



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114159963 B

(45) 授权公告日 2023.05.16

(21) 申请号 202111451057.X

(22) 申请日 2021.12.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114159963 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(73) 专利权人 山东海化集团有限公司
地址 262737 山东省潍坊市滨海经济开发
区
专利权人 山东海化股份有限公司

(72) 发明人 夏金方 刘建路 朱荣振 何金梁
张浩波 张涛 孟祥海 王传伟
国钦瑞

(74) 专利代理机构 潍坊鸢都专利事务所 37215
专利代理师 臧传进

(51) Int.Cl.

B01D 53/80 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01D 53/73 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

C01F 11/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104229854 A, 2014.12.24

CN 105858700 A, 2016.08.17

CN 106477612 A, 2017.03.08

CN 108640142 A, 2018.10.12

CN 201598187 U, 2010.10.06

KR 20150020745 A, 2015.02.27

审查员 许晓杰

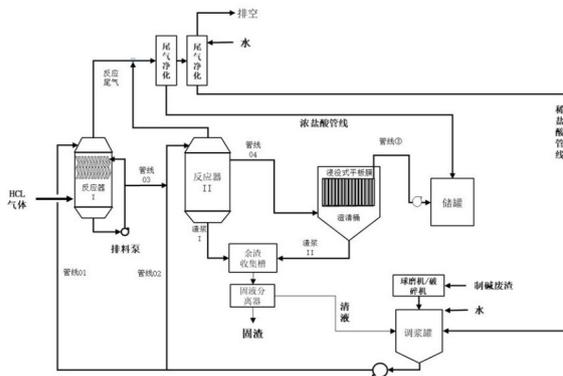
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,利用氯化氢气体与氨碱法纯碱生产中的制碱废渣为原料,通过粉碎/研磨调浆,经过两级反应器反应制得氯化钙溶液,所制得的氯化钙溶液浓度可以达到50%以上,且镁离子和硫酸根离子的含量大大降低,后续再蒸发、浓缩、结晶生产固体氯化钙时蒸汽消耗大大降低,同时减少了固体碱渣排放量。



1. 一种氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将制碱废渣粉碎/研磨成细小粒径的颗粒,加水和/或清液和/或稀盐酸调浆,得到碱渣料浆;

(2) 将一部分碱渣料浆打入至反应器I上部,另一部分碱渣料浆打入反应器II内;反应器I内的碱渣料浆自上而下喷淋,与自下而上的氯化氢气体逆流接触反应,反应产物在反应器底部汇集,强制循环返回反应器继续反应,反应得到的料浆进入反应器II;

(3) 将步骤(2)中反应制得的料浆与步骤(1)中制得的碱渣料浆在反应器II内充分混合反应,反应温度为70~90℃,得到pH达到10.5以上的溢出液料浆和渣浆;

(4) 将步骤(3)中的溢出液料浆送入澄清桶沉降,上层料液通过陶瓷膜过滤后得到氯化钙清液,再送入氯化钙储罐并加入浓盐酸调节pH值至6.5~7.5得到成品氯化钙溶液,下层料液沉降增稠后由澄清桶底部排料口排出渣浆;

(5) 将步骤(3)和(4)中的渣浆送入余渣收集槽经过固液分离,固渣外排,清液回到调浆罐;

(6) 将反应器I及反应器II顶部产生的含有氯化氢的尾气经过两级净化吸收塔达标后排空,自来水或纯水做吸收剂逆流吸收后得到的稀盐酸送回调浆罐调浆,浓盐酸送回氯化钙储罐调节pH;

所述的步骤(1)中,碱渣料浆固含量为10~30%,氯化钙浓度为7%~10%, Mg^{2+} 含量为100 ppm ~2000ppm;

所述的步骤(2)反应温度为70~90℃,反应后制得的料浆的pH为1~5.5;

所述的澄清桶内上部设置浸没、外压平板式过滤器,负压抽滤,控制压力-0.01~ -0.1MPa,过滤温度40~80℃,通量控制在50~150 L/($m^2 \cdot h$),所制得滤清液中氯化钙含量 $\geq 50\%$, Mg^{2+} 含量为1~50ppm, SO_4^{2-} 为1~15ppm。

2. 按照权利要求1所述氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中,制碱废渣粉碎/研磨后粒径为4~400 μm 。

3. 按照权利要求1所述氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,其特征在于,所述的反应器I内设置填料层,填料层为多层倾斜角为30°~60°的隔板,隔板间距1.5~3cm;倾斜方向逐层交替布置。

4. 按照权利要求1所述氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,其特征在于,所述的步骤(3)中反应制得的溢出液料浆pH达到10.5以上。

5. 按照权利要求1-4任一项所述氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,其特征在于,所述的两级净化吸收塔采用聚丙烯阶梯环填料,填料分三层,上层环 ϕ 4-5cm,中层环 ϕ 7-8cm,下层环 ϕ 10-15cm,填料层厚度比例1:2:1,尾气经吸收后制得的浓盐酸浓度为10~31%,稀盐酸浓度为0.1%~10%。

一种氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用氨碱法制碱废渣生产氯化钙的方法,特别是生产高浓度氯化钙溶液的方法,属于制碱废渣综合利用领域。

背景技术

[0002] 氨碱法纯碱工业生产中产生大量工业废制碱废渣,主要成分为氢氧化钙、氯化钙、碳酸钙、氢氧化镁、二氧化硅和黏土等成分,很难再利用。随制碱工业的迅速发展,大量碱渣只能地表堆积或排入海洋。近年来,为减少废弃碱渣对生态环境的影响,碱渣的治理与再利用成为研究热点。例如,建筑工程领域将碱渣用于生产无熟料水泥、砌块、胶凝材料;农业方面用碱渣富含微量元素生产植物复合肥和酸性土壤的改良剂;热电利用碱渣作烟气的脱硫剂等。但是,上述治理方法对碱渣的消耗量少且利用成本较高,经济性较差。

[0003] 酸法生产氯化钙的常用方法是用盐酸和石灰石或者其他含钙原料反应制取氯化钙,因盐酸浓度最高为31%,通过该方法制取的氯化钙浓度为15~25%,再蒸发、浓缩、结晶生产固体氯化钙时蒸汽消耗较高。

[0004] 化工生产过程尤其是氯碱氯化氢合成工艺和曼海姆法硫酸钾生产工艺产生的氯化氢气体,多用水吸收制取盐酸,产品单一附加值较低。

[0005] 氨碱法纯碱生产中产生的制碱废渣是吸收氯化氢尾气良好原料,实现资源合理利用,变废为宝,用碱渣吸收氯化氢尾气生产氯化钙方法为氯化氢尾气处理和制碱废渣的良好利用提供了一种合理应用途径。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,以纯碱的制碱废渣为原料,利用氯化氢气体与碱渣反应生产高纯度高浓度氯化钙溶液,氯化钙的浓度可以达到50%以上,且镁离子和硫酸根离子的含量大大降低,再蒸发、浓缩、结晶生产固体氯化钙时蒸汽消耗大大降低。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明包括如下步骤:

[0008] (1)将制碱废渣粉碎/研磨成细小粒径的颗粒,加水和/或清液和/或稀盐酸调浆,得到碱渣料浆;

[0009] (2)将一部分碱渣料浆打入至反应器I上部,另一部分碱渣料浆打入反应器II内;反应器I内的碱渣料浆自上而下喷淋,与自下而上的氯化氢气体逆流接触反应,反应产物在反应器底部汇集,强制循环返回反应器继续反应,反应得到的料浆进入反应器II;

[0010] (3)将步骤(2)中反应制得的料浆与步骤(1)中制得的碱渣料浆在反应器II内充分混合反应,反应温度为70~90℃,得到pH达到10.5以上的溢出液料浆和渣浆;

[0011] (4)将步骤(3)中的溢出液料浆送入澄清桶沉降,上层料液通过陶瓷膜过滤后得到氯化钙清液,再送入氯化钙储罐并加入浓盐酸调节pH值至6.5~7.5得到成品氯化钙溶液,下层料液沉降增稠后由澄清桶底部排料口排出渣浆;

[0012] (5) 将步骤(3)和(4)中的渣浆送入余渣收集槽经过固液分离,固渣外排,清液回到调浆罐;

[0013] (6) 将反应器I及反应器II顶部产生的含有氯化氢的尾气经过两级净化吸收塔达标后放空,自来水或纯水做吸收剂逆流吸收后得到的稀盐酸送回调浆罐调浆,浓盐酸送回氯化钙储罐调节PH。

[0014] 所述的步骤(1)中,制碱废渣粉碎/研磨后粒径为4~400 μm 。

[0015] 所述的步骤(1)中,碱渣料浆固含量为10~30%,氯化钙浓度为7%~10%, Mg^{2+} 含量为100 ppm ~2000ppm。

[0016] 所述的步骤(2)反应温度为70~90 $^{\circ}\text{C}$,反应后制得的料浆的pH为1~5.5。

[0017] 所述的反应器I内设置填料层,填料层为多层倾斜角为30 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$ 的隔板,隔板间距1.5~3cm;倾斜方向逐层交替布置。

[0018] 所述的步骤(3)中反应制得的溢出液料浆pH达到10.5以上。

[0019] 所述的澄清桶内上部设置浸没、外压式、平板式过滤器,负压抽滤,控制压力-0.01~-0.1MPa,过滤温度40~80 $^{\circ}\text{C}$,通量控制在50~150 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),所制得滤清液中氯化钙含量 $\geq 50\%$, Mg^{2+} 含量为1~50ppm, SO_4^{2-} 为1~15ppm。

[0020] 所述的两级净化吸收塔采用聚丙烯阶梯环填料,填料分三层,上层环 ϕ 4-5cm,中层环 ϕ 7-8cm,下层环 ϕ 10-15cm,填料层厚度比例1:2:1,尾气经吸收后制得的浓盐酸浓度为10~31%,稀盐酸浓度为0.1%~10%。

[0021] 本发明为氨碱法纯碱的制碱废渣提供了一种综合利用途径,减少了固体碱渣排放量,同时利用氯化氢气体生产出浓度50%以上的氯化钙溶液,蒸发去掉少量水分后结晶可以生产氯化钙固体产品,与传统酸法氯化钙生产制得的浓度25%左右氯化钙溶液或者废清液富晒得到的浓度20%左右氯化钙溶液相比,在后续生产固体氯化钙的过程中需要蒸发的水分大大减少,可以有效降低氯化钙生产中蒸发结晶过程的蒸汽消耗。

附图说明

[0022] 图1是本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

实施例1

[0023] 参照图1,本发明采用的装置,包括破碎机、调浆罐、反应器I、反应器II、澄清桶、浸没式过滤器、余渣收集槽、固液分离器、尾气净化装置、储罐,反应器I、反应器II、浸没式过滤器、余渣收集槽、固液分离器及尾气净化装置的自身结构为公知技术。具体连接方式为:

[0024] 破碎机连接调浆罐,调浆罐后浆料管线分两路,第一路通过第一管线01连接至反应器I料浆入口,第二路通过第二管线02连接至反应器II料浆入口;反应器I底部设置排料泵即料液强制循环泵,循环泵后浆料管线分两路,第一路连接返回至反应器I,第二路由第三管线03汇集至第二管线02后连通反应器II的料浆入口,自反应器I和反应器II的气相出口连接至尾气净化装置,尾气净化装置为两级净化吸收塔,反应器II的溢流口通过第四管线04连接至澄清桶,反应器II的底部排渣口由管线连接至余渣收集槽,澄清桶内设置浸没

式过滤器,浸没式过滤器经滤清液管线③连接至储罐,澄清桶底部由管线连接至余渣收集槽,余渣收集槽连接至固液分离器,固液分离器设置固渣排放口和清液管线,清液管线连通调浆罐;尾气净化装置后第一路经浓盐酸管线连接至储罐,第二路经稀盐酸管线连接至调浆罐,第三路连通大气后排空。

[0025] 该氨碱法制碱废渣生产氯化钙溶液的方法,包括如下步骤:

[0026] 制碱废渣经球磨机/破碎机研磨后,形成固体颗粒 $4\sim 400\mu\text{m}$ 的浆料,与来自尾气净化装置的吸收液(稀盐酸)和补充水进入调浆罐,在搅拌作用下充分混合调浆制成碱渣料浆,料浆固含量为 $10\%\sim 30\%$,氯化钙浓度为 $5\%\sim 10\%$, Mg^{2+} 含量为 $100\text{ ppm}\sim 2000\text{ ppm}$ 。

[0027] 一部分碱渣料浆经泵打入至反应器I上部,用于吸收氯化氢气体,另一部分碱渣料浆经泵打入反应器II内,用于调节其pH值。

[0028] 来自调浆罐的碱渣浆料经过泵送入至反应器I上部,自上而下喷淋;氯化氢气体来自氯碱氯化氢合成,氯化氢气体自反应器I中下部通入,自下而上与碱渣料浆逆流接触并反应,反应器内设置有填料层,填料层为多层倾斜角为 $30^\circ\sim 60^\circ$ 的隔板,隔板间距 $1.5\sim 3\text{cm}$,防止固体物沉积和增加反应面积和延长反应时间,反应过程在循环泵的强制循环下进行,反应温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$,制得料浆为酸性氯化钙料浆。

[0029] 自反应器I和反应器II的顶部排气口排出的氯化氢气体进入两级净化吸收塔,吸收塔填充聚丙烯阶梯环填料,填料分三层,上层环 $\phi 4\text{-}5\text{cm}$,中层环 $\phi 7\text{-}8\text{cm}$,下层环 $\phi 10\text{-}15\text{cm}$,填料层厚度比例 $1:2:1$,含有氯化氢的反应后尾气自下而上,与自上而下喷淋的吸收剂逆流接触,尾气达标后排空,吸收剂为自来水或纯水,吸收剂吸收后尾气后得到的浓盐酸送至氯化钙储罐,浓盐酸浓度为 $10\sim 31\%$,用于调节氯化钙溶液的pH值;吸收剂吸收后尾气后得到的稀盐酸送至调浆罐用于调浆,稀盐酸浓度为 $0.1\%\sim 10\%$ 。

[0030] 反应器I的内产生的反应产物在反应器底部汇集后,经底部排料泵加压后部分料液循环至反应器I继续反应,所制得的酸性氯化钙料浆进入至反应器II,与来自调浆罐的碱渣浆料在搅拌作用下充分混合反应,反应温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$,比重较大的固体颗粒在反应器II底部沉积后的渣浆通过底部排渣口排出至余渣收集槽,反应后pH达到 10.5 以上的溢出液料浆通过溢流口进入澄清桶沉降。

[0031] 澄清桶内的上层料液通过设置于澄清桶内上部的浸没式、外压式陶瓷膜过滤,陶瓷膜为碳化硅材质,采用负压抽滤,控制压力 $-0.01\sim -0.1\text{MPa}$,过滤温度 $40\sim 80^\circ\text{C}$,通量控制在 $50\sim 150\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,陶瓷膜产出的氯化钙清液进入储罐,并与来自净化吸收塔的浓盐酸充分混合,调节pH值至 $6.5\sim 7.5$ 得到成品氯化钙溶液,氯化钙含量 $\geq 50\%$, Mg^{2+} 含量为 $1\sim 50\text{ ppm}$, SO_4^{2-} 为 $1\sim 15\text{ ppm}$ 。澄清桶的下层料液沉降增稠后的渣浆由澄清桶底部排料口排出至余渣收集槽。

[0032] 余渣收集槽所排除的渣浆通过压滤机进行固液分离,固液分离可以采用压滤机、离心分离机或卧螺离心机,产生的固渣外排,产生的清液排至调浆罐再次回用。

实施例2

[0033] 实施例2与实施例1基本相同,主要区别在于:

[0034] 氯化氢气体来自曼海姆法硫酸钾生产过程;反应器II底部设置多层耙齿搅拌,以加强和优化底部渣浆出料;固液分离器采用卧螺离心机对余渣收集槽产生的渣浆进行固液

分离;尾气净化部分,两级尾气吸收塔分别设置独立的循环泵,以优化调节吸收后盐酸浓度;澄清桶内上部设置浸没、外压式平板式有机膜过滤器,负压抽滤,控制压力 $-0.01 \sim -0.1$ MPa,过滤温度 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$,通量控制在 $50 \sim 150 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,当膜通量低于 $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时或定期使用来自尾气净化装置的稀盐酸反冲洗,浸没式平板膜反冲洗无法恢复通量时采用 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L HCl}$ 化学清洗,浸没式平板膜材质优选碳化硅和有机材质,有机膜孔径为 $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$,优选 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 。所制得滤清液中氯化钙含量 $\geq 50\%$, Mg^{2+} 含量为 $1 \sim 50 \text{ ppm}$, SO_4^{2-} 为 $1 \sim 15 \text{ ppm}$;来自尾气净化部分产生的浓盐酸与来自澄清桶的氯化钙清液通过管道混合器调节PH后再进入氯化钙清液储罐。

[0035] 除非另有说明,本发明所说的浓度均为质量浓度。

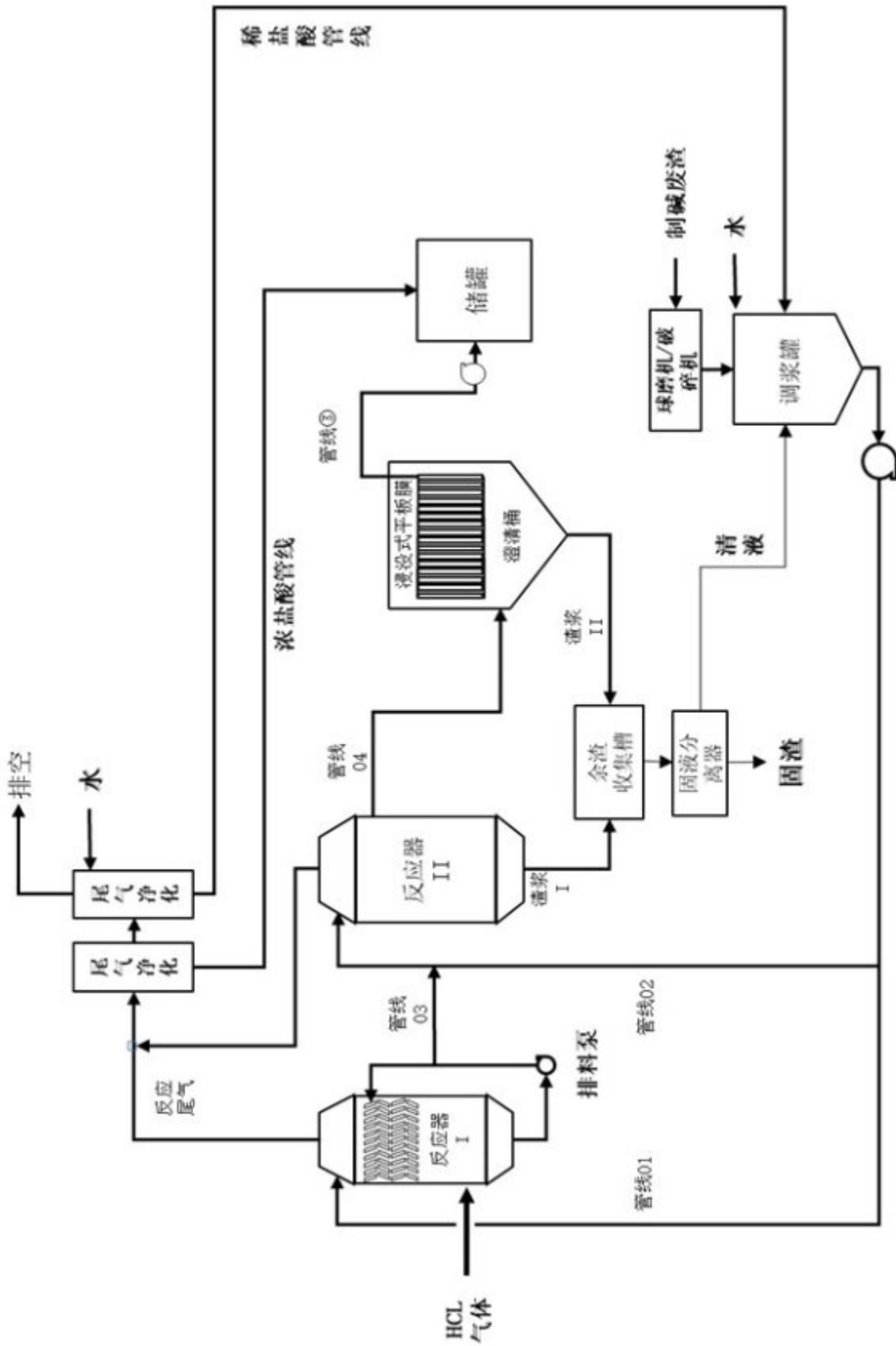


图1