

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01D 3/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380110956.7

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439247C

[22] 申请日 2003.12.31

[21] 申请号 200380110956.7

[86] 国际申请 PCT/IN2003/000449 2003.12.31

[87] 国际公布 WO2005/063625 英 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.30

[73] 专利权人 科学与工业研究委员会

地址 印度新德里

[72] 发明人 拉金德尔·纳特·沃赫拉

普什皮托·库马尔·高希

阿肖克·库马尔·巴加万吉汉·卡孙德拉

希曼舒·拉伯尚卡尔·乔希

罗希特·哈沙德雷·戴夫

马赫什库马尔·拉姆尼克拉尔·甘地

考什科·杰特拉尔·兰戈里亚

库什科·哈尔德 索汉·拉尔·达加
雷米吉汉·戴维吉汉·拉托德
喀什纳·哈吉汉·德里亚
普拉索塔姆汉·雷瓦吉汉·扎德夫
瓦达科·普索尔·莫汉达斯
阿德杜哈米蒂·尤斯曼伯汉·哈米达尼

[56] 参考文献

CN1031359A 1989.3.1

WO03064323A1 2003.8.7

审查员 张凡忠

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

代理人 王达佐 韩克飞

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

同时回收氯化钾和富含 KCl 的食用盐

[57] 摘要

同时回收 KCl 和富含 KCl 的食用盐的方法，该方法包括：(i) 用 CaCl_2 对盐卤进行脱硫；(ii) 将脱硫的盐卤蒸发；(iii) 将步骤(ii)的脱硫的盐卤与浓缩的 MgCl_2 溶液混合，获得光卤石；(iv) 用水分解光卤石，得到 KCl 和剩余的盐卤；(v) 浓缩剩余的盐卤，获得盐卤中的作为粗光卤石和光卤石分解液的 NaCl 和 KCl；(vi) 用水分解步骤(v)的粗光卤石，产生富含 KCl 的低钠盐，和光卤石分解液；(vii) 收集步骤(v)和(vi)的光卤石分解液，并用石灰处理，产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和含 CaCl_2 及 KCl 的滤液；(viii) 将步骤(vii)的滤液在步骤(i)中再循环利用，同时回收损失于光卤石分解液中的 KCl；(ix) 再循环利用步骤(iii)的老卤，产生光卤石和 CaCl_2 ；(x) 利用过量的 MgCl_2 来回收溴并获得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1. 以 KCl 总收率为 90 至 95% 来同时回收工业级氯化钾和低钠食用盐的综合法, 所述方法包括:

- (i) 用氯化钙溶液对盐卤进行脱硫;
- (ii) 将所述脱硫的盐卤蒸发直至获得 32 至 32.5 °Be' 的密度;
- (iii) 将得自步骤(ii)的脱硫的盐卤与 MgCl_2 的浓缩溶液混合以获得高纯度的光卤石;
- (iv) 用水分解所述光卤石, 获得约 60% 的总 KCl 及剩余的盐卤;
- (v) 将剩余的盐卤浓缩, 获得盐卤中以粗光卤石和光卤石分解液形式存在的剩余的 NaCl 和 KCl;
- (vi) 用水分解得自步骤(v)的所述粗光卤石, 产生富含 KCl 的低钠盐以及光卤石分解液, 所述富含 KCl 的低钠盐的总收率为占初始的 32 至 32.5 °Be' 盐卤中 KCl 总量的 30 至 35%;
- (vii) 收集得自上述步骤(v)和(vii)的光卤石分解液, 并用精选的石灰进行处理以产生低硼的氢氧化镁和含 CaCl_2 和 KCl 的滤液;
- (viii) 将得自上述步骤(vii)的滤液在上述用于盐卤脱硫的步骤(i)中循环利用, 且同时将损失于光卤石分解液中的 KCl 进行回收;
- (ix) 将步骤(iii)的富含 MgCl_2 的老卤再循环利用, 以持续地产生高纯度的光卤石, 并也产生 CaCl_2 , 以及
- (x) 利用任意过量的 MgCl_2 来回收溴并获得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其衍生物。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(i)中所使用的盐卤密度为 28 至 30 °Be'。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(i)中所述 CaCl_2 与 SO_4^{2-} 的化学计量比为 0.9:1 至 1.1:1。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中在步骤(i)中所述 CaCl_2 与 SO_4^{2-}

的化学计量比为 1:1。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(iv)中，一部分所述 32 至 32.5 °Be' 的盐卤与 2.0 至 2.5 份含 400 至 440 g/L MgCl_2 的老卤混合，以及所得到的盐卤的密度为 34.0 至 35.0 °Be'。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所得到的盐卤的密度为 34.4 至 34.6 °Be'。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(iii)中将所述 32 至 32.5 °Be' 盐卤过滤以除去不溶物质。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述不溶物质选自粉尘、黑色颗粒或有机物。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(iv)中，所述光卤石的 NaCl 含量为 0.2 至 2.0%。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中在步骤(iv)中，所述光卤石的 NaCl 含量为 0.2 至 0.4%。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(iv)中在用水洗涤以除去附着的 MgCl_2 后，获得的 KCl 纯度为 97 至 99%。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(v)中，或者通过曝晒蒸发，或者通过在敞口盐池中强制蒸发，或者在用于回收水的多效蒸发器中将所述盐卤浓缩至最终密度为 36.5 至 37.2 °Be'。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中在步骤(v)中所述粗光卤石包含 14 至 16% KCl 和 18 至 22% NaCl。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(vi)中所述低钠盐包含 40 至 50% KCl 和 50 至 60% NaCl。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(vii)中, 所述光卤石分解液含 15 至 20mg/L B_2O_3 和 60 至 80g/L Mg。

16. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(viii)中, 所得到的 $Mg(OH)_2$ 转化为 B_2O_3 含量<0.02%的 MgO。

17. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(vii)中, 所述滤液含 15 至 30% $CaCl_2$ 和 5 至 10% KCl。

同时回收氯化钾和富含 KCl 的食用盐

发明领域

本发明涉及从盐卤中回收工业级氯化钾和低钠食用盐的方法。氯化钾是基本的植物养分并主要作为单纯肥料或与其他植物养分混合使用。氯化钾还用于其他工业中,如染料,肥皂,洗涤剂,食品,制药以及作为制备其他诸如氢氧化钾和碳酸钾等钾盐化学品的起始原料。在这些应用中对纯度的要求很严格,在大多数情况下要求纯度>98.0%。含有氯化钠和氯化钾混合物的低钠盐是平衡盐,它尤其适于患有高血压和心脏病的人。

发明背景

氯化钾是基本的植物养分并主要作为单纯肥料或与其他植物养分混合使用。氯化钾还用于其他工业中,如染料,肥皂,洗涤剂,食品,制药以及作为制备其他诸如氢氧化钾和碳酸钾等钾盐化学品的起始原料。在这些应用中对纯度的要求很严格,在大多数情况下要求纯度>98.0%。含有氯化钠和氯化钾混合物的低钠盐是平衡盐,它尤其适于患有高血压和心脏病的人。

J. H. Hildebrand ('Extraction of Potash and other Constituents from sea water Bittern(从海水盐卤中提取钾盐和其它成分)' Journal of Industrial and Engineering Chemistry(工业和工程化学), Vol. 10, No. 2, 1918 年, pp 96-106)描述了从海水盐卤中回收钾盐的理论并提出了提取方法。按照该方法,在 100°C-120°C 蒸发盐卤,从而形成氯化钠和硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)固体混合物,趁热在热离心机中分离该混合物,在冷却器中冷却母液分离出光卤石。光卤石分解并用水洗涤以生成氯化钾。该方法的缺点是能耗大并且从光卤石得到的氯化钾不是工业级的。

K. Seshadri 等人('Manufacture of Potassium chloride and byproducts

from Sea Bittern(从海水盐卤生产氯化钾和副产品)' Salt Research and Industry(盐的研究及盐工业), April-July 1970, Vol. 7, page 39-44)公开了在曝晒盐池中进一步浓缩盐卤。在除去粗盐和 Sels 混合物(氯化钠和 Epsom 盐($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)的混合物), 在曝晒盐池中得到混盐(NaCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (钾盐镁矾)和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物)。混盐以适当比例被分散到高密度盐卤中并被加热至 110°C , 在此温度时形成硫镁矾($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 并趁热过滤盐浆分离。滤液冷却至环境温度, 此时光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)结晶析出。光卤石在水中分解为氯化钠和氯化钾固体混合物, 而氯化镁进入溶液中。使用已知技术将氯化钠和氯化钾固体混合物提纯以生产纯氯化钾。该方法的主要缺点是: 混盐(含有钾盐镁矾)只在两种先前的固体蒸发盐, 即粗盐和 sels 混合物分别除去后得到。这通过在盐池中曝晒蒸发, 从盐池中去除盐, 将液体用泵打入中间盐池来完成, 这些操作都是高劳力密集的。钾盐镁矾型混盐通过进一步与高密度的盐卤混合和使用热提取技术处理, 然后冷却从混盐中提取光卤石。这是冗长乏味且耗能的操作, 并且氯化钾的回收率低。通过该方法得到的光卤石含有基本量(substantial quantity)的在该双盐分解后与氯化钾留在一起的氯化钠, 并且该氯化钠需要用高能耗的热浸提来提纯。

在 1963 年 7 月 30 日题为“Recovery of values from Natural Lake and Sea Brines”(从天然湖水和海水中回收有价值的产品)的第 3099528 号美国专利中, 要求保护作为产品之一而产生的光卤石。然而, 该光卤石含有基本量的氯化钠且分解时产生还需要浮选以得到氯化钾的钾盐。

接着在德国的另一钾盐-食盐(Kali-und Salz)方法中, 使用静电分离技术从钾盐中制得氯化钾。该方法能耗大。

在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999 (1999 年第六版 Ullmann 工业化学大百科全书), 钾化合物一章中, 通过曝晒蒸发从死海中得到的盐卤用常规方法生产光卤石。然而, 光卤石中含有大量氯化钠杂质, 用水分解后得到的产品氯化钾仍混有基本量的氯化钠, 这就需要泡沫浮选或热浸提操作制备肥料纯度级的氯

化钾。热浸提方法涉及高温下用平衡液(氯化钠和氯化钾的饱和溶液)处理光卤石分解产品(CDP),趁热过滤除去固体氯化钠,冷却滤液得到氯化钾。该技术的主要问题是在冷却滤液结晶氯化钾的过程中,一些氯化钠也结晶出来,所得氯化钾混有大约 3%的 NaCl。第二,由于 CDP 含有约 0.5% -1.0%的 Mg^{+2} ,因此该 CDP 被提取到平衡液中,这造成液体分离率的降低。在泡沫浮选中要加入通常对土壤和环境有害的有机发泡剂以提纯氯化钾。在另一报道的称为冷结晶技术的方法中,通过包括湿筛滤的分级结晶以及将氯化钠从光卤石中除去,从而制得含有 4% -5% NaCl 的光卤石。

宋侑霖(中国)2000 年 12 月 6 日题为“Method for directly obtaining low sodium carnallite”(直接制取低钠光卤石的方法)的第 1275531 号中国专利描述了将固体的水氯镁石加入到光卤石中结晶出可产生氯化钾的低钠光卤石。在该方法中,在回收光卤后,需要蒸发所得盐卤至高密度得到水氯镁石。没有提及回收率以及如何处理废液中残留的 K^{+} 。宋以谦(中国)和周金玉(中国)1996 年 7 月 24 日题为“Preparing large crystal high purity potassium chloride by adding halogen method to remove Na and isolate K”(兑卤法脱钠析钾制大晶体高纯氯化钾)的第 1127219 号中国专利公开了固体光卤石与不同类型盐卤的掺混。

李良林(中国),李云平(中国)和魏新俊(中国)2000 年 3 月 29 日题为“Process for preparing high-quality potassium containing products by salt-field method”(盐田法制取优质盐田含钾产品工艺)的第 1248549 号中国专利公开了钾的提取,其中在白天气温高时将盐卤导入钠池中,析出氯化钠等盐类矿物,夜晚降温前再将此盐卤导入钾池析出钾盐。以此反复多次,至盐卤中钾离子含量低于 2/1000。然而,正如该专利中所提及的,产品中钾含量约为 52%。此外,这些操作虽然在内容上很有吸引力但有实际的局限性。

Dillard Jr.; David S; Davis II; J. Gilbert; Every 和 Richard L. 1976 年 11 月 30 日题为“Method of solution mining potassium chloride from subterranean deposits (从地下沉积物中回收氯化钾的溶浸采矿法)”的第 3994531 号美国专利公开了从含有氯化钾和氯化钠的地下矿石沉积

物中回收氯化钾的改进的溶浸采矿法。在该方法中,水介质通过矿石沉积物,氯化钾和氯化钠溶解在其中。在含有氯化镁的第二个地下沉积物中,水介质也通过矿石沉积物得到氯化镁溶液。混合以上两种溶液,得到含有相对比例的氯化钾,氯化钠和氯化镁的水溶液,氯化钾的溶解度减小。浓缩混合的卤水溶液,冷却浓缩液使实质上很纯的氯化钾沉淀。然而,将此方法用于海水可能并不简单。

Sadan 和 Abraham 1979 年 2 月 20 日题为“Process for production of potassium chloride and magnesium chloride”(生产氯化钾和氯化镁的方法)的第 4140747 号美国专利公开了从光卤石或含有氯化钠的光卤石中生产氯化钾和六水合氯化镁(水氯镁石)的方法。该方法包括加入水的条件下 70°C 加热光卤石,或没有加入水的条件下加热至 167.5°C。然后分离固体氯化钠。在剩余卤水中,通过蒸发或降温分离光卤石,并回到起始阶段循环利用。剩余溶液主要含有作为水氯镁石回收的氯化镁。在压力下进行光卤石的加热,通过闪蒸降温。该方法没有提及所得氯化钾的纯度。

在以上所有关注单一产品的方法中,实际只回收了盐卤中的一部分氯化钾,剩余部分循环利用以增加氯化钾的产率。此外,即使在氯化钾纯度高的情况下,本领域公知从光卤石得到氯化钾会造成包括有机物在内的难以分离的不溶颗粒沉积在光卤石中。这些不溶物影响产品的质量。

1962 年 1 月 10 日题为“Recovery of values from Natural Lake and Sea Brines”(从天然湖水和海洋卤水中回收有价值的产品)的第 3099528 号美国专利公开了以通过从粗光卤石中得到的钾盐生产氯化钾为主要目的的方法。通过将重石膏盐浆经过氢型阳离子交换树脂的离子交换系统生产促进光卤石形成的卤水脱硫所需的氯化钙。在离子交换系统中,石膏盐浆进液中的钙离子与离子交换树脂中的氢离子交换,产生 H_2SO_4 流出液。用 HCl 洗脱剂洗脱负载钙的树脂,得到氯化钙洗脱液。该交换法必须在高温下进行。

1978 年 8 月 2 日题为“Purification of Brine”(卤水提纯)的第 1500288 号美国专利公开了一种方法,该方法通过加入化学计量过量

的氯化钙将含有碱金属氯化物的卤水的硫酸盐组分降低至 2g/L, 而在 30°C-50°C 通过加入 HCl 使卤水的 pH 值保持在 7-9。上面讨论的应用是通过提纯处理直接利用卤水生产碱金属氯化物。虽然使用外源氯化钙可以对于少量硫酸盐脱硫, 但其优点是能够从盐卤和石灰生产氯化钙, 并且另一个优点是共同产生了作为有用副产品的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

Chr. Balarew, D. Rabadjieva 和 S. Tepavitcharova ('Improved Treatment of Waste Brines(废卤水的改进处理)'International Symposium on Salt 2000, 551-554 页)描述了海洋化学品的回收。在所描述的方法中, 回收氯化钾前用回收的纯净石膏和氢氧化镁对盐卤脱硫。通过石灰与脱硫盐卤反应产生盐卤脱硫所需的氯化钙。该方法的主要缺点是: (i)回收氯化钾前分离出盐卤中的 Mg, 没有利用比氯化钾更低的溶解度, 能够通过较少蒸发就得到氯化钾, (ii)氯化钾不可避免地混有大量的氯化钠, 它使得提纯处理繁冗且耗能大, 以及(iii)因为脱硫后的原盐卤含有大量硼, 因此用所述方法从 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生产的 MgO 不可避免地混有高杂质量的 B_2O_3 。

Vohra, Rajinder N.等人 2001 年 10 月 29 日的第 20030080066 号美国专利申请公开了回收高纯度盐, 氯化钾和含有 7.5 克/升溴的老卤的综合法。该方法基于用纯碱工业(soda ash industry)的蒸馏器废物或者用石灰石和酸生产的氯化钙进行卤水的脱硫。该专利申请的主要缺点是当蒸馏器废物在附近不能获得时, 该方法不很吸引人, 以及所得到的光卤石混有高含量的氯化钠, 这就必须要进一步提纯。

参考由 Benjamin 与 Burton 编著 McGraw Hill Book Co.出版的“The Heinz Handbook of Nutrition(海因茨营养手册)”第二版 132-133 页, 其中提到了饮食中对钾的需要与钠大致相当。

Alves de Lima 等人在 2000 年 12 月 12 日题为“Production of dietetic salt by mixing” (通过混合生产食用盐)的巴西专利第 9806380 A 号中陈述了, 通过混合海盐, 氯化钾, 碘酸钾和硅酸铝钠生产混有 4 份氯化钠和 6 份氯化钾的低钠食用盐。该方法的缺点是必须分别获得氯化钠和氯化钾, 再将其掺混得到固体混合物。除去低钠盐组分首先以纯净物形式制得, 然后重新混合, 这一比直接得到混合物昂贵的实事以

外, 制备真正固体均匀混合物也是困难的。

王树青 2000 年 11 月 1 日题为“Multi-element low sodium nutritive salt”(多元素营养低钠盐)的第 1271541A 号中国专利公开了通过真空中从饱和卤水中结晶盐制备营养低钠盐。然后与诸如 KCl 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的盐均匀混合, 再与 KIO_3 和 Na_2SeO_3 混合, 干燥, 最后与活性乳酸钙和乳酸锌混合。除了难于混合各种成分得到均匀固体混合物的缺点以外, 该方法的缺点是盐从热饱和卤水中结晶涉及高能耗, 因此增加了生产成本。

1990 年 1 月 25 日题为“Production of Composite Salt consisting of Sodium Chloride and Potassium Chloride (由氯化钠和氯化钾组成的组合盐的制造)”的第 02022122 号日本专利摘要公开了通过离子交换膜有选择性地浓缩海水, 并进一步在真空蒸发器中浓缩得到溶液中需要浓度的 NaCl 和 KCl。该方法需要复杂的离子交换膜技术, 并且由于要蒸发大量的水导致能耗过大。

2002 年 1 月 31 日的 PCT 国际申请第 PCT/IN02/00018 号公开了从盐卤中生产富含氯化钾的低钠盐的方法。该方法的缺点之一是, 在盐田生产粗光卤石的情况下, 诸如灰尘, 截留的有机物, 普遍存在的黑色颗粒等难溶物会混入粗光卤石, 这些难溶物难于从光卤石分解产品中除去, 除非进行二次溶解, 过滤和重结晶, 因此其目的是失败的。

参考 Margaret Seeger, Walter Otto, Wilhelm Flich, Friedrich Bickelhaupt 和 Otto. S. Akkerman 编写的 2002 年(电子版)第六版 Ullmann's 工业化学大百科全书(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002, (Electronic Version)), 镁化合物一章, 描述了从海水中制备氢氧化镁的方法。其中提到了含硼量低的氧化镁的制备方法, 需要向海水中过量加入石灰使 pH 值达到 12 以维持氧化镁中 B_2O_3 含量低于 0.05%。过量加入石灰涉及更高的石灰成本, 需要中和上清液并形成较难过滤的胶质悬浮液。另一个无法避免的缺点是形成了排回大海的含有氯化钙的废液。

发明目的

因此本发明的目的是提供了用于从盐卤中回收工业级氯化钾和低钠食用盐的综合法。

本发明的另一目的是通过公知的技术过滤原料盐卤，因而除去所有的外来杂质并因此获得无外来杂质的 KCl 和低钠盐。

本发明的另一目的是产生作为联产品的高纯度水和纯 KCl 和低钠盐。

本发明另一目的是在夏季通过曝晒蒸发在盐池(salt pan)中产生 $32.0^{\circ}\text{Be}'$ - $32.5^{\circ}\text{Be}'$ (比重 1.263-1.288)盐卤，随后在工厂中利用该盐卤进行所有的下游操作以维持一致的产品品质，并能够在全年内自始至终地制造产品以减少资金投入。

本发明的另一目的是通过无需任何除离心法之外的纯化，将纯的和粗光卤石进行简单的水分解并用少量的水洗涤以除去产生的 MgCl_2 来从纯的和粗光卤石中产生两种有商业价值的有用的固体产品。

本发明的另一目的是利用在上述第 7 步骤中产生的光卤石分解液(CDL)中的 MgCl_2 ，通过用石灰处理来产生 CaCl_2 。

本发明的另一目的是利用 CDL 的低硼含量来产生含硼低的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，无需任何用于除去硼的附加步骤，可将该含硼低的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为低硼的氧化镁。

本发明的另一目的是通过避免加入过量的石灰来获得易过滤的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，加入过量石灰是获得含有低硼杂质的氧化镁的普遍方法。

本发明的另一目的是利用 CaCl_2 溶液将原料的盐卤脱硫以促进光卤石形成，此方法是现有技术中公知的，替代了目前普遍方法的将 CaCl_2 溶液排入海洋。

本发明的另一目的是循环使用 KCl，该 KCl 溶于所述方法产生的 CDL 中。

本发明的另一目的是除了在最后处理的老卤(end bittern)中有少量的损失之外，回收盐卤中所有的 KCl。

本发明的另一目的是在所述方法中循环利用大部分的老卤，如果需要的话，转化小部分的剩余量以另外产生 CaCl_2 ，并利用其余量以有效地产生溴和 MgCl_2 ，或产生其衍生物。

本发明的另一目的是从所述脱硫方法中产生高纯度的石膏，该石膏可用于产生白色水泥或制造熟石膏。

本发明的另一目的是通过几乎完全利用原料盐卤的所有组分，消除工厂中废物的产生。

发明概述

因此，本发明提供了用于同时回收工业级氯化钾和低钠食用盐的综合法，KCl的总收率为90-95%，所述方法包括

- (i) 用氯化钙溶液对盐卤进行脱硫；
- (ii) 将脱硫的盐卤蒸发直至获得32-32.5 °Be'(比重 1.283-1.288)的密度；
- (iii) 将得自步骤(ii)的脱硫的盐卤与 MgCl_2 的浓缩溶液混合以获得高纯度的光卤石；
- (iv) 用水分解该光卤石，获得约60%的总KCl及剩余的盐卤；
- (v) 将剩余的盐卤浓缩，获得在以粗光卤石和光卤石分解液形式存在的盐卤中的剩余NaCl和KCl；
- (vi) 用水分解步骤(v)中获得的粗光卤石，产生富含KCl的低钠盐以及光卤石分解液，富含KCl的低钠盐的总收率占初始的32-32.5 °Be'(比重 1.283-1.288)盐卤中KCl总量的30-35%；
- (vii) 收集得自上述步骤(v)和(vii)的光卤石分解液，并用精选的石灰进行处理以产生低硼的氢氧化镁和含 CaCl_2 和KCl的滤液；
- (viii) 将得自上述步骤(vii)的滤液在上述用于盐卤的脱硫步骤(i)中循环利用，且同时回收损失于光卤石分解液中的KCl；
- (ix) 将步骤(iii)的富含 MgCl_2 的老卤再循环利用，以持续地产生高纯度的光卤石，并也产生 CaCl_2 ，以及
- (x) 利用任何过量的 MgCl_2 来回收溴并获得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其衍生物。

在本发明一实施方案中，步骤(i)中使用的盐卤密度为28-30 °Be'(比重 1.24-1.26)。

在本发明另一实施方案中，在步骤(i)中， CaCl_2 与 SO_4^{2-} 的化学计

量比为 0.9:1-1.1:1, 且优选为 1:1。

在本发明另一实施方案中, 在步骤(iv)中, 将一部分 32-32.5 °Be' (比重 1.283-1.289)与 2.0-2.5 份含 400-440 g/L MgCl_2 的老卤混合, 所得盐卤的密度为 34.0-35.0 °Be' (比重 1.306-1.318), 且优选为 34.4-34.6 °Be' (比重 1.311-1.315)。

在本发明另一实施方案中, 在步骤(iii)中, 如果需要将 32-32.5 °Be' (比重 1.283-1.289)盐卤过滤, 除去诸如粉尘、黑色颗粒和有机物的不溶物质。

在本发明另一实施方案中, 在步骤(iv)中, 光卤石的 NaCl 含量为 0.2-2.0%, 且优选为 0.2-0.4%。

在本发明另一实施方案中, 在步骤(iv)中, 在用水洗涤以除去附着的 MgCl_2 后, 获得的 KCl 的纯度为 97-99%。

在本发明另一实施方案中, 或者通过曝晒蒸发, 或者优选地通过在敞口盐池(open pan)中强制蒸发, 或者更优选地在用于回收水的多效蒸发器中将所述盐卤浓缩至最终密度为 36.5-37.2 °Be' (比重 1.306-1.318)。

在本发明另一实施方案中, 步骤(v)中的粗光卤石包含 14-16% KCl 和 18-22% NaCl。

在本发明另一实施方案中, 所述低钠盐包含 40-50% KCl 和 50-60% NaCl。

在本发明另一实施方案中, 所述光卤石分解液包含 15-20mg/L B_2O_3 和 60-80g/L Mg。

在本发明另一实施方案中, 将所得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为 B_2O_3 含量<0.02%的 MgO。

在本发明另一实施方案中, 所述滤液包含 15-30% CaCl_2 和 5-10%KCl。

在本发明另一实施方案中, 在某种程度上解决了盐卤中含 NaCl 量问题, 因此回收了 60-70%的几乎无 NaCl 杂质的 KCl, 回收后剩余的 KCl 是以包含盐卤中含有全部 NaCl 的高营养的食用盐形式存在。

在本发明的实施方案中, 低钠的光卤石是从 28-30°Be' (比重

1.24-1.26) 脱硫的盐卤中产生的, 其通过在曝晒蒸发的盐沼中浓缩盐卤, 直至盐卤的密度达到 $32-32.5^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.238-1.288), 并在搅拌的容器中将浓缩的盐卤与密度为 $36.5-37^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.33-1.34) 的(在其过程中产生的)老卤混合, 因而结晶出光卤石而制备, 因为用公知的技术将得自盐田的浓缩盐卤过滤, 以及光卤石是在工厂环境中产生而不是在盐田中产生, 因此该光卤石经过滤后含 0.3-2.0% NaCl 且不含诸如灰尘等外来杂质。

在本发明另一实施方案中, 将上述所得的低钠光卤石用水分解, 产生固态的光卤石分解产物, 该光卤石分解产物用环境温度的水洗涤产生工业级的氯化钾, 该氯化钾含最小值为 98% 的 KCl 和最大值为 1.0% 的 NaCl。

在本发明另一实施方案中, 在 $32-32.5^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.283-1.288) 的浓缩盐卤中包含的约 60% KCl 是作为高纯度的光卤石来回收的。

在本发明另一实施方案中, 当在强制蒸发系统中蒸发, 直至盐卤的密度达到 $36.5-37^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.33-1.342) 时, 所得到的 $34-35^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.30-1.34) 盐卤产生氯化钠与从剩余的氯化钾中形成的光卤石的冷却的固体混合物。

在本发明另一实施方案中, 从密度为 $36.5-37^{\circ} \text{Be}'$ (比重 1.33-1.342) 的老卤中获得的固体混合物遇水分解时, 其产生可作为低钠盐直接销售的, 含 40-50% KCl 和 50-60% NaCl 的固体产品。

在本发明另一实施方案中, 工业级的氯化钾和低钠盐均具有高纯度并不含诸如灰尘、黑色颗粒及有机物的所有外来杂质。

在本发明另一实施方案中, 可回收高纯度的水, 这对于诸如印度 Greater Rann of Kutch (大卡奇沼泽地) 无法获得新鲜水的地区的持续性操作是至关重要的。

在本发明另一实施方案中, 部分老卤再循环利用, 而剩余的老卤经进一步处理产生氢氧化镁和氯化钙, 氯化钙用于脱硫。

在本发明另一实施方案中, 可用卤水替代盐卤来进行脱硫, 因而如现有技术中所揭示的, 首先回收高纯度的盐, 其后, 该盐卤可用于产生工业级的氯化钾和低钠盐。

因此, 本发明提供了通过以 1:2.5 的比例, 将 32.0-32.5 °Be'(比重 1.28-1.288)与 36.5-37.2 °Be'(比重 1.33-1.342)的脱硫的盐卤混合, 然后在适量水的存在下, 在环境温度时通过分解进行处理, 随后离心, 直接产生 98-99%纯度的 KCl, 来有效制备具有 NaCl 含量< 2%的光卤石且具有占盐卤中 KCl 总量的 60%的收率的综合法。

在另一实施方案中, 本发明利用纯光卤石回收后获得的盐卤, 通过该盐卤的强制蒸发来产生粗光卤石(NaCl 和光卤石的混合物), 以及从中可以 90%的收率获得含 40-45%KCl 和 50-55%NaCl 的低钠食用盐, 即相似于文献中所表明的理想比例, 并同时产生含 400-440g/L MgCl_2 和 7.0-7.5g/L Br 的富含 MgCl_2 的老卤。

本发明涉及通过改进的方法, 从盐卤中同时回收工业级的氯化钾和低钠的富含 KCl 的盐, 其中所有的除石灰之外的原料均从该盐卤本身中产生, 并且完全利用该过程中产生的副产物。对上述钾产品的回收很重要的脱硫的基本过程是用所述方法中产生的 CaCl_2 来实现的, 以及同时, 加入蒸馏水也可获得有用的副产物, 即低硼的氧化镁和高品质的粉末状石膏。

因此本发明提供了从盐卤中同时回收工业级氯化钾和低钠盐的改进方法, 其回收的总效率为占盐卤中 KCl 总量的 90-95%, 该方法包括 (i)最初通过加入外源的氯化钙, 通常其化学计量比为关于盐卤中硫酸盐的 0.9:1-1.1:1, 随后用得自光卤石分解液与石灰反应的氯化钙来对密度为 28-30 °Be'(比重 1.24-1.26)的盐卤进行脱硫, (ii)在曝晒蒸发的盐池中将脱硫的盐卤蒸发, 直至达到 32-32.5 °Be'(比重 1.283-1.288)的密度, 因此利用太阳能来产生部分浓缩作用, 并同时从盐卤中结晶出不需要的氯化钠, 而未显著损失 KCl, (iii)将所述盐卤过滤以除去所有的不溶性物质, (iii)将这样的盐卤与 2.5 体积份的含 400-440g/L MgCl_2 的溶液混合以产生高纯度的光卤石, 该 MgCl_2 的溶液最初为外源的, 随后为在其所述方法中再循环利用的, (iv)以具有>98%纯度的这样高纯度的 KCl 形式, 获得了盐卤中约 60%的总 KCl, (v)通过强制蒸发浓缩剩余的盐卤以排出最大量的 KCl(作为光卤石)和 NaCl, 然后可将 NaCl 进行处理, 以占盐卤中 KCl 总量的 30-35%总收率产生富含

KCl 的低钠盐, (vi) 收集富含 MgCl_2 和 KCl 及仅含 15 mg/L B_2O_3 的光卤石分解液并用精选的石灰进行处理以产生低硼的氢氧化镁与含 15-30% CaCl_2 和 5-10% KCl 的水溶液, (vi) 利用 CaCl_2 溶液将盐卤进行脱硫, 并将损失于光卤石分解液中的 KCl 再循环利用, (vii)再循环利用富含 MgCl_2 的老卤, 以持续地产生高纯度的光卤石, 并产生可能需要的额外量的 CaCl_2 , 以及(viii) 利用任何过量的 MgCl_2 来有效地回收溴, 并产生 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其衍生物。

本发明采用如下方法步骤:

1) 用得自以下步骤 10 的氯化钙溶液对密度为 28-30 °Be'(比重 1.239-1.261)的盐卤进行脱硫。

2) 通过公知的技术在曝晒蒸发池中将脱硫的盐卤进行浓缩, 直至达到 32.0-32.5 °Be'(比重 1.283-1.288)密度, 其中盐卤中 KCl 浓度为 35-40 g/L 及 NaCl 浓度为 25-30g/L。

3) 将得自步骤(2)的盐卤过滤, 除去外来杂质。

4) 在搅拌的容器中, 向一体积份的步骤(3)的盐卤中加入 2.5 体积份的得自以下步骤(7)的密度为 36.5-37.0 °Be'(比重 1.33-1.342)的老卤, 随后在环境条件下, 持续搅拌 35-45 分钟, 从中沉淀出光卤石。

5) 离心分离得自步骤(4)的光卤石, 并将母液转移至多效蒸发系统中。

6) 通过公知的技术, 用 0.45 重量份的水分解 1 重量份的步骤(5)的光卤石, 并离心分离, 以占光卤石中 KCl 总量 75%的收率产生 KCl。将含 300-320g/L MgCl_2 和 50-55g/L KCl 的光卤石分解液(CDL) 分别进行收集。

7) 在强制蒸发系统中将步骤(5)的母液浓缩, 随后冷却、因而结晶出氯化钠及光卤石形式的剩余的氯化钾, 直至光卤石的密度达到 36.5-37.0 °Be'(1.33-1.342), 该密度为初始老卤的密度。

8) 用上述步骤(6)的水将得自步骤(7)的氯化钠和光卤石的混合物进行分解, 产生 CDL 和含 40-50%KCl 和 50-60%NaCl 的低钠盐。

9) 将步骤(6)和步骤(8)的 CDL 混合在一起, 如果需要, 用老卤注满, 用熟石灰进行处理以实现 80-90%的中和作用, 随后过滤, 获得

Mg(OH)₂ 和含 15-30% CaCl₂ 和 22-40g/L KCl 的滤液。

10) 将步骤(9)的所述滤液用于步骤(1)的处理中, 随后重复步骤(2)-(9)。

本发明的优点及新颖性和创新性如下:

主要创造性步骤是认可盐卤中的 NaCl 和 KCl 可以这样的方式不成比例: 一部分几乎完全地不含 NaCl, 而另一部分富含 NaCl, 以及无需进一步纯化即可使用两种产品。另一创造性步骤是使用光卤石分解液以产生氯化钙和低硼的氧化镁, 其中前者用于盐卤的脱硫, 以及在所述方法中, 转化为高品质的石膏。另一创造性步骤是最优化地结合应用曝晒蒸发和强制蒸发以使能量效率达到最大化, 同时确保年度循环操作, 以及除了几乎定量地回收盐卤中的 KCl 之外, 还始终如一地提供高品质的产品。

以下实施例以示例性方式给出, 而不应理解为对本发明所述范围的限制。

实施例 1

用化学计量量的浓度为 440g/L⁻¹ 的外源氯化钙对密度为 28.5 °Be' (比重 1.244), 其组成为 Mg²⁺=50.9g/L⁻¹、Na⁺=33.4g/L⁻¹、K⁺=13.6g/L⁻¹、Ca²⁺=痕量; Cl⁻=195.76g/L⁻¹、SO₄²⁻=20.4g/L⁻¹ 的原卤(raw bittern)进行处理, 将上清液经进一步曝晒蒸发, 直至密度为 32.4 °Be' (比重 1.28), 在此密度时, 其具有以下组成: Na⁺= 8.0g/L⁻¹、K⁺=22.24g/L⁻¹、Mg²⁺=86.6g/L⁻¹、SO₄²⁻=2.0g/L⁻²。除去所沉积的盐, 以及将 3.1L 该盐卤进一步蒸发直至密度为 35.9 °Be' (比重 1.33), 以产生 0.7kg 具有以下组成的粗光卤石: KCl, 14%; MgCl₂, 30.61%; CaSO₄, 0.2%; NaCl, 4.9%。用 0.35kg 水处理该光卤石, 产生 0.117kg 光卤石分解产品(CDP), 其分析如下: KCl=78.67%、NaCl=12.24%、MgCl₂=5.17%。因此通过常规方法获得的光卤石产生最大纯度为 80% 的 KCl, 这还需要进一步提纯以产生工业级 KCl。

实施例 2

在此实施例中, 将 1L 密度为 32 °Be'(比重 1.283), 其组成为 $K^+=18.34\text{g/L}$ 、 $Na^+=10.82\text{g/L}$ 、 $Mg^{+2}=86\text{g/L}$ 、 $Ca^{+2}=3.4\text{g/L}$ 、 $SO_4^{-2}=0.71\text{g/L}$ 、 $Cl^-=284.3\text{g/L}$ 的脱硫的盐卤与 2.5L 密度为 37 °Be'(比重 1.342), 其分析结果为 $K^+=1.13\text{g/L}$ 、 $Na^+=2.45\text{g/L}$ 、 $Mg^{+2}=114\text{g/L}$ 、 $Ca^{+2}=3.58\text{g/L}$ 、 SO_4^{-2} =痕量、 $Cl^-=335.2\text{g/L}$ 的老卤混合, 并搅拌 30 分钟。过滤后, 获得 120g 湿光卤石 [$KCl=19.2\%$ 、 $NaCl=2.0\%$ 、 $MgCl_2=36.25\%$ 、 Ca^{+2} =痕量、 SO_4^{-2} =痕量、 H_2O (结合的和游离的)=42.00%] 和 3.44L 密度为 34.5 °Be'(比重 1.312) 的滤液 [$K^+=2.51\text{g/L}$ 、 $Na^+=4.95\text{g/L}$ 、 $Mg^{+2}=95.0\text{g/L}$ 、 $Ca^{+2}=3.63\text{g/L}$ 、 $Cl^-=289.20\text{g/L}$ 、 $SO_4^{-2}=0.2\text{g/L}$]。以光卤石形式回收的 KCl 占所述盐卤中 KCl 总量的 66.0%。按照常规方法用 66g 水分解该光卤石, 产生 18g 具有如下组成的 KCl : $KCl=97.0\%$ 、 $NaCl=2.0\%$ 、 $MgCl_2=0.8\%$ 。密度为 34.5 °Be'(比重 1.312) 的滤液经加热浓缩, 冷却, 获得 3L 密度为 37 °Be'(比重 1.34) 的老卤和 90g 粗光卤石 ($KCl=15.0\%$ 、 $NaCl=22.0\%$ 、 $MgCl_2=28.5\%$), 该粗光卤石经分解产生 30g 具有 40% KCl 和 59 % $NaCl$ 低钠盐。

实施例 3

除搅拌时间从 30 分钟增加至 45 分钟之外, 重复实施例 2 的试验。获得 105g 湿光卤石, 其分析如下: $KCl=19.96\%$ 、 $NaCl=0.37\%$ 、 $MgCl_2=36.60\%$ 、 Ca^{+2} =痕量、 SO_4^{-2} =痕量、 $H_2O=43\%$ 。

分解该光卤石, 获得 16g 纯度为 98.5% 的 KCl , 仅有 1% $NaCl$ 杂质。将 3.4 升测定为 34.7 °Be'(比重 1.31) 的所得盐卤蒸发, 回收重 83g 粗光卤石, 该粗光卤石分解以产生 27g 含 43% KCl 和 53% $NaCl$ 的低钠盐。该老卤的体积为 3L, 将 0.5L 老卤放置一边, 再将 2.5L 老卤加入 1L 密度为 32 °Be'(比重 1.283) 的新鲜盐卤中, 重复该过程, 获得 105g 纯光卤石 ($KCl = 20.16\%$, $NaCl = 0.35\%$, $MgCl_2 = 37.34\%$) 和预期量的粗光卤石。再一次将 2.5L 所述老卤与 1L 密度为 32 °Be'(比重 1.283) 的新鲜盐卤混合, 获得 106g 纯光卤石 ($KCl = 21\%$, $NaCl = 0.4\%$, $MgCl_2 = 36.7\%$), 随后加热粗光卤石。将 2.5 升老卤再一次与 1 升 32 °Be'(比

重 1.283)的新鲜盐卤混合, 获得 100g 纯光卤石($\text{KCl}=20.5\%$ 、 $\text{NaCl}=0.5\%$ 、 $\text{MgCl}_2=36.8\%$)。该实施例表明可再循环利用老卤以获得一致的收率和品质的纯光卤石和粗光卤石, 产生纯 KCl 和低钠盐。在每批中, 部分利用过量的老卤以产生用于脱硫的 CaCl_2 , 以及可利用剩余的过量部分来产生 MgCl_2 或其衍生物。

实施例 4

在本实施例中, 用 20 升密度为 $32^\circ\text{Be}'$ (比重 1.283)的脱硫的盐卤来进行实施例 3 的过程。将来自第一循环的适量的老卤与 16 升新鲜的脱硫的盐卤混合, 并将来自两个循环的纯光卤石部分混合在一起, 分解, 获得 0.62kg 纯度为 98%的 KCl 。同样, 将粗光卤石部分混合并分解, 产生低钠盐。

实施例 5

用 1 升水将 1 升含 302.6gL^{-1} MgCl_2 、 52.5gL^{-1} KCl 和 15.42mgL^{-1} B_2O_3 的 CDL(光卤石分解液)稀释, 然后用 220g 生石灰(CaO)进行处理, 所得盐浆静置。获得 1.4 升含 167.8gL^{-1} CaCl_2 、 9.48gL^{-1} MgCl_2 和 26.2gL^{-1} KCl 的滤液, 其替代实施例 2 的方法中外源的 CaCl_2 来使用。用水洗涤 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 滤饼, 并转化为 MgO 。因为 CDL 含有低浓度的 B_2O_3 , 因此甚至无需加过量石灰, MgO 含有小于 0.013%的 B_2O_3 。至于含较少量硫酸盐的地下盐卤(sub-soil bittern), 可从实施例 2 的方法中产生的 CDL 中获所需要的全部 CaCl_2 。但是, 当使用海盐卤时, 也可从得自所述方法的过量的老卤($37^\circ\text{Be}'$)(比重 1.283)中获得部分 CaCl_2 。