



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113582215 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 02

(21) 申请号 202110931586.3

(22) 申请日 2021.08.13

(71) 申请人 苏州聚智同创环保科技有限公司  
地址 215000 江苏省苏州市常熟经济技术  
开发区研究院路8号206室

(72) 发明人 宋兴福 李丽 金艳 张建海  
黄伙 邱纯龙

(74) 专利代理机构 北京派智科创知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11745  
代理人 张璇

(51) Int. Cl.  
C01F 11/46 (2006.01)  
C04B 11/032 (2006.01)

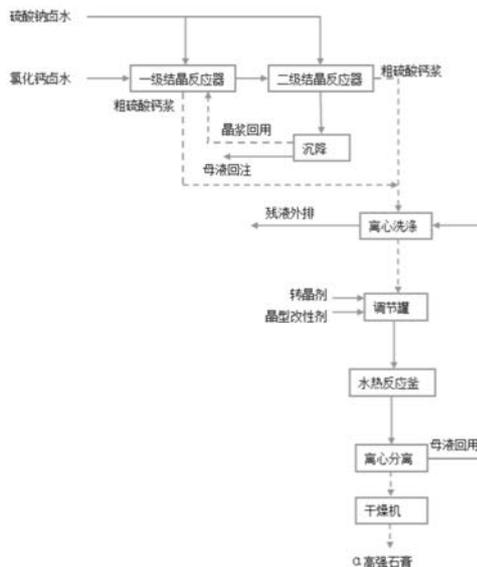
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种井矿盐生产卤水制备 α 高强石膏处理  
工艺

(57) 摘要

一种井矿盐生产卤水制备 α 高强石膏处理  
工艺,包括前驱体结晶反应系统和半水石膏水热  
反应系统。前驱体结晶反应系统包括一级结晶反  
应器、二级结晶反应器、二水石膏沉降罐、二水石  
膏离心洗涤罐。半水石膏水热反应系统包括晶型  
预调节罐、水热反应釜、半水石膏离心分离机及  
干燥机。本发明可实现井矿盐生产卤水中硫酸钙  
资源的回收;前驱体结晶反应系统采用多级反应  
结晶器及晶浆回用的方式,通过调节二水硫酸钙  
结晶过饱和度来提高二水石膏尺寸,提高离心洗  
涤效率;半水石膏水热反应系统通过加入转晶剂  
和晶型改性剂的复合药剂,提高半水石膏转晶效  
率,制得的 α 型高强石膏符合《JCT 2038-2010 α  
型高强石膏》的最高标准;半水石膏水热反应系  
系统采用水热合成母液回用至二水石膏离心洗  
涤罐,可以降低转晶剂损失量提高转晶剂的利用  
率。



CN 113582215 A

1. 一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,包括前驱体结晶反应系统和半水石膏水热反应系统。

前驱体结晶反应系统包括一级结晶反应器、二级结晶反应器、二水石膏沉降罐、二水石膏离心洗涤罐。氯化钙卤水连续通入所述一级结晶反应器,硫酸钠卤水分成两股料分别连续通入所述一级结晶反应器和所述二级结晶反应器;含有细小颗粒的二水硫酸钙从所述二级结晶反应器溢出,进入所述二水石膏沉降罐;所述二水石膏沉降罐经沉降后得到高浓度的晶浆和母液,所述晶浆可回流至一级结晶反应器;所述一级结晶反应器和所述二级结晶反应器从底部排出粗硫酸钙浆;所述粗硫酸钙浆液进入所述二水石膏离心洗涤罐得到二水石膏前驱体。

半水石膏水热反应系统包括晶型预调节罐、水热反应釜、半水石膏离心分离机及干燥机。所述晶型预调节罐中加入转晶剂和晶型改性剂;所述调节罐浆料进入所述水热反应釜进行半水石膏水热合成反应;所述水热反应釜合成浆料进入所述离心分离机;所述离心分离机分离母液回用至二水石膏离心洗涤罐,所述离心分离固体进入所述干燥机得到 $\alpha$ 型高强石膏。

2. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述硫酸钠卤水分成两股料按照1:1~1:5的比例范围分别通入一级结晶反应器和二级结晶反应器,可以调节反应过程二水硫酸钙的过饱和度。

3. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述一级结晶反应器停留时间为0.5~1.5h,所述二级结晶反应器停留时间为1~3h,二级结晶反应器反应温度控制在25~55℃。

4. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述二水石膏沉降罐经沉降后得的高浓度的晶浆回流至一级结晶反应器,可提供一级反应结晶过程所需要的晶种。

5. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述转晶剂包括柠檬酸钠、抗坏血酸、谷氨酸、明胶、乙二胺四乙酸、乳酸、苹果酸、丁二酸。

6. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述晶型改性剂包括硫酸氢钠、硫酸氢钾、磷酸二氢钠、硫酸铝、硫酸铝钾。

7. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述二水石膏、转晶剂、晶型改性剂的混合比重为:二水石膏1份、转晶剂0.05~0.5份、晶型改性剂0.2~2份。

8. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述水热反应釜反应温度控制在130~145℃,反应时间在2h~6h,固含量在20%~50%。

9. 根据权利要求1所述的一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,其特征在于:所述前驱体结晶反应系统二水石膏尺寸在300 $\mu$ m以上,所述半水石膏水热反应系统制备的 $\alpha$ 型半水石膏晶体长度在200 $\mu$ m~600 $\mu$ m之间,长径比在1~4之间,抗压抗折符合《JCT 2038-2010 $\alpha$ 型高强石膏》中 $\alpha$ 50的最高标准。

## 一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高盐废水资源化处理工艺,特别涉及一种井矿盐卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺。

### 背景技术

[0002] 石膏是硫酸盐矿物,有天然石膏和化学石膏两类,其化学分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,二水石膏可以脱水形成半水石膏,一般认为抗压强度达到25~50MPa的半水石膏即为高强石膏材料,大于50MPa则为超高强石膏材料。 $\alpha$ 型高强石膏被广泛应用于陶瓷、精密铸造、医用、航空、船舶、汽车、塑料、建筑艺术及工艺美术等领域,制成各种模具、模型。二水石膏的纯度和晶型直接影响到 $\alpha$ 型高强石膏的纯度。常用的化学石膏主要来源于化工副产品及废渣,如氟石膏、磷石膏和排烟脱硫石膏等,存在纯度低、白度低等问题。

[0003] 在制盐和其他化工生产过程中,副产大量含硫酸盐卤水。对于井矿盐生产企业,为了节能降耗、降低生产成本、提高资源综合利用效率,采用碱钙联合生产循环工艺,实现全卤制碱,废碱液与制盐乏水注井采卤,同时实现制盐制碱。工艺在大循环过程中,加入了大量的钙,钙离子被注井采卤消耗芒硝,得到硫酸钠含量低的高品质卤水,但是同时在井下产生大量副产的硫酸钙,造成了硫酸钙资源的浪费,同时存在硫酸钙在地层中大量堆积造成潜在的风险。

[0004] 针对于含硫酸盐和含钙盐卤水实现硫酸钙资源化,目前国内也有一些专利,CN109369046A公开了一种盐化工废弃物制备高强石膏的工艺,采用氯化钙和老卤混合得到二水石膏,并采用常压水热法制备 $\alpha$ 高强石膏,但未考虑到CN101367538A利用含硫酸盐卤水和含钙盐卤水通过控制结晶反应器中结晶反应,制取大粒径、高纯度硫酸钙,但未进行硫酸钙高值化转变的深度研究;CN110589869A公开了一种利用氯碱副产盐石膏与化工废盐用于常压盐溶液法制备 $\alpha$ 高强石膏方法,该方法相比于水热法,不需要压力,但是存在反应时间长,反应效率低,且转晶不彻底的问题。

[0005] 为了避免井矿盐碱钙联产工艺过程中硫酸钙资源浪费,提高工艺的高效性和经济性,亟待寻求一套高效合理的工艺系统实现硫酸钙高值化转变。

### 发明内容

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供的技术方案是:一种井矿盐生产卤水制备 $\alpha$ 高强石膏处理工艺,包括前驱体结晶反应系统和半水石膏水热反应系统。

[0007] 前驱体结晶反应系统包括一级结晶反应器、二级结晶反应器、二水石膏沉降罐、二水石膏离心洗涤罐。氯化钙卤水连续通入所述一级结晶反应器,硫酸钠卤水分成两股料分别连续通入所述一级结晶反应器和所述二级结晶反应器;含有细小颗粒的二水硫酸钙从所述二级结晶反应器溢出,进入所述二水石膏沉降罐;所述二水石膏沉降罐经沉降后得到高浓度的晶浆和母液,所述晶浆可回流至一级结晶反应器;所述一级结晶反应器和所述二级结晶反应器从底部排出粗硫酸钙浆;所述粗硫酸钙浆液进入所述二水石膏离心洗涤罐得到

二水石膏前驱体。

[0008] 半水石膏水热反应系统包括晶型预调节罐、水热反应釜、半水石膏离心分离机及干燥机。所述晶型预调节罐中加入转晶剂和晶型改性剂；所述调节罐浆料进入所述水热反应釜进行半水石膏水热合成反应；所述水热反应釜合成浆料进入所述离心分离机；所述离心分离机分离母液回用至二水石膏离心洗涤罐，所述离心分离固体进入所述干燥机得到 $\alpha$ 型高强石膏。

[0009] 进一步的，所述硫酸钠卤水分成两股料按照1:1~1:5的比例范围分别通入一级结晶反应器和二级结晶反应器，可以调节反应过程二水硫酸钙的过饱和度。

[0010] 进一步的，所述一级结晶反应器停留时间为0.5~1.5h，所述二级结晶反应器停留时间为1~3h，二级结晶反应器反应温度控制在25~55℃。

[0011] 进一步的，所述二水石膏沉降罐经沉降后得的高浓度的晶浆回流至一级结晶反应器，可提供一级反应结晶过程所需要的晶种。

[0012] 进一步的，所述转晶剂包括柠檬酸钠、抗坏血酸、谷氨酸、明胶、乙二胺四乙酸、乳酸、苹果酸、丁二酸。

[0013] 进一步的，所述晶型改性剂包括硫酸氢钠、硫酸氢钾、磷酸二氢钠、硫酸铝、硫酸铝钾。

[0014] 进一步的，所述二水石膏、转晶剂、晶型改性剂的混合比重为：二水石膏1份、转晶剂0.05~0.5份、晶型改性剂0.2~2份。

[0015] 进一步的，所述水热反应釜反应温度控制在130~145℃，反应时间在2h~6h，固含量在20%~50%。

[0016] 进一步的，所述前驱体结晶反应系统二水石膏尺寸在300um以上，所述半水石膏水热反应系统制备的 $\alpha$ 型半水石膏晶体长度在200um~600um之间，长径比在1~4之间，抗压抗折符合《JCT 2038-2010 $\alpha$ 型高强石膏》中 $\alpha$ 50的最高标准

[0017] 由于上述技术方案运用，本发明具有的有益效果为：

[0018] 1. 本发明可实现井矿盐生产卤水中硫酸钙资源的回收，实现硫酸钙资源高值化转变；

[0019] 2. 前驱体结晶反应系统采用多级反应结晶器及晶浆回用的方式，通过调节二水硫酸钙结晶过饱和度来提高二水石膏尺寸，提高离心洗涤效率；

[0020] 3. 半水石膏水热反应系统通过加入转晶剂和晶型改性剂的复合药剂，提高半水石膏转晶效率，制得的 $\alpha$ 型高强石膏符合《JCT 2038-2010 $\alpha$ 型高强石膏》的最高标准；

[0021] 4. 半水石膏水热反应系统采用水热合成母液回用至二水石膏离心洗涤罐，可以降低转晶剂损失量提高转晶剂的利用率。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明工艺流程示意图。

[0023] 图2为本发明制备的 $\alpha$ 型高强石膏产品外观。

[0024] 图3为本发明制备的 $\alpha$ 型高强石膏产品电镜图形貌。

### 具体实施方式

[0025] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0026] 实施例:

[0027] (1) 某井矿盐生产卤水,硫酸钠卤水中硫酸根离子浓度为 $0.61\text{mol/L}$ , $\text{pH}=10.5$ ,氯化钙卤水中钙离子浓度为 $0.33\text{mol/L}$ , $\text{pH}=11.2$ 。

[0028] (2) 将硫酸钠卤水连续通入一级结晶反应器中,将氯化钙卤水按照1:2的比例分别通入到一级结晶反应器和二级结晶反应器中,一级结晶反应器停留时间为 $0.5\text{h}$ ,二级结晶反应器停留时间为 $1\text{h}$ ,反应结束后按水:二水石膏质量比 $=2.5:1$ 离心洗涤两次,得到纯度高于99%、晶体尺寸大于 $300\mu\text{m}$ 的二水硫酸钙石膏前驱体。

[0029] (3) 将二水硫酸钙输送至结晶调节罐中,加入0.5%的柠檬酸钠和0.1%的硫酸铝复合晶型调节剂,形成固含量为20%的二水硫酸钙浆料。将浆料输送至水热反应器,控制反应温度 $130^{\circ}\text{C}$ ,反应时间 $4\text{h}$ ,将水热合成的产品通入到半水石膏离心机中进行离心,离心完成的半水石膏迅速转移至干燥机中,得到 $\alpha$ 型半水石膏, $\alpha$ 型半水石膏晶体长度在 $200\mu\text{m}$ 左右,长径比在2左右,2h抗折强度在 $6.8\text{MPa}$ ,烘干抗压强度在 $72\text{Mpa}$ ,符合《JCT 2038-2010 $\alpha$ 型高强石膏》的最高标准。

[0030] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神和技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

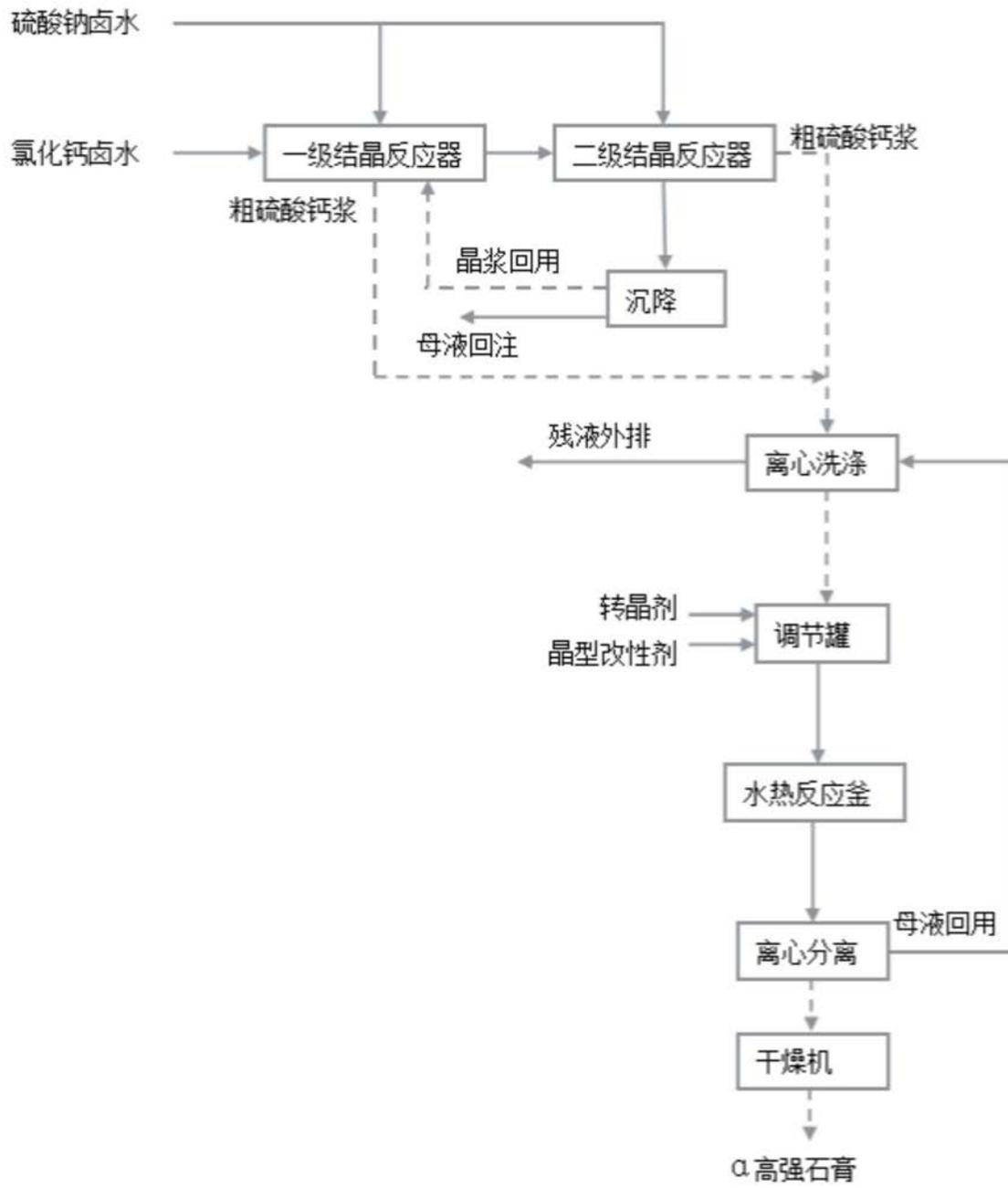


图1

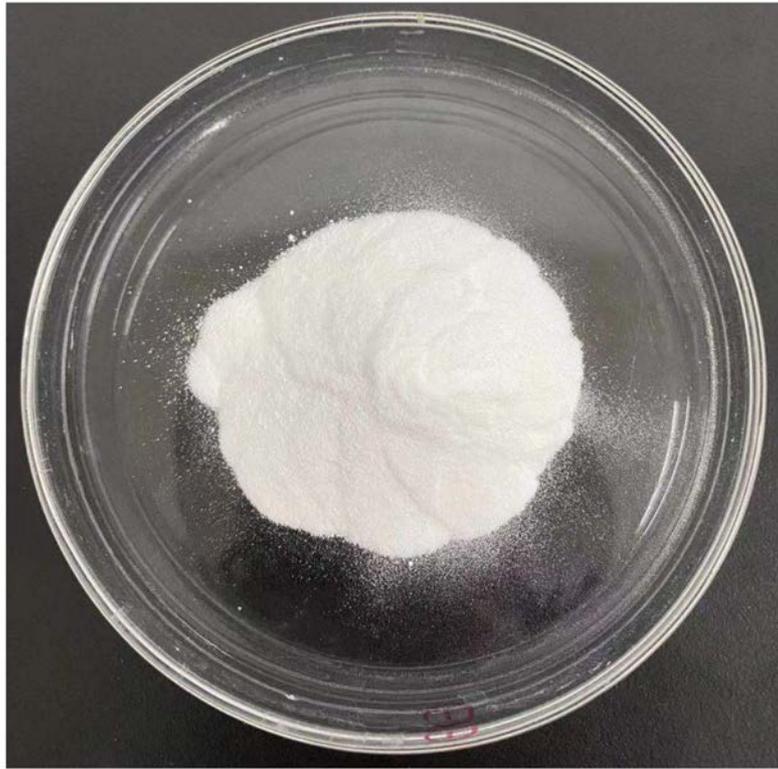


图2

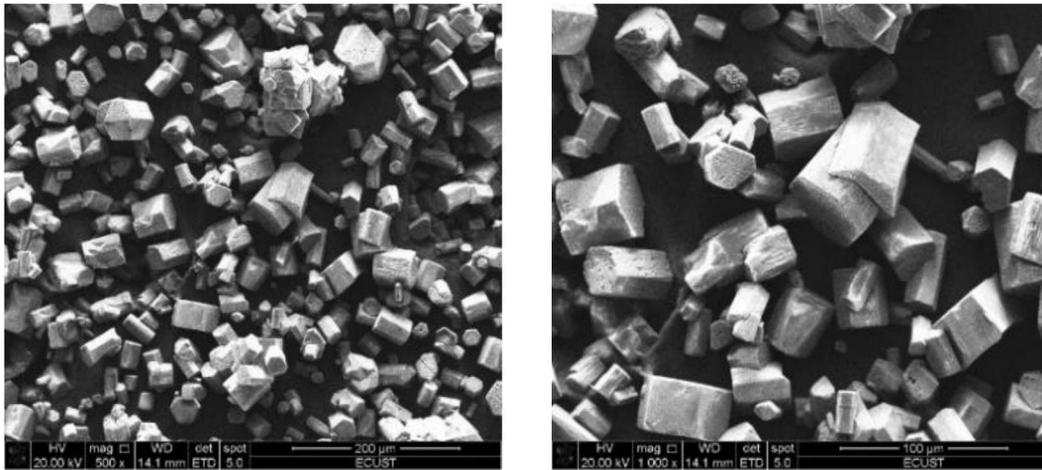


图3