 纯碱:Na₂CO₃,俗称苏打。有 1、7、10 三种水合物。分子量:106。分类:轻质纯碱、重质纯碱、食用碱。用途:纯碱是重要的化工原料,主要用于玻璃、化工、洗涤剂、造纸、食品加工等,其年产量和用量在很大程度上反映一个国家化学工业的发展水平。生产方法:天然碱法、联碱法、氨碱法等。

[0003] 天然碱矿在世界上主要有三大产区:北美西部、亚洲北部和非州东部。我国内蒙古博源和河南天棚发现贮有天然碱,美国天然碱蕴藏最丰富。天然碱直接加工制碱成本较低、污染小。

[0004] 联合制碱法(又称侯氏制碱法)它是我国化学工程专家侯德榜(1890~1974)于 1943 年创立的。是将氨碱法和合成氨法两种工艺联合起来,同时生产纯碱和氯化铵两种产品的方法。原料是食盐、氨和二氧化碳——合成氨厂用水煤气制取氢气时的废气。其最大的优点是使食盐的利用率提高到 96% 以上,应用同量的食盐比氨碱法生产更多的纯碱。另外它综合利用了氨厂的二氧化碳和碱厂的氯离子,同时,生产出两种可贵的产品——纯碱和氯化铵。联碱法纯碱生产在我国占有较大比重,其优点在于通过联产氯化铵解决了氨碱法的废液排放问题,但副产的氯化铵受适用局限性的限制,其销售市场问题随产量的增加日益严峻。

[0005] 氨碱法(又称索尔维法)它是比利时工程师苏尔维(1838~1922)于 1892 年发明的纯碱制法。他以食盐(氯化钠)、石灰石(经煅烧生成生石灰和二氧化碳)、氨气为原料来制取纯碱。其优点是:原料(食盐和石灰石)便宜;产品纯碱的纯度高;副产品氨和二氧化碳都可以回收循环使用;制造步骤简单,适合于大规模生产。是国内外纯碱生产的主要方法,但氨碱法的最大缺点是原料食盐的利用率只有 72%~74%,其余的食盐都随着氯化钙溶液作为废液被抛弃了,采用氨碱法生产纯碱,每吨产品要排放 9~10m³ 的蒸馏废液,其中含有 3% 左右的固体废渣,废液中含有 10% 左右的氯化钙,5% 左右的氯化钠,由于产量大,废液排放量大,难于实现彻底治理,因此,氨碱法纯碱生产技术的改造成为世界性的难题。

[0006] 目前氨碱法生成纯碱的废液废渣量大,对环境造成污染,且废液中含有一定量的氯化钙、氯化钠等物质,资源浪费严重。随着人们认识的进步和对环保的要求,对纯碱废液废渣进行处理和综合利用,主要有:

[0007] 一是,直接蒸馏废液制备氯化钙。如中国专利(申请号为 201110047883.8)《一种利用氨碱滤过母液制备氯化钙溶液的工艺方法》,即是将滤过母液经过母液蒸馏生成脱氨

母液,脱氨母液三效蒸发、分离制得氯化铵饱和溶液,然后在反应器中氯化铵饱和溶液和石灰粉反应,生成氯化钙溶液,最后对氯化钙溶液进行净化,制得成品氯化钙溶液。如中国专利申请(申请号为200710139305.0)《由氨碱法废液直接生产无水球状氯化钙的方法》,即是利用蒸馏废液而制备氯化钙。

[0008] 二是,废液经过滩晒增浓的蒸馏废液为原料,蒸发浓缩生产氯化钙产品。如中国专利申请(申请号为200710139304.6)《由氨碱法废液直接生产氯化钙的方法》,即是氨碱废液经露天蒸发,最终浓度达到15%左右,再送至预热器预热到70℃左右,进行循环蒸发、增浓、分离,使钙液浓缩成成品。

[0009] 三是,还有是废液回到自身制碱系统加以利用,如中国专利申请(申请号为00130228.0)《一种纯碱生产工艺》,是将蒸氨母液(蒸氨母液是指滤过母液进入蒸馏塔后所形成的母液)中的氯化钙与水蒸汽反应生成HCL和CaO、HCL作为联合产品分出,纯净的氯化钙返回蒸氨系统。

[0010] 从上面的的介绍可以看到,蒸馏废液净化后直接蒸发,由于其含氯化钙浓度低,蒸汽消耗量大,成本高;蒸馏废液经过滩晒可以将氯化钙浓度提高到15%,但需要较大的滩晒场地和废液的往返输送,随着用地日益紧张,获得滩晒后高浓度钙液原料越来越困难;废液回收到自身制碱系统加以利用此法虽然解决了废液的利用问题,但是却不能制备氯化钙。还有目前需要处理的氨碱废液数量巨大,加上环境条件的制约,处理利用成本的限制,虽然上述技术得到一定的应用,但处理利用氨碱废液数量较少,大部分氨碱废液还是被排放掉。尤其是水资源、岩盐资源和氯化钙资源、废液都没有达到规模化,综合利用,资源浪费较严重。

[0011] 本申请人的发明专利ZL200910183644.8《氨碱废液用于硫酸钠型盐矿注井精制采卤的资源化再利用方法》,在研究氨碱法生产工艺和井矿盐生产工艺的基础上,充分分析了氨碱废液的特点和硫酸钠型井矿盐生产中盐矿井下采卤的特点,将氨碱的废液,注入井下,把井下巨大的容腔(例如10—60万m³体积)作为置换氯化钠的装置,按照其废液的特点和硫酸型盐矿的特点,让废液中的氯化钙和硫酸钠充分反应,生成硫酸钙微溶(或者沉淀)和钙型卤水,再进行工业化应用。同时本专利权人的发明专利“利用井矿盐的盐、碱和钙联合循环生产工艺”的专利技术(专利号:ZL201110006672.X),提到利用制碱废液直接采卤,得到高钙卤水(氯化钙含量较高而氯化钠饱和的卤水)后,运用蒸发结晶工艺,得到二水氯化钙。另外申请公开的《一种利用含钙芒硝型矿卤生产高钙食用盐及其方法》(受理号201210543875.7),提到是用氨碱废液或含有氯化钙的水溶液代替全部或部分淡水被注入芒硝型矿井进行采卤得到高钙卤水,对高钙卤水进行蒸发浓缩,料液进行固液分离,将其母液进行两次蒸发浓缩,将每次料液固液分离所得固体混和,混合后将混合物离心分离再经干燥后即得含氯化钙的高钙食用盐。

[0012] 上述发明,经实践生产验证,氯化钙产品中硫酸钙含量大于0.3%,产品pH值大于10.5,镁及碱金属氯化物的含量大于5.5。满足不了市场需求,因此大量的氯化钙无法销售,存放费用或处置费用相当高。

[0013] 在研究制氯化钙工艺、氨碱废液资源化利用,盐、碱、钙联合生产、高钙食用盐生产的基础上,发明人在本申请人的发明专利《氨碱废液用于硫酸钠型盐矿注井精制采卤的资源化再利用方法》的基础上,制得的高钙卤水,通过自主研发氯化钙母液澄清装置和独特的

生产工艺,进行 MVR 工艺的盐钙联产,达到利用纯碱废液在地下矿山水溶开采出高钙卤水生产硫酸钙含量低的高质量氯化钙浓缩液及固体钙的目的。

发明内容

[0014] 本发明的目的是为了解决上述技术问题不足、提供一种环保的、低耗能的、资源综合利用的生产氯化钙的方法,使氯化钠的利用率达 100%,使氯化钙浓缩液(含氯化钙 42% 以上)产品中硫酸钙含量小于 0.3%,所得无水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 90 重量%,所得二水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 68 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%。

[0015] 即,本发明提供了一种由利用纯碱废液开采井矿盐获得的高钙卤水制备氯化钙产品的方法,其特征在于包括以下步骤:

[0016] (A) 以氨碱废液或氨碱废液与水掺兑后注入井矿盐进行井下,让氨碱废液中的氯化钙与井矿盐中所含的硫酸钠充分反应,生产氯化钙含量 40 ~ 120g/L,镁含量为 0g/L,硫酸钙含量 0.2 ~ 1.5g/L,氯化钠饱和的高钙卤水;

[0017] (B) 将高钙卤水任选预热(例如至 45 ~ 52°C,优选通过分别与二次蒸汽(一级预热)和/或冷凝水(二级预热)进行热交换来预热),送入四效卤水浓缩系统处理,浓缩后的悬浮液经盐浆泵输送至旋流器进行固液分离,底流回到原料卤水桶,顶流经泵进至一级 MVR(机械式蒸汽再压缩蒸发器)蒸发制盐工序,获得蒸发浓缩的盐浆;

[0018] (C) 一级 MVR 制盐蒸发浓缩的盐浆经旋流器固液分离获得顶流液和底流盐浆,其中底流盐浆再经离心分离得到散湿盐和清液;

[0019] (D) MVR 制盐蒸发后旋流器顶流液和离心分离清液送入第二级 MVR 蒸发系统,然后送入三效钙液浓缩系统,进一步蒸发浓缩,获得浓缩产品;

[0020] (E) 步骤(D)浓缩后产品进入氯化钙母液澄清装置进行澄清,部分清液(含 CaCl_2 约 40-45%)作为产品液体钙出售,剩余氯化钙清液经两效高温蒸发,冷却结片工序生成固体二水氯化钙产品,所得二水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 68 重量%,优选 70 ~ 72 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%;

[0021] 任选地(F)将步骤(E)获得的二水氯化钙产品进一步干燥,获得无水氯化钙产品,所得无水氯化钙产品中 CaCl_2 含量不低于 90 重量%,优选 90 ~ 95 重量%,氯化钙产品中硫酸钙含量小于 0.3 重量%,产品 pH 值 7.5-9.5,镁及碱金属氯化物的含量小于 5 重量%。

[0022] 步骤(A)中高钙卤水氯化钙含量优选 50 ~ 115g/L,再优选 60 ~ 110g/L,最优选 70 ~ 100g/L。高钙卤水硫酸钙含量优选 0.5 ~ 1.5g/L,再优选 0.4 ~ 1.0g/L,最优选 0.2 ~ 0.5g/L。氨碱废液与水的掺兑比例为氨碱废液:水 = 1:0.1-2,优选 1:0.1-1,再优选 1:0.1-0.5,最优选 1:0.2。

[0023] 在上述方法中,优选的是,以氨碱的废液与水掺兑后,注入井下,把井下巨大的容腔(例如 10 - 60 万 m^3 体积)作为置换氯化钠的装置,按照其废液的特点和硫酸型盐矿的特点,让废液中的氯化钙和硫酸钠充分反应,生成硫酸钙微溶(或者沉淀)和钙型卤水,即得到高钙卤水。

[0024] 步骤(B)中,预热设备优选为板式换热器,预热前卤水温度 18°C -23°C,预热时间

选择 0.5h-1h, 优选 0.6h-0.9h, 最优选 0.7h-0.8h。优选预热至 45 ~ 52℃。

[0025] 优选的是, 步骤 (B) 中, 四效浓缩系统分别采用加热室进行预热, 四效卤水浓缩系统温度分别约为 47 ~ 57℃、60 ~ 70℃、76 ~ 88℃、100 ~ 115℃, 优选 50 ~ 54℃、62 ~ 67℃、79 ~ 85℃、102 ~ 110℃, 更优选 53℃、65℃、83℃、106℃, 末效出料液氯化钠含量 18.5% -19.5%, 优选 18.7% -19.4%, 再优选 18.8% -19.2, 最优选 19.0% -19.1%。末效出料液氯化钙含量 7.91% -8.22%。优选 7.98% -8.24%, 再优选 8.20% -8.25%, 最优选 8.21% -8.23%。

[0026] 优选的是, 步骤 (C) 中, MVR 蒸发一级系统中的处理温度为 100-110℃, 优选 106℃、出料氯化钙含量 13% -21%, 优选 14% -20%, 再优选 15% -19%, 最优选 16% -18% 17%, 氯化钙含量为 12.96% -13.05%, 优选 12.98% -13.04% 再优选 13.00% -13.04%, 最优选 13.01% -13.03%。

[0027] 优选的是, 步骤 (C) 中用于离心的离心机采用福莱姆 P80 或 P85 双级推料离心机, 离心脱水后散湿盐氯化钠含量大于 99%, 含水量不大于 3.0%。可作为散湿盐出售, 或者经过干燥床干燥后出售。

[0028] 步骤 (D) 中 MVR 二级系统中的处理温度为 100 ~ 110℃, 优选 106℃、出料氯化钠含量 6.93% -7.05%, 优选 6.94% -7.04%, 再优选 6.96% -7.02%, 最优选 6.98-7.00%, 氯化钙含量 27.10% -27.21%, 优选 27.11% -27.20%, 再优选 27.13% -27.19%, 最优选 27.15% -27.17%。

[0029] 步骤 (D) 中, 三效氯化钙浓缩在蒸发罐中进行, 一效蒸发浓缩温度为 52 ~ 58℃, 优选 55℃, 出料氯化钙含量 35.06% -35.14%, 优选 35.08% -35.15%, 再优选 35.09% -35.14%, 最优选 35.11% -35.13%。

[0030] 二效蒸发浓缩温度为 75 ~ 82℃, 优选 78℃、出料氯化钙含量 38.20% -38.31%, 优选 38.22% -38.30%, 再优选 38.24% -38.29%, 最优选 38.26% -38.28%。

[0031] 三效蒸发浓缩系统温度为 105 ~ 115℃, 优选 110℃, 出料氯化钙含量, 42.40% -42.48%, 再优选 42.41% -42.46%, 最优选 42.43% -42.45%。

[0032] 末效出料中氯化钠含量小于 2%。

[0033] 步骤 (E) 中, 氯化钙母液澄清装置用于调节硫酸钙的含量及 pH 值, 该氯化钙母液澄清装置包括壳体、搅拌装置 (耙泥器)、位于搅拌装置下方的锥壳、与锥壳连接并位于锥壳之下的筒节、母液进口、溢流槽 (溢流筒)、排污口、钙泥出口、底板。首先沉降离心机分离后的氯化钙母液从母液澄清桶上方的 a (母液进口) 进入澄清桶的中心筒 (锥壳和筒节), 料液进入后, 钙泥逐步沉降, 清液从中心筒外围上升至溢流槽, 清液经溢流槽溢流至二效高温蒸发系统, 沉降的钙泥经耙泥器 (搅拌装置) 推动逐步向澄清桶底部中心的排泥管汇集排出, 中心筒节的作用是起一个隔离作用, 确保分离出清液不与刚进入的料液刚进入的料液混合, 确保有一个澄清区。

[0034] 沉降离心机分离后的氯化钙母液排至氯化钙母液澄清装置, 经过氯化钙母液澄清装置, 沉降 8-12 个小时, 优选 9-11 小时, 更优选 10 小时, 将沉降后的澄清母液溢流至料浆桶, 通过现有的加料泵将澄清母液回收至钙蒸发系统, 沉降后的沉降的钙泥通过厂房内现有的泥浆泵输送至净化集中处理, 装槽罐车运至矿区综合利用。每 4 个小时取氯化钙沉降装置中溢流母液进行检测、调节控制硫酸钙含量和 pH 值。

[0035] 步骤(E)获得的液体氯化钙产品中所得氯化钙含量大于42.44%，泵送低温蒸发器蒸发浓缩，蒸发浓缩温度为80℃，出料氯化钙含量56.39%–56.51%，优选56.40%–56.50%，再优选56.42%–56.48%，最优选56.44%–56.47%，氯化钠含量小于0.9%。

[0036] 低温蒸发器蒸发浓缩获得的氯化钙浓缩液，泵送高温蒸发器蒸发浓缩，蒸发浓缩温度为175℃，出料氯化钠含量小于0.88%，氯化钙含量大于70%。

[0037] 高温蒸发器蒸发获得的氯化钙产品中硫酸钙含量小于0.3%，产品pH值7.5–9.5，镁及碱金属氯化物的含量（以NaCl计）小于5%。

[0038] 在本申请中“任选”表示有或没有。

[0039] 本发明的优点：

[0040] 1、本发明的提供一种环保的、低耗能的、资源综合利用的生产氯化钙的方法，使氯化钠的利用率达100%，使氯化钙浓缩液（含氯化钙42%以上）中氯化钙产品中硫酸钙含量小于0.3%，使无水氯化钙（CaCl₂）含量不低于90%，二水氯化钙（CaCl₂）含量不低于68%，氯化钙产品中硫酸钙含量小于0.3%，产品pH值7.5–9.5，镁及碱金属氯化物的含量小于5。

[0041] 2、本发明，增加了氯化钙母液澄清装置，使氯化钙中硫酸钙的含量和pH达到可控制的范围，降低了后续过程的操作成本45%以上，提高了产品的质量，产品满足客户需求。

[0042] 3、本发明，克服了纯碱废液净化后直接蒸发，蒸汽消耗量大，成本高和滩晒过程中需要较大的滩晒场地和废液的往返输送，且处理氨碱废液的量较大，可以大规模工程化生产流程简单、易操作，同时在可以再生过程中采用多种热量相结合的方式，降低了产品的综合能耗。单位产品的能耗大大降低，通常降低35%以上。

[0043] 4、本发明，实现了盐钙联产过程中水资源、岩盐资源和氯化钙资源的循环利用，岩盐中的氯化钠资源利用率为100%。同时能生产出氯化钙浓缩液及固体钙。

附图说明

[0044] 图1：工艺流程图，包括四效浓缩系统A1110、A1210、A1310、A1410，两级MVR系统A2310A/B，三效氯化钙浓缩系统A3310、A3210、A3110，高温二效浓缩A4310、A4210。

[0045] 图2：氯化钙母液澄清装置图，其中1为人孔，2为壳体，3为筒节，4为溢流筒，5为钢架支撑，a为母液进口，6为搅拌装置（耙泥器）、7为锥壳，8为法兰接管，b为溢流口，9为法兰接管，d为排污口，10为底板，c为钙泥出口。

具体实施方式：

[0046] 以下结合实施例对本发明作进一步的详细阐述，但并非对本发明的限制，凡依照本发明公开内容所作的任何本领域的等同替换，均属于本发明的保护范围。

[0047] 说明：高钙卤水为按照ZL200910183644.8制得，卤水成分氯化钠一般为饱和，氯化钙40~120g/L以上，镁为0g/L，硫酸钙为0.2~1.5g/L。

[0048] 实例1：

[0049] 将氯化钙含量为60g/l，硫酸钙含量为0.5g/l的高钙卤水初级预热到45℃后，进入四效卤水浓缩系统（四效卤水浓缩系统温度A1110、A1210、A1310、A1410分别约为53℃、

65℃、83℃、106℃,) 进行浓缩。

[0050] 浓缩后的悬浮液经盐浆泵输送至旋流器进行固液分离,底流回到原料卤水桶,顶流经泵进至一级 MVR(A2310A/B) 蒸发制盐工序(处理温度 106℃),一级 MVR 制盐蒸发浓缩的盐浆经旋流器固液分离,底流盐浆再采用福莱姆 P80 或 P85 双级推料离心机进行离心脱水,离心机出料为氯化钠含量为 99.0%的散湿盐离心分离得散湿盐,散湿盐经皮带送至盐干燥车间,获得散干盐。

[0051] MVR 制盐蒸发后旋流器顶流液和离心分离清液送入第二级 MVR(A2310A/B) 蒸发系统进行蒸发(处理温度 106℃),所获得的含氯化钙 27.11%,含氯化钠 6.94%并带有氯化钠含量 1.9%的固体盐颗粒的料液进入三效浓缩系统(三效蒸发 A3310、A3210、A3110,四川惊雷公司制作,氯化钙蒸发器;三效氯化钙浓缩系统工作参数为:温度 54.5、77.5、110℃,压力 0.08、0.2、0.6bar),进一步蒸发浓缩,浓缩后出料氯化钙含量 42.40%,通过沉降分离系统(也称作沉降离心机)中析出固体氯化钠颗粒,沉降离心机分离后的氯化钙母液从氯化钙母液澄清装置的母液澄清桶上方的 a(母液进口)进入澄清桶的中心筒(锥壳 7 和筒节 3),料液进入后,钙泥逐步沉降,清液从中心筒外围上升至溢流槽(溢流筒 4),清液经溢流槽的溢流口 b 溢流至二效高温蒸发系统(A4310、A4210),沉降的钙泥经耙泥器(搅拌装置)6 推动逐步向澄清桶底部中心的排泥管(钙泥出口 c)汇集排出,中心筒节的作用是起一个隔离作用,确保分离出清液不与刚进入的料液混合,确保有一个澄清区。经氯化钙母液澄清装置澄清后,最后得到硫酸钙含量为 0.29%、氯化钙 42.40%的浓缩液,一部分作为浓缩钙液出售,另一部分氯化钙含量为 42.40%的氯化钙液泵送进入高温二效浓缩(一效蒸发浓缩温度为 80℃,二效蒸发浓缩温度为 175℃,出料氯化钠含量小于 0.88%,氯化钙含量大于 70%)。然后通过过滤固体颗粒,将物料浓缩到氯化钙含量为 70.5%,氯化钠含量 0.80%料液,然后进入氯化钙干燥床进行干燥、脱水、冷却,得到含 CaCl_2 为 70%,硫酸钙含量 0.29%,pH 值 7.6,镁及碱金属氯化物的含量(以 NaCl 计)4%的片钙,再经包装机计量、包装,入库,获得二水氯化钙产品。该二水氯化钙产品可进一步干燥,获得 CaCl_2 为 90%以上的无水氯化钙产品。

[0052] 实例 2:

[0053] 将氯化钙含量为 70g/l,硫酸钙含量为 0.4g/l 的高钙卤水初级预热到 48℃后,进入四效卤水浓缩系统(四效卤水浓缩系统 A1110、A1210、A1310、A1410 温度分别约为 53℃、65℃、83℃、106℃,) 进行浓缩。

[0054] 浓缩后的悬浮液经盐浆泵输送至旋流器进行固液分离,底流回到原料卤水桶,顶流经泵进至一级 MVR(A2310A/B) 蒸发制盐工序(处理温度 106℃),一级 MVR 制盐蒸发浓缩的盐浆经旋流器固液分离,底流盐浆再采用福莱姆 P80 或 P85 双级推料离心机进行离心脱水,离心机出料为氯化钠含量为 99.0%的散湿盐离心分离得散湿盐,散湿盐经皮带送至盐干燥车间,获得散干盐。

[0055] MVR 制盐蒸发后旋流器顶流液和离心分离清液送入第二级 MVR(A2310A/B) 蒸发系统进行蒸发(处理温度 106℃),所获得的含氯化钙 27.15%,含氯化钠 6.96%并带有氯化钠含量 1.8%的固体盐颗粒的料液进入三效浓缩系统(三效蒸发 A3310、A3210、A3110,四川惊雷公司制作,氯化钙蒸发器;三效氯化钙浓缩系统工作参数为:温度 54.5、77.5、110℃,压力 0.08、0.2、0.6bar),进一步蒸发浓缩,浓缩后出料氯化钙含量 42.43%,通过沉降分离

系统（也称作沉降离心机）中析出固体氯化钠颗粒，沉降离心机分离后的氯化钙母液从氯化钙母液澄清装置的母液澄清桶上方的 a（母液进口）进入澄清桶的中心筒（锥壳 7 和筒节 3），料液进入后，钙泥逐步沉降，清液从中心筒外围上升至溢流槽（溢流筒 4），清液经溢流槽的溢流口 b 溢流至二效高温蒸发系统（A4310、A4210），沉降的钙泥经耙泥器（搅拌装置）6 推动逐步向澄清桶底部中心的排泥管（钙泥出口 c）汇集排出，中心筒节的作用是起一个隔离作用，确保分离出清液不与刚进入的料液混合，确保有一个澄清区。经氯化钙母液澄清装置澄清后，最后得到硫酸钙含量为 0.28%、氯化钙 42.41% 的浓缩液，一部分作为浓缩钙液出售，另一部分氯化钙含量为 42.41% 的氯化钙液泵送进入高温二效浓缩（一效蒸发浓缩温度为 80℃，二效蒸发浓缩温度为 175℃，出料氯化钠含量小于 0.88%，氯化钙含量大于 70%。），然后通过过滤固体颗粒，将物料浓缩到氯化钙含量为 71.0%，氯化钠含量 0.85% 料液，然后进入氯化钙干燥床进行干燥、脱水、冷却，得到含 CaCl_2 为 71%、硫酸钙含量 0.27%、产品 pH 值 7.8、镁及碱金属氯化物的含量 3% 的片钙，再经包装机计量、包装，入库，获得二水氯化钙产品。该二水氯化钙产品可进一步干燥，获得 CaCl_2 为 90% 以上的无水氯化钙产品。

[0056] 实例 3：

[0057] 将氯化钙含量为 80g/l，硫酸钙含量为 0.2g/l 的高钙卤水初级预热到 45℃ 后，进入四效卤水浓缩系统（四效卤水浓缩系统 A1110、A1210、A1310、A1410 温度分别约为 53℃、65℃、83℃、106℃，）进行浓缩。

[0058] 浓缩后的悬浮液经盐浆泵输送至旋流器进行固液分离，底流回到原料卤水桶，顶流经泵进至一级 MVR（A2310A/B）蒸发制盐工序（处理温度 106℃），一级 MVR 制盐蒸发浓缩的盐浆经旋流器固液分离，底流盐浆再采用福莱姆 P80 或 P85 双级推料离心机进行离心脱水，离心机出料为氯化钠含量为 99.0% 的散湿盐离心分离得散湿盐，散湿盐经皮带送至盐干燥车间，获得散干盐。

[0059] MVR 制盐蒸发后旋流器顶流液和离心分离清液送入第二级 MVR（A2310A/B）蒸发系统进行蒸发（处理温度 106℃），所获得的含氯化钙 27.16%，含氯化钠 6.98% 并带有氯化钠含量 1.7% 固体盐颗粒的料液进入三效浓缩系统（三效蒸发 A3310、A3210、A3110，四川惊雷公司制作，氯化钙蒸发器；三效氯化钙浓缩系统工作参数为：温度 54.5、77.5、110℃，压力 0.08、0.2、0.6bar），进一步蒸发浓缩，浓缩后出料氯化钙含量 42.43%，通过沉降分离系统中析出固体氯化钠颗粒，沉降离心机分离后的氯化钙母液从氯化钙母液澄清装置的母液澄清桶上方的 a（母液进口）进入澄清桶的中心筒（锥壳 7 和筒节 3），料液进入后，钙泥逐步沉降，清液从中心筒外围上升至溢流槽（溢流筒 4），清液经溢流槽的溢流口 b 溢流至二效高温蒸发系统（A4310、A4210），沉降的钙泥经耙泥器（搅拌装置）6 推动逐步向澄清桶底部中心的排泥管（钙泥出口 c）汇集排出，中心筒节的作用是起一个隔离作用，确保分离出清液不与刚进入的料液混合，确保有一个澄清区。经氯化钙母液澄清装置澄清后，最后得到硫酸钙含量为 0.26%、氯化钙 42.43% 的浓缩液，一部分作为浓缩钙液出售，另一部分氯化钙含量为 42.43% 的氯化钙液泵送进入高温二效浓缩（一效蒸发浓缩温度为 80℃，二效蒸发浓缩温度为 175℃，出料氯化钠含量小于 0.88%，氯化钙含量大于 70%。），然后通过过滤固体颗粒，将物料浓缩到氯化钙含量为 71.9%，氯化钠含量 0.83% 料液，然后进入氯化钙干燥床进行干燥、脱水、冷却，得到含 CaCl_2 为 72%、硫酸钙含

量 0.25%，pH 值为 9，镁及碱金属氯化物的含量（以 NaCl 计）3% 的片钙，再经包装机计量、包装，入库，获得二水氯化钙产品。该二水氯化钙产品可进一步干燥，获得 CaCl_2 为 90% 以上的无水氯化钙产品。

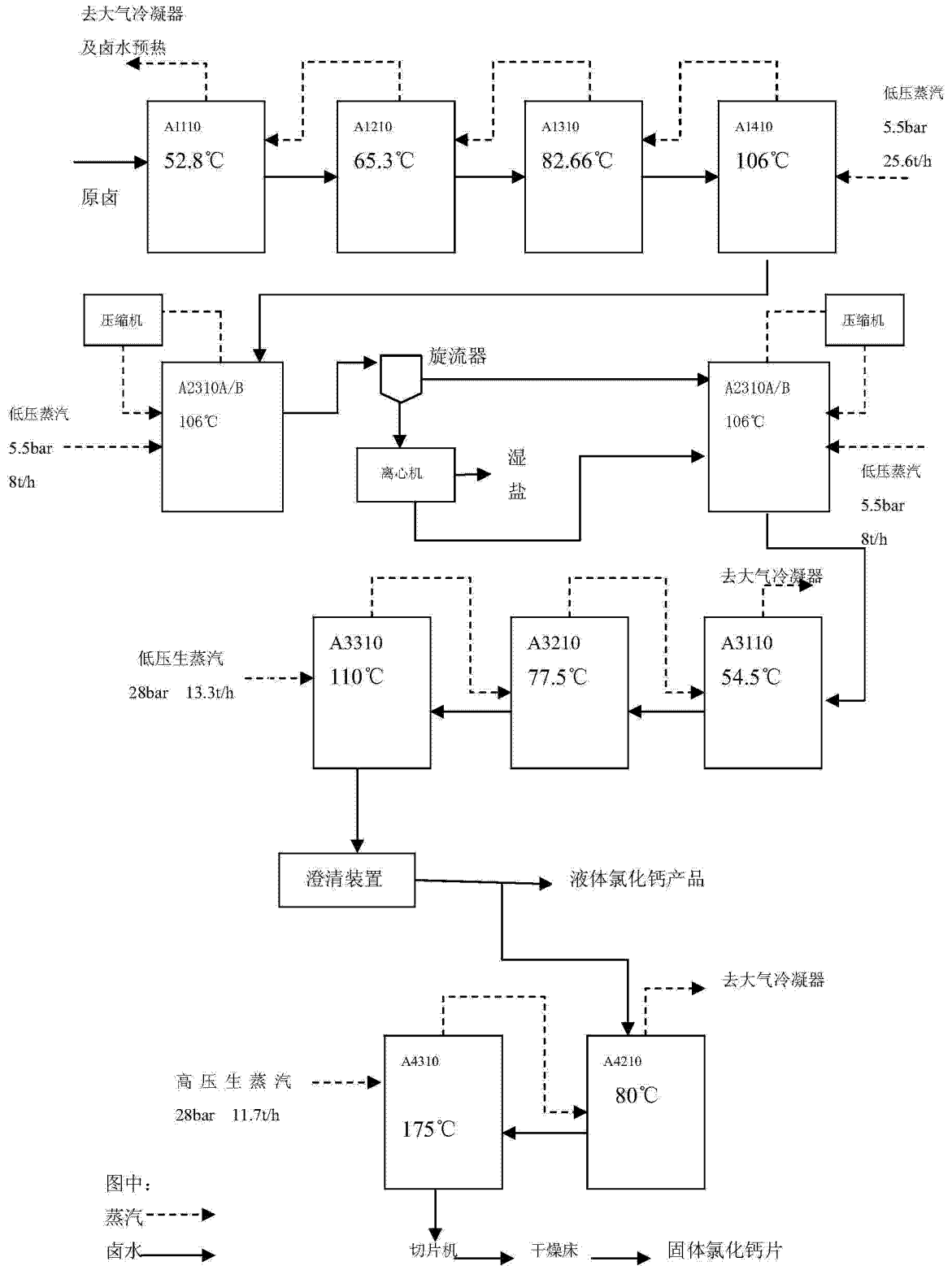


图 1

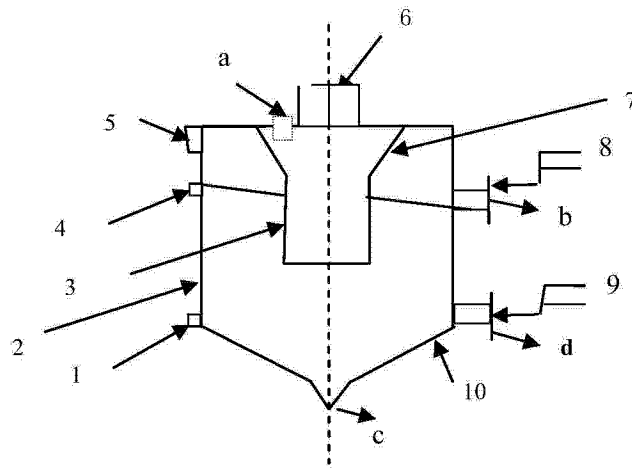


图 2