



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109694092 A

(43)申请公布日 2019.04.30

(21)申请号 201910085936.1

(22)申请日 2019.01.29

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

申请人 宁波弗镁瑞环保科技有限公司

(72)发明人 王学文 孟钰麒 王懿 葛奇
王明玉

(51)Int.Cl.

C01D 3/04(2006.01)

C01F 5/22(2006.01)

C01F 11/46(2006.01)

C04B 22/14(2006.01)

C04B 103/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种含氯固废的综合治理方法

(57)摘要

一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:用含氯化镁或/和硫酸镁的溶液作含氯固废的洗涤液,所得洗涤渣返回用作氯化炉料,洗涤液加石灰中和使其中的铝、铁等杂质沉淀析出,过滤得除杂后液,然后往除杂后液中加入硫酸钠,利用氯离子产生的同离子效应,促使其中的氯以氯化钠固体的形式沉淀析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,结晶母液返回含氯固废洗涤工序循环使用,进而实现含氯固废综合利用的工艺流程。本发明具有操作方便,作业效率高,清洁环保等优点,适合含氯固废治理的工业应用。

1. 一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:将含氯固废与含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液混合,搅拌洗涤,使其中可溶性的氯化物溶解,过滤得洗涤渣和洗涤后液,洗涤渣返回用作氯化炉料,所得洗涤后液先中和除杂,再转型结晶氯化钠,结晶后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,或先转型结晶氯化钠,再中和除杂,除杂后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,或先中和除杂,再转型除杂,转型除杂后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,利用含氯固废中溶解出来的氯化物所产生的 Cl^- 离子的同离子效应,使溶液中的氯化钠结晶析出。

2. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:所述含氯固废是指金属氧化物还原氯化过程及金属氯化物熔盐电解过程产生的含有金属氯化物的固体废物。

3. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:所述含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液还含有可溶性的金属氯化物或/和硫酸盐。

4. 根据权利要求3所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:所述含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液中 Cl^- 浓度 $\leq 11\text{mol/L}$, Mg^{2+} 浓度 $\geq 3\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:所述含氯固废与含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液按固/液比 $1:1\sim 20\text{g/mL}$ 混合, $10\sim 105^\circ\text{C}$ 搅拌洗涤 $0.1\sim 1.5\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:步骤一中,所述用作氯化炉料是指用作沸腾氯化炉或熔盐氯化炉的原料。

7. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:洗涤后液中和除杂是先往洗涤后液中加入含钙试剂,中和调pH至 $4.5\sim 9.4$,迫使其中的铝、铁等杂质沉淀析出, $15\sim 105^\circ\text{C}$ 搅拌 $0.5\sim 2.5\text{h}$,过滤得中和沉淀渣和中和后液,所得中和沉淀渣洗涤后用作综合利用的原料,然后再按中和过程所消耗的硫酸根理论量的 $0.8\sim 1.2$ 倍加入硫酸钠到中和后液中, $30\sim 100^\circ\text{C}$ 搅拌 $0.5\sim 3.5\text{h}$,利用溶液中 Cl^- 离子产生的同离子效应,促使其中的钠以氯化钠固体的形式沉淀析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,所得氯化钠晶体作产品销售,结晶后液返回含氯固废洗涤工序循环使用。

8. 根据权利要求1所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:洗涤后液先转型结晶氯化钠,再中和除杂,是先往洗涤后液中加入硫酸钠,所加硫酸钠的量为溶液中的氯化铝和氯化铁全部转化成硫酸盐理论量的 $0.8\sim 1.2$ 倍, $30\sim 100^\circ\text{C}$ 搅拌 $0.5\sim 3.5\text{h}$,利用溶液中 Cl^- 离子产生的同离子效应,促使其中的钠以氯化钠固体的形式沉淀析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,所得氯化钠晶体作产品销售,然后再往结晶后液中加入含钙试剂,中和调pH至 $4.5\sim 9.4$,迫使其中的铝、铁等杂质沉淀析出, $15\sim 105^\circ\text{C}$ 搅拌 $0.5\sim 2.5\text{h}$,过滤得中和沉淀渣和中和后液,中和后液返回含氯固废洗涤工序循环使用;所述中和沉淀渣洗涤是指将所得中和沉淀渣加水洗涤,去除其中夹带的氯化物,洗涤加入的水量为中和沉淀渣形成过程消耗水量的 $0.8\sim 1.2$ 倍, $25\sim 95^\circ\text{C}$ 搅拌 $0.1\sim 1\text{h}$,过滤得洗水和能综合利用的中和沉淀渣,所得含氯化物的洗水返回用于补充洗涤液的体积。

9. 根据权利要求7或8所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:所述含钙试剂选自氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的至少一种。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:工艺过程氯化钠的结晶率 $\geq 91.73\%$,氯的综合回收率 $\geq 96.38\%$ 。

一种含氯固废的综合治理方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金及化工领域,具体涉及一种含氯固废的综合治理方法。

背景技术

[0002] 氯化冶金工艺过程产生大量的含氯化物的固废,如氯化炉气收尘渣、氯化炉底渣、氯化废盐渣、四氯化钛沉淀泥浆等。氯化物,尤其是金属氯化物的溶解度都比较大,如氯化铝、氯化铁、氯化钙的溶解度室温下都超过500g/L。大多数金属氯化物都有潮解性,因此含氯固废难以保管。含氯固废任意堆存容易造成环境污染,所以含氯化物的固废普遍采用先加水洗涤,洗水再用氢氧化钠中和过滤,滤液蒸发结晶氯化钠,或用石灰中和过滤,滤液蒸发结晶融雪剂。含氯化钠或氯化钙的溶液蒸发浓缩能耗高,效率低。因此,大多情况下含氯化钠或氯化钙的溶液都是稀释后排放。虽然,目前水溶液中金属氯化物还没有具体的排放标准,但高浓度的金属氯化物废液直接排放会严重危害生态环境,含氯固废的治理已成为冶金及化工行业面临的难题。

[0003] 有人在含氯固废的洗水中加入石灰中和过滤,然后往含氯化钙的滤液中加入硫酸钠转型过滤得石膏滤饼和含氯化钠的转型后液,最后将所得转型后液与高浓度的氯化钙溶液混合,利用氯离子产生的同离子效应,迫使其中的氯化钠结晶析出。然而,该方法存在以下缺陷:

[0004] 1) 所得转型后液中 Cl^- 的浓度不得超过219g/L,否则所得石膏滤饼中就会夹带氯化钠晶体;

[0005] 2) 转型后液与高浓度的氯化钙溶液混合体积比为1:1~5,混合体积比为1:1,氯化钠的结晶不到50%,混合体积比为1:5,氯化钠的结晶可提高到75%左右,但氯化钙溶液的有效利用率太低;

[0006] 3) 含氯化钙溶液先加硫酸钠转型,转型后液再与高浓度的氯化钙溶液混合结晶分离氯化钠,操作繁琐,作业效率低。

发明内容

[0007] 本发明就是针对现有技术的不足,提出的一种操作方便,作业效率高,清洁环保的含氯固废的综合治理方法。

[0008] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,将含氯固废与含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液混合,搅拌洗涤,使其中可溶性的氯化物溶解,过滤得洗涤渣和洗涤后液,洗涤渣返回用作氯化炉料,所得洗涤后液先中和除杂,再转型结晶氯化钠,结晶后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,或先转型结晶氯化钠,再中和除杂,中和后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,或先中和除杂,再转型除杂,转型除杂后液返回含氯固废洗涤工序循环使用,利用含氯固废中溶解出来的氯化物所产生的 Cl^- 离子的同离子效应,使溶液中的氯化钠结晶析出。

[0009] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述含氯固废是指金属氧化物还原氯化过程、金属氯化物熔盐电解过程产生的含有金属氯化物的固体废物。

[0010] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述含氯化镁或/和硫酸镁的水溶液中 Cl^- 浓度 $\leq 11\text{mol/L}$, Mg^{2+} 浓度 $\geq 3\text{mol/L}$ 。

[0011] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述水溶液还含有可溶性的金属氯化物或/和硫酸盐,如氯化钠或/和硫酸钠。

[0012] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,其特征在于:含氯固废与水溶液按固/液比1:1~20g/mL混合,10~105℃搅拌0.1~1.5h。

[0013] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述用作氯化炉料是指用作沸腾氯化炉或熔盐氯化炉的原料。

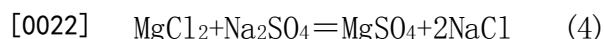
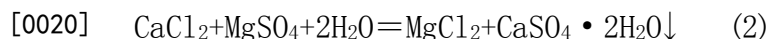
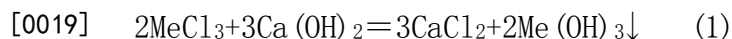
[0014] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,洗涤后液中和除杂是先往洗涤后液中加入含钙试剂,中和调pH至4.5~9.4,15~105℃搅拌0.5~2.5h,迫使其中的铝、铁等杂质沉淀析出,过滤得中和沉淀渣和中和后液,所得中和沉淀渣洗涤后用作综合利用的原料,然后再按中和过程所消耗的硫酸根理论量的0.8~1.2倍加入硫酸钠到中和后液中,30~100℃搅拌0.5~3.5h,利用溶液中 Cl^- 离子产生的同离子效应,促使其中的钠以氯化钠固体的形式沉淀析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,所得氯化钠晶体作产品销售,结晶后液返回含氯固废洗涤工序循环使用。本发明一种含氯固废的综合治理方法,洗涤后液先转型结晶氯化钠,再中和除杂,是先往洗涤后液中加入硫酸钠,所加硫酸钠的量为溶液中的氯化铝和氯化铁全部转化成硫酸盐理论量的0.8~1.2倍,30~100℃搅拌0.5~3.5h,利用溶液中 Cl^- 离子产生的同离子效应,促使其中的钠以氯化钠固体的形式沉淀析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,所得氯化钠晶体作产品销售,然后再往结晶后液中加入含钙试剂,中和调pH至4.5~9.4,15~105℃搅拌0.5~2.5h,迫使其中的铝、铁等杂质沉淀析出,过滤得中和沉淀渣和中和后液,所得中和沉淀渣洗涤后用作综合利用的原料,如水泥的缓凝剂,中和后液返回含氯固废洗涤工序循环使用;所述中和沉淀渣洗涤是指所得中和沉淀渣加水洗涤,去除其中夹带的氯化物,洗涤加入的水量为中和沉淀渣形成过程消耗水量的0.8~1.2倍,25~95℃搅拌0.1~1h,过滤得洗水和洗涤后中和沉淀渣,所得含氯化物的洗水返回用于补充洗涤液的体积。

[0015] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述含钙试剂选自氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的至少一种。

[0016] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,所述中和沉淀渣是指含金属氢氧化物的沉淀物或含金属氢氧化物和硫酸钙的混合沉淀物。

[0017] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,工艺过程氯化钠的结晶率 $\geq 91.73\%$,氯的综合回收率 $\geq 96.38\%$ 。

[0018] 本发明一种含氯固废的综合治理方法,其基本原理为:



[0023] 本发明与已有的技术相比具有以下优点及效果:

[0024] 本发明巧妙地利用氯化镁和硫酸镁在含氯固废的洗涤液中的相互转换,确保含氯固废洗涤液加石灰除杂过程不会产生金属氯化物晶体,而除杂后液加入硫酸钠,无需蒸发

浓缩又能使氯化钠结晶析出,所得氯化钠结晶母液返回含氯固废洗涤工序可循环使用,进而达到含氯固废的综合利用的目的。本发明具有操作方便,作业效率高,清洁环保等优点,适合含氯固废治理的工业应用。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

[0026] 实施例1

[0027] 取含 AlCl_3 37.5%、 FeCl_3 10.8%的沸腾氯化炉烟气收尘渣100kg,按固/液比1:10g/mL加入含410g/L MgCl_2 、65g/L MgSO_4 的水溶液洗涤,45℃搅拌0.5h,过滤得滤液和洗涤渣,洗涤渣返回用作氯化炉料,所得滤液搅拌加氢氧化钙调pH至8.2,过滤得氢氧化铝和氢氧化铁与石膏的混合物滤饼及除铝和铁的滤液,含铝铁的石膏洗涤后用作水泥的添加料,所得滤液加入硫酸钠转型结晶氯化钠,硫酸钠的加入量为补充因石膏形成消耗的硫酸根所需量,55℃搅拌1h,过滤得纯度为99.31%的氯化钠晶体及含有少量氯化钠的氯化镁和硫酸镁的混合溶液,氯化钠的结晶率为91.73%,所得混合溶液返回收尘渣洗涤工序循环使用,工艺过程氯的综合回收率为96.38%。

[0028] 实施例2

[0029] 取含 AlCl_3 34.8%、 FeCl_3 13.2%的沸腾氯化炉烟气收尘渣500kg,按固/液比1:12g/mL加入含420g/L MgCl_2 、20g/L MgSO_4 的水溶液洗涤,55℃搅拌1h,过滤得滤液和洗涤渣,洗涤渣返回用作氯化炉料,然后按所得滤液中的氯化铝和氯化铁转化成硫酸盐理论量的1倍加入硫酸钠,80℃搅拌1.5h,利用溶液中 Cl^- 离子产生的同离子效应,促使加入的钠以氯化钠固体的形式析出,过滤得氯化钠晶体及其结晶后液,最后往所得结晶后液中搅拌加氢氧化钙调pH至8.2,过滤得含铝铁的石膏和中和后液,含铝铁的石膏洗涤后用作水泥的添加料,所得中和后液返回收尘渣洗涤工序循环使用。工艺过程氯化钠的结晶率为95.73%,氯的综合回收率为96.47%,所得氯化钠晶体的纯度为99.37%。

[0030] 实施例3

[0031] 取含 AlCl_3 2.45%、 NaCl 32.1%、 CaCl_2 7.31%、 MgCl_2 17.12%、 FeCl_3 2.84%、 MnCl_2 1.24%的熔盐氯化废盐渣0.5t,按固/液比1:18g/mL加含305g/L MgCl_2 的水溶液洗涤,35℃搅拌1h,过滤得含有富钛料和氯化钠晶体的混合物滤渣及 NaCl 浓度为1.8g/L的洗涤后液,氯化钠的结晶率达98.90%(氯化钠的溶出率为1.01%),所得滤渣返回用于配制熔盐氯化炉料,洗涤后液搅拌加入氧化钙调pH至8.8,并加入适量双氧水,85℃搅拌1.5h,过滤除去沉淀析出的铁、铝、锰等杂质后,继续加入氧化钙调pH至9.2,105℃搅拌2.5h,过滤洗涤得纯度为99.24%的氢氧化镁和含钙的滤液,然后按溶液中的钙形成石膏理论量的0.95倍,搅拌加入硫酸钠,65℃搅拌1h,过滤洗涤得纯度为99.03%的工业石膏及含氯化镁和氯化钠的混合溶液,工业石膏作产品销售,所得混合溶液返回收废盐渣洗涤工序循环使用,并利用废盐渣中溶解出来的氯化物所产生的 Cl^- 离子的同离子效应,使所加的硫酸钠中的钠以氯化钠晶体的形式沉淀析出,工艺过程氯的综合回收率为98.93%。