

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01D 3/16 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800691.7

[45] 授权公告日 2006年2月8日

[11] 授权公告号 CN 1240616C

[22] 申请日 2002.7.10 [21] 申请号 02800691.7

[30] 优先权

[32] 2001.8.21 [33] US [31] 60/313,756

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007688 2002.7.10

[87] 国际公布 WO2003/035551 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.15

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 M·J·J·迈尔

R·L·M·德默尔

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

用于制备纯化盐水的共阻滞剂

[57] 摘要

本发明设计一种纯度提高的盐水的制备方法，通过在阻滞剂的存在下，将含有硫酸钙源的盐溶于水，同时使用一种或多种共阻滞剂，以结合可能干扰阻滞剂的污染物。

1. 盐水的制备方法，通过在至少一种常规阻滞剂的存在下，将含有碱土金属硫酸盐的其中超过 25wt% 为 NaCl 的盐源溶于水中，以减少所述盐水中碱土金属硫酸盐的溶解量，其中在溶解步骤之前和/或过程中，选自絮凝剂、木素磺酸盐聚合物、木素磺酸盐和丙烯酸的共聚物或接枝共聚物、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺、生物高分子和改性淀粉的共阻滞剂的用量是基于水重量的 0.1mg/kg-0.2% 重量，并且其中所述至少一种阻滞剂的性能使得碱土金属离子和/或硫酸根离子中至少一种的溶解(以 g/l 计)的阻滞当与不使用阻滞剂的溶解步骤相比时超过 20%。

2. 权利要求 1 的方法，其中共阻滞剂的用量低于水重量的 0.1%。

3. 权利要求 1 的方法，其中共阻滞剂的用量低于水重量的 0.05%。

4. 权利要求 1 的方法，其中共阻滞剂的用量低于水重量的 0.02%。

5. 权利要求 1 的方法，其中阻滞剂选自

-磷脂类，

-水解磷脂类，

-烷基苯磺酸盐类，其中烷基是直链或支链的，

-水溶性磷酸盐类，

-带有一个或多个亚硫酸根、磺酸根、硫酸根、亚磷酸根、膦酸根、磷酸根和/或羧基的乙氧基化合物，和

-带有一个或多个亚硫酸根、磺酸根、硫酸根、亚磷酸根、膦酸根、磷酸根和/或羧基的 C₂-C₄₀ 烷基化合物。

6. 权利要求 1 的方法得到的盐水，包含痕量的至少一种阻滞剂和共阻滞剂。

7. 权利要求 6 的盐水在电解或蒸发结晶工艺中的用途。

8. 权利要求 7 的用途，其中盐水在额外的纯化步骤后用于电解或蒸发结晶工艺中。

9. 权利要求 6 的盐水在汞、隔膜、膜或氯酸盐电解工艺中的用途。

10. 权利要求 6 的盐水在膜电解工艺中的用途。

用于制备纯化盐水的共阻滞剂

本发明涉及一种通过将含碱(土)杂质的盐源溶解制备高纯度盐水的方法以及由所述盐水制备高质量的盐。

目前,大多数盐(主要是 NaCl)是通过蒸发的方法制备的,其中的盐由盐水结晶。在这样的方法中,使用高纯度盐水具有各种优点。

所述盐水通常是通过岩盐沉积物的溶解开采得到的。岩盐主要由海水沉降产生,其含有碱土金属(例如 Ca、Mg 和 Sr)和钾盐作为最重要的杂质。硫酸盐、氯化物和溴化物是典型的抗衡离子。硫酸根离子和钙离子将作为不溶性 CaSO_4 (无水石膏)或/和杂卤石($\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)存在。

岩盐沉积物中的钙和硫酸盐的总量有赖于沉积物本身,但例如还可以根据盐的埋藏深度而变化。每千克通常含钙 0.5-6g,并含硫酸盐 0.5-16g。溶解开采是一种涉及以沉积物形式在特定地点开采易溶解的盐的技术。该方法的优点在于溶解性差的杂质,例如无水石膏(CaSO_4)和石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)将部分残留在被开采的洞穴中。但是,得到的盐水被这些不希望的杂质饱和。如果不进行任何处理,由上述任何来源得到的原始盐水中的碱(土)杂质将在 NaCl 真空结晶器的加热管中导致严重的结壳。有时出现的难以除去的硫酸钙将堵塞管路并使得热交换器报废。尤其随即造成了所得盐的污染和能效降低。

在将盐溶液用作原料的方法,例如氯和氯酸盐工业的化学转换工业中,高纯度的盐水也是令人感兴趣的。尤其是从汞和膜片技术向更为环保的膜技术的转化引发了对于高纯度盐水的需求。用于上述方法的盐水通常是通过将盐源溶解得到的,所述盐源可以是岩盐、上述蒸发法得到的盐和/或日晒盐,包括湖盐或海盐。应当注意的是,海盐中 CaSO_4 的含量通常少于 3g/kg,这是因为 CaSO_4 通常恰好以溶解度有限的石膏形式存在。

已经发现，上述工业所关注的是使用高纯度盐水，这是因为能效更高且废物形成较少。而且，由化学转换工业得到的产物将因为用于制造它们的盐水纯度高而质量更好。

因此，已经有许多致力于改善盐水质量的研究。第一种方法是使用高纯度的盐，其中所述盐被溶解以制备上述盐水。所述高纯度盐是通过加入特定的种籽或使用结垢抑制剂以防止硫酸钙从盐的生产工艺中结晶出来而制备的。例如，US3155458 中公开了在蒸发结晶法中向盐水中加入磷酸淀粉。也就是说，磷酸淀粉增加了 CaSO_4 的溶解度，并因此防止了结垢，并使得制得的盐纯度高而 CaSO_4 含量低。

但是，上述方法需要从结晶工艺中释放出希望的富 CaSO_4 流，并且还要求盐水基本不含碳酸氢盐。

另一种方法是将原料盐水进行化学处理，以从所述盐水中除去杂质。所述处理的一个例子是由已经超过 100 年历史的 Kaiserliches Patentamt DE-115677 所提供的，其中使用熟石灰从原料盐水中沉淀出氢氧化镁和石膏。

已经有许多补充或代替这些方法的研究，通过减少溶于所述盐水的杂质例如上述无水石膏、石膏和杂卤石(和/或它们的锶类似物)的含量，增加盐水纯度。这通常是通过向用于操作的水中加入特定的试剂，或通过加入水(特别是用于日晒盐的溶解器)之前将所述试剂与盐源混合而进行的。因此，所述试剂被称为“阻滞剂”。

DD-115341 公开了 CaSO_4 和 MgSO_4 含量低的盐水，特别是用于制备无水碳酸钠的盐水可以通过向用于制备盐水溶液的水中加入木素磺酸钙而得到。如其所述，木素磺酸钙的加入降低了 CaSO_4 和 MgSO_4 的溶解度。

US2906599 公开了使用命名为“多磷酸盐”的一组磷酸盐(包括六偏磷酸盐)降低硫酸钙(无水石膏)的溶解速率，使得到的盐水中硫酸根和钙离子的含量降低。发现低浓度(即盐水中最高 50ppm)的六偏磷酸盐是最有效的试剂。六偏磷酸钠是优选的阻滞剂。

目前，另一种类型的阻滞剂是由 Jamestown Chemical Company Inc.

销售的，商品名(硫酸盐溶解度抑制剂)为 SSI®200。根据原料安全数据表，原料中包括十二烷基苯磺酸、硫酸和磷酸。

此外，未提前公开的欧洲专利申请 01202339.6 公开了化合物的特定混合物的使用，导致通过盐源溶解得到的盐水中的污染物、特别是硫酸钙含量的降低。

已经观察到常规阻滞剂或者阻滞剂的混合物从一种溶解方法到另一种之间不同的效果。根据最新的研究，可观察到用于溶解法的水中污染物的存在对于碱土金属和钾盐杂质的量具有明显的影响。

在深入研究后，发现尤其是泥质矿物、腐殖酸或其衍生物、微生物或由微生物产生的细胞物质以及含木素的有机物在水中的存在将导致阻滞效果的不希望的改变。因此，本发明设计一种将这些水的污染物除去和/或失活的方法。

因此，本发明涉及一种盐水的制备方法，通过在至少一种常规阻滞剂的存在下，将含有碱土金属硫酸盐源的盐源溶于水中，以减少所述盐水中碱土金属硫酸盐的溶解量，其中在溶解步骤之前和/或过程中，以有效结合至少部分水中污染物的量，使用一种共阻滞剂。

在本文中通篇使用的术语“共阻滞剂”是指能有效结合会干扰操作的水中污染物的任何常规化合物或化合物的混合物，所述操作中，阻滞剂结合了存在于盐中的碱土金属硫酸盐。“有效结合”是指在下述的实验中，当使用共阻滞剂首先处理所用的水时，阻滞剂的效果至少增加 5%。由于发现污染物具体包括泥质矿物和含木素的有机物质，所以本发明的优选共阻滞剂包括能吸附所述泥质矿物和含木素的有机物质的任何产品。优选共阻滞剂在溶解方法中不影响或很少影响阻滞剂的效果。一般而言，在以下情况下使用本发明的共阻滞剂是有意义的：与使用软化水的相似实验相比，使用生产用水时，阻滞剂的效果在不存在共阻滞剂时降低 5%。

共阻滞剂可用于预处理步骤中，其中水与共阻滞剂结合，使得污染物被吸收或吸附至共阻滞剂。如果需要，共阻滞剂可以循环。但在本发明的优选实施方案中，共阻滞剂以牺牲的方式使用，这意味着与任何污染物结合

的共阻滞剂从水相中沉降并沉积在适合的位置。在后续步骤中，可以将阻滞剂加入如此处理过的水中，并溶解盐源。但在更优选的实施方案中，阻滞剂和共阻滞剂一起加入水中，随后将所述混合物用于溶解所述盐源。在最优选的实施方案中，将阻滞剂和共阻滞剂加入水中，并随后将得到的溶液注入盐穴中，同时或在一定的溶解时间后取出盐水。在所述盐穴中，共阻滞剂和污染物的结合物一般与由阻滞剂和存在于盐源中的碱(土)金属杂质形成的任何结合物一起沉积在底部。

如果用于本发明溶解方法的水从(生物)水处理装置，例如使用活性淤泥的水处理装置中产生，其通常优选含有微生物和/或所述微生物的细胞物质。此时，本发明的优选实施方案涉及这样一种方法，其中在所述设备中进行处理的过程中或之后，将至少部分常规絮凝剂加入水中，以及其中絮凝剂的用量应足以将基本上所有会干扰阻滞剂的水的污染物收集。

适合的共阻滞剂包括适合的絮凝剂、木素磺酸盐聚合物、木素磺酸盐的(接枝)共聚物和丙烯酸、聚丙烯酸和生物高分子，例如多糖、改性淀粉和聚丙烯酰胺。优选常规絮凝剂、木素磺酸盐的(接枝)共聚物和聚丙烯酸、最优选使用的共阻聚剂是食品许可的产品。

应当注意的是，在本文中通篇使用的术语“盐”是指其中 NaCl 超过 25 重量%的所有的盐。优选所述盐含有超过 50 重量% NaCl。更优选盐含有超过 75 重量% NaCl，而含有超过 90 重量% NaCl 的盐是最优选的。盐可以是日晒盐(使用日光的热量从盐水中蒸发水分得到的盐)、岩盐和/或地下盐沉积物。优选通过溶解开采的地下盐沉积物。因为各种盐的来源使得盐具有不同的组成，特别是关于污染物，因此通常必须评价阻滞剂的性能，以使其效果最优化。

已经发现，由此得到的高纯度盐水可以无需进一步纯化就可用于蒸发性盐结晶和化学转换工业，例如汞、隔膜、膜或氯酸盐电解方法中。但是，如果需要，可以通过例如化学处理的传统化学纯化步骤，将盐水进一步纯化。而且，发现在蒸发结晶技术中也不再需要使用结垢抑制剂和/或特定种籽，以防止 CaSO_4 沉淀。但是，如果需要，可以将结垢抑制剂和/或特定种

籽与任选进一步纯化的本发明的低纯度盐水结合使用。

在优选的实施方案中，本发明涉及一种由盐源制备高纯度盐水的方法，所述盐源中无水石膏和/或杂卤石杂质作为碱土金属硫酸盐的来源存在。

使用以下溶解测试方法，可以迅速并容易地测定作为阻滞剂的化合物的结合性能，以及共阻滞剂是否相互作用或是否有益。将盐源粉碎，以得到 0.1-1.5cm 的粒子。制备约 1000mg/l 阻滞剂化合物的新鲜储液并将所需量的该储液(待评价的量)加入装有软化水或生产用水的 1L 玻璃烧杯中，所述水的量应当是在加入储液后的总体积是 660ml。同时进行不使用阻滞剂的空白试验。在 20℃ 的恒温下，对盖有 Teflon 的烧杯进行 200rpm 的磁力搅拌，搅拌棒是圆锥形，尺寸为 50X9mm(从 Aldrich Cat.No.Z28, 392-4 得到)。向该溶液中加入 300g 粉碎的盐源，例如来自钻井的盐芯样品，并以 200rpm 连续搅拌混合物。1 小时后，从盐水中取样。为此，停止磁力搅拌并取出所需量的盐水样品，并经 0.2 微米(μm)过滤器过滤。随后，分析过滤后的样品中 Ca、Mg、K、Sr 和/或 SO_4 离子的溶解量。

为了测试阻滞剂的长期性能，连续测试数天，优选超过 5 天。为了防止盐源的腐蚀，在此期间不搅拌混合物，并每日取样。在取样前，用 4mm 粗的玻璃棒手动搅拌混合物一分钟，使水相均匀。

阻滞剂的性能定义为与空白样品相比，浓缩的离子浓度减少的百分比。如果评价共阻滞剂的作用，在用于测试之前将其适宜地加入工艺中。

阻滞剂的性能优选是这样的：与空白实验相比，可观察到对于碱金属离子、碱土金属离子和/或硫酸根离子中至少一种的溶解(以 g/l 计)的阻滞超过 20%，优选超过 40%，更优选超过 50%，并最优选超过 70%。

共阻滞剂的用量依赖于用于生产盐水的水的质量以及所用共阻滞剂的类型。通常共阻滞剂的总量少于水重量的 0.2%，优选少于 0.1%，更优选少于 0.05%，最优选浓度低于 0.02%。一般共阻滞剂的用量大于 0.1mg/kg，优选大于 1 mg/kg，并最优选大于 5 mg/kg。加入至 12-25ppm 的水平可以得到较好的效果，但仍不是最佳结果。

常规阻滞剂的用量根据盐源的质量、用于制备盐水的水的质量以及所

用试剂的类型而变化。一般各阻滞剂的用量低于水重量的 0.1%，优选低于 0.05%，更优选低于 0.02%，最优选各化合物的浓度低于 0.01%。由于发现较高分子量的物质是不太有效的阻滞剂，阻滞剂优选是具有最高 1000，更优选最高 800，还优选最高 600，再优选最高 500，最优选最高 400 道尔顿分子量的物质。

常规的阻滞化合物一般选自磷脂类、水解磷脂类、烷基苯磺酸盐类，其中烷基是直链或直链的、磷酸盐类，优选多磷酸盐类，包括水溶性的多磷酸碱金属盐和铵盐，带有一个或多个亚硫酸根、磺酸根、硫酸根、亚磷酸根、膦酸根、磷酸根和/或羧基的乙氧基化合物，和/或带有一个或多个亚硫酸根、磺酸根、硫酸根、亚磷酸根、膦酸根、磷酸根和/或羧基的 C₂-C₄₀ 烷基、优选 C₂-C₄₀ 烷基化合物。

术语多磷酸盐包括偏磷酸盐类，例如六偏磷酸盐(Na₃PO₃)₆、三多磷酸盐类(Na₅P₃O₁₀)、四磷酸盐类(Na₆P₄O₁₃)、焦磷酸盐类，例如 Na₂P₂O₇ 和 Na₂H₂P₂O₇，以及通常由正磷酸化合物进行分子脱水产生的其它各种复合磷酸盐，以及两种或多种这些磷酸盐的混合物。

本发明用以下实施例阐述，但其不应视作对本发明的限制。

实施例 1 和对比实施例 A-D

下面，非优化的例子是使用来自 Delfzijl, Netherlands 附近钻井的盐芯作为盐源。

	水	阻滞剂	共阻滞剂	Ca		eff	SO ₄		eff
				t = 0	t = 2 天		t = 0	t = 2 天	
A	Demi	无	无	0.42	0.50	n.r.	1.87	2.35	nr
B	Demi	SSI200	无	0.22	0.28	44	1.01	1.34	43
C	Surf	SSI200	无	0.40	0.48	4	1.73	2.30	2
D	Surf	无	Ultra	0.52	0.60	0	2.16	2.74	0
1	Surf	SSI200	Ultra	0.32	0.40	20	1.34	1.92	18

基于测试中所用水的总体积(660ml)，阻滞剂和共阻滞剂的用量是 30mg/l。离子的量以 g/l 测试中最终得到的总溶液表示。对比实施例 A 是

空白实验，作为效率计算的基础。

eff=两天后的效率(%)

n.r. = 不相关

Demi = 软化水

Surf = 从 Delfzijl, Netherlands 附近的水流中取出的地面水。

SSI200 = Jametown Chemical 出品的市售阻滞剂

Ultra = Lignosulphonate copolymer Ultrazine®, 由挪威的 Lignotech 提供

显然，表面水的使用对阻滞剂的性能产生负面影响。当使用地面水时，使用共阻滞剂明显改善了阻滞剂的效果。

实施例 2 和对比实施例 E-G

使用从 Hengelo, Netherlands 附近的钻井得到的盐芯样品，重复进行上述实施例。盐芯中含有的泥质矿物在溶解过程中影响了常规阻滞剂的性能。

	水	阻滞剂	共阻滞剂	Ca		eff	SO ₄		eff
				t = 0	t = 4 天		t = 0	t = 2 天	
E	Demi	无	无	1.66	1.66	n.r.	4.13	4.13	nr
F	Demi	SSI200	无	1.56	1.60	4	3.94	3.98	3
G	Demi	HMF	无	0.92	1.02	39	2.35	2.59	37
2	Demi	HMF	Ultra	0.82	0.92	45	2.16	2.16	43

eff=4 天后的效率(%)

n.r. = 不相关

Demi = 软化水

SSI200 = Jametown Chemical 出品的市售阻滞剂，用量是 30mg/l，基于测试中所有用水的体积(660ml)。

HMF=六偏磷酸钠，由 Vos 提供，用量 60mg/l，基于测试中所有用水的体积 (660ml)。

Ultra = Lignosulphonate copolymer Ultrazine®, 由挪威的 Lignotech 提供, 用量是 30mg/l, 基于测试中所有用水的体积(660ml)。

离子的量以 g/l 测试中最终得到的总溶液表示。

显然, 使用共阻滞剂明显改善了 HMF 的阻滞效果。

实施例 3 和对比实施例 H-J

在这些实施例中, 根据上述测试方法制备盐水。在实施例 3 中, 使用 60mg/l 的 HMF 和 30mg/l 市售絮凝剂(Synthofloc®), 均基于测试中所有用水的体积(660ml)。在对比实施例 H 中, 不使用阻滞剂和共阻滞剂, 在对比实施例 I 中, 使用 30mg/l 苯磺酸钠(作为阻滞剂), 而在对比实施例 J 中, 结合使用两种阻滞剂-60mg/l 的 HMF 和 30mg/l 苯磺酸钠, 均基于测试中所有用水的体积(660ml)。制备盐水后, 停止搅拌并在 30 分钟后评价盐水的透明度。实施例 3 的盐水是澄清的, 残余的盐和絮凝的污染物沉降下来, 其它实施例的盐水仍然非常浑浊。由此证明, 如果按照本发明使用阻滞剂和共阻滞剂, 地下洞穴的溶解开采将得以显著改善。