



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103930371 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201280055756.5

(22)申请日 2012.11.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103930371 A

(43)申请公布日 2014.07.16

(30)优先权数据

61/559,488 2011.11.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/063687 2012.11.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/074328 EN 2013.05.23

(73)专利权人 洲际钾肥公司

地址 美国新墨西哥

(72)发明人 T·H·纽曼 R·W·查斯顿

D·M·菲尔顿 D·C·纽曼

O·C·施纳伯

(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 陈晰

(51)Int.Cl.

C01D 5/02(2006.01)

B01J 6/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2033149 A, 1936.03.10, 全文.

US 4554151 A, 1985.11.19, 全文.

WO 2010/150267 A1, 2010.12.29, 全文.

CN 1766138 A, 2006.05.03, 说明书第1页第10-15行;说明书第2页第3-4段.

审查员 姚美玉

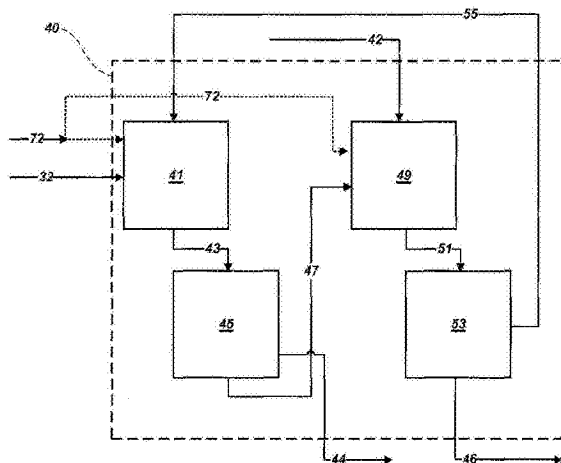
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

加工杂卤石矿的方法、制备硫酸钾的方法及相关系统

(57)摘要

形成硫酸钾的方法包括煅烧杂卤石矿颗粒以将杂卤石矿颗粒转化成水溶性组合物。将至少一部分水溶性组合物溶于水性介质以形成包含 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的水溶液和含钙固体。将含钙固体与水溶液分离以形成包含 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的滤液。将含钾盐溶于滤液中来提高 K^+ 和 SO_4^{2-} 离子的浓度以形成浓缩液体,并且从浓缩液体中结晶 K_2SO_4 。用于加工杂卤石矿的系统包括逆流浸出装置、第一混合罐、蒸发器和至少一个结晶器。



1. 形成硫酸钾的方法,其包括:

在水性NaCl盐水的存在下粉碎未加工的杂卤石矿以形成杂卤石矿颗粒;

煅烧杂卤石矿颗粒以将杂卤石矿颗粒转化为水溶性组合物;

将至少一部分水溶性组合物溶于水性介质中以形成包含 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的水溶液和含钙固体;

将含钙固体与水溶液分离以形成包含 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的滤液;

将含钾盐溶于滤液中来提高 K^+ 和 SO_4^{2-} 离子的浓度以形成浓缩液体;和

从浓缩液体中结晶 K_2SO_4 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中煅烧杂卤石矿颗粒包括将杂卤石矿颗粒加热到至少440℃的温度。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中煅烧杂卤石矿颗粒包括将杂卤石矿颗粒维持在480℃至520℃的温度下至少10分钟的平均停留时间。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中将含钙固体与水溶液分离包括形成使用 Ca^{2+} 饱和或过饱和的水性组合物。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中将至少一部分水溶性组合物溶于水性介质中还包括将水性介质中的水溶性组合物维持在90℃至100℃的温度下至少30分钟的平均停留时间。

6. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,进一步包括在从浓缩液体中结晶 K_2SO_4 之前,从浓缩液体中沉淀至少一种含钙类物质。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中从浓缩液体中结晶 K_2SO_4 包括从具有 K_2SO_4 的浓缩液体中沉淀至少一种含钙类物质;所述方法还包括将 K_2SO_4 与至少一种含钙类物质分离。

8. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中将含钾盐溶于滤液中包括将钾镁矾溶于滤液中。

9. 根据权利要求8所述的方法,还包括:

从浓缩液体中结晶无水钾镁矾;和

将至少一部分无水钾镁矾与水反应以形成 $MgSO_4$ 和钾镁矾。

10. 制备硫酸钾的方法,其包括:

在水性NaCl盐水的存在下研磨未加工的杂卤石矿以形成杂卤石矿颗粒;

将杂卤石矿颗粒加热到至少480℃的温度以形成水性经煅烧的杂卤石矿;

浸出水性经煅烧的杂卤石矿以制备含有硫酸钾和硫酸镁的液体;

将富钾盐溶于液体中来提高硫酸钾的浓度以形成浓缩液体;和

从浓缩液体中结晶硫酸钾。

11. 根据权利要求10所述的方法,还包括从杂卤石矿颗粒中去除至少一部分水性NaCl盐水。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中浸出水性经煅烧的杂卤石矿包括相对于钙离子选择性地溶解钾和镁离子。

13. 根据权利要求10或11所述的方法,其中将富钾盐溶于液体中包括将钾镁矾溶于液体中。

14. 根据权利要求13所述的方法,还包括从浓缩液体中沉淀无水钾镁矾。

15. 根据权利要求14所述的方法,还包括:

将至少一部分无水钾镁矾与水反应以形成 MgSO_4 和钾镁矾;

其中将钾镁矾溶于液体中包括溶解通过无水钾镁矾与水反应回收的钾镁矾。

16. 根据权利要求10或11所述的方法,还包括聚集硫酸钾。

17. 用于加工杂卤石矿的系统,其包括:

磨机,其构成并适配成在 NaCl 盐水的存在下研磨未加工的杂卤石矿以形成杂卤石矿颗粒;

煅烧装置,其构成并适配成加热杂卤石矿颗粒;

逆流浸出装置,其构成并适配成从经煅烧的杂卤石矿中浸出硫酸钾和硫酸镁以形成浸出液;

与逆流浸出装置流体连通的第一混合罐,所述第一混合罐构成并适配成将富钾盐与浸出液混合以形成浓缩液体;

与第一混合罐流体连通的蒸发器,所述蒸发器构成并适配成从浓缩液体蒸发水并从其中去除含钙化合物;和

与蒸发器流体连通的至少一个结晶器,所述至少一个结晶器构成并适配成从浓缩液体中沉淀硫酸钾和无水钾镁矾中的至少一种。

18. 根据权利要求17所述的系统,其中所述至少一个结晶器包括:

与蒸发器流体连通的第一结晶器,所述第一结晶器构成并适配成从浓缩液体中沉淀硫酸钾;和

与第一结晶器流体连通的第二结晶器,所述第二结晶器构成并适配成从浓缩液体中沉淀无水钾镁矾。

19. 根据权利要求18所述的系统,还包括与第二结晶器和第一混合罐流体连通的第二混合罐,所述第二混合罐构成并适配成将水与无水钾镁矾混合以形成钾镁矾。

加工杂卤石矿的方法、制备硫酸钾的方法及相关系统

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求以Chastain等人的名义于2011年11月14日提交的针对“加工杂卤石矿的方法、制备硫酸钾的方法及相关系统(METHODS OF PROCESSING POLYHALITE ORE, METHODS OF PRODUCING POTASSIUM SULFATE, AND RELATED SYSTEMS.)”的序列号为61/559,488的美国临时专利申请的提交日的权益。

技术领域

[0003] 本申请一般地涉及加工杂卤石矿以制备钾碱的硫酸盐(sulfate of potash)、无水钾镁矾和/或其他产品。

[0004] 背景

[0005] 杂卤石是一种具有式 $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ 的矿石,其天然存在于例如德克萨斯州、新墨西哥州、乌克兰和德国的矿床中。由于杂卤石没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产生岩石或大块形式的矿石。

[0006] 杂卤石可以用于制备多种盐,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] 在不经煅烧的情况下(即,加热至杂卤石至少部分离解的温度),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,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、冷水或其他方法提取。所产生的溶液可以经历多种工艺以产生产品如硫酸钾(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一般地需要大量的功率和/或蒸汽输入,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。在其他方法中, 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] 在本发明的一些实施方案中,形成硫酸钾的方法包括煅烧杂卤石矿颗粒以将杂卤石矿颗粒转化为水溶性组合物。将至少一部分水溶性组合物溶于水性介质中以形成包含K

K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的水溶液和含钙固体。将含钙固体与水溶液分离以形成包含 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的滤液。将含钾盐溶于滤液中来提高 K^+ 和 SO_4^{2-} 离子的浓度以形成浓缩液体,并且从浓缩液体中结晶 K_2SO_4 。

[0010] 在其他实施方案中,制备硫酸钾的方法包括提供经煅烧的杂卤石矿,浸出经煅烧的杂卤石矿以制备含有硫酸钾和硫酸镁的液体,将富钾盐溶于液体中来提高硫酸钾的浓度以形成浓缩液体,以及从浓缩液体中结晶硫酸钾。

[0011] 在具体的实施方案中,用于加工杂卤石矿的系统包括逆流浸出装置、第一混合罐、蒸发器和至少一个结晶器。逆流浸出装置构成并适配成从经煅烧的杂卤石矿中浸出硫酸钾和硫酸镁以形成萃取液。与浸出装置流体连通的第一混合罐构成并适配成将富钾盐与萃取液混合以形成浓缩液体。与第一混合罐流体连通的蒸发器构成并适配成从浓缩液体蒸发水并从中去除含钙化合物。与蒸发器流体连通的结晶器构成并适配成从浓缩液体中沉淀硫酸钾、钾镁矾或无水钾镁矾中的至少一种。

[0012] 附图的简要说明

[0013] 虽然本说明书以具体指出并清楚地要求作为本发明的实施方案的权利要求为结束,但是当结合附图阅读时,本发明的实施方案的各种特征和优点将通过本发明的一些实施方案的以下描述而更容易确定,其中:

[0014] 图1是说明用于由杂卤石制备SOP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;

[0015] 图2是说明可以与图1的系统和方法联合使用的浸出系统和方法的实施方案的简化方块流程图;和

[0016] 图3和4是说明在可以与图1的系统和方法联合使用的浸出系统和方法的实施方案中的溶液组成的相图。

[0017] 实施本发明的方式

[0018] 本文描述了用于加工杂卤石的新型系统和方法。所述方法可以包括例如研磨、煅烧、浸出、溶解、浓缩、结晶和物理分离(例如,过滤)的步骤,如以下进一步详细描述。本文提供的说明是用于描述本发明的实施方案的陈述。

[0019] 如本文所使用的,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。本文描述的具体矿物可以是基本纯的或可以与其他材料或污染物混合。

[0020] 用于加工杂卤石的系统(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可以包括研磨装置10,其用于研磨或粉碎以原矿岩石形式的杂卤石矿12。例如,被破碎机-进料机部分压碎的经开采的杂卤石矿12可以在棒磨机或冲击器中与水性介质14(例如,地下水、河水、稀 NaCl 盐水等)混合以洗涤和研磨杂卤石矿12,产生浆料16。基于系统2的优选的运行参数,研磨可以继续,直到杂卤石矿12达到所选择的尺寸分布。例如,浆料16可以含有固体分布,其中固体料通过Tyler10目筛。未通过筛的材料可以通过研磨装置10再循环。在一些实施方案中,经开采的杂卤石矿12可以在另一个研磨操作中研磨,如球磨机、笼式粉碎机、自磨机、半自磨机等。杂卤石矿12可以在研磨之前、过程中或之后洗涤。在一些实施方案中,杂卤石矿12可以

根本不经洗涤,但是洗涤可以帮助控制尘化并且可以从固体杂卤石矿12中去除一些可溶性盐(例如,氯化钠)。由于在即将产生的杂卤石矿12中的可溶性盐的浓度可能不同,因此洗涤(在研磨过程中或之后)和去除可溶性盐可以对加工控制是有益的。可溶性盐的去除可以限制在后续加工中的变化。然而,如果稀NaCl盐水用作洗涤水,一些另外的NaCl则可以吸留(occlude)研磨的矿石颗粒。此外,如果在最终产品或在加工步骤中需要这样的盐,则可以根据需要将其加回到工艺中。将可溶性盐加回到经加工的矿石中可以是有益的,这是由于可以控制这样的盐的浓度。

[0021] 浆料16可以在固液分离器20中脱水,所述固液分离器20如过滤器、离心机、沉降罐、旋风分离器等。经洗涤的杂卤石颗粒22可以通过盐水净化液(brine purge)24和盐水再循环液(brine recycle)26来分离。经洗涤的杂卤石颗粒22可以进料到锻烧炉30,而盐水再循环液26可以返回到研磨装置10。盐水再循环液26可以将研磨装置10中的氯化钠(NaCl)浓度提高到设计规范,如提高到按液体重量计约20%、约50%或约75%。盐水净化液24可以流到废料处理设备(例如,蒸发池),并且盐水净化液24的去除可以控制研磨装置10中的氯化钠浓度。例如,提高盐水净化液24的流速可以降低浆料16中的氯化钠浓度。经洗涤的杂卤石颗粒22可以具有低水分含量,因此具有低氯化钠浓度。在一些实施方案中,经洗涤的杂卤石颗粒22可以进一步在新鲜的水洗液(未显示)中洗涤以进一步降低经洗涤的杂卤石颗粒22的氯化钠浓度。

[0022] 来自固液分离器20的经洗涤的杂卤石颗粒22可以在锻烧炉30中加入热以导致相转变,产生经煅烧的杂卤石32。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 Bulletin459(1944)中。为了使经洗涤的杂卤石颗粒22可浸出,经洗涤的杂卤石颗粒22可以经受约440℃至约540℃,如约480℃至约520℃的温度。除了选择的或预定的煅烧温度,煅烧温度下的时间可以至少部分地确定经煅烧的杂卤石32的可浸出性。例如,经洗涤的杂卤石颗粒22可以经受约1分钟至约60分钟的平均停留时间的煅烧温度。在其他实施方案中,平均停留时间可以维持约10分钟至约15分钟。锻烧炉30可以为例如流化床锻烧炉、闪速煅烧炉或回转炉。

[0023] 经煅烧的杂卤石32(目前为水溶性形式或处于水溶性条件下)可以进入浸出回路40,其中经煅烧的杂卤石32在所述浸出回路40中可以与水性溶剂42混合,并且任选地与固体再循环物72(其可以含有含钙化合物,如杂卤石、钾石膏($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$)、五价盐(pentasalt)($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$)等)混合以产生萃取液44和尾矿46(其可以包括无水石膏($CaSO_4$)、菱镁矿($MgCO_3$)和/或其他不溶性物质)。通过虚线封闭的浸出回路40可以通过将经煅烧的杂卤石32暴露于水性溶剂42而将钙盐与钾和镁分离,所述水性溶剂42具有在水性溶剂42的沸点或接近其沸点的温度。

[0024] 如图2所示,浸出回路40可以包括第一浸出阶段41、固液分离器45、第二浸出阶段49和另一个固液分离器53。第一浸出阶段41可以是在常压沸点或接近常压沸点的逆流系统。根据固体再循环物72的组成,固体再循环物72可以被加入到第一浸出阶段41(与经煅烧的杂卤石32)或第二浸出阶段49(如供选择的虚线所指示的)。经煅烧的杂卤石32在第一浸出阶段41中可以具有约5分钟至约180分钟的平均停留时间,如约30分钟至约90分钟。在一

些实施方案中,第一浸出阶段41中的平均停留时间可以为约60分钟。在一些实施方案中,浸出回路可以在约80℃至约120℃,如约90℃至约100℃的温度下运行。离开第一浸出阶段41的浆料43可以在固液分离器45(例如,离心机、沉降罐、旋风分离器等)中分离,产生萃取液44和固体47。固体47可以进入第二浸出阶段49,所述第二浸出阶段49还可以是在沸点或接近沸点运行的逆流系统。水性溶剂42可以流经第二浸出阶段49,形成浆料51。第二浸出阶段49中的平均停留时间可以例如,与第一浸出阶段41中的平均停留时间大致相同。在一些实施方案中,浸出阶段41、49可以具有不同的平均停留时间。浆料51可以在固液分离器53(例如,离心机、沉降罐、旋风分离器等)中分离,产生稀薄液体55和尾矿46。稀薄液体55可以再循环到第一浸出阶段41。尾矿46可以转移到储存蓄水器(例如,池、罐等)中以用于处理和/或丢弃。

[0025] 在一些实施方案中,浸出回路40可以包括单一浸出阶段。在其他实施方案中,如图2所显示的,浸出回路40可以包括两个或更多个浸出阶段。浸出阶段可以使用逆流或顺流流动运行。在一些实施方案中,钠盐可以加入到浸出回路40。钠离子(Na^+)可以减慢浸出回路40中的物质逆转回不溶性杂卤石。然而,钠盐在一些产品中可能是不希望的,因此钠的加入可以是进一步分离的根据。浸出回路40中的钠离子的益处应针对稍后的分离成分或产品中的钠污染成本进行权衡。在一些实施方案中,钠盐可以不被加入到浸出回路40。在钠盐被加入到浸出回路40的实施方案中,至少一部分盐水净化液24可以被加入到浸出回路40。

[0026] 浸出回路40可以设计成从溶液中沉淀含钙的硫酸盐化合物(例如,无水石膏等)。硫酸钙的溶解度随着温度升高以及钾离子(K^+)和镁离子(Mg^{2+})的浓度升高而降低。通过提高浸出回路40中的温度,钾离子和镁离子的浓度升高,连同较高的温度一起可以导致硫酸钙的溶解度降低,从而导致硫酸钙的沉淀。含钙硫酸盐化合物随后可以通过固液分离机制分离。使萃取液44免除钙离子(Ca^{2+})可以限制或防止在后续操作中具有水垢的问题。在一些实施方案中,浸出回路40可以在约80℃至约120℃,如约90℃至约100℃的温度下运行。

[0027] 再参照图1并继续参照图2,来自浸出回路40的萃取液44可以进入溶解器50,在溶解器50中萃取液44可以与固体132混合。固体132可以包括钾镁矾和/或软钾镁矾,加上痕量的其他固体。固体132可以由后续过程再循环,如以下所描述的。固体132可以至少部分地溶于萃取液44,其可以提高所产生的浓液体52中的钾离子和镁离子两者的浓度。溶解器50可以保持在约70℃至约130℃的温度下以促进钾镁矾的溶解。例如,溶解器50可以在约80℃的温度下运行。在一些实施方案中,溶解器50可以在浓液体52的饱和温度或高于饱和温度(例如,在115℃或在高于115℃)运行。在蒸发液体前提高浓液体52中的钾离子和镁离子的浓度可以有益地降低与蒸发相关的资金成本和/或运行成本。此外,在溶解器50中加入固体132可以稀释不希望的污染物如硫酸钙和氯化钠。

[0028] 浓液体52可以进入蒸发器60以进一步降低钙溶解度,形成浆料62并且去除水蒸气64。固液分离器70可以将浆料62分成固体再循环物72和浓缩的SOP液体74。固体再循环物72可以含有钾石膏、无水石膏和/或杂卤石。蒸发器60可以例如机械蒸气再压缩(MVR)蒸发器,其可操作地从浓液体52中去除约10wt%至约50wt%、约20wt%至约40wt%或约25wt%至约35wt%的水。在一些实施方案中,蒸发器60可以从浓液体52中去除约30wt%的水。蒸发器60可以在约80℃至约120℃,如约95℃至约100℃的温度下运行。在一些实施方案中,少量的冷却可以沉淀可去除形式的含钙类物质,如用于再循环或丢弃。浓液体52的一种或多种

组分的浓度可以高于饱和点的浓度,导致固体再循环物72的固体组分的沉淀。从浓缩的SOP液体74中去除固体再循环物72可以降低浓缩的SOP液体74中的钙浓度。这样的去除可以限制在随后的操作中具有水垢的问题并且可以通过再循环未溶解的和/或重结晶的杂卤石而允许更高的产率。

[0029] 浓缩的SOP液体74可以在离开固液分离器70后进入第一结晶器80。第一结晶器80可以通过去除另外的作为蒸气84的水可操作地产生浆料82。浆料82可以包括例如,结晶SOP和溶解的盐(例如,溶解的SOP、溶解的硫酸镁等)。第一结晶器80可以是MVR蒸发器,并且可以在比蒸发器60更低的温度下运行,如在约70°至约100℃、约80℃至约90℃的温度下或在约85℃的温度下。第一结晶器80可以从浓缩的SOP液体74中以蒸气84的形式去除约30%的水。

[0030] 浆料82可以进入固液分离器90(例如,离心机、沉降罐、旋风分离器等),其可以产生SOP母液92和SOP固体94。SOP固体94含有一些水并且可以在干燥和/或制粒操作(未显示)中加工以产生SOP(其可以含有一些其他物质,如钾石膏、痕量的氯化钠、硫酸钙等)。SOP母液92可以含有溶解的硫酸镁、溶解的SOP和少量的氯化钠和/或硫酸钙(例如,氯化钠和硫酸钙可以占总溶解固体的少于约2%)。

[0031] SOP母液92可以进入第二结晶器100。第二结晶器100可以通过去除作为蒸气104的水来产生浆料102。浆料102可以包括例如,无水钾镁矾、水镁矾、钾镁矾、软钾镁矾、SOP和/或溶解的盐(例如,溶解的SOP、溶解的硫酸镁等)。第二结晶器100可以是MVR蒸发器,并且可以在比第一结晶器80更高的温度下运行,如在约80℃至约120℃、约90℃至约110℃的温度下或在约100℃的温度下。第二结晶器100可以从SOP母液92中以蒸气104的形式去除约30wt%至约70wt%的水。在加工SOP母液92时,可以利用一个或多个多效蒸发器(MEE)代替MVR蒸发器,或除了MVR蒸发器之外可以利用一个或多个多效蒸发器(MEE)。可能需要不同的温度和流动条件。

[0032] 浆料102可以进入固液分离器110(例如,离心机、沉降罐、旋风分离器等),其可以从液体116、118中分离固体112、114。固体112、114还可以含有一些水。第一部分的固体112可以任选地从系统2中去除以在干燥和/或制粒操作中加工以产生无水钾镁矾(其可以含有一些其他物质,如痕量的氯化钠、硫酸钙等)。液体116、118可以主要含有溶解的硫酸镁,以及少量的SOP、氯化钠和/或硫酸钙(例如,SOP、氯化钠和硫酸钙可以占总溶解固体的少于约25%)。第一部分的液体116可以再循环回第二结晶器100中以回收硫酸镁。第二部分的液体118可以被转移到储存蓄水器用于处理和/或丢弃。去除第二部分的液体118可以限制或防止液体杂质如氯化钠在第二结晶器100中积聚。约20%的液体可以在液体流118中从系统2中去除,而剩余的约80%的液体可以在液体流116中再循环到第二结晶器100。在一些实施方案中,液体流118可以随后被加工以回收硫酸镁。

[0033] 所有或部分(例如,约85%)的固体可以作为固体流114转移到分解器120。如果有的话,剩余部分(例如,约15%)的固体(固体流112)可以在干燥和/或制粒操作中被加工以产生无水钾镁矾(其可以含有一些其他物质,如钾石膏、痕量的氯化钠、硫酸钙等)。

[0034] 固体流114可以与补给水122在分解器120中合并以形成浆料124。分解器120可以是例如搅拌罐系统,其在低于第一结晶器80和第二结晶器100的操作温度的温度下运行。在一些实施方案中,分解器120可以在约40℃至约80℃、约50℃至约70℃的温度下或在约60℃

的温度下运行。在分解器120中,来自固体流114的无水钾镁矾晶体的硫酸镁与硫酸钾的溶解速率比可以比来自无水钾镁矾的那些硫酸盐的化学计量比更高,从而使无水钾镁矾分解为钾镁矾。换言之,比硫酸钾更多的硫酸镁(在摩尔基础上)可以从无水钾镁矾溶解。无水钾镁矾($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$)具有1摩尔 K_2SO_4 与2摩尔 $MgSO_4$ 的比例,当硫酸镁溶解时,可以形成钾镁矾($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$),其具有1摩尔 K_2SO_4 与1摩尔 $MgSO_4$ 的比例(转化还可以使水分子加入到晶体结构中)。因此,浆料124可以含有结晶钾镁矾、溶解的硫酸钾和溶解的硫酸镁。浆料124还可以含有小量的结晶钾石膏、结晶无水钾镁矾、溶解的氯化钠和/或溶解的硫酸钙。

[0035] 浆料124可以在固液分离器130(例如,离心机、沉降罐、旋风分离器等)中分离成组分,形成固体132和液体134。固体132可以如上所述再循环到溶解器50。液体134(其可以主要含有硫酸镁)可以再循环到第二结晶器100。

[0036] 系统2可以包括图1或2未显示的其他元件或组件。例如,系统2可以包括物料处理装置如泵、螺旋输送机、倾斜台、罐、管道、传感器、阀门、控制器等。系统2可以通过一个或多个计算机(未显示)如可编程逻辑控制器(PLC)来控制。计算机可以通过一个或多个传感器(未显示)检测系统2的运行条件并相应地调节物料进入、离开系统2或在系统2内的流动。系统2可以供选择地或另外地通过一个或多个人工操作员来控制。虽然作为连续流式运行显示,但是系统2还可以配置成以批量模式运行,如本领域普通技术人员将理解到的。

[0037] 以下实施例用于更加详细地解释本发明的实施方案。该实施例不应解释为关于本发明的范围穷举或互斥。

实施例

[0038] 杂卤石矿的加工

[0039] 通过常规开采技术从新墨西哥的帕米亚盆地的矿床中提取杂卤石矿。在预破碎机中将杂卤石矿降低至直径小于约25.4mm的晶粒尺寸,然后于在闭合回路中运行的湿式棒磨机或笼式磨机(gage mill)中,使用来自Capitan Reef的含盐地下水进行研磨。约15%的矿在其通过磨机后通过Tyler10目筛;其余的矿通过磨机再循环直到其通过筛。经研磨的矿在离心机中脱水,并且使液体返回到磨机。一部分液体被净化以控制磨机中的氯化钠浓度。将湿矿转移到煅烧炉以进行热处理。将湿矿加热到约480℃至520℃的温度约5分钟至约15分钟的时间段以提高可浸出性。然后冷却经煅烧的矿并转移到浸出回路。

[0040] 经煅烧的矿在两阶段的逆流系统中浸出,所述系统如以上和图2中所公开的,其在约95℃下运行,在第一阶段中的平均保留时间为约60分钟,在第二阶段中的平均保留时间为180分钟。固液分离设备允许固体和液体在相反的方向上通过浸出回路。将水加入到第二浸出阶段并将产生的液体从第二阶段传递到第一浸出阶段。将经煅烧的冷却矿加入到第一浸出阶段,并且将第一浸出阶段后剩余的固体转移到第二浸出阶段。主要含有硫酸钙(例如无水石膏)以及较小量的其他含钙盐(例如,钾石膏、杂卤石、五价盐等)的固体从第二浸出阶段提取。这样的固体可以与溶解的种类存在于平衡条件下,如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),第112页中所描述的。可以选择用于浸出系统的条件以优化一种或多种种类的回收(例如,基于经济考虑、总产品

回收等)。大致如表1所示的具有溶解的盐的浓聚物的萃取液从第一浸出阶段提取。物质还在针对 MgSO_4 、 K_2SO_4 和水的相图上显示为点A,如图3所示。图3中的相图的水平轴代表溶液中 MgSO_4 的摩尔浓度,而垂直轴代表溶液中 K_2SO_4 的摩尔浓度。

[0041] 表1. 萃取液组成

[0042]

化合物	Wt%	g/100g H_2O	mol/1000mol H_2O
K_2SO_4	5.75	6.50	6.71
MgSO_4	3.97	4.49	6.71
NaCl	0.36	0.41	1.26
CaSO_4	0.17	0.19	0.25

[0043] 将萃取液转移到溶解器并与钾镁矾固体(尽管其他含钾盐可能存在)混合以提高溶液中硫酸钾和硫酸镁的浓度。将溶解器维持在至少80℃的温度下。加入钾镁矾固体回收钾,增加液体浓度,同时维持钾与镁的1:1的摩尔比,并且降低不希望的钙盐的溶解度。所产生的浓液体的组成大致如下表2所示,以及如图3所示的相图上的点B。

[0044] 表2. 浓液体组成

[0045]

化合物	Wt%	g/100g H_2O	mol/1000mol H_2O
K_2SO_4	12.0	15.5	16.1
MgSO_4	8.29	10.7	16.0
NaCl	0.30	0.39	1.21
CaSO_4	0.15	0.20	0.26

[0046] 将浓液体转移到MVR蒸发器以提高 K_2SO_4 和 MgSO_4 的浓度,这可以通过沉淀含钙类物质来降低溶液中钙的浓度。蒸发器系统在约95℃至约120℃下运行,并且从浓液体中去除约30wt%的水。经沉淀的杂卤石通过固液分离装置分离并且再循环到浸出回路。在浓缩的SOP液体中的 CaSO_4 浓度与在浓液体中的 K_2SO_4 相比低得多;低 CaSO_4 浓度对维持SOP的产品质量可以是重要的。所产生的浓缩的SOP液体的组成大致如下表3所示以及如图3所示的相图上的点C。

[0047] 表3. 浓缩的SOP液体的组成

[0048]

化合物	Wt%	g/100g H_2O	mol/1000mol H_2O
K_2SO_4	14.3	20.3	21.0
MgSO_4	9.82	14.0	20.9
NaCl	0.40	0.57	1.77
CaSO_4	0.03	0.05	0.06

[0049] SOP晶体在MVR结晶器系统中由浓缩的SOP液体形成,所述MVR结晶器系统在约85℃下运行,从浓缩的SOP液体中去除约30%的水。将SOP晶体与所产生的SOP母液分离,并且根据需要干燥和制粒。SOP母液的浓度大致如下表4所示,以及如图3所示的相图上的点D。干燥的SOP晶体的组成大致如表5所示。

[0050] 表4. SOP母液的组成

[0051]

化合物	Wt%	g/100gH ₂ O	mol/1000mol H ₂ O
K ₂ SO ₄	15.0	22.8	23.5
MgSO ₄	16.4	24.8	37.0
NaCl	0.55	0.84	2.59
CaSO ₄	0.03	0.05	0.06

[0052] 表5.干燥SOP的组成

[0053]

化合物	Wt%
K ₂ SO ₄	98.4
MgSO ₄	1.05
NaCl	0.03
CaSO ₄	0.20

[0054] 将SOP母液转移到第二MVR结晶器系统,所述系统在约100℃下运行,在其中结晶无水钾镁矾。在离心机中将无水钾镁矾与液体分离。将一部分液体再循环回第二MVR结晶器中,并且将一部分净化。将一部分无水钾镁矾固体干燥并根据需要制粒。干燥无水钾镁矾的组成大致如表6所示。由于相图的无水钾镁矾区域与钾镁矾区域重叠(即,无水钾镁矾和钾镁矾各自与相同浓度的溶解的组分的溶液平衡),因此溶液的组成难以在图3所示的相图上定位。此外,由于无水钾镁矾区域中的等温线相对于在相图的其余部分的等温线反转,勾画图3所示的相图上的无水钾镁矾区域可能会使相边界模糊不清。由于该原因,相图的无水钾镁矾区域显示在图4中。点D出现在图3的相图和图4的相图两者上。不束缚于特定理论,认为液体遵循深色的路径到图4的相图上的点E。然而,无水钾镁矾的结晶可以遵循相图上的不同路径。

[0055] 表6.预测的干燥的无水钾镁矾的组成

[0056]

化合物	Wt%
K ₂ SO ₄	41.15
MgSO ₄	58.4
NaCl	0.31
CaSO ₄	0.05

[0057] 将剩余的无水钾镁矾固体转移到在约60℃下运行的搅拌罐。补给水也加入到罐中。MgSO₄和K₂SO₄不一致地溶解在水中,MgSO₄优选浸出到溶液中。不束缚于特定理论,认为无水钾镁矾在钾镁矾结晶的同时溶解。无论机理如何,一些无水钾镁矾的盐变成一部分钾镁矾晶体。将钾镁矾与水(其含有溶解的MgSO₄和一些K₂SO₄)分离,如图4所示的相图上的点F所示,并且将固体再循环到溶解器。将液体再循环到第二MVR结晶器。

[0058] 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,如本文所述制备SOP可以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。本发明的一些系统可以仅需要两个结晶器,使资本和运行成本低于使用多于两个结晶器或需要大蒸发池的加工系统。在一些实施方案中,产品的比例根据市场需

求而不同。例如,加工系统可以运行以使所有或接近所有的钾变成SOP,而镁可以从系统中净化以结晶成泻利盐、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。产品混合可以根据需要转变,以使产品的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工厂的经济风险。

[0059] 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,系统可以这样设计,以使需要运行的大多数电力由一个或多个发电系统产生。系统可以连接到当地电网;电网可以持续供应少量的电,或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。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运行而无需向当地设施供应商销售多余的电力。但是,设施成本可以通过限制必须购买的电力的量来进行控制。系统还可以配置成从工艺的一部分中回收能量(例如,作为热)用于工艺的另一部分。

[0060] 一部分经回收的硫酸钾晶体(例如,颗粒钾碱)和/或无水钾镁矾晶体可以具有细的颗粒尺寸。这样的细的物质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优选用于三束撒布机(triple-beam spreader)或通常用于农场的类似的散布设备。更粗糙的颗粒通常导致较低的尘化并且具有比更细的颗粒更低的损失。

[0061] 聚集可以在常规设备中实现,如盘式造粒机、鼓式造粒机、压实机等。常规的有机和/或无机粘合剂可以引入以形成具有所选择的尺寸、硬度、纯度等的颗粒或球粒。颗粒可以与磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、纤维基物质、聚合物、淀粉等聚集。例如,颗粒可以与磷酸一铵或硝酸铵聚集。

[0062] 通过本文公开的方法形成的产品的聚集可以区别于天然矿物产品的聚集(即,在未重结晶的情况下由采矿作业产生的晶体)。例如,由结晶形成的无水钾镁矾可以在常规的聚集过程中加入水分子。不束缚于任何特定理论,认为重结晶的无水钾镁矾在与水接触时可以部分分解。水随后可以通过水合变成结晶结构的部分。虽然该水合可以有助于形成具有希望的物理性质的颗粒,但是还可以降低颗粒中钾的重量分数(一般地表达为 K_2O 含量)。为了避免钾含量的稀释,可以希望的是通过结晶结构防止或逆转水摄取。

[0063] 在一些实施方案中,结晶的颗粒可以在聚集前部分地在一个或多个阶段中脱水。例如,颗粒可以加热到约20℃或更高的温度,接着第二次加热到约90℃或更高的温度(该过程在本领域称为“固化”)。在一些实施方案中,颗粒可以通过加热到至少200℃或至少250℃的温度来脱水。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,颗粒可以在聚集过程之后脱水。例如,聚集的物质可以加热到约100℃或更高的温度,或加热到约250℃或更高的温度。在某些实施方案中,外壳可以在聚集物质之上形成。例如,水(例如水雾、蒸汽等)可以加入到聚集的物质,并且一部分的水可以变得掺入聚集的物质的最外部分的结晶结构中。因此,水合的结晶物质的外壳可以包围或包封内核。

[0064] 在一些实施方案中,其他产品可以从多个工艺流程中回收。例如,分解器120中产生的一部分钾镁矾可以去除、干燥并制粒。作为另一个实例,一些产品可以包括混合物或溶液,如溶解级的化肥或可通过浮选分离的产品。

[0065] 以下描述本发明的另外的非限定性的示例性实施方案。

[0066] 用于由未加工的杂卤石矿产生基本纯的硫酸钾(K_2SO_4)的方法可以包括在水性介质的存在下粉碎或研磨未加工的杂卤石矿,以产生杂卤石的湿的细固体颗粒。杂卤石的固体颗粒可以与水性介质分离。杂卤石的固体颗粒可以在至少约440℃的温度下,如至少480℃的温度下煅烧足够的时间,以将至少一部分杂卤石的固体颗粒转化为包含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 的水溶性组合物。水溶性组合物随后可以至少部分地溶于水性介质中以形成溶液。硫酸钾和硫酸镁可以从水溶性组合物中浸出以产生萃取液,所述萃取液具有按重量计至少约6.0%的 K_2SO_4 含量和按重量计至少约4.0%的 $MgSO_4$ 含量。可以将钾镁矾引入到萃取液以产生包含 K_2SO_4 和 $MgSO_4$ 的浓缩的液体。可以在经调解的条件下将水从浓缩的液体中蒸发以产生 K_2SO_4 和 $MgSO_4$ 浓度比在浓缩的液体中更高的第一蒸发溶液,并在第一蒸发步骤中沉淀含钙类物质。沉淀的含钙类物质可以与第一蒸发溶液分离以产生包含 K_2SO_4 和 $MgSO_4$ 的超浓缩的滤液溶液。足够的水可以从超浓缩的溶液中蒸发以产生硫酸钾的晶体和第二蒸发溶液,所述第二蒸发溶液在第二蒸发步骤中的钾浓度降低。硫酸钾的晶体可以与第二蒸发溶液分离以提供基本纯的硫酸钾产品,如化肥级SOP。第二蒸发溶液可以进一步加工以回收固体无水钾镁矾,并且至少一部分固体无水钾镁矾可以分解以形成钾镁矾。至少一部分硫酸钾的晶体可以聚集用于后续的储存、运输、销售和使用。

[0067] 虽然本发明易于进行各种修改和供选择的形式,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具体公开的形式。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、等同形式和供选择的方案。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合并,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质的加工中 useful。

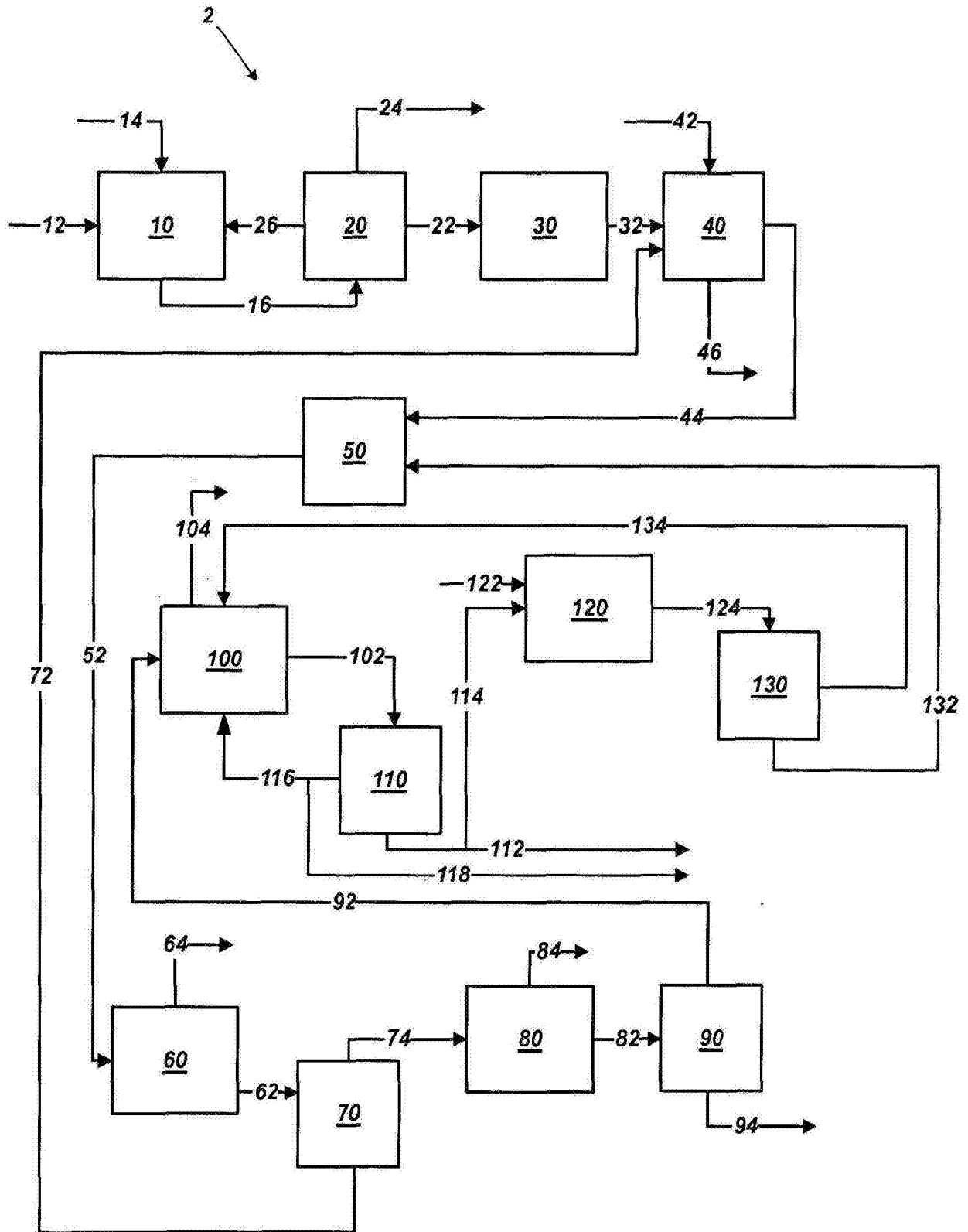


图1

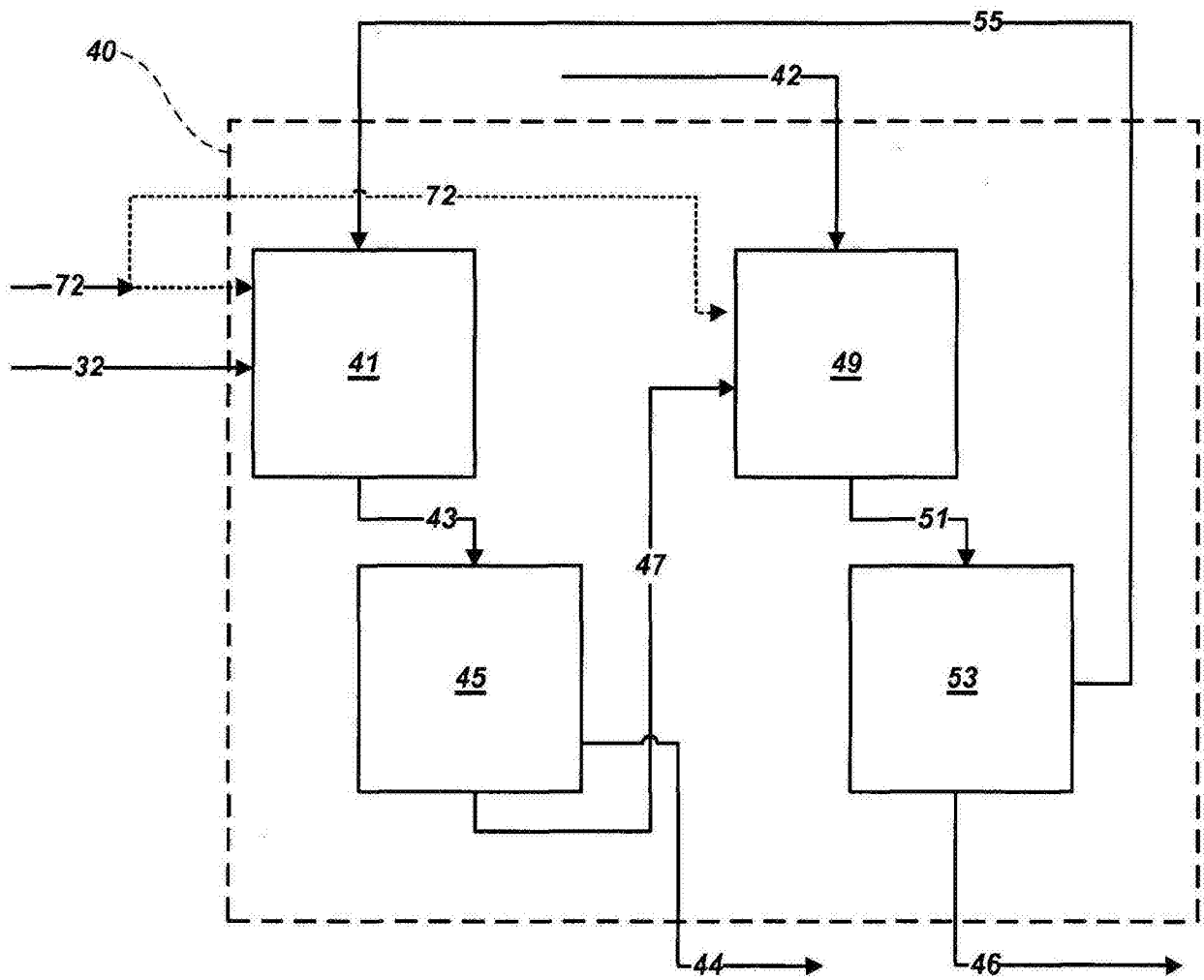


图2

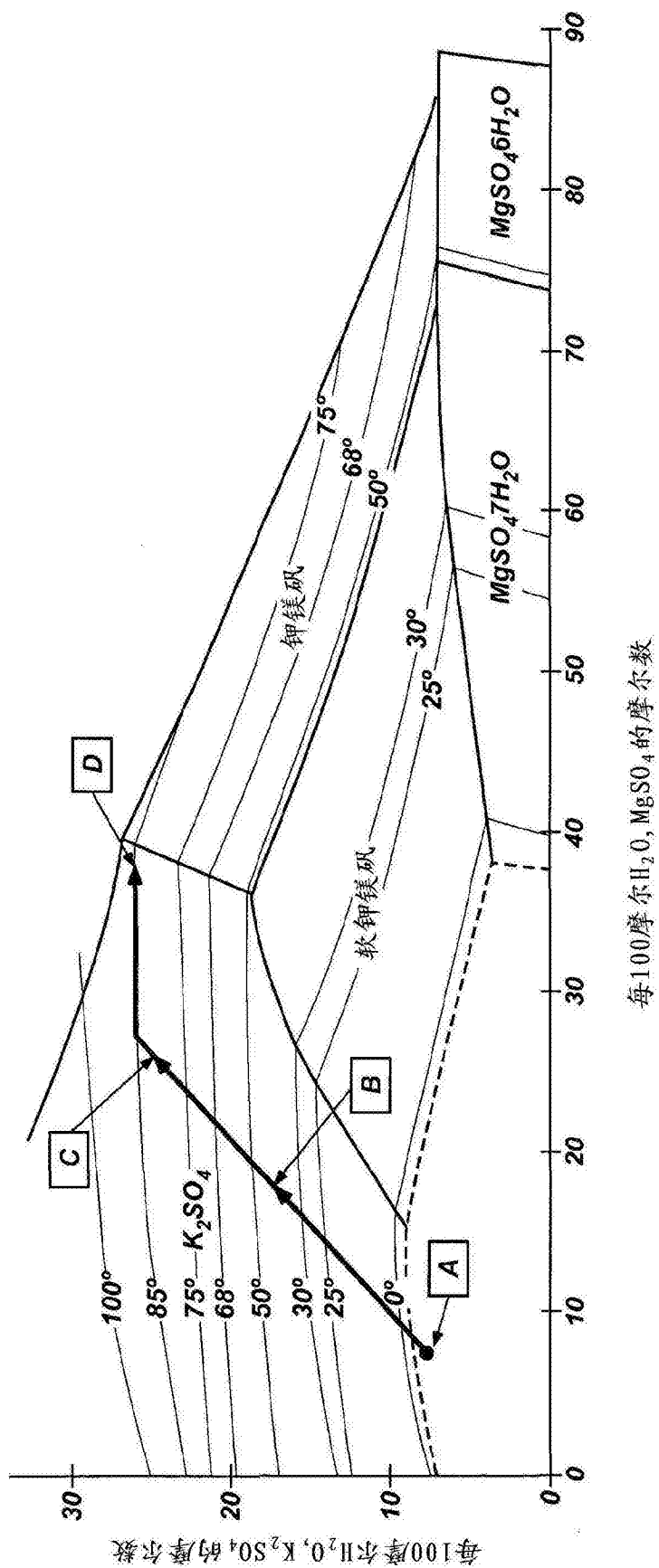


图3

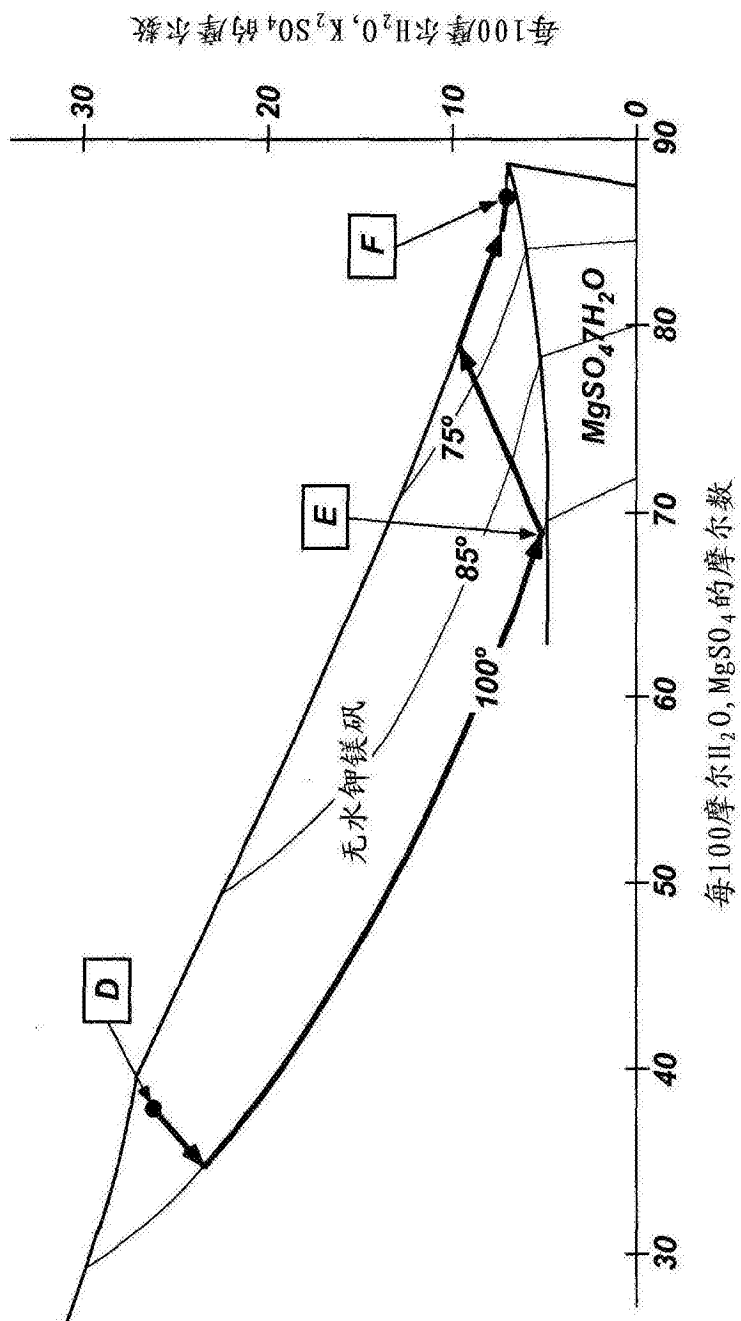


图4