

碱废液与付产高低温盐的综合利用*

孙钧昱

(大连皮子窝化工厂生产处,大连 116222)

摘要 本研究介绍利用氨碱厂排弃的含钙废液、及盐化工付产的高低温盐二者定量匹配,通过保温沉降,离心分离,蒸发浓缩等手段,最终达到生产白色氯化镁,精制盐,硫酸钙及利用硫酸钙与氯化钾转化生产硫酸钾的工艺。

关键词 碱废液 盐

前 言

在氨碱法生产纯碱中,每生产一吨碱,蒸氨工序就要排出 10m³ 废液(以下简称钙废液),这种钙废液一般显碱性。如果将这种钙废液通入 CO₂(或置于空气中一段时间)进行碳化处理,废液的 pH 值即降为中性。其成分如表 1(大连化学工业公司碱厂):

表 1. 钙废液主要成分(g/L)

硫酸钙	氯化钙	碳酸钙	氯化镁	氯化钠	水	pH 值	浓度°Be
微	97.1	微	7.1	32.1	1120.3	7	15.5

这种钙废液对于离盐场较近的碱厂,可以排入盐田内以提高海盐产量,而对离盐场较远的碱厂,废液则多被稀薄后弃入深海中,从而造成污染和浪费。

在盐化工竞卤法生产氯化钾的工艺中,每生产一吨氯化钾,就要付产 10~12 吨高低温盐,这种高低温盐的主要成份,如表 2 所示(皮化厂清水河化工场):

表 2. 高低温盐主要成份(%)

硫酸镁	氯化镁	氯化钾	氯化钠	水
56.4	8.34	0.95	11.7	22.6

* 此项目已申请专利,96120700.0

目前对上述高低温盐传统的处理方法是,将其用海水溶解后,留作冬季冻粗硝用(这种方法有溶解再浓缩的重复加工过程,而且高低温盐水的储存周期长浪费也较大)。随着优质低价的矿产无水硝进入内地市场后,盐化工所产无水硝因为成本较高,已不再占有市场优势,所以寻求高低温盐的合理利用途径,已是盐化工所亟待解决的问题。

一、利用钙废液与付产高低温盐生产白色氯化镁、精盐、硫酸钙的原理

在前言(表 1 及表 2)的物料成分中,氨碱厂排出的钙废液与盐化工付产的高低温盐,两种原料共含有五种主要成分(含量超过 1%),即氯化钙、氯化钠、硫酸镁、氯化镁和水;这五种成份有四种溶质,有一种溶剂,且一经混合后有二种溶质可在溶剂中迅速反应,并生成沉淀,即:
 $\text{CaCl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{MgCl}_2$;当将高低温盐与钙废液按一定比例匹配,使高低温盐中的硫酸镁与钙废液中的氯化钙正好反应完全,生成硫酸钙沉淀而无任何过量。试验看出,沉淀很快与清液分离。形成清晰的界面,同时清液中也只剩下氯化钠、氯化镁和水三种主要成份。将这由三种主要成份组成的溶液进行蒸发浓缩,其盐类析出规律,据 125℃NaCl/MgCl₂-H₂O 体系相图可以看出,在蒸发浓缩过程中,首先不断析出氯化钠,直到其母液中氯化钠含量达到 0.15%时,氯化镁才相对饱和,并开始和氯化钠同时析出。如表 3 所示:

表 3. 125℃NaCl/MgCl₂-H₂O 平衡体系

液相	单位	氯化钠	29	23.4	18.2	13.4	9.3	5.8	3.0	1.25	0.15	0
	W%	氯化镁	0	5	10.1	15	20	25	30	35	47.8	48
固相	NaCl										NaCl+MgCl ₂ ·6H ₂ O	

但在实际的清液蒸发操作中,起初析出的盐中含有未充分反应(或析出)的硫酸钙(这种钙盐据资料介绍可作为营养钙盐)和夹带氯化镁,从而影响了精盐质量。为保证精盐质量,提高氯化镁回收率,蒸发分二段进行较适宜。首先将一段蒸发作为氯化钠析出段;其次将二段蒸发作为氯化镁浓缩段。在二段蒸发过程中,加入适量的强氧化剂(起漂白作用),可使蒸发完成液冷却结晶后,生成合格的白色氯化镁产品。

二、利用钙废液与付产高低温盐生产白色氯化镁、精盐、硫酸钙,及利用硫酸钙生产硫酸钾的综合效益评述

1 投入产出计算

以投入一吨高低温盐为计算基础,则相应的钙废液匹配体积和生成的各种产品重量,以及需蒸发的水分量,可通过表 4 的投入产出平衡表看出:

表 4. 投入产出平衡表

指 标	投 入						产 出					
成 份	氯化钙	硫酸镁	氯化钠	氯化镁	水	小计	五水氯化镁	氯化钠	硫酸钙	水	小计	
重量(kg)	521.4	564	289.4	121.5	6242	7738	1168	289.4	639.2	5641	7738	
价格(元/吨)	钙废液 10 元/m ³ ;高温盐 100 元/吨					—	650	200	100	—	—	
价值(元)	5.37m ³ ×10 元/m ³ +1 吨×100 元/吨					153.7	759.2	58	64	—	881.2	

在表 4 中,根据工艺计算,每吨高低温盐需和 3.37m^3 的钙废液反应,才能使 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 等当量反应;若钙废液的处理成本按 10 元/ m^3 ;高低温盐运到加工单位成本按 100 元/吨;则投入反应的原料成本价值为 153.7 元/吨高低温盐。

而投入一吨高低温和 5.37m^3 钙废液,理论上所产出的产品产值为 881.2 元(其中氯化钠按工业盐 200 元/吨;硫酸钙按 100 元/吨计算),但在实际的试验过程中,氯化钠的回收率达到 90%~100%;硫酸钙和氯化镁的回收率达到 80%~90%,故其实际产值为 $759.2 \times 85\% + 58 \times 95\% + 64 \times 85\% = 754.82$ 元/吨高低温盐;另外,在实际生产中,还需蒸发水分 5641Kg,蒸发这些水分,根据一般的汽热利用率计算;需耗 $5.641/5 = 1.13$ 吨煤;若每吨煤价格 200 元,则需 226 元;同时,加工这三产品,所必须支付的人工、电力、折旧等费用,经计算为 300 元/吨高低温盐(根据盐化工生产氯化镁和精制盐的生产成本数据)。

综合上述计算,则投入一吨高温盐与“工艺”中的实际收益为: $754.82 - 226 - 300 - 153.7 = 75.12$ 元。

2 经济效益评述

将碱废液和高低温盐进行利用,并可获得一定收益,对氨碱厂和盐化工产品的成本降低具有重要的意义。若氨碱厂的蒸氨工序在操作中能提高钙废液的比重,则工艺体现的效益将更明显,而实际收益最多的是盐化工的氯化钾产品,由于其付产的高低温盐可以直接出售,则每吨氯化钾成本将可降 40%~50%;所以应用本工艺对氨碱厂和盐化工来说,其效益是双重的,通过试验其质量已达到国家标准。而且硫酸钙产品具有的活性强、颗粒均匀的特点,可为生产品质规范的硫酸钾提供高达 95%以上的转化率。

目前,在市场上白镁、精盐(或工业盐)及硫酸钙基本上属适销产品;而利用反应生成的硫酸钙生产硫酸钾,其市场潜力则很大,所以,应用本工艺生产的产品其经济效益是显著的。

3 社会效益评述

氨碱法生产纯碱工业在我国应用多年,该方法主要特点是原料海盐的氯化钠利用率低,而且已使用的海盐氯化钠中,所有氯离子均被废液排掉,从而造成了浪费和污染。

在海盐生产过程中,同时要泄掉一部分母液(苦卤)。这部分苦卤,在用于盐化工的氯化钾生产过程中,由于其制造成本太高,有可能不被盐化工充分利用甚至最终被排入大海。而应用本工艺后,其氯化钾的成本至少可降低 40~50%;不但给盐化工的生存发展带来希望,而且,还可最大限度地减少污染,所以其社会效益是十分明显的。

三、结论

利用钙废液与付产高低温盐生产白镁、精盐、硫酸钙,及利用硫酸钙生产硫酸钾工艺,经小试论证已基本成熟,这一工艺的应用,将会为盐化工及氨碱工业效益的提高带来积极的推动作用,也为这两大过去互不相及的生产系统能够联合生产提供可能;更为有效解决各自的污染和浪费问题提供保证,具有明显的社会效益。

The Comprehensive Utilization of Ca—contained Waste Water and High—low temperature Salts

Sun Junyu

(The manufacture department of Piziwo Chemical factory, Da Lian, 116222)

Abstract

A technology which the Ca—contained waste water from ammonia—alkali factory and the high—low temperature salts—by products from salt factory were used to produce white MgCl_2 , fine salt and CaSO_4 was introduced in this paper. And then, the route to make K_2SO_4 from CaSO_4 and KCl was shown.

Keywords Ca—contained waste water, High—low temperature salt, Technology.