



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104755426 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201380056997.6

(22)申请日 2013.09.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104755426 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(30)优先权数据

61/699,917 2012.09.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/059040 2013.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/043118 EN 2014.03.20

(73)专利权人 洲际钾肥公司(美国)

地址 美国新墨西哥

(72)发明人 S·L·查斯顿 M·J·莫里森

R·W·查斯顿 D·M·费尔顿

T·H·纽曼

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51)Int.Cl.

C01F 5/40(2006.01)

C01D 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1766138 A,2006.05.03,全文.

CN 1789129 A,2006.06.21,全文.

CN 101104532 A,2008.01.16,全文.

WO 2010/1094492 A1,2010.09.30,全文.

刘晓元等.杂卤石制备硫酸钾工艺研究.《当代化工》.2011,第40卷(第12期),第1221-1223页.

审查员 李召

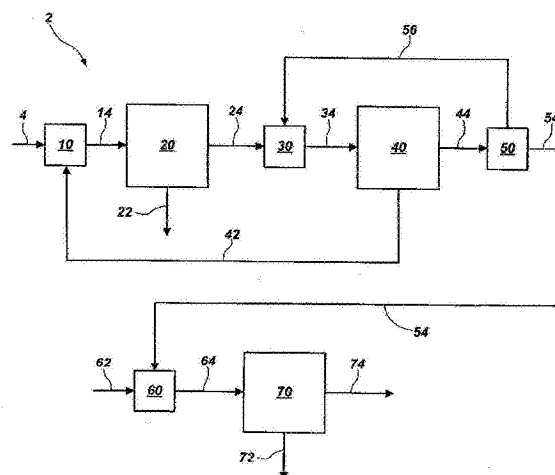
权利要求书2页 说明书19页 附图13页

(54)发明名称

加工硫酸钾和硫酸镁溶液的方法、生产硫酸钾的方法和相关系统

(57)摘要

加工包含硫酸钾和硫酸镁的水溶液的方法包括使 K_2SO_4 结晶、使循环晶体结晶并且使至少一部分循环晶体与所述水溶液混合。用于加工硫酸钾和硫酸镁的系统包括第一结晶器和与第二混合罐流体连通的第二结晶器。所述第二结晶器被构成并适于从浓缩液中沉淀循环晶体以形成贫钾循环卤水。在所述第二结晶器中沉淀的所述循环晶体具有适合循环至所述第一结晶器的组成以增加SOP的生产。



1. 一种加工包含硫酸钾和硫酸镁的水溶液的方法,所述方法包括:

使循环晶体与所述水溶液混合以形成第一浓缩物,所述第一浓缩物比所述水溶液具有更高浓度的硫酸钾和硫酸镁,所述循环晶体包含至少一种选自钾镁矾、软钾镁矾和 K_2SO_4 的材料;

使 K_2SO_4 从至少一部分的所述第一浓缩物中结晶以形成第二浓缩物;和

使所述循环晶体从至少一部分的所述第二浓缩物中结晶以回收 K_2SO_4 并形成贫钾溶液。

2. 根据权利要求1所述的方法,其还包括使至少一部分的所述贫钾溶液净化。

3. 根据权利要求1所述的方法,其还包括使一部分所述贫钾溶液与一部分所述第二浓缩物混合。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其还包括使无水钾镁矾从至少一部分的所述贫钾溶液中结晶。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其还包括在使 K_2SO_4 从所述第一浓缩物的所述至少一部分中结晶之前将所述第一浓缩物分成多个部分。

6. 根据权利要求5所述的方法,其还包括使无水钾镁矾从所述第一浓缩物的所述至少一部分中结晶。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其还包括使无水钾镁矾从所述贫钾溶液中结晶。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中使 K_2SO_4 从至少一部分的所述第一浓缩物中结晶,其包括:

将所述第一浓缩物分成多个部分;和

使 K_2SO_4 分别从每个所述多个部分中结晶。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其还包括在使 K_2SO_4 从更浓缩的溶液中结晶之前从所述第一浓缩物中除去水以形成所述更浓缩的溶液。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其还包括使至少一部分的所述贫钾溶液与 K_2SO_4 混合。

11. 一种用于加工硫酸钾和硫酸镁的系统,所述系统包括:

被构成并适于从浓缩液中沉淀硫酸钾的第一结晶器;和

与所述第一结晶器流体连通的第二结晶器,所述第二结晶器被构成并适于从所述浓缩液中沉淀循环晶体以形成贫钾循环卤水,所述循环晶体包含至少一种选自钾镁矾、软钾镁矾和 K_2SO_4 的材料;

其中在所述第二结晶器中沉淀的至少一部分的所述循环晶体被配置成循环至所述第一结晶器中。

12. 根据权利要求11所述的系统,其还包括被构成并适于使水溶液与所述循环晶体混合的第一混合罐;所述第一混合罐与所述第一结晶器流体连通。

13. 根据权利要求12所述的系统,其还包括被构成并适于从所述水溶液中蒸发水以形成所述浓缩液的浓缩装置,所述浓缩装置与所述第一结晶器和所述第一混合罐流体连通。

14. 根据权利要求12所述的系统,其还包括与所述第一结晶器和所述第二结晶器流体连通的第二混合罐,所述第二混合罐被构成并适于在所述浓缩液进入所述第二结晶器之前使贫钾循环卤水与所述浓缩液混合。

15. 根据权利要求11至14中任一项所述的系统,其还包括与所述第二结晶器流体连通的第三结晶器,所述第三结晶器被构成并适于从所述贫钾卤水的所述部分中沉淀无水钾镁矾晶体以形成第二贫钾卤水。

加工硫酸钾和硫酸镁溶液的方法、生产硫酸钾的方法和相关系统

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求以Chastain等人的名义、标题为“METHODS OF PROCESSING SOLUTIONS OF POTASSIUM SULFATE AND MAGNESIUM SULFATE, METHODS OF PRODUCING POTASSIUM SULFATE, AND RELATED SYSTEMS”的于2012年9月12日提交的美国临时专利申请序列号61/699,917的权益。

技术领域

[0003] 本发明通常涉及加工碱金属和碱土金属复合物的水溶液以生产钾碱的硫酸盐(sulfate of potash)、无水钾镁矾和/或其它含有碱金属和碱土金属的产物。

[0004] 发明背景

[0005] 杂卤石是具有式 $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ 的矿物,其天然存在于例如德克萨斯州、新墨西哥州、乌克兰和德国的沉积层中。由于杂卤石不具有足够的水溶性以允许矿床被经济地以溶浸法开采,因此矿床常规地经地下开采以生产岩石或大块形式的矿石。

[0006] 杂卤石可用于生产多种盐,诸如硫酸钾(也称为钾碱的硫酸盐或SOP)、硫酸镁钾、硫酸钙钾、氢氧化钾、硫酸镁等。一些钾盐是化肥和用于多种工业过程的原料中的重要成分。

[0007] 在不经煅烧(即,加热至杂卤石至少部分离解的温度)的情况下,杂卤石在水溶液中是可溶的或可浸出的,但是溶解相对缓慢。加工杂卤石矿的几种方法是已知的,诸如在John E. Conley和Everett P. Partridge, "Potash Salt from Texas-New Mexico Polyhalite Deposits: Commercial Possibilities, Proposed Technology, and Pertinent Salt-Solution Equilibria," U.S. Dept. of the Interior Bureau of Mines Bulletin 459 (1944) 中描述的那些。例如,杂卤石可以通过本领域已知的方法煅烧,并且 K_2SO_4 和 $MgSO_4$ 可以通过热水、冷水或其它方法提取。所产生的液体可以经历多种工艺以产生产物,诸如硫酸钾(SOP或 K_2SO_4)、钾镁矾($K_2SO_4MgSO_4 \cdot 4H_2O$)、软钾镁矾($K_2SO_4MgSO_4 \cdot 6H_2O$)、无水钾镁矾($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$)、水镁矾($MgSO_4 \cdot H_2O$)、泻利盐($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)等。

[0008] 加工杂卤石矿的已知方法通常需要大量的功率和/或蒸汽投入,并且可能具有加工限制。例如,在一些方法中, K_2SO_4 可以以约86%的效率回收,但是可能不为常规地用作化肥的形式(例如,晶型、纯度等)。在一些方法中,钾可以完全作为SOP制备,但是效率可能仅为约74%,并且蒸汽和功率需求可能相对较高。在其它方法中, K_2SO_4 效率可以高达95%,但是具有更高的蒸汽和功率需求。一些方法可以以不理想的比例(即,以不能使产品的经济值最大化的比例)产生含硫酸盐的产品。因此,提供使这些缺点最小化或减轻的加工杂卤石的方法是有利的。

发明内容

[0009] 在一些实施方案中,加工含有硫酸钾和硫酸镁的水溶液的方法包括使循环晶体与

水溶液混合、使硫酸钾结晶和使循环晶体结晶。所述循环晶体可包括钾镁矾和/或软钾镁矾以及任选地硫酸钾。

[0010] 加工含有硫酸钾和硫酸镁的浸出卤水的其它方法包括使循环晶体与浸出卤水混合、使硫酸钾从浓缩溶液中结晶以形成第一贫钾液体、使所述循环晶体从所述第一贫钾液体中结晶以形成第二贫钾液体,和使无水钾镁矾从所述第二贫钾液体中结晶。所述循环晶体可以是钾镁矾或钾镁矾、软钾镁矾和任选地硫酸钾的混合物。循环晶体还可包括其它物料,诸如含钙盐。

[0011] 用于加工本文公开的硫酸钾和硫酸镁卤水的一些系统包括第一结晶器和与所述第一结晶器流体连通的第二结晶器。所述第一结晶器被构成并适于从浓缩液中沉淀硫酸钾。所述第二结晶器被构成并适于从所述浓缩液中沉淀循环晶体以形成贫钾循环卤水。在所述第二结晶器中沉淀的所述循环晶体具有适合循环至所述第一结晶器的组成以增加SOP的生产。

[0012] 在一些实施方案中,用于从粗杂卤石矿中生产硫酸钾的工艺包括:煅烧杂卤石的固体颗粒以将至少一部分杂卤石的固体颗粒转化成含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 的化合物的水溶性组合物;在浸出回路内溶解所述水溶性组合物以形成溶液,产生具有约1:1摩尔比的 K_2SO_4 与 MgSO_4 的萃取液;向萃取液中加入包含钾镁矾和硫酸钾中的至少一种的循环晶体以产生具有比萃取液更高浓度的 K_2SO_4 和 MgSO_4 的中间体溶液;在第一蒸发步骤中在适于产生具有比浓缩溶液更高浓度的 K_2SO_4 和 MgSO_4 的第一蒸发溶液并从其中沉淀含钙盐的条件下从浓缩溶液中蒸发水;从第一蒸发溶液中分离含钙盐以产生包含 K_2SO_4 和 MgSO_4 的具有比浓缩溶液更高浓度的这些离子的超浓缩的过滤溶液;在第二蒸发步骤中从超浓缩的溶液中蒸发足够的水以产生硫酸钾的晶体和第二蒸发溶液;从第二蒸发溶液中分离硫酸钾的晶体以提供硫酸钾产物;在第三蒸发步骤中从第二蒸发溶液中蒸发足够的水以产生包括钾镁矾和 K_2SO_4 中的至少一种的晶体和第三蒸发溶液;和使钾镁矾或钾镁矾和 K_2SO_4 的晶体循环至第二蒸发步骤。循环晶体还可包括其它物料,诸如软钾镁矾。

[0013] 附图简述

[0014] 图1至13是说明用于从包含硫酸钾和硫酸镁的水溶液中生产SOP、循环晶体和无水钾镁矾的系统和方法的实施方案的简化方块流程图。

具体实施方式

[0015] 本文描述了用于以多种组合和浓度加工从天然存在的包含硫酸钾和硫酸镁的矿衍生的水性介质的新型系统和方法。所述方法可包括例如用于浓缩、结晶和物理分离(例如,倾析、过滤等)的步骤,如下文进一步详细描述。所述方法通常包括使多种类型的溶液结晶以选择性的方式回收SOP、钾镁矾和/或软钾镁矾,和任选地回收无水钾镁矾。一些物料在某些方法中循环以增强产物回收率、提供能源效率等。一些方法包括并行操作以改善工艺灵活性、稳定性或经济性。本文提供的说明是用于描述本发明的实施方案的陈述。

[0016] 如本文所用,具体的矿物名称(例如,杂卤石、钾镁矾、无水钾镁矾等)可以指原矿(as-mined)矿物、从原矿矿物中物理或化学分离的矿物或在工业过程中形成(例如,结晶)的结晶固体。本文所述的具体矿物可以是基本纯的或可以与其它物料或污染物混合。

[0017] 如本文所用,术语“多效蒸发器”和“MEE”各自意指并包括可操作的使一部分液体

在升高的压力、环境压力或减压(真空)下沸腾的一系列或多个容器(或“效应器”)。从一个容器中提取的热量可转移至另一个容器中。多效蒸发器描述于例如1956年11月6日颁布并且标题为“多效蒸发器”的美国专利号2,769,489中。

[0018] 如本文所用,术语“机械式蒸发再压缩蒸发器”和“MVR蒸发器”各自意指并包括可操作地将蒸汽从容器压缩的连接至鼓风机或压缩机的容器。鼓风机或压缩机作为能量投入来操作以使一部分液体在容器中沸腾。机械式蒸发再压缩蒸发器描述于例如1981年12月1日颁布并且标题为“Mechanical Vapor Recompression Evaporators”的美国专利号4,303,468和1968年8月6日颁布并且标题为“Recompression Evaporators”的美国专利号3,396,086。MVR蒸发器可通过变频驱动器提供动力,其可允许在广泛的功率范围内操作。

[0019] 用于加工包含硫酸钾和硫酸镁的水性媒介物的系统(系统2)示意性地显示在图1中。为了简化附图并阐明本发明,不是系统2的每个元件或组件都在本文中显示或描述。系统2还可以包括适当的管道、连接器、传感器、控制器等,如本领域普通技术人员将理解到的。系统2,如所说明的,包括用于使浸出卤水4与循环液流42混合的第一混合装置10。这种浸出卤水4包括含有从杂卤石矿提取的溶解的和/或悬浮的物质的水性媒介物。循环液流42通常主要包括固体硫酸钾和硫酸镁。例如,循环液流42通常具有硫酸钾与硫酸镁为至少约1:1,诸如至多约1.6:1的摩尔比。循环液流42通常包括钾镁矾和/或软钾镁矾晶体,并且还可包括SOP。在系统2内形成的循环液流42如下进一步详细描述。可使浸出卤水4与循环液流42混合以形成浓缩的卤水14,其在钾和镁中比在浸出卤水4中更浓缩。浓缩的浸出卤水14可任选地包括少量未溶解的固体。

[0020] 例如,如描述于2013年5月16日公布并且标题为“Methods of Processing Polyhalite Ore,Methods of Producing Potassium Sulfate,and Related Systems”的美国专利申请公开号2013/0121900,可形成浸出卤水4。例如,杂卤石矿被破碎、洗涤和煅烧。煅烧描述于John E.Conley和Everett P.Partridge,“Potash Salt from Texas-New Mexico Polyhalite Deposits:Commercial Possibilities,Proposed Technology,and Pertinent Salt-Solution Equilibria,”U.S.Dept.of the Interior Bureau of Mines Bulletin 459 (1944)。当从煅烧的杂卤石中浸出时,钾和镁盐形成浸出卤水4。另外的含钾化合物可任选地加至浸出卤水4中以增加钾作为SOP的回收,如本文所述。在浸出卤水4进入系统2之前,可从浸出卤水4中除去来自杂卤石矿的一些杂质。例如,可除去硫酸钙或其它杂质以防止这些盐的结晶和污染系统2。在一些实施方案中,出于经济或其它理由,可被除去的一些杂质允许保留在浸出卤水4中。例如,产品说明书可允许一些杂质保留在终产品中,并且除去那些杂质不会增加终产品的价值。

[0021] 在一些实施方案中,煅烧足够长时间以至少被部分转化成 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 SO_4^{2-} 的水溶性组合物的杂卤石的固体颗粒可在水性媒介物中浸出以形成具有约1:1摩尔比的 K_2SO_4 与 MgSO_4 的萃取液。将工艺后期产生的循环晶体引入萃取液中以产生包含 K_2SO_4 和 MgSO_4 的更浓缩的溶液。在合适条件下从浓缩溶液蒸发的水产生具有比进料溶液更高浓度的 K_2SO_4 和 MgSO_4 的蒸发溶液并且最后在结晶步骤中沉淀SOP(K_2SO_4)。

[0022] 当保持在约70℃至约130℃的温度下时,第一混合装置10促进循环晶体的溶解。例如,第一混合装置10可在约80℃的温度下操作。通过加入循环液流42来增加浓缩的卤水14的浓度可增加有价值的产物(诸如SOP)的生产率。

[0023] 浓缩的卤水14可任选地进入蒸发器(未示于图1)以进一步增加钾、镁和硫酸根离子的浓度。此类蒸发器可以是例如可操作的从浓缩的卤水14中除去约10重量%至约50重量%、约20重量%至约40重量%或约25重量%至约35重量%的水的机械式蒸发再压缩(MVR)蒸发器。在典型的操作中,蒸发器从浓缩的卤水14中除去约30重量%的水。蒸发器通常在约80℃至约110℃,诸如约95℃至约100℃的温度下操作。蒸发器可被整合到随后的操作中,诸如SOP结晶器20,如下所述。

[0024] 浓缩的卤水14进入SOP结晶器20中,其可操作地使SOP 22(即 K_2SO_4)从浓缩的卤水14中结晶。SOP结晶器20可包括MVR蒸发器、MEE、其任意组合或可操作的促进溶解的物质结晶的任何其它装置。SOP结晶器20可例如在约40℃至约100℃的温度范围,诸如约70℃至约90℃的范围下操作。产生的SOP 22必要时通过过滤、洗涤、干燥、聚集(例如,制粒或压实)等被进一步加工以产生化肥级 K_2SO_4 、溶解级 K_2SO_4 或另一所选项级别的 K_2SO_4 。除去结晶的SOP 22后,将剩余的液体24转移至第二混合装置30,其中液体24可任选地与贫钾卤水44的部分56混合以形成富集的液体34。

[0025] 富集的液体34进入可操作的形成循环晶体并从富集的液体34产生循环液流42的循环结晶器40中,形成贫钾卤水44。循环结晶器40可包括MVR蒸发器、MEE、其任意组合或可操作的促进溶解的物质结晶的任何其它装置。在一些实施方案中,循环结晶器40包括MEE阶段,并且循环结晶器40可以是包括SOP结晶器20的MEE的延续(即,MEE的一些阶段包括在SOP结晶器20中,并且一些包括在循环结晶器40中)。循环结晶器40可以例如在约40℃至约80℃的温度范围,诸如约50℃至约70℃的范围下操作。

[0026] 在分流设备50(例如,阀、罐等)中贫钾卤水44可被分成两部分54、56。一部分56,如果分流,循环至第二混合装置30,如上所述。可选地,所述部分56可循环至另一位置,诸如至第一混合装置10或至循环结晶器40内的点(例如,在MEE阶段之间)。其它部分54进入第三混合装置60,其中它与SOP 62混合以形成富含镁和钾的液体64。SOP 62可以是在SOP结晶器20中形成的SOP 22的一部分,或可以是来自另一个来源的SOP。在一些实施方案中,SOP 62可以是 K_2SO_4 的液体、悬浮液或水合形式,或可包括其它物料。

[0027] 富含镁和钾的液体64进入可操作的使无水钾镁矾72从富含镁和钾的液体64中结晶的无水钾镁矾结晶器70。净化液流74从系统2除去未结晶的离子。任选地,无水钾镁矾结晶器70可以从系统2的其余部分(例如,从SOP结晶器20、循环结晶器40和混合装置10和30)中脱离。此类脱离使得产生的无水钾镁矾72的量发生变化,以便使系统2的经济产出最大化,同时维持许多操作参数。由于无水钾镁矾72的形成降低了可供销售的SOP 22的量(即,因为一些SOP 62用作投入),因此市场行情可表明制备更少的无水钾镁矾72是理论上可能的。换言之,净化液流74可包括可被回收的镁离子浓度,但更有利的是取而代之被丢弃(例如,因为将镁离子转化成无水钾镁矾所需的SOP比可产生的无水钾镁矾更有价值)。在一些实施方案中,净化液流74用于产生泻利盐、水镁矾或一些其它物料。在一些实施方案中,第三混合装置60可被省略或绕过,并且SOP 62可不被加至贫钾卤水44的部分54。在此类实施方案中,贫钾卤水44的部分54可在无水钾镁矾结晶器70中形成泻利盐、水镁矾或一些其它物料(即替代无水钾镁矾或除无水钾镁矾之外)。在一些实施方案中,一部分或全部循环液流42可转为销售或作为独立的产品使用。此类转移将改变产品混合和/或产品产率但在一些经济情况下可能是有利的。

[0028] 在一些实施方案中,可除去系统2内的其它盐。例如,在第一混合装置10、SOP结晶器20、第二混合装置30、循环结晶器40、第三混合装置60和/或无水钾镁矾结晶器70之前,钙可沉淀成硫酸钙(CaSO_4)或杂卤石。硫酸钙在水溶液中的溶解度随温度的增加而降低,因此除去钙可限制或预防与污染有关的问题(例如,效率降低、维护成本增加等)。可从其它产物中诸如通过粒度的不同或通过密度来分离钙沉淀物。

[0029] 用于加工包含硫酸钾和硫酸镁的水性媒介物的另一个系统102示意性地显示在图2中。系统102包括用于使浸出卤水104与一种或多种循环液流132、173混合的第一混合装置110。例如,浸出卤水104可包括含有从杂卤石矿提取的溶解的和/或悬浮的物质水性媒介物。循环液流132、173包括主要由硫酸钾和硫酸镁组成的固体晶体(例如,作为钾镁矾、软钾镁矾等),诸如上述的循环液流42。使浸出卤水104与循环液流132、173混合以形成浓缩的卤水114、116,其在钾和镁中比浸出卤水104更浓缩。浓缩的浸出卤水114、116可任选地包括少量未溶解的固体。

[0030] 第一混合装置110,当保持在约70℃至约130℃的温度下时,促进循环晶体的溶解。例如,第一混合装置110可在约80℃的温度下操作。通过加入循环液流132、173增加浓缩的卤水114、116的浓度可增加有价值的产物(诸如SOP)的生产率。

[0031] 浓缩的卤水114、116可进入一个或多个蒸发器(未示于图2)以进一步增加钾、镁和硫酸根离子的浓度。蒸发器可包括例如可操作的从浓缩的卤水114、116中除去约10重量%至约50重量%、约20重量%至约40重量%或约25重量%至约35重量%的水的机械式蒸发再压缩(MVR)蒸发器。在一些实施方案中,蒸发器从浓缩的卤水114、116中除去约30重量%的水。蒸发器可在约80℃至约110℃,诸如约95℃至约100℃的温度下操作。蒸发器可被整合到随后的操作中,诸如SOP结晶器(例如,蒸发器可以是与SOP结晶器相同的容器的一部分)。如果使用两个或更多个蒸发器,但是每种浓缩的卤水114、116的部分可流经并联蒸发器。

[0032] 浓缩的卤水114、116被分流并且在两个或更多个加工操作106、108中并行加工。在第一加工操作106中,一部分浓缩的卤水114进入可操作的使SOP 122(即 K_2SO_4)从浓缩的卤水114中结晶的SOP结晶器120。SOP结晶器120可包括MVR蒸发器、MEE、其任意组合或可操作的促进溶解的物质结晶的任何其它装置。SOP结晶器120可在例如约40℃至约100℃的温度范围,诸如约70℃至约90℃的范围下操作。产生的SOP 122诸如通过过滤、洗涤、干燥、聚集(例如,制粒或压实)等可被进一步加工。

[0033] 除去结晶的SOP 122之后,剩余的液体124被任选地转移至可使液体124与贫钾卤水134的部分146混合的第二混合装置125中,如下进一步详细描述。所得的液体127被转移至可操作的从液体124中形成循环液流132(其可包括例如,钾镁矾、软钾镁矾和任选地SOP)的循环结晶器130中,形成贫钾卤水134。循环结晶器130可包括MVR蒸发器、MEE、其任意组合或可操作的促进溶解的物质结晶的任何其它装置。在一些实施方案中,循环结晶器130包括MEE的阶段,并且循环结晶器130是MEE的延续(即MEE的一些阶段包括在SOP结晶器120中,并且一些包括在循环结晶器130中,其可以是或可以不是独立的容器)。循环结晶器130可在例如约40℃至约80℃的温度范围,诸如约50℃至约70℃的范围下操作。可选地,循环液流132可被循环至另一位置,诸如至第二混合装置125或至循环结晶器130内的点(例如,在MEE阶段之间)。

[0034] 贫钾卤水134在分流设备140中可被分成两个或更多个部分144、146(例如,阀、罐

等)。一部分144(如果分流)可从系统102净化。另一个部分146被转移至第二加工操作108和/或至第二混合装置125。贫钾卤水134的部分146的循环可改变中间体液体的组成,能够沉淀不同的物质。

[0035] 在第二加工操作108中,浓缩的卤水116的第二部分进入可操作的使SOP 152(即, K_2SO_4)从浓缩的卤水116中结晶的SOP结晶器150,留下液体154。SOP结晶器150可包括MVR蒸发器、MEE、其任意组合或可操作的促进溶解的物质结晶的任何其它装置。SOP结晶器150可在例如约40℃至约100℃的温度范围,诸如约70℃至约90℃的范围下操作。产生的SOP 152诸如通过过滤、洗涤、干燥、聚集(例如,制粒或压实)等可被进一步加工。

[0036] 除去结晶的SOP 152之后,液体154可任选地在第三混合装置160中与贫钾卤水134的部分146混合以形成液体164。液体164可进入可操作的使SOP 172和/或循环液流173从液体164中结晶的结晶器170中。SOP 172或循环液流173或二者的形成与否依赖于结晶器170的操作条件和/或液体164的组成。例如,向第三混合装置160中加入贫钾卤水134的部分146引起液体164中镁浓度的增加,因此钾镁矾可替代SOP而形成。如果贫钾卤水134的部分146未加至第三混合装置160中,则SOP 172在结晶器170中形成。如果形成SOP172,则除去SOP 172用于任选的进一步加工,诸如通过过滤、洗涤、干燥、制粒等。如果钾镁矾在结晶器170中形成,则钾镁矾通常经由循环液流173循环至第一混合装置110中。离开结晶器170的液体174进入可操作的使无水钾镁矾182从液体174中结晶的无水钾镁矾结晶器180中。净化液流184携带来自系统102的未结晶的离子。可选地,循环液流173可被循环至另一位置,诸如至第三混合装置160或至结晶器170内的点(例如,MEE阶段之间)。

[0037] 在一些实施方案中,来自第一加工操作106的贫钾卤水134可从系统102中全部被净化。在此类实施方案中,贫钾卤水134的部分146未被转移至第二加工操作108或至第一加工操作106的第二混合装置125。因此,第二加工操作108可被配置成以与第一加工操作106类似的方式操作。在操作过程中贫钾卤水134的部分146的流动可被改变,诸如改变产物的数量和组成。例如,贫钾卤水134的部分146向第三混合装置160的流动可被停止以增加SOP 122、152、172的产生,并且贫钾卤水134的部分146的流动可被启动以产生无水钾镁矾182。因此,在操作系统102过程中可以控制产品混合,以便使产物的经济价值最大化。

[0038] 在一些实施方案中,无水钾镁矾结晶器180的操作与第二加工操作108的剩余部分(例如,与SOP结晶器150、结晶器170和第三混合装置160)脱离。此类脱离使得产生的无水钾镁矾182的量发生变化,以便使系统102的经济产出最大化。由于无水钾镁矾182的形成减少了可供销售的SOP 172的量,因此市场行情可表明制备更少的无水钾镁矾182是理论上可能的。换言之,净化液流184可包括可被回收的镁离子浓度,但更有利的是取而代之被丢弃(例如,因为将镁离子转化成无水钾镁矾所需的SOP比可产生的无水钾镁矾更有价值)。在一些实施方案中,净化液流184用于生产泻利盐、水镁矾或一些其它物料。

[0039] 可选地,无水钾镁矾可在工艺中任意选择的点形成。例如,无水钾镁矾可以从浓缩的卤水114、116,液体124、127、154、164、174中的任意液体,和/或贫钾卤水134形成。无水钾镁矾可经过分解用于形成钾镁矾或软钾镁矾,或自身可以是有用的产物。可选地,在一些实施方案中,钾镁矾或软钾镁矾可直接从浓缩的卤水114、116,液体124、127、154、164、174中的任意液体,和/或贫钾卤水134形成而不首先形成无水钾镁矾。

[0040] 第一加工操作106和第二加工操作108可各自被配置成MEE或MVR蒸发器。MEE和MVR

蒸发器可在约30℃至约115℃,例如约 50℃至约100℃的温度范围下操作。MVR蒸发器通常被设计成具有比MEE更窄的操作范围,诸如约85℃至约100℃。基于经济和操作要求来选择设备的操作范围。

[0041] 系统2、102可包括未示于图1或2的其它元件或组件。例如,系统2、102可包括物料处理设备,诸如泵、螺旋输送机、倾斜台、罐、管道、传感器、阀、控制器等。系统2、102可通过一个或多个计算机,诸如可编程序逻辑控制器(PLC)被控制。在此类实施方案中,计算机经过一个或多个传感器检测系统2、102的操作条件并因此调节物料流入、流出或在系统2、102内的流动。系统2、102可选择性地或另外地被一个或多个人类操作者控制。虽然显示为连续流式运行,但系统2、102还可被配置成以批量模式运行,如将被本领域普通技术人员所理解。

[0042] 本文公开的加工方法和系统可以提供优于常规方法和系统的优点。例如,如本文所述的生产SOP可能需要比常规方法更少的能量。来自一个操作的能量可以回收用于本文所述的另一个操作。本发明的一些系统需要较小的设备,保持资金和运行成本低于常规的加工系统,诸如需要大蒸发池的那些加工系统。在一些实施方案中,基于市场需要和其它因素,产品的比例可在加工过程中被改变。例如,加工系统102可以运行以使所有或几乎所有的钾变成SOP,而镁从系统中净化用于结晶成泻利盐、水镁矾等。相同的加工系统可以在不同的时间以及不同的运行条件下运行,以使低至约50% (在摩尔基础上) 的可用的钾变成SOP,而剩余的与镁一起变成无水钾镁矾。必要时可以改变产品混合以使产品价值最大化并使利益最大化。由于一种产品的价格下降可以至少部分被产品混合的变化抵消,因此这样的灵活性可以采用本文公开的方法来限制建立加工厂的经济风险。

[0043] 本文公开的方法和系统可以与当地供应商提供的和/或通过热电联产提供的设施(例如,电力、蒸汽等)一起使用。例如,系统2、102可以这样设计,以使运行所需的大部分电力由一个或多个发电系统产生。系统2、102可连接至当地电网,电网被配置成持续供应少量的电并且可以在热电联产中断的情况下临时地供应足够的电以运行系统2、102。通过制定热电联产系统的标准来稍微少于总操作需求地供应,热电联产系统可以在满负荷下连续运行而无需向当地设施供应商销售多余的电力。然而,设施成本主要通过热电联产燃料的成本,而不是通过电力利用率来控制。系统2、102还可被配置成从工艺的一部分中回收能量(例如,作为热)用于工艺的另一个部分。

[0044] 一部分回收的产物可以呈超细粒度。此类超细物料可以有利地制粒或粒化以产生更大尺寸的颗粒,所述更大尺寸的颗粒通常不容易导致尘化且更容易处理。

[0045] 制粒、压实和/或粒化可以在常规设备中实现,诸如盘式制粒机、包括一个或多个挤压机的粒化机等。可引入常规的有机和/或无机粘合剂以形成具有所选尺寸、硬度、纯度等的颗粒或球粒。例如,颗粒可以与碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、表面活性剂、纤维基物料、聚合物、淀粉等聚集。

[0046] 颗粒或球粒可通过使产物(例如,SOP或无水钾镁矾)的一小部分熔融以形成自由流动的液体而形成,其然后可以在制粒机或粒化机中与其它颗粒混合以形成具有所选尺寸、硬度、纯度等的颗粒。熔融的物料随着其固化而使颗粒粘合在一起。其它无机化学物质可被熔融以用作此类粘合剂,并且所述粘合剂可以具有或不具有与待粘合的颗粒相同的组成。一些可能的粘合剂包括硫酸钾、钾镁矾、无水钾镁矾、软钾镁矾、碳酸镁、硫酸钙、硅酸盐

等。

[0047] 本文公开的方法形成的产品聚集可以区别于天然矿物产品的聚集(即,由采矿作业产生而未重结晶的晶体)。例如,通过结晶形成的无水钾镁矾可将水分子并入常规的聚集过程中。不受任何特定理论的束缚,据信重结晶的无水钾镁矾一经与水接触可部分分解。然后水通过水合作用成为晶体结构的一部分。虽然此水合作用可促进形成具有所需物理性质的颗粒,但还可减少颗粒中钾的重量分数(通常表示成 K_2O 含量)。为避免这种钾含量的稀释,可以希望的是通过晶体结构防止或逆转水摄取。

[0048] 在一些实施方案中,结晶的颗粒在聚集之前部分地在一个或多个阶段脱水。例如,颗粒可被加热至约 $20^{\circ}C$ 或更高的温度,然后二次加热至约 $90^{\circ}C$ 或更高的温度。在一些实施方案中,通过加热至至少 $200^{\circ}C$ 或至少 $250^{\circ}C$ 的温度而使颗粒脱水。除了在聚集过程之前脱水以外或代替在聚集过程之前脱水,可在聚集过程之后使颗粒脱水。例如,颗粒化的物料可被加热至约 $100^{\circ}C$ 或更高的温度,或至约 $250^{\circ}C$ 或更高的温度。在某些实施方案中,外壳在颗粒化的物料之上形成。例如,加至颗粒化的物料中的水(例如,水雾、蒸汽等)掺入颗粒化的物料的最外面部分的晶体结构中。因此,水合的晶体物料的外壳可以包围或包封内核。

[0049] 在一些实施方案中,从多种工艺流程中回收其它产品。例如,一部分钾镁矾可被除去、过滤、干燥和制粒。作为另一个实例,一些可能的产品包括混合物或溶液,诸如溶解级的化肥或通过浮选可分离的产品。

[0050] 以下实施例用来更详细的解释本发明的实施方案。这些实施例不应被理解为是详尽的或排他的。

[0051] 实施例

[0052] 实施例1:具有无水钾镁矾循环的机械式蒸发再压缩

[0053] 用于此实施例的工艺流程图和系统302示于图3。使浸出卤水304与循环晶体362在混合器310中混合以形成液体314。在约 $100^{\circ}C$ 操作的预浓缩蒸发器320中从液体314中蒸发水以形成比液体314更浓缩的液体324。液体324进入在约 $85^{\circ}C$ 操作的第一MVR蒸发器330中,其中SOP晶体332形成并除去以形成液体334。使液体334与贫钾卤水364在混合器340中混合,形成液体344。液体344进入在约 $100^{\circ}C$ 操作的第二MVR装置350中。无水钾镁矾晶体352在第二MVR装置350中形成并且从净化液流354中分离。使无水钾镁矾晶体352的部分353与水361在混合器360中混合以形成循环晶体362和贫钾卤水364。无水钾镁矾晶体352的另一个部分355作为产物从系统中除去。循环晶体362循环至混合器310中,并且贫钾卤水364循环至混合器340中。

[0054] 实施例2:不具有无水钾镁矾循环的机械式蒸发再压缩

[0055] 用于此实施例的工艺流程图和系统402示于图4。使浸出卤水404与循环晶体452在混合器410中混合以形成液体414。在预浓缩蒸发器420中从液体414中蒸发水以形成液体424。液体424进入在约 $85^{\circ}C$ 操作的第一MVR蒸发器430中,其中SOP晶体432形成并除去以形成液体434。使液体434与贫钾卤水454的部分466在混合器440中混合以形成液体444。液体444进入在约 $70^{\circ}C$ 操作的第二MVR蒸发器450中。循环晶体452在第二MVR蒸发器450中形成并从贫钾卤水454中分离。晶体452循环回到混合器410中。贫钾卤水454在分流装置460中分流以形成两部分464和466。一部分466循环至混合器440中,并且其它部分464进入在约 $100^{\circ}C$ 操作的第三MVR蒸发器470中。无水钾镁矾472在第三MVR蒸发器470中形成并从净化液流474

中分离。

[0056] 实施例3:并联多效蒸发(MEE)以形成SOP和无水钾镁矾

[0057] 用于此实施例的工艺流程图和系统502示于图5。使浸出卤水504与循环晶体552、562、602(其可包括钾镁矾和/或SOP)在混合器510中混合以形成液体514、516。每种液体514、516进入两个MEE中的一个。在示于图5的一个MEE(包括预浓缩器520、530和结晶器540、550和560)中,第一蒸发阶段在约100℃下操作。并且各自随后的阶段在比前一阶段低大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的MEE预浓缩器520(即MEE的效应器)中从液体514中蒸发水以形成液体524。在约88℃操作的另一个MEE预浓缩器530中从液体524中蒸发另外的水以形成液体534。液体534进入在约76℃操作的SOP结晶器540(即第三MEE效应器)中以形成SOP晶体542和液体544。液体544任选地进入混合器545中,其中它可与一部分贫钾液流566混合以形成液体547。液体547进入在约64℃操作的结晶器550(即第四MEE效应器)中以形成循环晶体552和液体554。液体554任选地进入混合器555中,其中它可与混合贫钾液流566混合以形成液体557。液体557进入在约50℃操作的结晶器560(即第五MEE效应器)中以形成循环晶体562和液体564。分离SOP晶体542用于干燥、制粒和/或销售。在与钾镁矾相同的阶段形成的SOP(例如,在循环晶体552中的任何SOP)与钾镁矾循环至混合器510中。离开MEE的液体564是贫钾液体,其可在净化液流565和贫钾液流566之间被分流用于向并行工艺的投入,如下所述。虽然两个混合器545和555示于图5,但该工艺可仅在一个混合器或没有任何混合器的情况下操作。一般而言,混合器545或555(如果存在)在循环晶体形成的第一阶段之前被丢弃。

[0058] 液体516进入具有四个蒸发阶段的另一个MEE中。在约100℃操作的MEE预浓缩器570中从液体516中蒸发水以形成液体574。液体574进入在约76℃操作的SOP结晶器580中以形成SOP晶体582和液体584。使液体584与一部分贫钾液流566并且任选地与贫钾液流615在混合器590中混合以形成液体594。液体594进入在约63℃操作的结晶器600中以形成循环晶体602和液体604。液体604进入在约88℃操作的结晶器610中以形成无水钾镁矾晶体612和液体614。分离SOP晶体582用于干燥、制粒和/或销售,并且可以与在其它MEE中形成的SOP晶体542合并。在与钾镁矾相同的阶段形成的SOP(例如,在循环晶体602中的任何SOP)与钾镁矾循环至混合器510中。还分离无水钾镁矾晶体612用于干燥、制粒和/或销售。离开MEE的液体614是可在净化液流616和贫钾液流615之间被分流用于循环至混合器590的贫钾液体。

[0059] 基于产品需求,流经每个MEE的体积可发生变化。因此,产品混合可以发生变化以使经济价值最大化。

[0060] 实施例4:并联多效蒸发(MEE)以形成SOP

[0061] 用于此实施例的工艺流程图和系统702示于图6。实施例4与实施例3相似,而不使贫钾液流566经过并联MEE工艺。通过使贫钾液流566或净化液流764重新定向,图5的系统502可如实施例4所述进行操作,并且系统702可如实施例3所述进行操作。

[0062] 使浸出卤水704与循环晶体743、753、762、803、813和/或822在混合器710中混合以形成液体714、716。每种液体714、716进入两个MEE中的一个。在示于图6的一个MEE(包括效应器720、730、740、750和760)中,第一效应器720在约100℃下操作,并且各自随后的效应器在比前一阶段低大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的第一效应器720(预浓缩器)中从液体714中蒸发水以形成液体724。在约88℃操作的第二效应器730(其可以是另一个MEE预

浓缩器或SOP结晶器)中可以从液体724中蒸发额外的水以形成液体734。SOP732可任选地在第二效应器730中形成。液体734任选地进入混合器735中,其中它可与一部分循环晶体739混合以形成液体737。液体737进入在约76℃操作的第三效应器740(结晶器)中以形成SOP晶体742或循环晶体743(例如,钾镁矾或钾镁矾和SOP)和液体744。如果第三效应器740基本形成或全部形成SOP晶体742,则SOP晶体742可从系统702中除去用于进一步加工、销售或使用。如果第三效应器740形成钾镁矾或钾镁矾和SOP晶体,则循环晶体743可被循环至该工艺的之前阶段。液体744任选地进入混合器745中,其中它可与一部分循环晶体749混合以形成液体747。液体747进入在约64℃操作的第四效应器750(结晶器)中以形成SOP晶体752或循环晶体753和液体754,与第三效应器740的那些相似。如果第四效应器750形成钾镁矾或钾镁矾和SOP,则这些循环晶体753可循环至该工艺的之前阶段。液体754任选地进入混合器755中,其中它可与一部分循环晶体759混合以形成液体757。液体757进入在约50℃操作的第五效应器760中以形成循环晶体762(例如,钾镁矾)和净化液流764。这些循环晶体762还可循环至该工艺的之前阶段。循环晶体743、753、762可循环至混合器710、混合器735、混合器745和/或混合器755中。虽然在图6中三个混合器735、745和755示于MEE效应器之间,但该工艺可在仅有一个混合器或不具有任何混合器下操作。一般而言,混合器735、745或755(如果存在)在循环晶体形成的第一阶段之前被丢弃。

[0063] 另一个MEE(包括效应器770、780、800、810和820)以类似的方式操作。在约100℃操作的第一效应器770(预浓缩器)中从液体716中蒸发水以形成液体774。在约88℃操作的第二效应器780(结晶器)中从液体774中形成SOP 782,并形成液体784。液体784进入混合器790中,并且离开时未发生变化(混合器790被保留用于其中贫钾液流被混合的操作)。液体784进入在约76℃操作的第三效应器800(结晶器)中以形成SOP晶体802或循环晶体803和液体804。如果第三效应器800基本形成或全部形成SOP晶体802,则SOP晶体802可从系统702中除去用于进一步加工、销售或使用。如果第三效应器800形成循环晶体803,则循环晶体803可循环至混合器710中。液体804进入在约64℃操作的第四效应器810(结晶器)中以形成SOP晶体812或循环晶体813和液体814,与第三效应器800的那些类似。如果第四效应器810形成循环晶体813,则循环晶体813可循环至混合器710中。液体814进入在约50℃操作的第五效应器820中以形成钾镁矾晶体822和净化液流824。循环晶体822还循环至混合器710中。

[0064] 通过转换贫钾循环液流的开或关,可使实施例3和4的产品产出发生变化。例如,当进入混合器790的唯一液流是液流784时,第三效应器800和第四效应器810可产生SOP和/或钾镁矾晶体。如果含有贫钾液体的一部分净化液流764被替代地转移至混合器790时,第三效应器800和第四效应器810可产生无水钾镁矾,并且可绕过第五效应器820。贫钾液体向混合器790的流动可随时间发生变化以形成每种产物的经济上有利的量。例如,可以通过使贫钾液体从液流764流动至混合器790来操作系统702一周以产生SOP和无水钾镁矾,然后通过使任何贫钾液体不从液流764流动至混合器790来操作两周以产生SOP作为唯一的硫酸盐产品。因此,产品混合可以发生变化,例如使经济价值最大化。

[0065] 实施例5:多效蒸发(MEE)以形成SOP和无水钾镁矾

[0066] 用于此实施例的工艺流程图和系统902示于图7。使浸出卤水904与循环晶体942(例如,钾镁矾或钾镁矾和SOP)在混合器910中混合以形成液体914。液体914进入具有一系列蒸发阶段(例如,四个效应器)的MEE中。第一蒸发阶段在约100℃下操作,并且每个随后的

阶段在比前一阶段低大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的MEE预浓缩器920 (MEE的第一效应器) 中从液体914中蒸发水以形成液体924。液体924的绕过部分926绕过接下来的两个效应器, 并且液体924的剩余部分进入在约88℃操作的SOP结晶器930 (第二效应器) 中以形成SOP晶体932和液体934。液体934任选地进入混合器935中, 其中它可与一部分贫钾液流966混合以形成液体937。液体937进入在约76℃操作的结晶器940 (第三效应器) 中以形成循环晶体942和液体944。使液体944与液体924的绕过部分926在混合器950中混合以形成液体954。液体954进入在约62℃操作的结晶器960 (第四效应器) 中以形成无水钾镁矾晶体962和净化液流964。分离SOP晶体932和无水钾镁矾晶体962用于干燥、制粒和/或销售。

[0067] 实施例6: 多效蒸发 (MEE) 以形成SOP和无水钾镁矾

[0068] 用于此实施例的工艺流程图和系统1002示于图8。实施例6与实施例5类似, 但在MEE的第一效应器之前萃取绕过部分。

[0069] 使浸出卤水1004与循环晶体1042在混合器1010中混合以形成液体1014。液体1014的绕过部分1016绕过具有一系列蒸发阶段 (例如, 四个效应器) 的MEE的前三个效应器, 并且液体1014的剩余部分进入MEE中。第一阶段在约100℃下操作, 并且每个随后的阶段在比前一阶段低大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的MEE预浓缩器1020 (MEE的第一效应器) 中从液体1014中蒸发水以形成液体1024。液体1024进入在约88℃操作的SOP结晶器1030 (第二效应器) 中以形成SOP晶体1032和液体1034。液体1034任选地进入混合器1035中, 其中它可与一部分贫钾液流1066混合以形成液体1037。液体1037进入在约76℃操作的结晶器1040 (第三效应器) 中以形成循环晶体1042和液体1044。使液体1044与液体1014的绕过部分1016在混合器1050中混合以形成液体1054。液体1054进入在约62℃操作的结晶器1060 (第四效应器) 中以形成无水钾镁矾晶体1062和净化液流1064。分离SOP晶体1032和无水钾镁矾晶体1062用于干燥、制粒和/或销售。

[0070] 实施例7: 具有单独的无水钾镁矾结晶的多效蒸发 (MEE)

[0071] 用于此实施例的工艺流程图和系统1102和1103示于图9。使大约1654吨/小时 (TPH) 的浸出卤水1104与大约301.4 TPH的循环晶体1162、1172在混合器1110中混合以形成大约1955 TPH的液体1114。浸出卤水1104包括约6.50g K_2SO_4 /100g H_2O (约6.71摩尔硫酸钾/1,000摩尔水) 和约4.49g $MgSO_4$ /100g H_2O (约6.71摩尔硫酸镁/1,000摩尔水)。循环晶体1162、1172包括约143.1 TPH的 K_2SO_4 、约98.88 TPH的 $MgSO_4$ 和约59.13 TPH的水。在约116℃操作的预浓缩蒸发器1120 (MEE的第一效应器) 中从液体1114中蒸发水以形成液体1124。液体1124进入在约103℃操作的第二预浓缩蒸发器1125 (MEE的第二效应器) 中以形成液体1127。预浓缩蒸发器1120、1125一起蒸发大约366.2 TPH的水。进入和离开混合器1910和预浓缩蒸发器1920、1930的物料组成示于下表1。

[0072] 表1

[0073]

	浸出卤水 1104	循环晶体 1162 & 1172	液体 1114	液体 1127
g K ₂ SO ₄ / 100 g H ₂ O	6.50	--	15.49	20.29
g MgSO ₄ / 100 g H ₂ O	4.49	--	10.70	14.01
TPH K ₂ SO ₄	96.85	143.1	240.0	240.0
TPH MgSO ₄	66.90	98.88	165.8	165.8
TPH H ₂ O	1490	59.13	1549	1183
总 TPH	1654	301.1	1955	1589

[0074] 液体1127进入在约89℃操作的结晶器1130(第三效应器)中,其中SOP晶体1132形成并除去以形成液体1134。液体1134进入在约75℃操作的结晶器1140(第四效应器)中,其中SOP晶体1142形成并除去以形成液体1144。合起来看,结晶器1130、1140蒸发约513.2TPH的水以形成约87.56TPH的SOP晶体1132、1142(其等于大约90.4%在浸出卤水1104中的K₂SO₄)。使液体1144与液体1174(其为贫钾)的贫钾部分1186在混合器1150中混合以形成液体1154。进入和离开结晶器1130、1140和混合器1150的物料的组成示于下表2。

[0075] 表2

[0076]

	液体 1127	液体 1144	液体 1174 的 部分 1186	液体 1154
g K ₂ SO ₄ / 100 g H ₂ O	20.29	22.76	6.78	21.01
g MgSO ₄ / 100 g H ₂ O	14.01	24.75	48.83	27.38
TPH K ₂ SO ₄	240.0	152.4	5.57	158.0
TPH MgSO ₄	165.8	165.8	40.14	205.9
TPH H ₂ O	1183	669.8	82.21	752.1
总 TPH	1589	988.0	127.9	1116

[0077] 液体1154进入在约61℃操作的结晶器1160(第五效应器)中,其中循环晶体1162形成并除去以形成液体1164。液体1164进入在约 49℃操作的结晶器1170(第六效应器)中,其中循环晶体1172形成并除去以形成液体1174。分流器1180将液体1174分成部分1184、1186,并且部分1184从系统1102转移至系统1103用于无水钾镁矾生产。部分1186循环至混合器1150中。结晶器1160和1170一起形成循环结晶器系统,除去大约473.7TPH的水并形成大约301.1TPH的循环晶体1162和1172作为钾镁矾。进入和离开循环结晶器系统的物料的组成示于下表3。

[0078] 表3

[0079]

	液体 1154	循环晶体 1162 & 1172	液体 1174	液体1174的 部分1184	液体1174的 部分1186
g K ₂ SO ₄ / 100 g H ₂ O	21.01	--	6.78	6.78	6.78
g MgSO ₄ / 100 g H ₂ O	27.38	--	48.83	48.83	48.83
TPH K ₂ SO ₄	158.0	143.1	14.86	9.29	5.57
TPH MgSO ₄	205.9	98.88	107.0	66.90	40.14
TPH H ₂ O	752.1	59.13	219.2	137.01	82.21
总 TPH	1116	301.1	341.1	213.2	127.9

[0080] 无水钾镁矾在与系统1102的MEE脱离的单独的系统1103中形成。使液体1174的部分1184与大约11.27TPH的SOP 1191和大约85.14TPH的循环液流1216在混合器1190中混合以形成大约309.6TPH的液体1194。SOP 1191可以是在如上所述的系统1102中形成的SOP晶体1132、1142的一部分,或可以在一些其它过程中形成。液体1194进入结晶器1200中,该结晶器可以被配置成除去大约47.09TPH的水,形成大约35.49TPH的无水钾镁矾1202和大约227.0TPH的液体1204的蒸发器(例如,单效蒸发器、MEE、MVR蒸发器等)。结晶器1200或其一部分在约100℃的温度下操作。可以从液体1204分离无水钾镁矾1202用于干燥、制粒和/或销售,并且分流器1210将液体1204分成净化液流1214和循环液流1216。循环液流1216循环至混合器1190中。系统1103内物料流的组成示于下表4。

[0081] 表4

[0082]

	液体 1174的 部分1184	循环液流 1216	液体 1194	液体 1204	净化液流 1214
g K ₂ SO ₄ / 100 g H ₂ O	6.78	6.29	12.55	5.81	5.81
g MgSO ₄ / 100 g H ₂ O	48.83	51.50	49.58	52.17	52.17
TPH K ₂ SO ₄	9.29	3.40	23.96	8.25	5.16
TPH MgSO ₄	66.90	27.79	94.69	74.10	46.31
TPH H ₂ O	137.01	53.95	191.0	142.0	88.77
总 TPH	213.2	84.14	309.6	224.4	140.2

[0083] 由于大约11.27TPH的SOP 1191作为向系统1103的投入用于无水钾镁矾生产,因此来自系统1102、1103的SOP的净产量为约76.29TPH或约78.8%在浸出卤水1904中的K₂SO₄。然而,35.49TPH的无水钾镁矾2022包括另一14.9TPH的K₂SO₄,即总K₂SO₄回收为约91.19TPH(约94.2%)。无水钾镁矾1202(35.49TPH)还包括约20.59TPH的MgSO₄,即总MgSO₄回收为约30.77%。系统1102、1103通过蒸发除去大约1400TPH的水。

[0084] 通过将无水钾镁矾的形成与SOP形成脱离,用于SOP生产的操作条件可以保持恒定而无需考虑无水钾镁矾的需要。无水钾镁矾生产的变化可需要调节单独的无水钾镁矾工艺

的操作条件和调节用作向无水钾镁矾工艺的投入的SOP的量。

[0085] 实施例8:与机械式蒸发再压缩(MVR)并联的多效蒸发(MEE)

[0086] 用于此实施例的工艺流程图和系统1302示于图10。使浸出卤水1304与循环晶体1362、1382在混合器1310中混合以形成液体1314、1316。每种液体1314、1316进入在约100℃操作的两个预浓缩器1320、1390中的一个。预浓缩器1320、1390可以是例如MVR蒸发器。虽然显示为两个预浓缩器1320、1390,但在一些实施方案中,离开混合器1310的液体1314、1316进入单个预浓缩器中,并在离开预浓缩器时被分流。此外,每个预浓缩器1320、1390可包括两个或更多个可操作的除去水的独立单元。

[0087] 离开预浓缩器1320的液体1324进入MEE(包括预浓缩器1330和结晶器1340、1350、1360和1380)中。第一蒸发阶段在约100℃下操作,并且每个随后的阶段在比前一阶段低大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的预浓缩器1330(即MEE的效应器)中从液体1324中蒸发水以形成液体1334。液体1334进入在约88℃操作的SOP结晶器1340(即第二MEE效应器)中以形成SOP晶体1342和液体1344。液体1344进入在约76℃操作的结晶器1350(即第三MEE效应器)中以形成SOP晶体1352和液体1354。液体1354任选地进入混合器1355中,其中它可与一部分液体1384和/或1424混合以形成液体1357。液体1357进入在约64℃操作的结晶器1360(即第四MEE效应器)中以形成循环晶体1362和液体1364。使液体1364任选地与一部分液体1384和/或1424在混合器1370中混合以形成液体1374。液体1374进入在约50℃操作的结晶器1380(即第五MEE效应器)中以形成循环晶体1382和液体1384。分离SOP晶体1342和1352用于干燥、制粒和/或销售。离开MEE的液体1384(其可以为贫钾)循环至混合器1370中,如下所述转移至并行工艺中,和/或从系统1302净化。虽然在图10中两个混合器1355、1370示于MEE效应器之间,但该工艺可在仅有一个混合器或不具有任何混合器下操作。一般而言,混合器1355或1370(如果存在)在循环晶体形成的第一阶段之前被丢弃。

[0088] 并行工艺包括MVR蒸发器。离开预浓缩器1390的液体1394进入在约85℃操作的SOP结晶器1400(MVR蒸发器)中以形成SOP晶体1402和液体1404。使液体1404与一部分液体1384和/或1424在混合器1410中混合以形成液体1414。液体1414进入在约100℃操作的结晶器1420中以形成无水钾镁矾晶体1422和液体1424。SOP晶体1402和无水钾镁矾晶体1422被各自分离用于干燥、制粒和/或销售。SOP晶体1402可与在MEE中形成的SOP晶体1342和/或1352合并。离开结晶器1420的液体1424循环至混合器1410中,通过混合器1370转移至MEE工艺,和/或从系统1302净化。

[0089] 在一些实施方案中,使离开MEE的贫钾液体1384与离开结晶器1420的液体1424混合。在其它实施方案中,液体1384或液体1424提供所有的循环需要,并且其它液体1384和1424被净化。在一些实施方案中,MEE和MVR各自提供其自身的循环需要。通过改变向混合器1355、1370和1410的投入,循环的每种液体1384和1424的数量和组成影响液体1357、1374和1414的组成。

[0090] 基于产品需要,流经MEE和MVR的体积可发生变化。因此,产品混合可以发生变化,例如使经济价值最大化。

[0091] 实施例9:与机械式蒸发再压缩(MVR)并联的多效蒸发(MEE)

[0092] 用于此实施例的工艺流程图和系统1502示于图11。实施例9与实施例8相似,但不形成无水钾镁矾。

[0093] 使浸出卤水1504与循环晶体1562、1582和/或1622在混合器1510中混合以形成液体1514、1516。每种液体1514、1516进入在约100℃操作的两个预浓缩器1520、1590中的一个。预浓缩器1520、1590可以是例如MVR蒸发器。虽然显示为两个预浓缩器1520、1590,但在一些实施方案中,离开混合器1510的液体1514、1516进入单个预浓缩器中,并在离开预浓缩器后分流。此外,每个预浓缩器1520、1590可包括两个或更多个可操作的除去水的独立单元。

[0094] 离开预浓缩器1520的液体1524进入MEE (包括预浓缩器1530和结晶器1540、1550、1560和1580) 中。第一蒸发阶段在约100℃下操作,并且每个随后的阶段低于前一阶段的大约12℃的温度下操作。在约100℃操作的预浓缩器1530 (即MEE的效应器) 中从液体1524中蒸发水以形成液体1534。液体1534进入在约88℃操作的SOP结晶器1540 (即第二MEE效应器) 中以形成SOP晶体1542和液体1544。液体1544进入在约76℃操作的结晶器1550 (即第三MEE效应器) 中以形成SOP晶体1552和液体1554。液体1554任选地进入混合器1555中,其中它可与一部分液体1624混合以形成液体1557。液体1557进入在约64℃操作的结晶器1560 (即第四MEE效应器) 中以形成循环晶体1562和液体1564。液体1564任选地与一部分液体1624在混合器1570中混合以形成液体1574。液体1574进入在约50℃操作的结晶器1580 (即第五MEE效应器) 中以形成循环晶体1582和液体1584。分离SOP晶体1542和1552用于干燥、制粒和/或销售。离开MEE的液体1584 (其可以为贫钾) 从系统1502净化。虽然在图11中两个混合器1555、1570示于MEE效应器之间,但该工艺可在仅有一个混合器或不具有任何混合器下操作。一般而言,混合器1555或1570 (如果存在) 在循环晶体形成的第一阶段之前被丢弃。

[0095] 并行工艺包括MVR蒸发器。离开预浓缩器1590的液体1594进入在约85℃操作的SOP结晶器1600 (MVR蒸发器) 中以形成SOP晶体1602和液体1604。液体1604可与一部分液体1624在混合器1610中混合以形成液体1614。液体1614进入在约70℃操作的结晶器1620中以形成循环晶体1622和液体1624。分离SOP晶体1602用于干燥、制粒和/或销售,并且可以与在MEE中形成的SOP晶体1542和/或1552合并。离开结晶器1620的液体1624循环至混合器1610中,和/或经由混合器1570转移至MEE工艺中。从MEE净化的液体1584可被进一步加工和/或丢弃。

[0096] 实施例10: 任选地与机械式蒸发再压缩 (MVR) 阶段并联的多效蒸发 (MEE) 阶段

[0097] 用于此实施例的工艺流程图和系统1702示于图12。使浸出卤水1704与循环晶体1772、1792和/或1802在混合器1710中混合以形成液体1714。液体1714进入在约100℃操作的预浓缩器1720 (例如, MVR蒸发器) 中。虽然显示为一个预浓缩器1720,但在一些实施方案中,预浓缩器1720可包括两个或更多个可操作的串联或并联以除去水的独立单元。

[0098] 离开预浓缩器1720的液体1724进入在约100℃操作的包含MEE的第一蒸发阶段的预浓缩器1730中。液体1726也离开预浓缩器1720,并且通过分流器 (未示出) 从液体1724分流。液体1726进入在约100℃操作的包含MVR蒸发器的预浓缩器1740中。液体1734和1744各自在预浓缩器1730和1740中形成。液体1734和1744可具有相同或不同的组成。在一些实施方案中,基于浸出卤水1704的体积、温度和/或组成,一个或两个预浓缩器1720和1730的操作条件可发生变化。例如,预浓缩器1730可以恒定流量操作,并且预浓缩器1740可具有可变流量以适应浸出卤水1704流动中的变化。

[0099] 液体1734和1744在进入结晶器1750和1760之前可在混合器 (未示出) 中合并和/或

在分流器(未示出)中分流。结晶器1750是在约88℃下操作以形成SOP晶体1752和液体1754的第二MEE效应器。结晶器1760是在约88℃下操作以形成SOP晶体1762和液体1764的MVR蒸发器。液体1754和1764可具有相同或不同的组成。在一些实施方案中,基于液体1734和1744的体积、温度和/或组成,一个或两个结晶器1750和1760的操作条件可发生变化。例如,结晶器1750可以恒定流量操作,并且结晶器1760可具有可变流量以适应液体1734和1744流动中的变化。在一些实施方案中,使液体1734全部转至结晶器1750中,并使液体1744全部转至结晶器1760中,而不使其有任何混合。

[0100] 在进入结晶器1770(即第三MEE效应器)之前,液体1754和1764可在混合器(未示出)中混合。结晶器1770在约76℃下操作以形成循环晶体1772和液体1774。使液体1774与循环液体1806(例如,贫钾液体)在混合器1780中混合以形成液体1784。液体1784进入在约64℃下操作的结晶器1790(即第四MEE效应器)中以形成循环晶体1792和液体1794。在进入每个结晶器1800和1810之前,将液体1794在分流器(未示出)中分成两部分。

[0101] 结晶器1800是在约50℃下操作以形成循环晶体1802和液体1804的第五MEE效应器。通过分流器(未示出)使循环液体1806与液体1804分离。结晶器1810是在约100℃下操作以形成无水钾镁矾晶体1812和液体1814的MVR蒸发器。在一些实施方案中,基于液体1754和1764的体积、温度和/或组成,一个或两个结晶器1800和1810的操作条件可发生变化。例如,结晶器1800可以恒定流量操作,并且结晶器1810可具有可变流量以适应液体1754和1764流动中的变化。在一些实施方案中,基于市场行情(例如,对SOP的需求对比对无水钾镁矾的需求),流经结晶器1800和1810的流量可发生变化。

[0102] 通过改变进入每个MEE阶段和MVR蒸发器(对于其中液体被分流的阶段)的液体的量,实施例10的产品产出可发生变化,例如使经济价值最大化。MVR蒸发器可通过变频驱动器提供动力,该驱动允许广泛范围的操作,以使MEE阶段可在几乎恒定的条件下操作。

[0103] 实施例11:与机械式蒸发再压缩(MVR)并联的多效蒸发(MEE);单独的无水钾镁矾结晶

[0104] 用于此实施例的工艺流程图和系统1902示于图13。使大约1654TPH的浸出卤水1904与大约379.6TPH的钾镁矾晶体1972、1982和/或1992在混合器1910中混合以形成大约2033TPH的液体1914。浸出卤水1904包含约6.50g K_2SO_4 /100g H_2O (约6.71摩尔的硫酸钾/1,000摩尔的水)和约4.49g $MgSO_4$ /100g H_2O (约6.71摩尔的硫酸镁/1,000摩尔的水)。合并的钾镁矾晶体1972、1982和/或1992包括约180.4TPH的 K_2SO_4 、约124.6TPH的 $MgSO_4$ 和约74.53TPH的水。在约100℃下操作的预浓缩蒸发器1920(例如,MVR蒸发器、MEE阶段、其任意组合等)中从液体1914中蒸发水以形成液体1924。液体1924进入在约100℃下操作的第二预浓缩蒸发器1930(例如,MVR蒸发器、MEE阶段、其任意组合等)中以形成液体1934。预浓缩蒸发器1920、1930还可串联操作。无需考虑配置,预浓缩蒸发器1920、1930中的一个MEE的第一效应器。合起来看,预浓缩蒸发器1920、1930蒸发大约428.2TPH的水。进入和离开混合器1910、预浓缩蒸发器1920、1930的物料的组成示于下表5。

[0105] 表5

[0106]

	浸出卤水 1904	晶体 1972、 1982 & 1992	液体 1914	液体 1934
$\text{g K}_2\text{SO}_4/100 \text{ g H}_2\text{O}$	6.50	--	17.72	24.40
$\text{g MgSO}_4/100 \text{ g H}_2\text{O}$	4.49	--	12.24	16.86
TPH K_2SO_4	96.85	180.44	277.3	277.3
TPH MgSO_4	66.90	124.64	191.5	191.5
TPH H_2O	1490	74.53	1565	1136
总 TPH	1654	379.6	2033	1605

[0107] 预浓缩蒸发器1920、1930促进形成具有随时间保持大约恒定的浓度的液体1934。换言之,如果浸出卤水1904的组成随时间变化,则预浓缩蒸发器1920和预浓缩器1930的操作参数(例如,供热量、温度、压力等)可被控制以维持液体1934的组成恒定(即随时间保持不变)。因此,随后的操作的控制可被简化。

[0108] 液体1934在分流器(未示出)中被分流成两股或更多股液流,各自进入并行操作的但也可被配置成串联操作的结晶器1940或1950中。结晶器1940是在约85℃下操作的MEE的第二效应器,其中SOP晶体1942形成并除去以形成液体1944。结晶器1950是在约85℃下操作的MVR蒸发器,其中SOP晶体1952形成并除去以形成液体1954。合起来看,结晶器1940、1950蒸发约382.8TPH的水以形成约87.56TPH的SOP晶体1942、1952(其等于大约90.4%在浸出卤水1904中的 K_2SO_4)。SOP晶体1942和1952可被合并、洗涤、干燥、制粒和/或销售。在混合器1960中使液体1944、1954(总共约1135TPH)与液体1994的部分2006(约127.9TPH)合并以形成约1263TPH的液体1964。液体1994的部分2006是贫钾的,增加镁相对于钾的相对浓度,以使液体1964处于导致使钾镁矾在随后的结晶器1970中结晶的相图的点上。进入和离开结晶器1940、1950和混合器1960的物料的组成示于下表6中。

[0109] 表6

[0110]

	液体 1934	总的液体 1944、 1954	液体1994的 部分 2006	液体 1964
$\text{g K}_2\text{SO}_4/100 \text{ g H}_2\text{O}$	24.40	25.18	6.78	23.37
$\text{g MgSO}_4/100 \text{ g H}_2\text{O}$	16.86	25.42	48.83	27.72
TPH K_2SO_4	277.3	189.7	5.57	195.3
TPH MgSO_4	191.5	191.5	40.14	231.7
TPH H_2O	1136	753.6	82.21	835.8
总 TPH	1605	1135	127.9	1263

[0111] 液体1964进入在约74℃下操作的结晶器1970(第三效应器)中,其中钾镁矾晶体1972形成并除去以形成液体1974。液体1974进入在约62℃下操作的结晶器1980(第四效应器)中,其中钾镁矾晶体1982形成并除去以形成液体1984。液体1984进入在约50℃下操作的

结晶器1990(第五效应器)中,其中钾镁矾晶体1992形成并除去以形成大约341.1TPH的液体1994。分流器2000将液体1994分成部分2004(大约213.2TPH)和2006(大约127.9TPH),并且部分2004从系统1902转移至系统1903用于无水钾镁矾生产。部分2006循环至混合器1960中。结晶器1970、1980和1990一起形成循环结晶器系统,除去大约542.0TPH的水并形成大约379.6TPH的钾镁矾晶体1972、1982和1992。进入和离开循环结晶器系统的物料的组成示于下表7中。

[0112] 表7

	液体 1964	晶体 1972、 1982 & 1992	液体 1994	液体 1994的 部分 2004	液体 1994的 部分 2006
g K ₂ SO ₄ / 100 g H ₂ O	23.37	—	6.78	6.78	6.78
g MgSO ₄ / 100 g H ₂ O	27.72	—	48.83	48.83	48.83
TPH K ₂ SO ₄	195.3	180.4	14.86	9.29	5.57
TPH MgSO ₄	231.7	124.6	107.0	66.90	40.14
TPH H ₂ O	835.8	74.53	219.2	137.01	82.21
总 TPH	1263	379.6	341.1	213.2	127.9

[0114] 循环结晶器系统产生足够从溶液中除去大部分钾的钾镁矾和/或软钾镁矾晶体1972、1982和1992的量(例如,至少80%、至少90%或至少95%的K₂SO₄从浸出卤水1904进入)。因此,可使离开液体1994的部分2004的钾的量最小化。

[0115] 无水钾镁矾在与系统1902的MEE脱离的单独的系统1903中形成。使液体1994的部分2004(大约213.2TPH)与大约10.77TPH的SOP 2011和大约84.15TPH的循环液流2036在混合器2010中混合以形成大约308.1TPH的液体2014。加至液体1994的部分2004中的SOP 2011的量是基于目标无水钾镁矾的生产率(例如,镁和钾在液体2014中可以大于或等于2:1的摩尔比存在)。无水钾镁矾从液体2014中形成。SOP 2011可以是在用于生产SOP的系统1902中形成的SOP晶体1942或1952中一者或两者的一部分。液体2014进入结晶器2020中,该结晶器可以被配置成除去大约48.24TPH的水,形成大约35.49TPH的无水钾镁矾2022和大约224.4TPH的液体2024的蒸发器(例如,单效蒸发器、MEE、MVR蒸发器等)。结晶器2020或其部分在约85℃的温度下操作。从液体2024中分离无水钾镁矾2022用于干燥、制粒和/或销售,并且分流器2030将液体2024分成净化液流2034(大约140.2TPH)和循环液流2036。循环液流2036循环至混合器2010中。从系统1903中除去净化液流2034用于处理或丢弃(例如,作为尾渣)。系统1903内物料流的组成示于下表8。

[0116] 表8

	液体 1994的 部分 2004	循环 液流 2036	液体 2014	液体 2024	净化 液流 2034
[0117] g K ₂ SO ₄ /100 g H ₂ O	6.78	5.81	12.17	5.81	5.81
g MgSO ₄ /100 g H ₂ O	48.83	52.17	49.77	52.17	52.17
TPH K ₂ SO ₄	9.29	3.09	23.15	8.25	5.16
TPH MgSO ₄	66.90	27.79	94.69	74.10	46.31
TPH H ₂ O	137.01	53.26	190.3	142.0	88.77
总 TPH	213.2	84.15	308.1	224.4	140.2

[0118] 由于大约10.77TPH的SOP 2011作为向系统1903的投入用于无水钾镁矾生产,因此来自系统1902、1903的SOP的净产量为约76.79TPH,或约79.3%在浸出卤水1904中的K₂SO₄。然而,35.49TPH的无水钾镁矾2022包括另一14.9TPH的K₂SO₄,总K₂SO₄回收为约91.69TPH(约94.67%)。无水钾镁矾2022(35.49TPH)还包括约20.59TPH的MgSO₄,总MgSO₄回收为约30.77%。系统1902、1903通过蒸发除去大约1401TPH的水。

[0119] 在一些实施方案中,离开结晶器1990的液体1994的部分2004中的一些或全部运送至尾渣或用于形成水镁矾和/或泻利盐。另外的结晶可能对于形成水镁矾或泻利盐是必要的(例如,另外的钾在形成水镁矾或泻利盐之前可从液体1994的部分2004中除去)。

[0120] 在其它实施方案中,离开结晶器1990的液体1994的整个部分2004在系统1903中被加工以增加SOP回收。换言之,液体1994的部分2004比离开结晶器2020的液体2024具有略高百分比的SOP。

[0121] 用于SOP生产(即,在系统1902中)的操作条件可保持恒定而无需考虑无水钾镁矾需要。通过分别制备SOP和无水钾镁矾,可使每个的生产量发生变化,而极少影响生产工艺(例如,温度、流速、功率和供热量等)。无水钾镁矾生产的变化需要调节单独的无水钾镁矾工艺(即在系统1903中)的操作条件并调节用作向无水钾镁矾工艺的投入的SOP的量。

[0122] 如上所述和在图13中所示,实施例11的实施方案的一个优点是能量使用可以在蒸汽和电力之间平衡。能量可以在独立操作基础上平衡,可以与用于其余现场设施的能量需要相结合,或可以在生产率和产物比率基础上发生变化。这使得热电联产是对于此加工方案的可行选择。另外,此加工方案使得在加工无水钾镁矾或其它副产品中具有灵活性而不影响蒸发负载或与生产SOP相关的设备操作。

[0123] 虽然本发明易于进行各种修改和替代形式,但是具体实施方案已经通过在附图中举例的方式显示,并且已经在本文中详细描述。然而,本发明不意在限制于公开的具体形式。准确地说,本发明意在覆盖落入如以下所附权利要求及其法律等同形式所限定的本发明的范围中的所有修改、等同形式和替代方案。此外,来自一个实施方案的特征可以与另一个实施方案的特征组合,而仍然如发明人所预期地包括在本发明的范围内。此外,本发明的实施方案在各种物料的加工中有用。

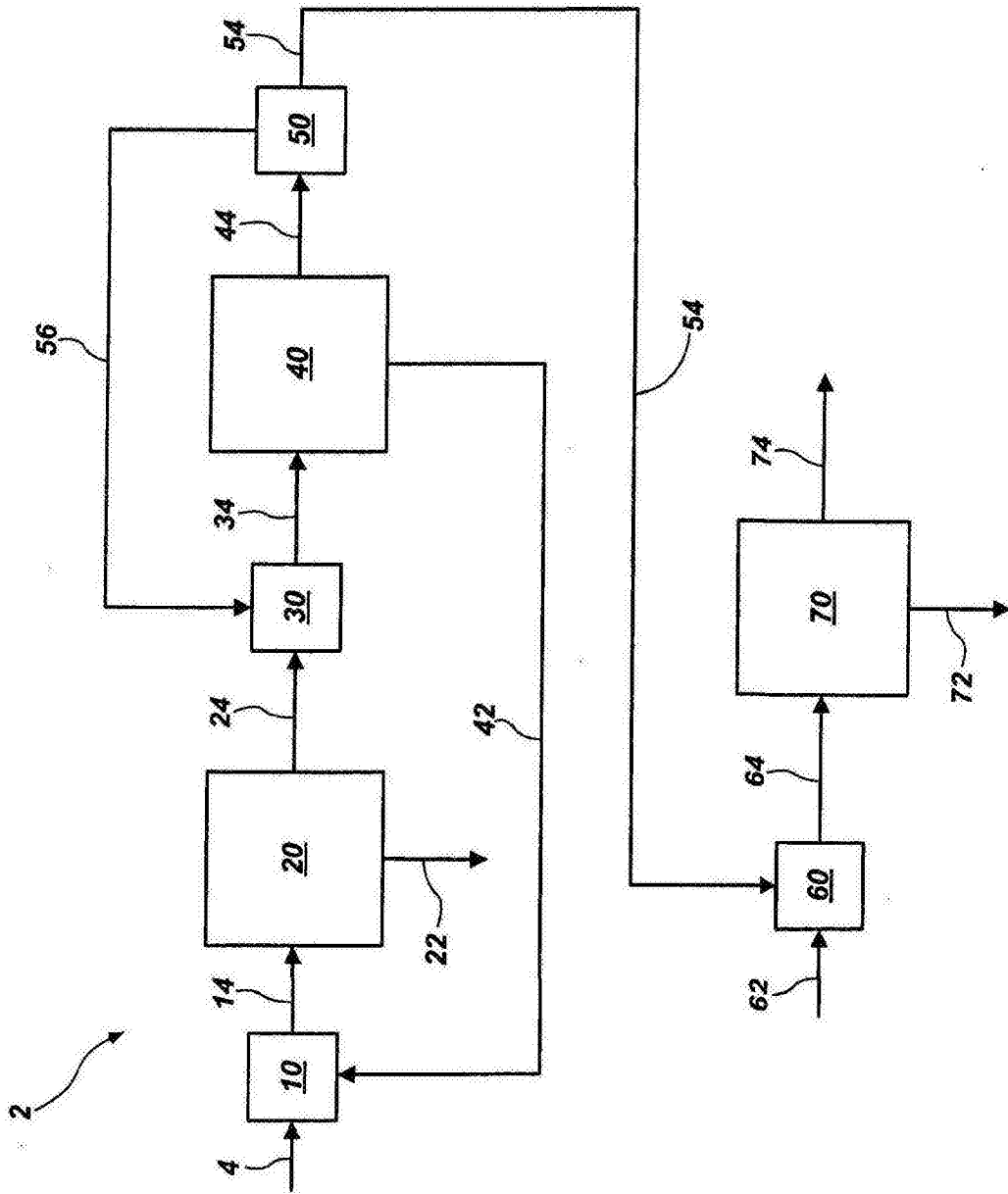


图1

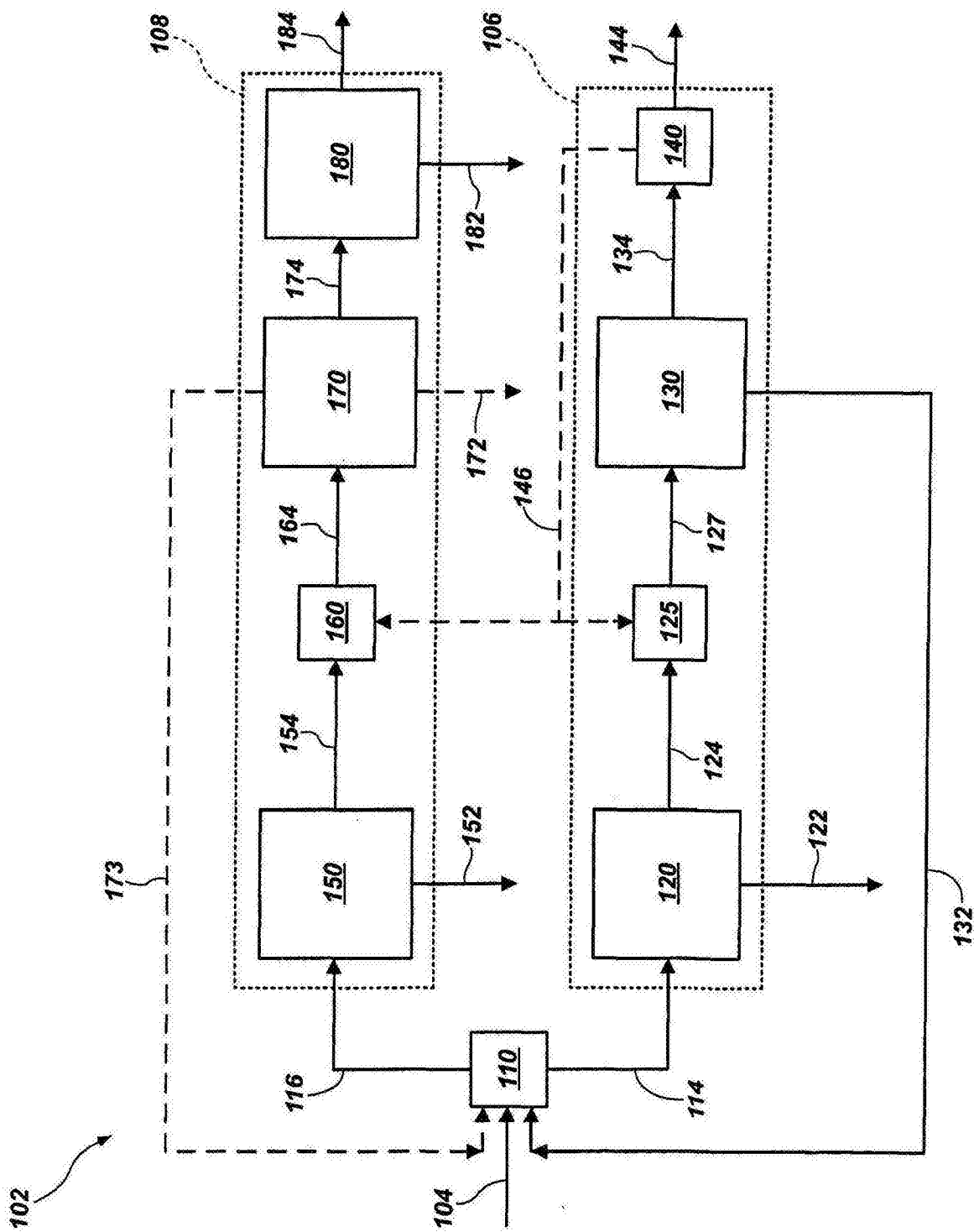


图2

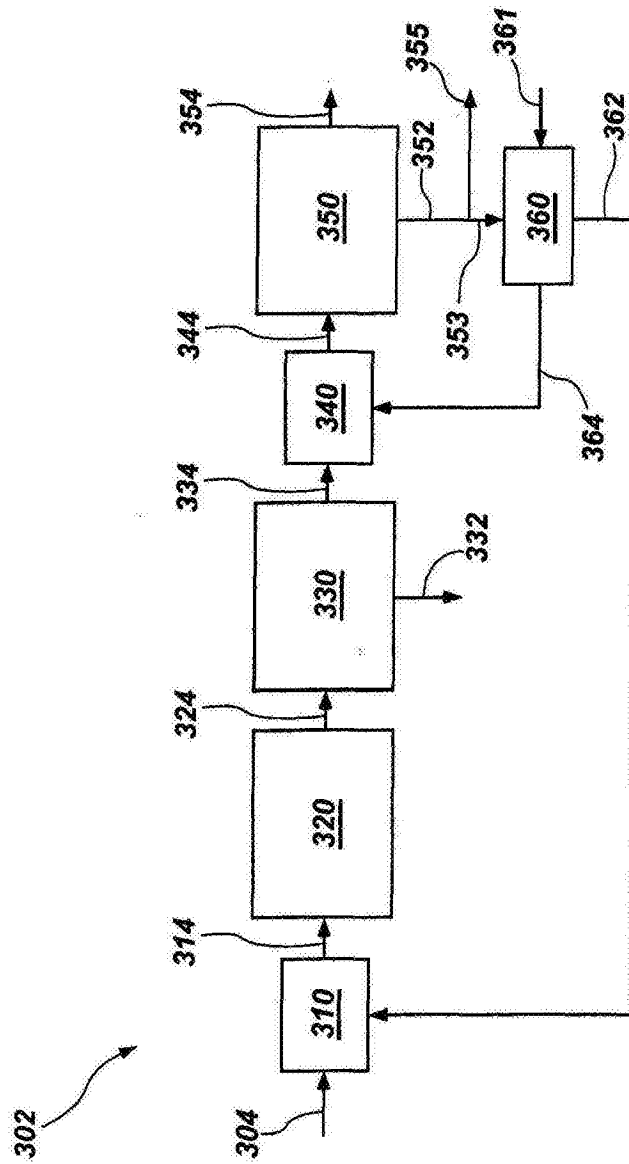


图3

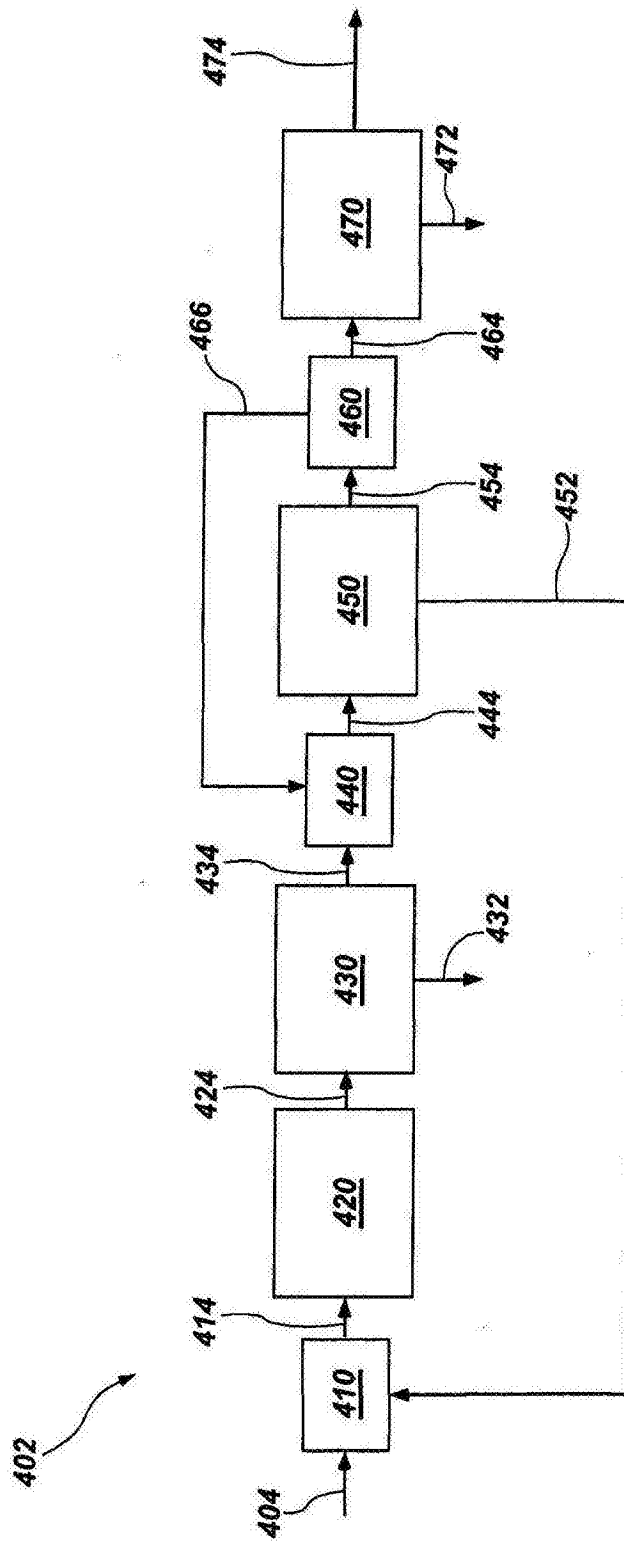


图4

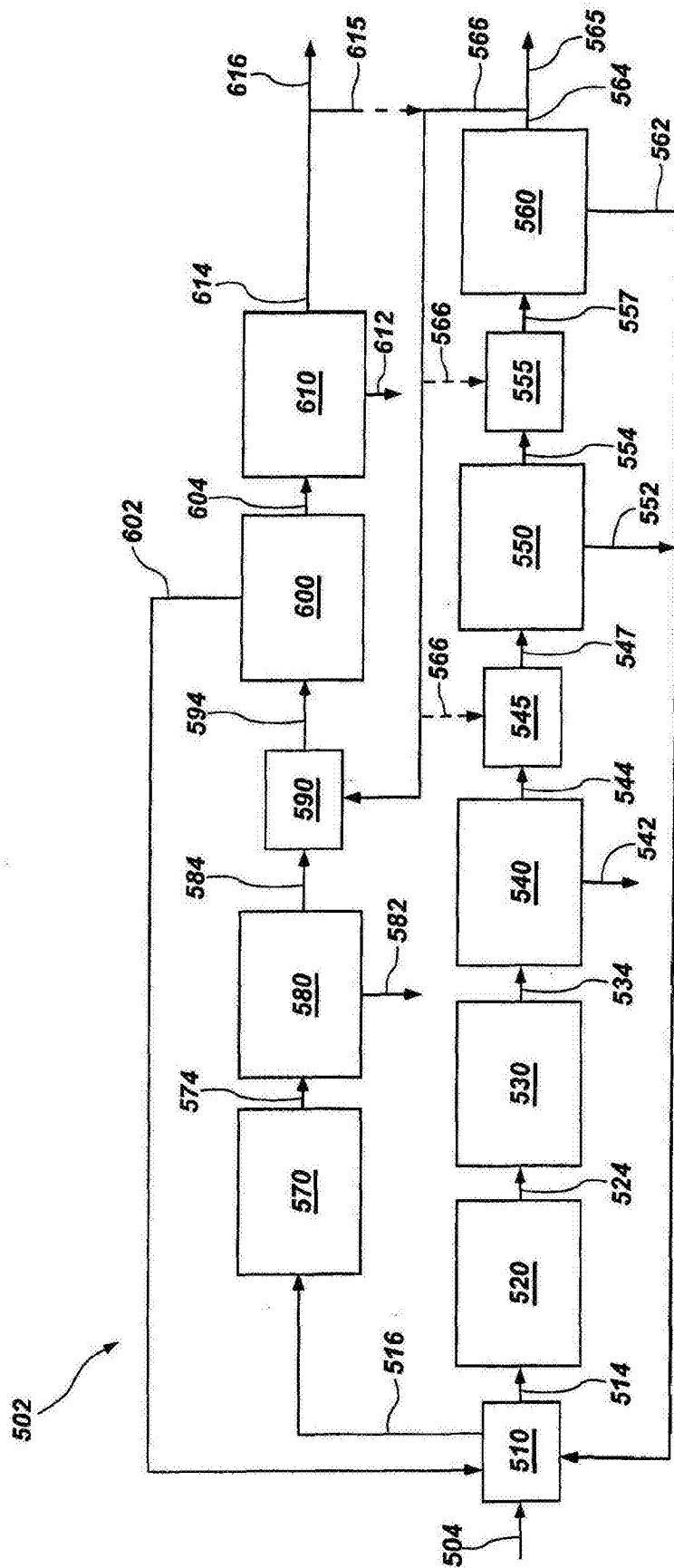


图5

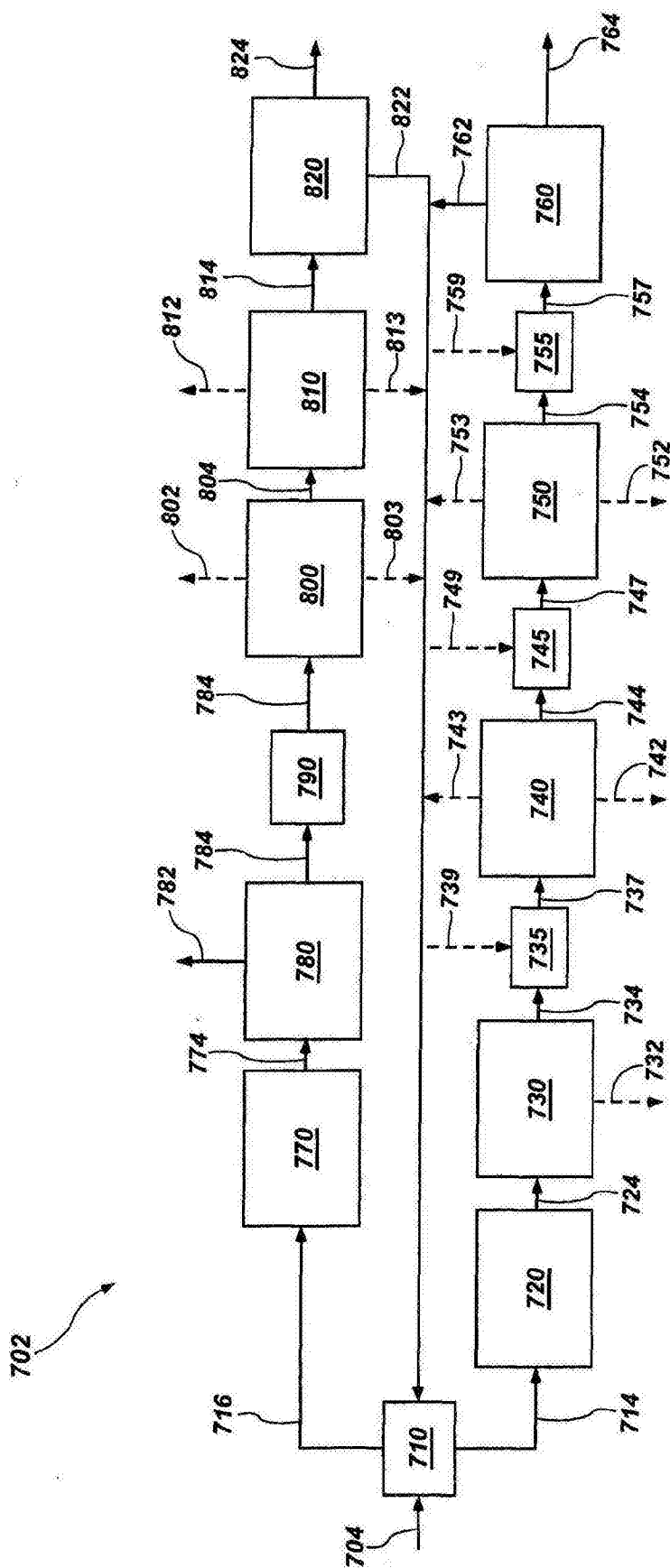


图6

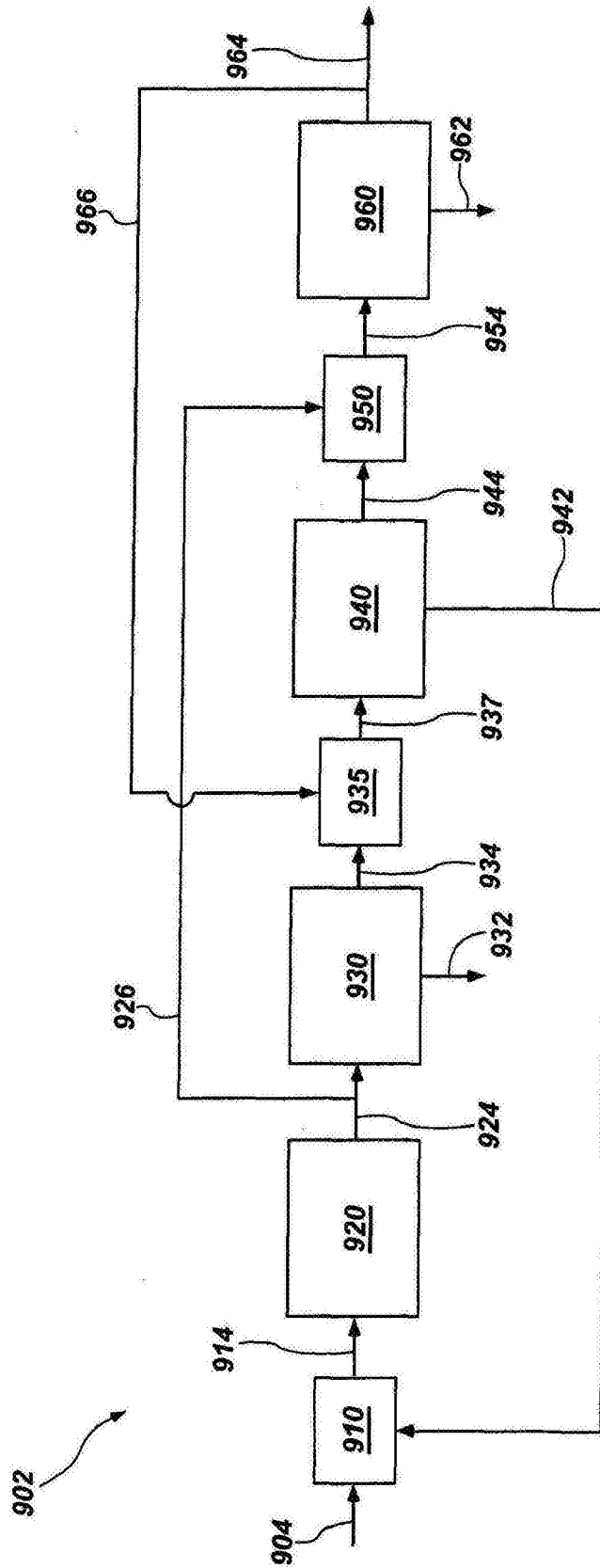


图7

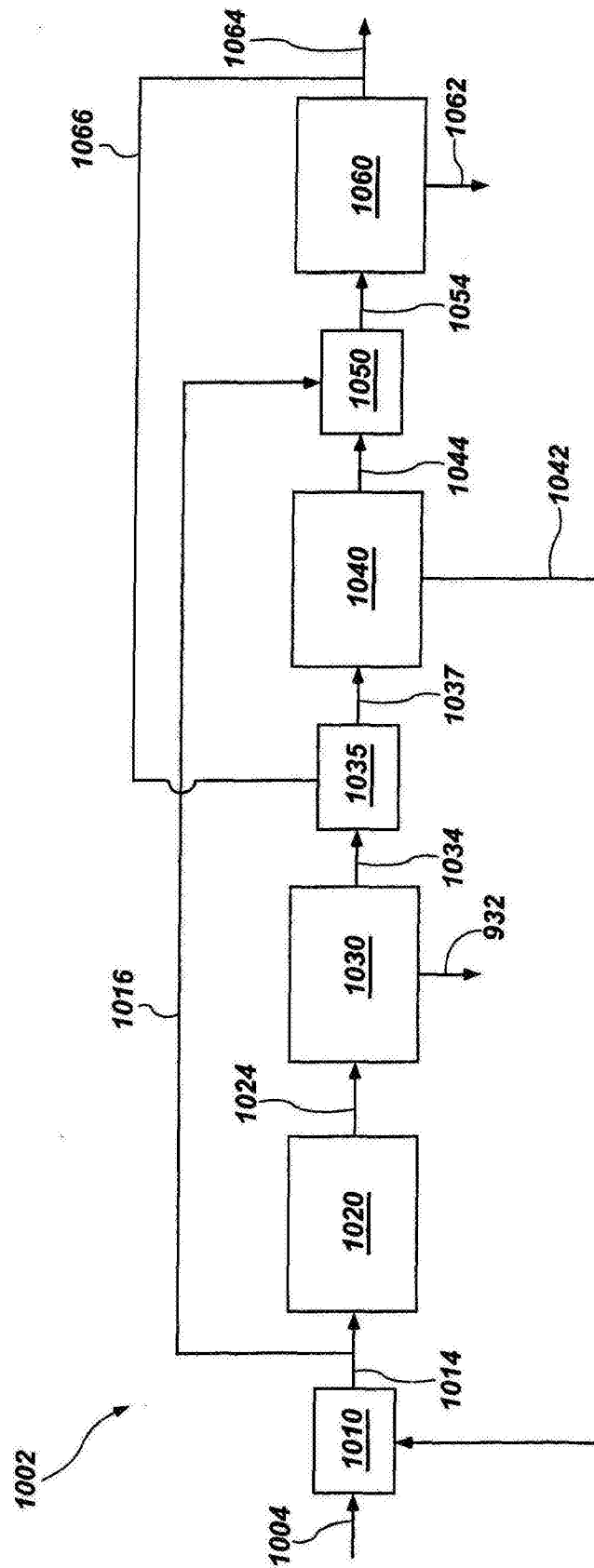


图8

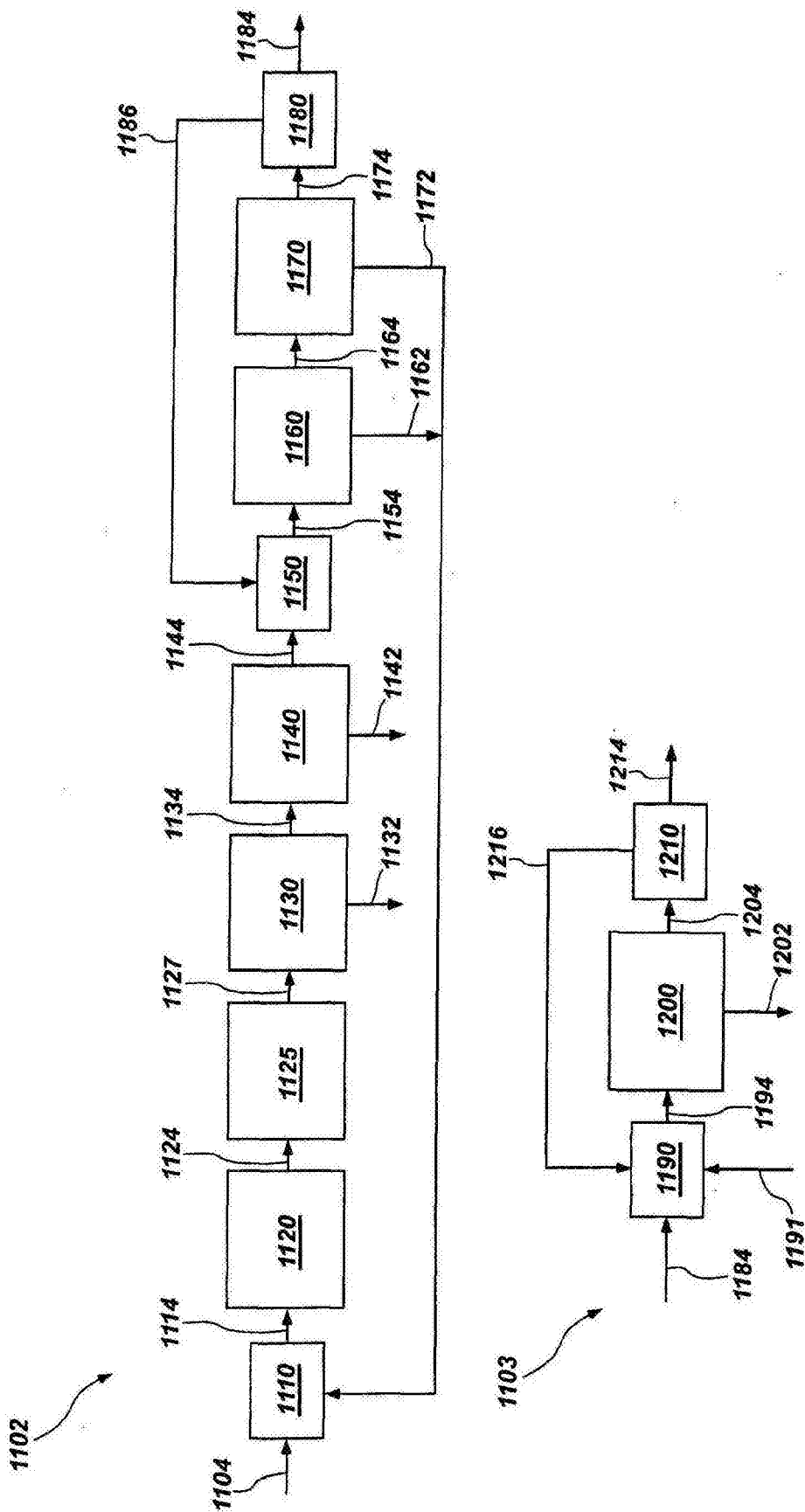


图9

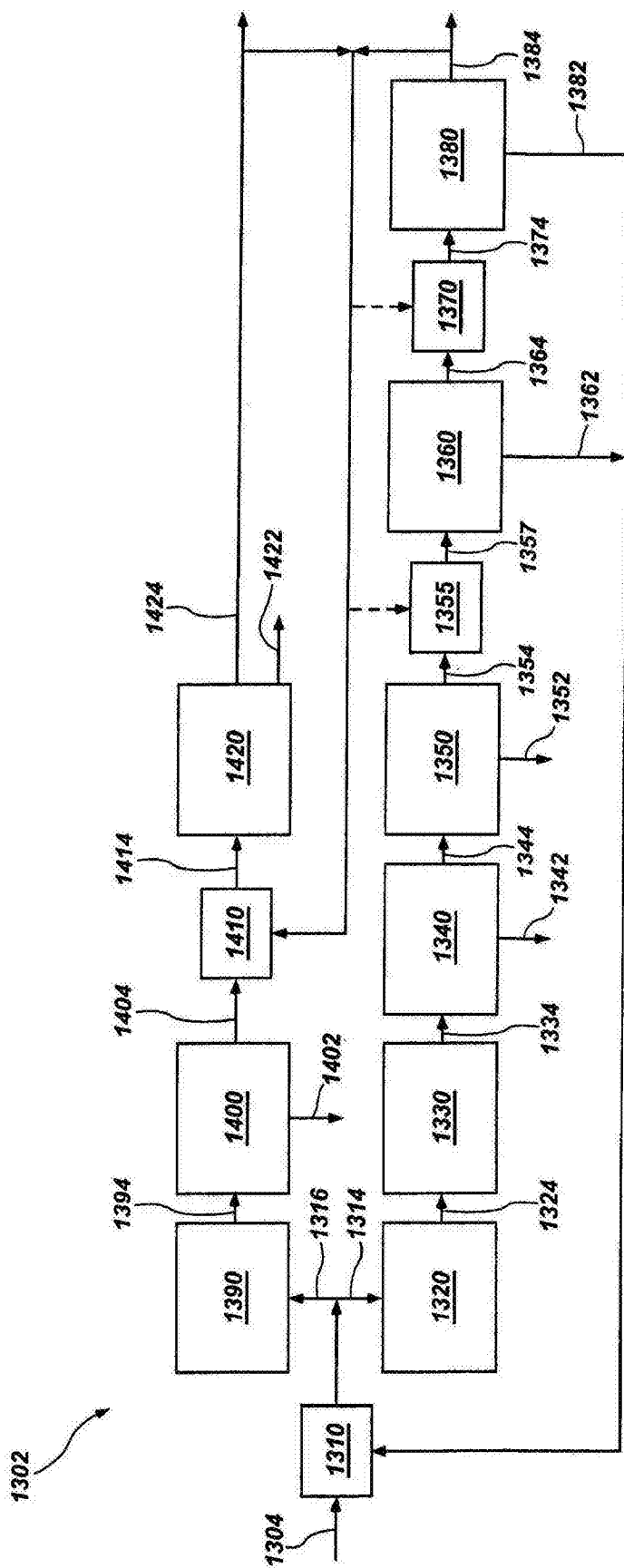


图10

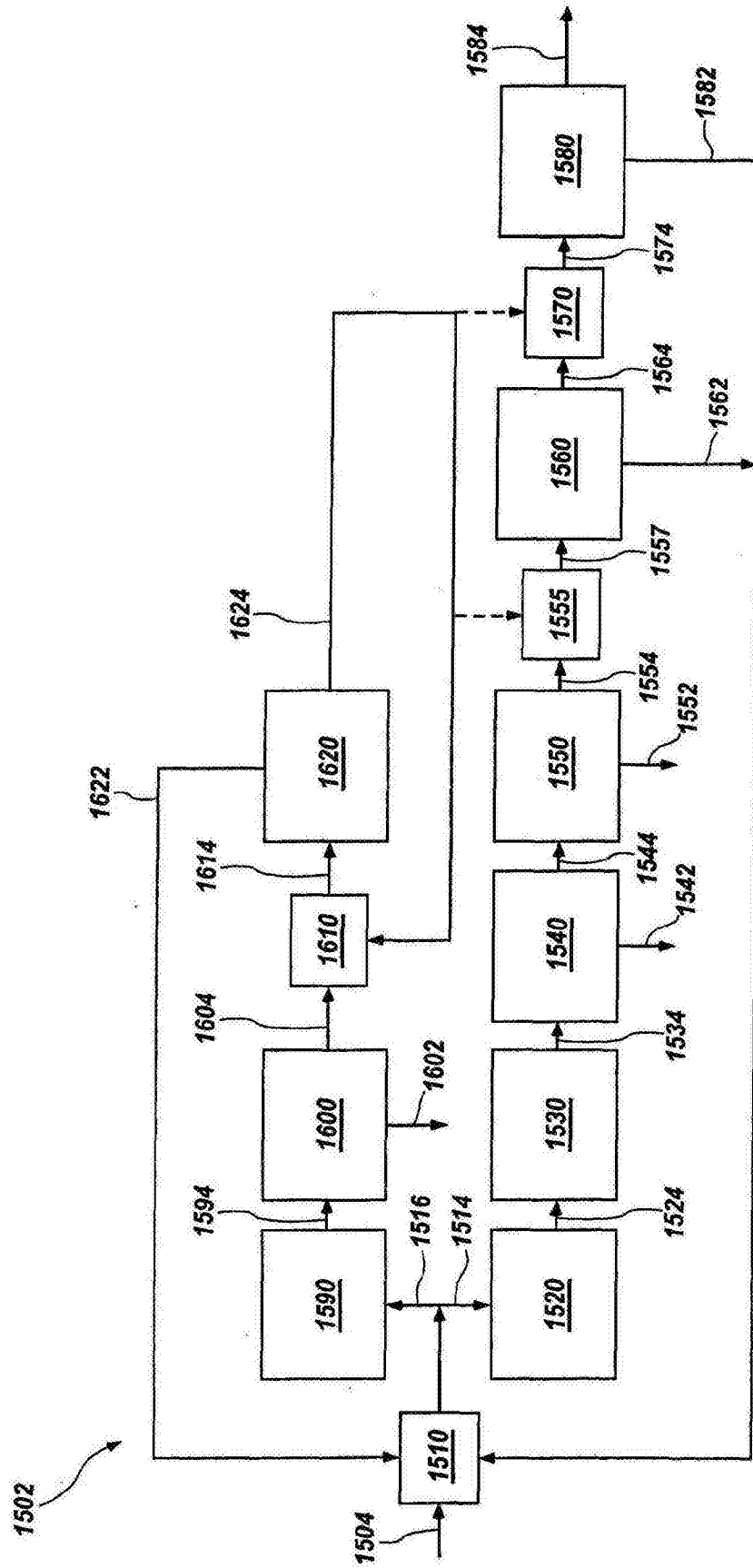


图11

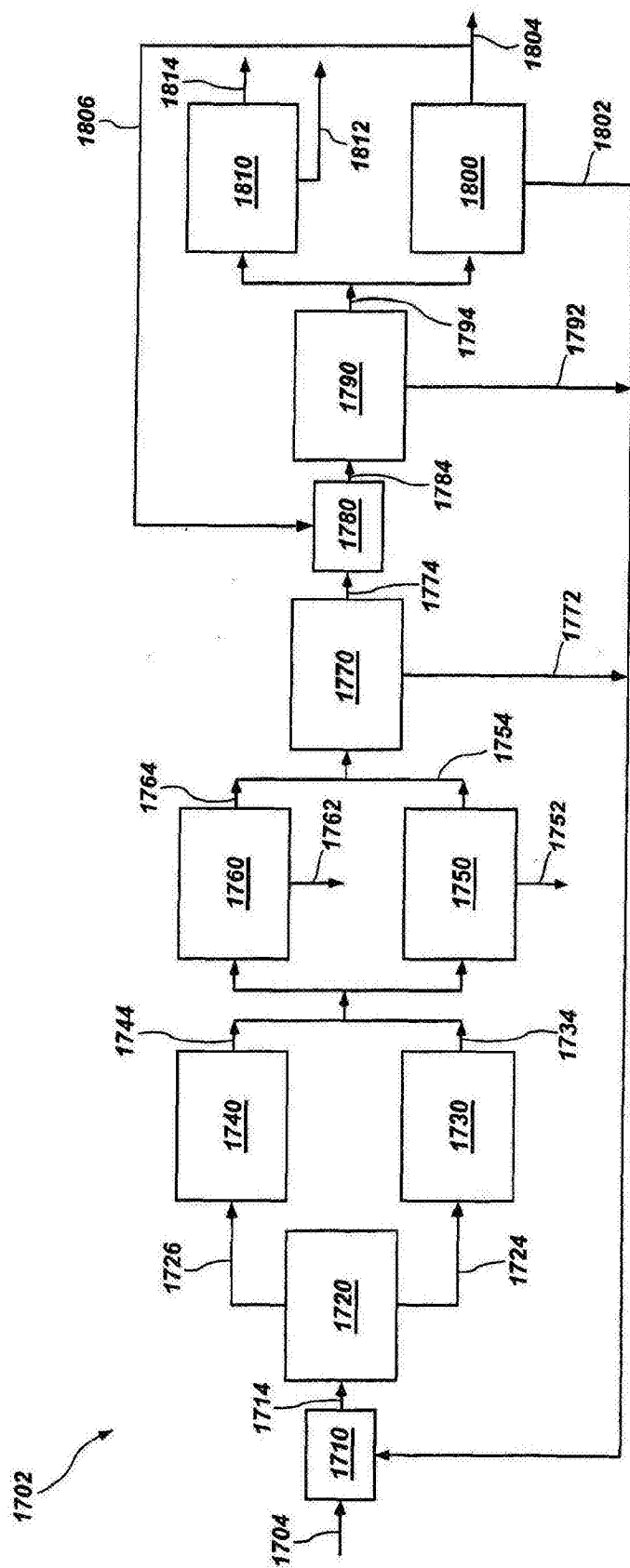


图12

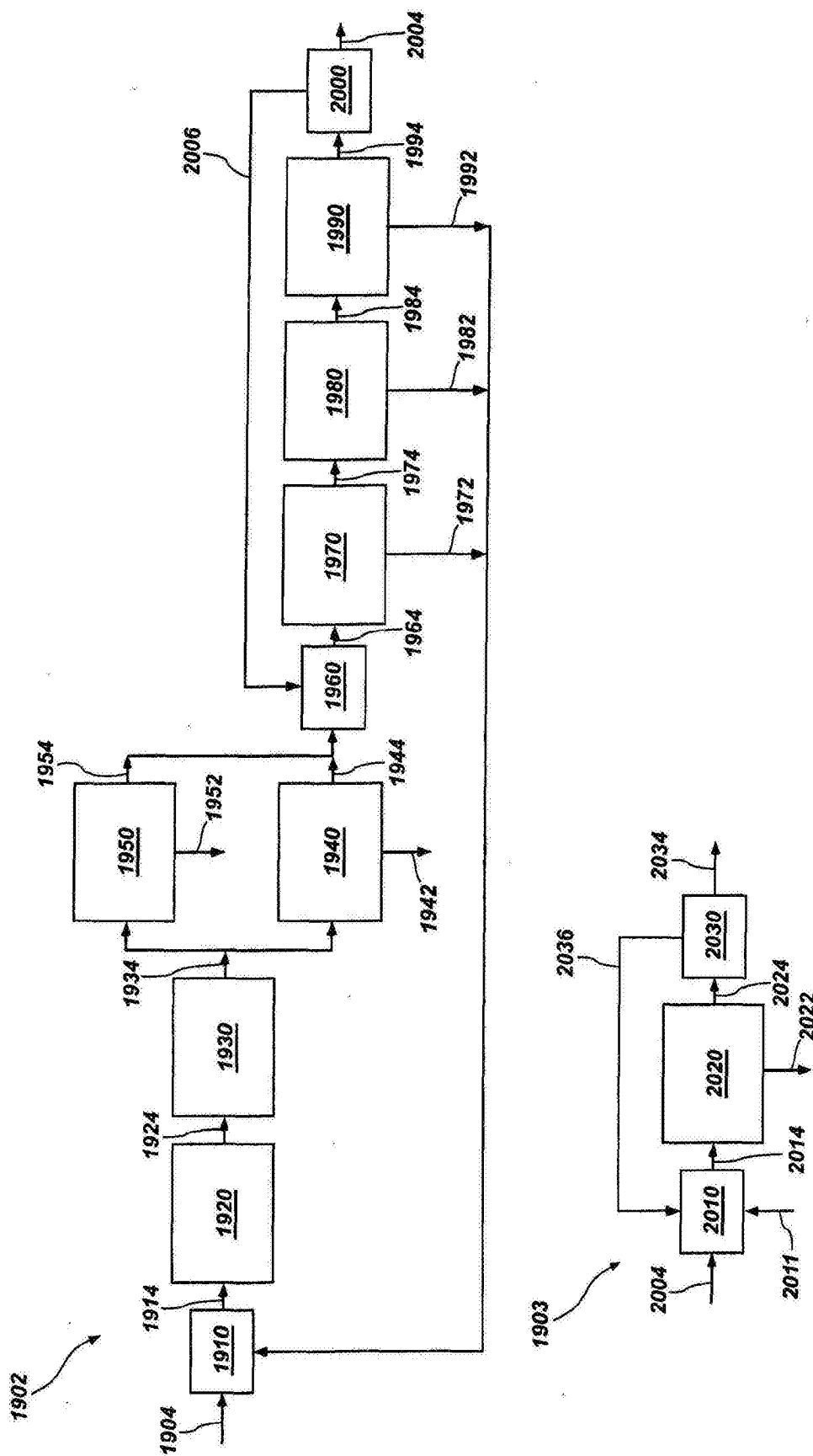


图13