

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C01D 3/06 (2006.01)

C01D 3/16 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

专利号 ZL 02827765.1

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304292C

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02827765.1

[86] 国际申请 PCT/IN2002/000018 2002.1.31

[87] 国际公布 WO2003/064323 英 2003.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.2

[73] 专利权人 科学和工业研究委员会

地址 印度新德里

[72] 发明人 拉金德尔·纳特·沃赫拉

普什皮特·库马尔·高希

马赫什库马·拉姆科·甘地

希曼树·拉布杉克·乔西

哈西娜·哈吉卜海·德里亚

罗西特·哈沙缀·达夫

库什克·哈尔德

基肖尔玛·曼莫汉达斯·马耶西尔

索汉·拉尔·达加

[56] 参考文献

GB 1500288A 1978.2.8

US 3099528A 1963.7.30

GB 1142901A 1969.2.12

CN 1275531A 2000.12.6

US 3536444A 1970.10.27

审查员 李应会

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

从盐卤中回收低钠盐的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从盐卤中回收低钠盐的新方法，所述方法包括，使盐卤(盐工业中的副产物)脱硫酸盐，在盐池中蒸发盐卤，用水处理固体混合物以制备氯化钠和氯化钾的混合物，以及选择性地采用已知技术制备“自由流动”的和碘化的低钠盐。

- 1、一种回收低钠盐的方法，该方法包括以下步骤：
 - a) 用氯化钙溶液处理盐卤以生成不溶的硫酸钙；
 - 5 b) 分离步骤(a)所述的硫酸钙，以获得脱硫酸盐的盐卤；
 - c) 在盐池中蒸发所述的脱硫酸盐的盐卤，直至其密度达到 30-33^{°Be'}，此时过多的盐在盐池中被沉淀下来；
 - d) 从浓缩的盐卤中分离所述的过多的盐；
 - e) 将步骤(d)所述的浓缩的盐卤转至光卤石池中，继续曝晒蒸发水分以达到密度为 34.5-36^{°Be'}，此时出现固体沉淀物；
 - 10 f) 从最终的盐卤中分离步骤(e)所述的固体沉淀物，该固体沉淀物是氯化钠和光卤石的混合物；
 - g) 在搅拌下用水处理步骤(f)所述的固体沉淀物 20-60 分钟，以产生所需的钠盐组合物和一种液体，该液体与所述固体产物相平衡，并主要含有氯化镁，也含有溶解的氯化钠和氯化钾；
 - 15 h) 从所述液体中离心分离步骤(g)所述的固体产物；和
 - i) 在 90℃-130℃温度下，干燥步骤(h)所述的固体产物，从而获得低钠盐。
- 2、如权利要求 1 所述的方法，其中，用添加剂处理步骤(i)所述的低钠盐，以获得自由流动的低钠盐。
- 20 3、如权利要求 1 所述的方法，其中，用碱金属碘酸盐处理步骤(i)所述的低钠盐，以获得碘化的低钠盐。
- 4、如权利要求 1 所述的方法，其中，回收低钠盐的效率通过使步骤(h)所述的盐卤再循环而得到提高。
- 25 5、如权利要求 1 所述的方法，其中，从密度为 29-30^{°Be'} 的盐卤中直接生产低钠盐，所述盐卤含有氯化钠、氯化钾和 Mg^{2+} 。
- 6、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述盐卤来源于海水或地下。
- 7、如权利要求 6 所述的方法，其中所述的盐卤为硫酸盐含量低的盐卤。
- 30 8、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤(a)中所述的氯化钙溶

液的浓度为 80-450 克/升。

9、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (a) 中所述的氯化钙来自于苏打灰工业的蒸馏器副产物废料。

10、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (b) 中所述的脱硫酸盐
5 盐卤含有浓度为 90-135 克/升的氯化钠和浓度为 20-25 克/升的氯化钾。

11、如权利要求 1 所述的方法，其中，通过在 30-33 °Be' 的范围内改变脱硫酸盐盐卤的密度而调整步骤 (c) 中所述的氯化钾和氯化钠的比例使氯化钾在 20%-70%范围内。

12、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (g) 中所述的水与固体
10 沉淀物的比例为 0.30-0.50:1.00。

13、如权利要求 1 所述的方法，其中，在常温条件下实施步骤 (a-h)，而在 90°C-130°C 温度下实施步骤 (i)。

14、如权利要求 2 所述的方法，其中，步骤 (i) 中所使用的添加剂是轻质碳酸镁，其浓度为低钠盐的 0.01 重量%-0.05 重量%。

15 15、如权利要求 3 所述的方法，其中，步骤 (i) 中所使用的碱金属碘酸盐是碘酸钾，其浓度为低钠盐的 10-50 ppm。

16、如权利要求 1 所述的方法，其中，将在步骤 (h) 中进行所述分离后获得的上清液在光卤石池中再循环，以使该方法的产量增加至 87%-90%，所述比例是根据所用盐卤中的钾含量计算而得的。

20 17、如权利要求 1 所述的方法，其中，所获得的低钠盐中的钙和镁的含量为 0.01%-2.0%，所述钙和镁由所用盐卤中获取，而非额外地加入。

18、如权利要求 1 所述的方法，其中，从盐卤中分离的低钠盐的产量为 0.03-0.07 千克/升。

25 19、如权利要求 4 所述的方法，其中，在采用再循环步骤后，从盐卤中分离的低钠盐的产量为 0.04-0.09 千克/升。

20、如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 e) 中所述的密度为 35.5 °Be' 。

从盐卤中回收低钠盐的方法

5 技术领域

本发明涉及一种以节省成本的方式从盐卤中回收低钠盐的方法。低钠盐主要为氯化钠 (NaCl) 和氯化钾 (KCl) 的混合物, 对那些患有诸如高血压等疾病的人群是有益的, 因为建议这一人群减少摄入普通盐。

10

背景技术

已知钾盐是一种存在于多种水果、蔬菜和如干豌豆、蚕豆等豆类中的矿物质, 其可以防治高血压。低钠盐中存在的钾抑制了钠诱发的血压增高。可参见 Benjamin T. Burton 的“海因茨营养手册 (The Heinz
15 Handbook of Nutrition)”第二版, 132-133 页, 该书由 McGraw Hill Book Co. 公司为 H. J. Heinz Co. 公司出版, 书中提到膳食中对钾的需求大致与钠相同。书中还提到肌无力、加剧的神经质表现和易激惹性、精神性定向障碍、心脏活动不规则都是钾缺乏的表现。许多人, 尤其是贫穷国家的人, 由于无法获得足够的新鲜水果和蔬菜, 因此只有通过其他途径
20 来满足他们对膳食中钾的需求。

由于人们几乎每天都摄入盐, 而且人们只食用非常少量的盐, 所以其为微量营养素的绝佳载体, 一个重要的例子就是碘化盐。类似地, 可以使用富集了氯化钾的盐来满足对盐的必需膳食的需求。结果, 低钠盐正在流行起来, 但是在多数情况下盐中的钾含量较低。所述情况部分是由于食用级氯化钾较为昂贵, 增加了盐的总成本 (见表 1), 所以导致许多
25 人无法负担其价格。

可参见 Alves de Lima 等人 2000 年 9 月 12 日专利号为 BR 9806380 A 的专利, 发明名称为“通过混合方法生产食用盐 (Production of

dietetic salt by mixing)”，该专利中提到，可以通过将海盐与氯化钾、碘酸钾 (KIO_3) 和硅酸铝钠混合而得到低钠食用盐，藉此 4 份氯化钠混合 6 份氯化钾。这一生产方法的缺陷在于，生产者不得不分别获取氯化钠和氯化钾，再将其混合才能得到固体混合物，而且得到真正均质的固体混合物是十分困难的。

也可参见 Shuqing Wang 的 2000 年 11 月 1 日专利号为 CN 1271541 A 的专利，发明名称为“多成分低钠营养盐 (Multi-element low-sodium nutritive salt)”，该专利公开了一种低钠营养盐的生产方法，即在真空环境下从饱和盐水中使盐结晶而得到盐，将得到的盐与其他盐如氯化钾和七水合硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 均匀混合，再与碘酸钾和亚硒酸钠 (Na_2SeO_3) 溶液混合，然后干燥，最终与活性乳酸钙和乳酸锌混匀。这一生产方法的缺陷在于，即使不考虑将各种组分混合成均质固体混合物的困难性，从热饱和盐水中结晶出盐也会消耗大量能量，从而增加产品的成本。

15

发明内容

本发明的主要目的提供一种从盐卤中回收低钠盐的方法，该方法消除了以上详述各方法的缺陷。

本发明的另一个目的是通过形成粗制光卤石的中间产物进行所述回收，粗制光卤石是氯化钠和由氯化钾、氯化镁 (MgCl_2) 形成的复盐 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的混合物。可以从低硫酸盐盐卤获得粗制光卤石，而低硫酸盐盐卤又可以从自然存在的低硫酸盐盐水中制得或甚至可以从高硫酸盐的盐水中获得，例如通过脱硫酸盐方法从海盐水 (sea brine) 或地下盐水 (sub-soil brine) 获得，所述方法在 2001 年 10 月 22 日的申请号为 PCT/IN01/00185 的专利合作条约 (PCT) 专利申请里有所描述。

本发明的另一个目的是，改变盐池中粗制光卤石的组成成分以使最终组合物中的氯化钠和氯化钾根据不同要求有所变化。

本发明的另一个目的是，可从盐卤中直接把诸如钙和镁的有价值营

营养物质加入盐中，因而无须额外地加入这些营养物质。

本发明的另一个目的是，除了最后在烘箱内使产物干燥的步骤外，其他步骤均在常温条件下生产低钠盐。

本发明的另一个目的是，采用已知方法，用合适的添加剂处理低钠盐，使盐获得自由流动特性以及并对盐进行碘化处理。

本发明涉及从盐卤中回收低钠盐的方法，所述盐卤是制盐工业中的副产物。该方法包括：用氯化钙（ CaCl_2 ）处理盐卤以沉淀硫酸钙（ CaSO_4 ），在结晶器中将脱硫酸盐盐卤曝晒蒸发以制成氯化钠和光卤石的固体混合物，以及用水处理所述混合物以制成低钠盐。将所述低钠盐干燥并用添加剂处理，以使之获得自由流动的特性。所述方法可以作如下变动，在普通盐结晶前可将盐水先行脱硫酸盐，所述方法在2001年10月22日的申请号为PCT/IN01/00185的PCT专利申请里有所描述。

因此，本发明提供了一种回收低钠盐的方法，该方法包括以下步骤：

- a) 用氯化钙溶液处理盐卤以生成不溶的硫酸钙；
- 15 b) 分离步骤（a）所述的硫酸钙，以获得脱硫酸盐的盐卤；
- c) 在盐池中蒸发所述的脱硫酸盐的盐卤，直至其密度达到30-33 $^{\circ}\text{Be}$ ，此时过多的盐在盐池中被沉淀下来；
- d) 从浓缩的盐卤中分离所述的过多的盐；
- e) 将步骤（d）所述的浓缩的盐卤转至光卤石池中，继续曝晒蒸发水分以达到密度为34.5-36 $^{\circ}\text{Be}$ ，此时出现固体沉淀物；
- 20 f) 从最终的盐卤中分离步骤（e）所述的固体沉淀物，该固体沉淀物是氯化钠和光卤石的混合物；
- g) 在搅拌下用水处理步骤（f）所述的固体沉淀物20-60分钟，以产生所需的钠盐组合物和一种液体，该液体与所述固体产物相平衡，并主要含有氯化镁，也含有溶解的氯化钠和氯化钾；
- 25 h) 从所述液体中离心分离步骤（g）所述的固体产物；和
- i) 在90 $^{\circ}\text{C}$ -130 $^{\circ}\text{C}$ 温度下，干燥步骤（h）所述的固体产物，从而获得低钠盐。

另外，本发明提供了一种生产低钠盐的方法，该方法包括：（i）用

氯化钙对盐卤进行处理, 该盐卤含有 25-65 g/L (克/升) 硫酸盐、密度为 29-30 °Be' (波美度), 来自于任一来源/方法, 该来源/方法在 2001 年 10 月 22 日的申请号为 PCT/IN01/00185 的 PCT 专利申请里有所描述, 所述氯化钙的浓度为 80-450 g/L, 为生成硫酸钙, 氯化钙与盐卤中硫酸盐的摩尔比为 0.9-1.1 摩尔: 1 摩尔; (ii) 从脱硫酸盐盐卤中分离硫酸钙; (iii) 在盐池中将含有 90-135 g/L 氯化钠和 20-25 g/L 氯化钾的脱硫酸盐盐卤蒸发, 直至其密度达到 30-33.0 °Be', 此时过多的盐在盐池中被沉淀下来; (iv) 通过轻轻移出盐卤的方法从浓缩盐卤中分离过多的盐; (v) 在第二组盐池中将盐卤进一步蒸发, 直至其密度达到 35.5 °Be', 此时在盐池中沉淀出所需的氯化钠和光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的混合物; (vi) 将固体沉淀物刮下并堆起, 并排出母液; (vii) 在搅拌容器中, 按 0.3-0.5 份水对应 1 份固体沉淀物的比例搅拌处理所述固体沉淀物, 处理 20-60 分钟后制成低钠盐固体和一种与其相平衡的液体; (viii) 通过离心将所述固体从液体中分离出来; (ix) 在光卤石池中, 将溶有氯化镁和 30-55 g/L 的氯化钠和氯化钾的液体再循环, 以回收更多的钠盐和钾盐; (x) 采用已知技术, 在 90°C-130°C 温度下干燥低钠盐; (xi) 用 25-50 ppm (百万分之一) 的碘酸钾和 0.01 重量%-0.05 重量% 的轻质碳酸镁, 或盐中残留的氯化镁与碳酸钠 (Na_2CO_3) 反应后就地产生的碳酸镁, 处理干燥后的物质, 使之具有自由流动的特性。

在本发明的另一个实施方案中, 从密度为 29-30 °Be' 的盐卤中直接生产低钠盐, 所述盐卤含有氯化钠、氯化钾和 Mg^{2+} 。

在本发明的一个实施方案中, 用所需量的氯化钙处理盐卤, 使密度为 29-30 °Be' 的盐卤中的硫酸盐浓度减少到处理后的 1-15g/L, 以促进光卤石的形成。

在本发明的另一个实施方案中, 可以将脱硫酸盐盐卤在盐池中蒸发足够长的一段时间, 直到其密度达到 30-33 °Be', 此时, 就会从浓缩的盐卤分离出过多的盐。

在本发明的另一个实施方案中, 可以将脱硫酸盐盐卤在盐池中进一

步蒸发足够长的一段时间，直到其密度达到 $34.5\text{--}36^{\circ}\text{Be}'$ ，此时，会沉淀出含有氯化钠和光卤石的混合物。

在本发明的另一个实施方案中，按 $0.3\text{--}0.5\text{ kg}$ 水对应 1 kg 粗制固体沉淀物的比例处理所述的固体沉淀物，以分解光卤石，通过离心得到
5 不含液体的干燥固体，然后将其在烘箱内干燥。

在本发明的另一个实施方案中，采用已知技术，使用合适的微量营养物质添加剂和所需的自由流动助剂，对氯化钠/氯化钾的固体组合物进行处理，以最终获得具有满意特性的产品。

在本发明的另一个实施方案中，将在步骤 (h) 中进行所述分离后获得的
10 的上清液在光卤石池中再循环，以使该方法的产量增加至 $87\%\text{--}90\%$ ，所述比例是根据所用盐卤中的钾含量计算而得的。

在本发明的另一个实施方案中，所获得的低钠盐中的钙和镁的含量为 $0.01\%\text{--}2.0\%$ ，所述钙和镁由所用盐卤中获取，而非额外地加入。

在本发明的另一个实施方案中，从盐卤中分离的低钠盐的产量为
15 $0.03\text{--}0.07\text{ 千克/升}$ 。

在本发明的另一个实施方案中，在采用再循环步骤后，从盐卤中分离的低钠盐的产量为 $0.04\text{--}0.09\text{ 千克/升}$ 。

具体实施方式

20 按照 2001 年 10 月 22 日的申请号为 PCT/IN01/00185 的 PCT 专利申请的描述，使用氯化钙处理盐卤，该盐卤是一种制盐工业的副产物，密度为 $29\text{--}30^{\circ}\text{Be}'$ 。

放入盐池的脱硫酸盐盐卤经蒸发水分后，沉淀出普通盐类，盐卤密度亦升高。盐卤密度的升高程度不仅取决于曝晒蒸发水分时需要沉淀出的
25 的过多的盐的量，而且取决于最终产物中氯化钾和氯化钠的所需含量。这一所需含量是氯化钾占 $20\%\text{--}70\%$ ，其与结晶器中的盐卤的密度 $30.5\text{--}33^{\circ}\text{Be}'$ 相当。在去除过多的盐之后，盐卤被转至光卤石结晶器池中，在那里，在盐卤的密度在 $33\text{--}36^{\circ}\text{Be}'$ 范围内，光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和氯化钠的混合物被结晶出来。

按已知方法，在容器内按 0.3-0.5 kg 水对应 1 kg 固体混合物的比例搅拌处理光卤石复盐和氯化钠的混合物，以分解所述复盐，并生成氯化钠和氯化钾的固体混合物。将液体-固体混合物离心，得到的上清液中主要含有氯化镁和一些（30-55 g/L）溶解的氯化钾和氯化钠，将该上清液转至光卤石池进行再循环，以回收残余的氯化钾和氯化钠。

将离心后得到的固体残余物，在盘式干燥器中、以 90°C-130°C 的温度干燥，而后用 0.01%-0.05% 的轻质碳酸镁（密度为 100-150 g/L）处理，再次干燥后以获得相同的自由流动特性。如果需要，可用碘酸钾水溶液（10-50 ppm I，优选 25-50 ppm）使低钠盐碘化，使其成为自由流动的碘化低钠盐而适于销售。

在化学技术领域，由于低钠盐具有良好的营养价值，所以认为从作为制盐工业的副产物的盐卤中回收低钠盐的方法十分重要。该方法包括，用苏打灰工业中含氯化钙的蒸馏器副产品废料或纯氯化钙，对盐卤进行化学处理，以分离硫酸盐；通过在盐池中浓缩盐卤，来生产盐和光卤石的混合物，再对所述混合物进行处理而最终制成低钠盐。还可以选择性地使用合适的添加剂，将其制成自由流动的和碘化的低钠盐。

本发明公开了一种从盐池里的盐水/盐卤中，直接制备含有不同比例的氯化钠和氯化钾的低钠盐的方法，该方法不需在盐中额外地加入食用级氯化钾和其他营养物质。本发明中采用的创新性步骤为：(i) 意识到将密度为 29-30 °Be' 的脱硫酸盐盐卤通过进一步蒸发水分生成氯化钠和光卤石的混合物，所述脱硫酸盐盐卤可作为直接回收低钠盐的来源；(ii) 以某种方式控制脱硫酸盐盐卤的密度和光卤石池的装料量，以调整粗制光卤石混合物中的氯化钠含量；(iii) 以某种方式分解固体混合物状态的复盐，以可能的最高产量得到所需比例的氯化钠和氯化钾混合物；(iv) 采用简单的工业离心方法，以得到所需纯度的低钠盐组合物，而无需对固体盐组合物进行任何洗涤；和 (v) 在光卤石池中对离心产生的上清液进行再循环，以从给定量的盐卤中回收最大量的低钠盐。

以下实施例均为示例性的，因而不能解释为对本发明范围的限制。

实施例 1:

在此实施例中, 将 35 L (升) 地下来源的密度为 29 °Be' 的盐卤用于生产低钠盐, 经化学分析所述盐卤具有以下成分: $Mg^{2+} = 48.0 \text{ g/L}$, $Ca^{2+} = 0.5 \text{ g/L}$, $Na^+ = 37 \text{ g/L}$ (即 95 g/L NaCl), $K^+ = 11.2 \text{ g/L}$ (即 21.5 g/L KCl), $Cl^- = 191.1 \text{ g/L}$, $SO_4^{2-} = 26.7 \text{ g/L}$ [0.278 M (摩尔每升)], 含有 9.73 摩尔的 SO_4^{2-} 的该盐卤, 用 9.75 摩尔的 Ca^{2+} (即 2.46 L 的含 440 g/L 氯化钙的氯化钙溶液, 该溶液由石灰石和盐酸溶解后得到) 脱硫酸盐。去除石膏后, 蒸发脱硫酸盐的盐卤, 达到密度为 35.5 °Be'。分离出 7 kg 含有氯化钠和光卤石的混合物的粗制光卤石。该粗制光卤石具有如下化学成分: $Mg^{2+} = 5.46\%$, $Ca^{2+} = 0.35\%$, $Na^+ = 16.69\%$ (即 42.09% NaCl), $K^+ = 5.26\%$ (即 10.05% KCl), $Cl^- = 47.49\%$, $SO_4^{2-} = 0.38\%$, $H_2O = 24.4\%$ 。

将上述所有物质与 2.8 L 水在搅拌容器中持续搅拌 30 分钟。轻轻移出上清液, 2.61 kg 重量的固体残余物过滤后经化学分析具有如下成分: $Mg^{2+} = 0.52\%$, $Ca^{2+} = 0.55\%$, $SO_4^{2-} = 0.4\%$, NaCl = 76.1%, KCl = 21.5%。

所述上清液体积为 4.02 L, 除了少量氯化钠和氯化钾以外, 主要含有氯化镁。将此液体蒸发水分至密度为 35.5 °Be', 将得到的光卤石进行和上述过程类似的处理, 获得额外的 0.4 kg 的低钠盐。由此, 以氯化钾为基准的总回收率接近 87%。

实施例 2:

在此实施例中, 在野外进行实验, 采用来自地下的盐卤, 在衬有带标尺的薄塑料 (thin gauge plastic) 的浅盐池中利用太阳能蒸发水分, 使用塑料是为了避免渗漏。将实施例 1 所述的 1500 L 盐卤进行上述处理, 该盐卤中总硫酸盐含量为 417 摩尔。采用与硫酸盐相等当量的、实施例 1 中所述浓度的氯化钙溶液, 对盐卤进行脱硫酸盐。在去除石膏后, 将脱硫酸盐盐卤加入到盐池中, 蒸发水分至密度为 32.5 °Be'。在第二个盐池中, 将盐卤进一步蒸发水分, 在液体密度为 35.5 °Be' 时, 沉淀出重量为 205 kg 氯化钠和光卤石的混合物。所述混合物经化学分析后, 发现主要含有以下成分: $Mg^{2+} = 7.81\%$, $Na^+ = 6.34\%$, $K^+ = 7.37\%$, $Cl^- = 39.38\%$ 。

将从最终的盐卤中分离出来的上述固体，与 82 L 水在搅拌容器中搅拌 1 小时，直至几乎全部镁溶解在上清液（180 L）时将其离心，此时有部分氯化钠和氯化钾也溶于上清液中。离心后得到 55 kg 低钠盐，其具有如下成分： $\text{Mg}^{2+} = 0.57\%$ ， $\text{Ca}^{2+} = 0.35\%$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 0.25\%$ ， $\text{NaCl} = 53.58\%$ ，
5 $\text{KCl} = 44.52\%$ 。

采用与实施例 1 中类似的方法在盐池中使上清液蒸发水分，并采用如前所述的方法用水处理沉淀出的固体，回收额外的 6.0 kg 低钠盐，由此，低钠盐的回收总量为 61 kg。

实施例 3:

10 在此实施例中，将含有高硫酸盐的海水来源的盐卤用于回收低钠盐。对该盐卤进行化学分析，发现其成分如下： $\text{Mg}^{2+} = 50.45 \text{ g/L}$ ， $\text{Ca}^{2+} = 0.41 \text{ g/L}$ ， $\text{Na}^+ = 37.39 \text{ g/L}$ （即 95 g/L NaCl ）， $\text{K}^+ = 13.90 \text{ g/L}$ （即 26.5 g/L KCl ）， $\text{Cl}^- = 167.33 \text{ g/L}$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 66.80 \text{ g/L}$ 。

15 用从苏打灰工业作为液体的蒸馏器副产物得到的氯化钙对盐卤进行脱硫酸盐。对所述液体副产物进行分析，发现其成分如下：水 = 834 g/L ， $\text{Na}^+ = 26.03 \text{ g/L}$ ， $\text{Ca}^{2+} = 55.47 \text{ g/L}$ ， $\text{Cl}^- = 132.4 \text{ g/L}$ ， $\text{OH}^- = 2.8 \text{ g/L}$ ， CaCO_3 （碳酸钙）= 9.96 g/L ， $\text{CaSO}_4 = 2.49 \text{ g/L}$ ， MgO （氧化镁）= 3.74 g/L 。将所述液体蒸馏器副产物进行沉降，去除悬浮杂质后获得的澄清上层清液分别含有 66 g/L 的氯化钠和 128.7 g/L 的氯化钙。

20 在衬有塑料的盐池中，用 900 L 沉降后的蒸馏器副产物（含有总计为 1044 摩尔的氯化钙）处理密度为 $29^\circ\text{Be}'$ 的 1500L 盐卤（含有总计为 1044 摩尔 SO_4^{2-} ）。为了确保全部硫酸钙沉淀出来，在盐池中将混合液进行蒸发，直至液体密度再次达到 $29^\circ\text{Be}'$ 。将池中的澄清液体转至第二个也衬有塑料的盐池中，将其蒸发直至液体密度达到 $35.5^\circ\text{Be}'$ 。从最终的盐
25 卤中分离出 300 kg 的氯化钠和光卤石的固体混合物。对该固体混合物化学分析后得出的成分如下： $\text{Mg}^{2+} = 6.0\%$ ， $\text{Ca}^{2+} = 0.35\%$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 0.4\%$ ， $\text{Na}^+ = 16.31\%$ （即 $41.45\% \text{ NaCl}$ ）， $\text{K}^+ = 5.79\%$ （即 $11.05\% \text{ KCl}$ ）。在搅拌容器中用 135 L 水处理所述固体混合物 1 小时后离心，得到 240 L 上层液体

和 120 kg 低钠盐，该低钠盐具有如下成分： $Mg^{2+} = 0.3\%$ ， $Ca^{2+} = 0.4\%$ ， $NaCl = 74.3\%$ ， $KCl = 22.2\%$ 。

实施例 4：

在此实施例中，用碘酸钾和轻质碳酸镁处理由上述方法制备成的低
5 钠盐，使盐获得自由流动的特性。60 kg 低钠盐先在 $110^{\circ}C$ 干燥，粉碎后
再用 3 g 碘酸钾（10%溶液的形式）处理，然后用 12 g 轻质碳酸镁处理，
处理完毕后立即严密包装在袋中。

本发明的主要优点在于：

（1）构成低钠盐的氯化钠和氯化钾的均质混合物，可以从密度为
10 $29-30^{\circ}Be'$ 的盐卤中直接加工得到，而不必像目前所采用的方法那样，
人工混合两种固体来生产低钠盐。

（2）可以根据顾客要求调整氯化钾和氯化钠的比例，使氯化钾占 20
%-70%，所述调整可以通过改变光卤石结晶器池所装料的波美密度而实
现。

15 （3）除了在烘箱中干燥产物外，其他操作均不包括加热或冷却步骤，
在太阳能的帮助下，制备粗制光卤石是在常温条件下进行的；后续的处理
光卤石来回收低钠盐的步骤，也是在常温条件下进行的。

（4）其他营养物质如钙和镁（少量是有益的），可以从盐卤本身中
获取而无须从外部加入。

20 （5）低钠盐形成后剩余的上清液可在光卤石池中再循环，以增加产
量。

（6）当盐卤含有大量硫酸盐时，可以将多种含钙离子的原料用于产
生光卤石所需的盐卤的脱硫酸盐。

（7）与表 1 所示的以高成本生产低钠盐的现有方法相比，本发明所
25 述的方法可以以极低的成本生产低钠盐，尤其是如下情况时更是如此：
如表 2 所示的以地下盐卤为原料时；和/或以苏打灰工业的蒸馏器副产物
为原料进行生产时，此时蒸馏器副产物经净化后作为氯化钙的来源，这
样就显著降低了如表 2 所示的氯化钙原料的成本；和/或由于盐卤大多被

作为废物而丢弃，当盐生产商采用免费获得的盐卤为原料生产低钠盐时。

表 1. 采用氯化钠和氯化钾（55% NaCl； 45% KCl）混合物作为原料，使用
现有方法每年生产 3000 吨低钠盐的估算生产成本

5

原料	需 要 量 (吨)	以印度卢比计 算的费用/吨	以卢比计算 的年度成本 (百万卢比)
氯化钠	1650	1000	1.65
氯化钾（食用级）	1350	20000	27.00
<u>其他成本</u>		1,000	3.00
(包括混合、机器折旧等成本)			
<u>3000 吨产品的总成本</u>			<u>31.65</u>
每吨产品的成本			10550 卢比

表 2. 在印度的环境下，采用地下盐卤和海水盐卤每年生产 3000 吨低钠盐（55% NaCl；45% KCl）的估算生产成本

原料	需要量	费用	以卢比计算的 成本（百 万卢比）
盐卤	80000 立方米	-	2.4
氯化钙 (以 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为基准)	2400 吨（地下盐卤） 6000 吨（海水盐卤）	3500 卢比/吨 “	8.40 21.00
使用			
能耗	355200 千瓦小时	4 卢比/千瓦小 时	1.42
用于干燥的 LDO	12223 升	18 卢比/升	0.22
水	8000 立方米	20 卢比/立方米	0.16
劳动量	5,500 劳动日	75 卢比/劳动日	0.42
管理人员			0.30
其他成本			
设备和机器折旧 (不含内衬)			0.35
修理/替换光卤石池中内衬的 成本（设定内衬的寿命为 2 年）			0.75
资本投资的利息		每年 12%	0.66
总成本(百万卢比)			
（地下盐卤）			15.08
（海水盐卤）			27.68
每吨低钠盐的成本			(以卢比计)
以地下盐卤为原料			5027
以海水盐卤为原料			9227