

运城盐湖芒硝除钙镁方法研究与分析

孙培霞

(南风化工集团股份有限公司, 山西 运城 044000)

摘要:就南风化工集团运城区域元明粉生产过程中遇到的水硝含钙镁高的问题,对各种除钙镁方法进行研究和对比,最终得到一种经济实用的除钙镁方法。

关键词:运城盐湖;芒硝;除钙镁

中图分类号: TQ131.12

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)04-0045-04

0 前言

南风化工集团拥有年产150万吨的元明粉生产能力,主要集中在江苏、四川及运城三个区域。其中运城区域的原料是从盐湖中提取的十水硫酸钠(芒硝)。运城盐湖主要含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 4大离子,从4大离子中选择结晶芒硝,芒硝中难免带入钙镁等杂盐。钙镁杂质给元明粉的生产带来一系列困难,当钙镁含量大于3%时,在硝水输送、预热、蒸发等单元操作中,易破坏盐化工产品的结晶或因过饱和而析出的硫酸钙,并附着于设备上;并且由于杂质的存在,增加了溶液的沸点,降低有效温差,当钙离子 $\geq 15 \text{ g/L}$ 时,温差损失可达 8°C ;另外,这些杂质的存在,增加料液粘度,使传热系数减小,母液排放量增大,因此,除去杂质,就会提高有效温差,减少热量损失,延长生产时间,提高生产效益。当元明粉的质量由硫酸钠含量98.5%提高到99.5%时,市场售价可增加200元/t左右,产品的用途拓展到染料行业,并且出口量也增大了。因此,除去水硝中的杂质,对提高盐化工产品的附加值和生产效率有很重要的意义。为此,南风化工集团几代技术人员不断地积极想办法、做试验,力图寻找一种经济实

用、切实可行的除钙镁方法,以保证元明粉生产的顺利进行。

1 两减法除钙镁

1.1 原理

两碱法除钙镁是最传统最成熟的除钙镁方法,它是利用氢氧化钠除镁离子,用碳酸钠除钙离子。絮状的氢氧化镁正好作为颗粒较小的晶状碳酸钙的絮凝剂,在保温的条件下一同下沉,沉淀物密实,硝水回收率高。主要化学反应方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+$ 。

1.2 工艺数据

由试验得出数据,采用两减法除钙镁,保温沉降时间需7~8小时;硝液利用率85%~87%; Na_2CO_3 过量10%~15%; NaOH 过量10%~15%。清硝液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量能达到0.09~0.018 g/L,符合元明粉生产工艺要求。

1.3 增加成本

(1)加 Na_2CO_3 增加成本。 Na_2CO_3 按过量15%, 1 m^3 硝水需加1.38 kg Na_2CO_3 ,浑硝水利

收稿日期: 2007-05-30

作者简介:孙培霞(1963-),女,山西临汾人,高级工程师。

用率 85% 计, 吨产品需 2.76 t 水硝。吨产品增加成本 4.38 元; (2) 加 NaOH 增加成本。NaOH 按过量 15%, 1 m³ 硝水需加 3.55 kg NaOH, 吨产品成本增加 16.56 元; (3) 吨产品共计成本增加 20.94 元。

1.4 存在的缺陷

两碱法除钙镁时, 两种沉降物是同时下沉的, 而且 Mg(OH)₂ 是起絮凝剂作用的, 这就要求 Mg(OH)₂ 与 CaCO₃ 有一个比例范围。氯碱行业中除 NaCl 溶液中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 时, 是将两者的比例调到 1:1, 这样有利于生成物的沉降。而元明粉硝水中 Ca²⁺ 含量为 0.3~0.4 g/L, Mg²⁺ 含量为 2 g/L 左右。除钙镁时, 需要大量的 NaOH, 净化工序费用很高, 更可怕的是工艺路线行不通, 多余的 Mg(OH)₂ 悬浮在硝液中, 既不好沉降, 又不好过滤。Ca²⁺、Mg²⁺ 比例本来就失调, 而元明粉生产过程中 Ca²⁺ 的不累积与 Mg²⁺ 的累积之特点又加剧了这种比例失调。所以, 最传统的两碱法除钙镁实施起来很困难。曾有人建议往浑硝液中加入一部分钙离子来平衡 Ca²⁺、Mg²⁺ 比例, 然后再除钙镁, 这一建议遭到广大技术人员的反对, 因为这一方案将会导致元明粉生产由盈利转为亏损。

2 石灰法除钙镁

因两碱法除钙镁在元明粉生产过程中实施的困难性, 又有人提出选择廉价的处理剂降低净化工序费用, 并作了室内试验。根据元明粉生产的经验, 在硫酸钠溶液蒸发结晶过程中, 母液中 Ca²⁺ 是不富集的, CaSO₄ 的溶度积(9.1×10⁻⁶) 也很小, 且溶度积随温度升高而降低, 所以最终选取用石灰来除镁, 而除钙用自然沉积的形式, 达到硝液净化的目的。

2.1 主要化学反应

石灰法除钙镁其主要化学反应为 CaO + H₂O \rightleftharpoons Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ + MgSO₄ + 2H₂O \rightleftharpoons Mg(OH)₂ ↓ + CaSO₄ · 2H₂O ↓。

从以上反应可知, 加入石灰即可解决两碱

法中因 Ca²⁺、Mg²⁺ 比例不当沉积体积过大的问题, 同时 CaSO₄ · 2H₂O 吸附 Mg(OH)₂, 加速沉降。

2.2 工艺过程

将水化过筛的熟石灰, 按计算量加入饱和硝液中, 搅拌反应 1 h, 在 70 °C 下保温沉降 10 h, 得清液, 硝水回收率达 90%。

2.3 除钙镁效果

采用石灰法除钙镁能将硝水中的镁离子由 2 g/L 降至 0.47 g/L, 满足元明粉生产工艺要求。

2.4 增加成本

(1) 石灰费用。熟石灰按 CaO 53%, 含水量约 13%, 折生石灰 CaO 含量 60.92%。除镁按 2.0 g/L 计, 石灰用量 34.34 g/t 折价 1.72 元/t; (2) 设备投资费用。考虑到设备、管线及折旧, 费用约为 0.44 元/t 产品; (3) 运行费用。电费按 0.4 元/t 产品计; (4) 工资。按 0.44 元/t 产品计; (5) 硝液损耗费用。硝液损耗费用按 1.85 元/t, 合计费用 4.85 元/t。

2.5 石灰法除钙镁的优点

与两碱法除钙镁相比, 石灰法除钙镁有两大优点: (1) 沉泥体积小, 硝水回收率高。两碱法硝水回收率为 80%, 而石灰法能达到 90%; (2) 处理费用小。两碱法每吨元明粉需要 20.94 元, 而石灰法只需要 4.85 元。

2.6 存在的缺陷

对石灰要求非常苛刻, 生石灰要选择, 熟化时一定要处理好, 颗粒度也有要求, 而且不可长时间在空气中放置, 以免失去活性。生产过程中工人不好掌握及操作。

3 磷酸二铵法除钙镁

因元明粉属低利润产品, 限制了除钙镁方法必须满足以下两者之一, 要么费用低, 要么处理后的沉降物能作为产品销售以降低主产品成

本,磷酸二铵法就是基于能将沉降物作为产品回收而产生的。

3.1 主要化学反应方程式

磷酸二铵法除钙镁的化学反应为
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Mg}^{2+} = \text{MgHPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \downarrow$ 。

3.2 工艺过程

在清硝液中加入计量过的磷酸氢二铵,搅拌反应一小时,在70℃下保温沉降8h,沉降物比较密实,清硝液利用率为87.5%。

3.3 处理效果

在钙镁含量1g/L时加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 20g,处理后清硝液钙镁含量达0.13~0.10g/L,满足元明粉生产工艺要求。

3.4 增加成本分析

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按钙镁1g/L时加20g,1m³硝水需要加20kg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,清硝液利用率按87%计,吨产品需水硝2.86t。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 每kg1.68元,吨产品增加成本为96.1元。

3.5 存在缺陷

处理费用很高,而沉淀物为铵镁磷复合肥,售价也很昂贵,只适合作为花草肥,这就要求沉淀物必须充分洗涤,不能含有钠氯等离子,这必将造成沉降物的处理费用又很高,在经济上不合算。

4 喷淋洗硝法除钙镁

运城生产元明粉有一个特点,1~2季度产品因水硝含钙镁高而质量差,到3~4季度则明显好转,这是因为水硝滩田堆放被雨水冲洗的结果。虽然广大的技术人员不断地在探索经济可行的除钙镁方法,但到目前为止,还没有任何一种方法被应用到大生产工艺中。一是经济原因,更重要的是工艺问题。元明粉除钙镁已喊了几十年,但年年喊困难,年年继续产。其原因就是生产单位心里有底数:到下半年就能出高

质量产品。既然雨水能降低水硝中的钙镁含量,我们为什么只把除钙镁手段放在元明粉生产工序?从水硝抓起不是更好!作者通过理论分析后,在认为是可行的前提下,完成了室内试验,并应用到大生产中,取得良好效果。

4.1 喷淋洗硝理论依据及原理

喷淋洗硝理论依据是 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系相图。由于温度不同,相图的图形有所变化。我们洗硝是在常温下进行,不可能是一个固定的温度,因此,我们分别绘制了0℃、10℃、15℃时的相图,见图1。从理论上讲,洗硝液的最终组成应符合相图上两盐共饱点处的组成(即图1上E₁、E₂、E₃点处的组成)。知道了洗硝液的最终组成及需洗硝的组成,就可以计算出所需的洗硝水量。在不同温度下,两盐共饱点处的组成见表1,由表1中的数据便可以推算出溶解1kg硫酸镁所需的水量,从而可以根据温度、水硝的重量及所要除去的硫酸镁量计算出所需的洗硝水量。

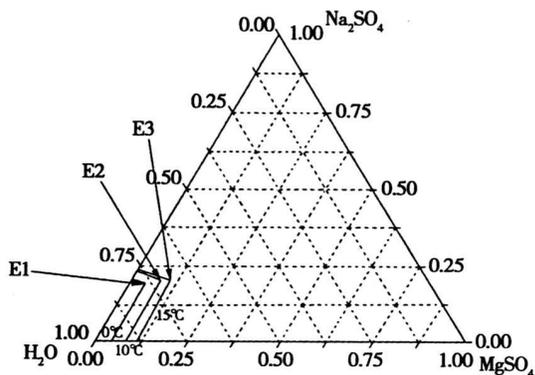


图1 $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系0℃、10℃、15℃相图

Fig 1 Phase diagram of the $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ternary system at 0℃, 10℃ and 15℃

由表1可以看出,尽可能在低温下洗硝,达到硫酸钠最小消耗目的。

4.2 工艺过程及工艺数据

4.2.1 工艺过程

将自来水由水泵打入带喷淋装置的水管系统,根据水硝料堆的厚度调整洗水流量,确保洗

表 1 不同温度下 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系两盐共饱点处的组成Table 1 Composition of the $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ternary system at the two-salt co-saturated point under different temperatures

温度/ $^{\circ}\text{C}$	共饱点	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	$w(\text{MgSO}_4)/\%$	d
0	E ₁	4.0	19.7	1.213
10	E ₂	7.7	20.5	1.272
15	E ₃	10.2	20.6	1.313

水与水硝的接触时间, 以最小的洗水用量完成洗涤任务。

4.2.2 工艺数据

因饱和液是理想状态, 实际应用中达不到, 因而实际用水量需取 1.2 系数; 喷淋水与水硝的接触时间必须在 40 min 以上。

4.3 洗涤效果

经喷淋洗涤的水硝, MgSO_4 质量分数达 0.5% 以下, 溶化成饱和硝液, 折合镁离子为 0.08 ~ 0.1 g/L, 完全符合生产低钙镁元明粉要求。

4.4 增加费用分析

(1) 洗水成本。水硝中 MgSO_4 质量分数按 5% 计, 洗涤后 MgSO_4 质量分数按 0.5% 计, 每吨水硝需水约 200 kg, 折价 0.2 元; (2) 运行费用按 0.2 元/t; (3) 水硝消耗每吨损耗 20 kg, 折价 0.6 元; 每生产 1 t 元明粉按 2.9 t 水硝计, 则总

增加成本为 2.9 元/t。

4.5 喷淋洗硝的优点

(1) 增加费用最低; (2) 工艺最可靠, 不存在沉降、分离等工艺难点; (3) 不存在污染及残渣, 洗水为无害废水, 直接引入盐湖作为下一年产水硝的原料。

5 结 论

综观各种除钙镁方法, 只有喷淋洗硝除钙镁是最经济最可行的方法, 其他方法都存在费用高、沉降物难分离、难沉积、难处理等缺陷而无法被工业化所采纳, 只有喷淋洗硝除钙镁已被工业化试验所证实。随着时间的变迁, 水硝中的钙镁含量还会越来越高, 没有一个切实可行的除钙镁办法, 元明粉生产将无法进行, 喷淋洗硝是确保元明粉生产顺利进行的最好出路。

Study and Analysis of the Method on Removal of Mg and Ca from Mirabilite in the Yuncheng Salt Lake

SUN Pei-xia

(Nafine Chemical Industry Group Co. Ltd., Yuncheng, 044000, China)

Abstract: On the problem encountered by Nafine Chemical Industry Group Co. Ltd. in the process of producing anhydrous sodium sulfate in Yuncheng region that the contents of calcium and magnesium are high in the mirabilite, kinds of methods to remove them were studied, analyzed and compared. And finally, an economical and practical method was found.

Key words: Yuncheng salt lake; Mirabilite; Removal of calcium and magnesium