



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101272837 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200580051704. 0

(22) 申请日 2005. 12. 09

(30) 优先权数据

2630/DEL/2005 2005. 09. 30 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IN2005/000404 2005. 12. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02007/036949 EN 2007. 04. 05

(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 因卓吉特·孟寇佩亚

普什皮投·库马·勾斯

普托尔·缪汉达斯·威达克

亚伯杜汉密得·尤斯曼拜·汉密丹尼

温卡塔·罗摩·克利须那·萨尔

马·苏沙拉

瑞胡·贾斯弯揣·桑格哈维

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 刘宇峰

(51) Int. Cl.

B01D 9/00 (2006. 01)

C02F 1/14 (2006. 01)

C01D 3/14 (2006. 01)

C01D 3/06 (2006. 01)

审查员 董晓静

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于制备具有高纯度和高洁白度的晒制盐的低成本工艺

(57) 摘要

本发明所述工艺涉及在盐纯度和洁白度的改进,在装入用于晒制盐生产的结晶器之前对含明矾的盐水的突破性处理。所实现的这些改进,部分原因是由于消除了悬浮的杂质,如在盐水中的石膏和粘土状物质,不随同在结晶器内的盐水一起运送,并将澄清盐水最终制成盐;这些改进,另一部分原因是由于改进的结晶尺寸和结晶形态学缩小了盐中包含的杂质。堆积的盐的雨水冲洗会导致盐中钙和硫酸盐杂质水平的大幅减少,而至今未在现有晒制盐生产中获得这样的效果。本发明所述的明矾处理工艺不需要额外的时间或者基础设施,该处理工艺的费用低于3美分每吨盐。该工艺能被应用于任何晒制盐工场。

1. 一种用于制备晒制盐的工艺,所述工艺包括以下步骤:
 - (i) 将盐水曝晒蒸发,结晶析出碳酸盐和石膏,以获得浓缩的盐水;
 - (ii) 在上述浓缩盐水中按剂量加入明矾,以致所得盐水的 pH 值在 5.5-7.0 的范围内;
 - (iii) 在重力下沉淀悬浮物,继而在预结晶器中使盐水澄清;
 - (iv) 使上述澄清的盐水流入结晶器中,并连续地曝晒蒸发使盐结晶析出;
 - (v) 重复步骤 (ii) 至 (iv) 以在结晶器中建立盐层;
 - (vi) 将新鲜盐水装入结晶器并倾斜盐层,从结晶器中排出盐卤;
 - (vii) 通过已知方法收获并堆积清洗盐以获得想得到的盐,该盐改良了质量和洁白度,利用盐卤来生产改良质量和洁白度的增值产品。
2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:所述晒制盐的纯度是大于 99.5%,按干重计算。
3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:再经传统纯化工艺处理后所得盐的 Al 含量是低于 0.3ppm 的。
4. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:光学显微证据显示了所获得的盐晶体在形态学上可测量的变化,其中,杂质能以较低程度凝聚在界面,盐晶体具有较大的晶体尺寸,相比于未经任何明矾处理的从浓缩盐水中获得的盐晶体的形态学。
5. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:权利要求 1 的步骤 (i) 中所用的盐水是天然盐水。
6. 根据权利要求 5 所述的工艺,其特征在于:权利要求 1 的步骤 (i) 中所用的盐水是海盐水、地下盐水或者湖盐水。
7. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:权利要求 1 的步骤 (i) 中所用的浓缩盐水是在晒制盐工场中获得的,在浅盘中通过传统曝晒蒸发方法获得。
8. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:权利要求 1 的步骤 (ii) 中所用的浓缩盐水具有在 $20-24^{\circ} \text{Be}'$ 范围内的密度。
9. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (ii) 中,给予浓缩盐水的明矾制剂是在 10-75ppm 的浓度范围。
10. 根据权利要求 9 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (ii) 中,给予浓缩盐水的明矾制剂是在 30-40ppm 的浓度范围。
11. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (ii) 中,给予浓缩盐水的明矾制剂,是以明矾溶液放在预结晶器中,或者是将装有明矾的穿孔的包放在预结晶器的开口处。
12. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (ii) 中,所述明矾剂量是在周围环境下给予浓缩盐水的。
13. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中所述的悬浮物是在浓缩盐水的正常停留时间内在预结晶器中在重力下与絮状物一起沉淀的。
14. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中,与悬浮杂质与絮状物一起的完全沉淀,以及盐水的澄清,是在 12-96 小时的时间段内取得的。
15. 根据权利要求 14 所述的工艺,其特征在于:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中,与悬浮杂质与絮状物一起的完全沉淀,以及盐水的澄清,是在 24-48 小时的时间段内取得的。

16. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中,由於澄清作用,所述盐水的混浊度是从 7-11NTU 降低至 1-4NTU 的水平。

17. 根据权利要求 16 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中,由於澄清作用,所述盐水的混浊度是从 7-11NTU 降低至 2.5-3.5NTU 的水平。

18. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iii) 中,所述澄清的盐水在明矾处理后,不会在成分或者 pH 值方面发生任何可测量的改变。

19. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iv) 中,所述澄清盐水是流入结晶器的,在预结晶器中的残留盐水保持在 2-2.5 英寸的高度,以消除将絮状物送入结晶器的可能性。

20. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:具有无污垢的通道,用於将澄清盐水从预结晶器流入结晶器,以保证权利要求 1 的步骤 (iv) 中实现将澄清盐水被粘土状物质再污染的可能性最小化。

21. 根据权利要求 20 所述的工艺,其特征在於:具有无污垢的线性通道,用於将澄清盐水从预结晶器流入结晶器,以保证权利要求 1 的步骤 (iv) 中实现将澄清盐水被粘土状物质再污染的可能性最小化。

22. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (v) 中,所述澄清盐水流入结晶器,一次性达到 13-15 英寸的深度,或者重复多次地达到 11 英寸的深度,如权利要求 1 中的步骤 (v) 所述的那样,以建立 3 英寸厚度的盐层。

23. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iv) 中,所述澄清盐水的曝晒蒸发是直到密度为 $27^{\circ} \text{Be}'$ 时才实行的,以产生最高纯度的盐。

24. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:所述的预结晶器是用于在权利要求 1 的步骤 (ii) 中以明矾反复地对浓缩盐水进行处理,不影响盐水的澄清度。

25. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (vi) 中获得的 $27^{\circ} \text{Be}'$ 密度的盐卤是从结晶器中排出的。

26. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (vi) 中,用于倾斜盐层的所述流入结晶器的新鲜盐水是 $25^{\circ} \text{Be}'$ 密度。

27. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (iv) 中所述盐水的澄清,避免使预结晶过程的石膏和粘土状物质再进入结晶器,因而使盐被石膏和粘土的物理污染最小化,以致显著减少了所得晒制盐中的 Ca 和 SO_4 的水平。

28. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:所述盐水的改良澄清度使不纯颗粒作为盐晶体的晶核形成位点的可能性最小化,因而减少了在所得晒制盐中的内在杂质存在的可能性。

29. 根据权利要求 1 所述的工艺,其特征在於:在权利要求 1 的步骤 (vii) 中,所述在盐收获后从澄清盐水中所获得的盐卤,是可应用于生产基础产品的盐卤。

30. 根据权利要求 29 所述的工艺,其特征在於:所述的基础产品包括低钠盐、改良了质量和洁白度的钾和镁的化学制品。

用于制备具有高纯度和高洁白度的晒制盐的低成本工艺

[0001] 本发明的技术领域

[0002] 本发明涉及本领域的一种用于制备改良质量的晒制盐的低成本工艺。尤其特别的是,本工艺涉及用明矾处理浓缩盐水的方法,以絮凝悬浮的杂质,并将所产生的经过滤的盐水用于晒制盐的生产,该晒制盐中大量减少了钙和硫酸盐杂质,并改良了洁白度。

[0003] 本发明的背景技术

[0004] 世界上盐业产量已经超过了 20 亿吨每年。所生产的盐有约 60% 是用于工业应用,主要应用于氯碱和苏打灰工业。这些工业尤为需要高品质的工业级盐,采用这样的盐可降低盐水纯化成本和污水的产生。另有 40% 的盐是用于人们的日常消费,虽未经证实,但消费者对盐的洁白度有较强的需求,盐的洁白度也会增强加碘盐中加碘剂的稳定性。

[0005] 晒制盐是采用海盐水、地下盐水和湖盐水来制备的。从这些盐水中所生产的盐总是包含诸如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和重金属等杂质。而且,这样的盐的洁白度总是比想要的程度低。因此,发明制造更纯的晒制盐且成本较低的方法是非常重要的。

[0006] 这里引用 1999 年 9 月 13 日 D. Elliott 在俄亥俄州 1999 年关于通向新千年的技术的戴尔泰克 (Eltech) 氯 / 氯酸盐研讨会上所作的标题为“初级盐水处理操作 (Primary Brine Treatment Operations)”的文献,该文着重指出了在氯碱工业生产中盐纯化的极端重要性和包括重金属在内的多种杂质的有害效应。

[0007] 这里引用 M. P. Bhatt 等人的研究论文“共同盐堆的雨水冲洗 (Rain Washing of Common Salt Heaps)” (Salt Research and Industry 10(2), 1974, p13), 该文报道了在太阳盘中晒制的海盐,该盐包含 0.16-18% Ca, 0.3-0.4% Mg 和 0.70% SO_4 , 而经雨水冲洗后,该盐包含 0.21% Ca, 0.06% Mg 和 0.60% SO_4 。虽然雨水冲洗减少了 Mg 杂质,但 Ca 和 SO_4 杂质在所收获的盐中仍未减少,即使通过反复地冲洗。相反,还观察到, Ca 的浓度在雨水冲洗后还增加了。

[0008] 在论文“在美国莱斯利盐业公司的带状矿岩和晒制盐的冲洗 (Washing of Strip Mined Rock and Solar Salt at Leslie Salt Corporation US)” (Symposium on Salt-I, Vol. 1, the Northern Ohio Geological Society Incorporation, Cleveland (1961), p449-464), A. Woodhill 报道了在晒制盐中能通过机械冲洗来减少 Ca、Mg 和 SO_4 杂质。该方法的主要不足是会有 15-20% 的盐的损失,且该方法需要高的投资成本。而且,最大程度只能减少 70% 的 Ca, 其他内在杂质则很难去除。

[0009] 在 R. B. Bhatt 等人的论文“通过连续流入系统制造晒制盐 (Manufacture of Solar Salt by Series Feeding System)” (Salt Research and Industry, 11, 1979, p 9) 中,报道了能从海盐水中通过连续流入的方法生产具有较低 Ca 杂质的晒制盐,其中的盐是在两阶段中收获的,例如在 $25.5-27^\circ \text{Be}'$ 之间和在 $27-29^\circ \text{Be}'$ 之间。在第一阶段收获的盐是有更高质量的。虽然这是一个好工艺,但其缺点是钙和硫酸盐杂质的减少程度不能超过某个点,即使期望得到更高的杂质减少水平。

[0010] A. U. Hamidani 和 J. R. Sanghavi 在他们的标题为“从印度 Kharaghoda 地区的土中盐水中来源的盐的质量改良 (Improvement in quality of salt from in-land brine of

Kharaghoda area, India)”(Research and Industry, Vol. 37, March 1992, pp 46-48) 的论文中解释了一种减少盐中 Ca 含量的方法,通过加入 $MgSO_4$ 或者 Na_2SO_4 来增加硫酸盐含量,在饱和盐水中建立一种同离子效应。该方法的缺点是:虽然盐中 Ca 含量减少了,但 Mg 和 SO_4 含量并未减少。而且,该方法涉及成分改变,这些改变时数倍偏离于后勤学和节约成本的观点。

[0011] H. M. Patel 在他发表于 Proceedings of 6th International Symposium on Salt, Vol. 2pp. 515-533 的研究论文中揭示了能采用不同的 NaCl 和 $CaSO_4$ 溶解速度来减少盐中的 Ca 和 SO_4 杂质。该工艺的主要缺陷是:它应用了单元操作,如溶解器和化学处理反应器。该工艺也需要加入石灰和苏打,用于去除 Mg 和 Ca,继而过滤盐水。

[0012] 在 J. R. Sanghavi 等人的名称为“晒制盐工场中从海盐水中制备含有低 Ca 杂质的氯化钠 (Preparation of Sodium Chloride Containing Low Ca Impurity from Sea Brine in Solar Salt Works)”的第 191912 号印度专利(通报于印度专利公报)中,它要求保护:在浓度为 50-150ppm 的浓缩盐水中加入多聚糖添加剂如淀粉,能减少盐中钙杂质至 Ca^{2+} 含量低于 0.05-0.1%。该工艺的缺点是:它需要加入淀粉的热溶液,该溶液是麻烦的和昂贵的,且不得不重复多次加入该溶液,并未能说明对于盐中其他杂质的处理效果。该工艺也没有提供可观察的效果的起因的任何说明。

[0013] 在 S. Mishra 等人的名称为“一种用于从盐水中通过海洋藻青菌去除 Ca 离子的改良方法 (An Improved Process for the Removal of Ca ions from the Brine by Marine Cyanobacteria)”的美国专利(第 6,812,011 号,授权日为 2004 年 11 月 2 日)中,它要求保护:通过特定种类海洋藻青菌来扫除在盐水中的 Ca,能从海盐水/地下盐水中生产 Ca 杂质减少的普通盐。该方法的缺点是:虽然该方法已经在小型太阳盘中得以验证,但它并不能容易地按比例放大来实施。

[0014] 在 R. N. Vohra 等人的名称为“一种用于从盐水中以综合方式重获普通盐和海洋化合物的方法 (A Process for Recovery of Common Salt and Marine Chemicals from Brine in Integrated Manner)”的美国专利(专利号 US 6,776,972,授权日为 2004 年 8 月 17 日)中,它要求保护:以一种综合方式,通过低廉来源的 $CaCl_2$ 强制脱去盐水的硫酸盐,例如索尔韦法 (Solvay Process) 得到的蒸馏水,重获高纯度的普通盐和海洋化合物,该方式优于盐的结晶法。该方法可较好地适用于各种盐水,并能大规模实施,但其主要缺点是:在附近的大多数制盐工场中,缺乏这样低廉的氯化钙来源。该方法的另一个缺点是:必须非常小心地确保新鲜盐水不会与脱硫酸盐的盐水在结晶器内不经意地混合,因为过量的氯化钙能在结晶器内形成石膏,这将使盐的质量变差。

[0015] 需要说明的是,上述的专利也提到,地下盐水,例如在印度的古加拉特邦得到的地下盐水,总是生产出比从海盐水中获得的盐的 Ca 浓度低得多的盐,有差不多 0.30-0.40% Ca。

[0016] 在 Kenny Conor 等人的名称为“采用纳米级过滤从海盐水中提取氯化钠 (Extracting Sodium Chloride From Sea Water Using Nano Filtration)”的英国专利申请(申请号 GB 20020028351,申请日 2002 年 12 月 5 日,公开日 2004 年 6 月 9 日)中,它报道了将海盐水预处理以使其适用于纳米级过滤,该经过纳米级过滤得海盐水被送到热的脱盐车间,在该车间操作例如氯化钠浓缩器和蒸馏水产生器。从浓缩溶液中结晶氯化钠,

该方法提供了适用于许多工业的高纯度氯化钠。它要求保护：这样产生的盐，免除了用于氯碱工业的许多初级和二级盐水处理需要。该纳米级过滤方法对于钙、镁和硫酸根离子具有比 Na 或 Cl 离子更高的阻截率。该方法的不足是：它需要高额投资和附加的单元操作，这对于在晒制盐工场中普通盐的标准生产而言是不经济的。而且，需要说明的是，NaCl 在水中的溶解度是约 35%，而在盐水中的溶解度只有 25%，这意味着可以利用普通离子效应来降低 NaCl 在盐水中的溶解度，但如果通过纳米级过滤方法将二价离子完全去除的话，将会丧失这种可利用的优势，并且需要更多的时间来蒸发。

[0017] 在 Albright 和 Wilson 的名称为“制备高纯度氯化钠的改良方法 (Improved Method of Preparing Sodium Chloride Brines of High Purity)”的英国专利申请 (申请号 GB 19540033194, 申请日 1954 年 11 月 16 日, 公开日 1956 年 12 月 19 日) 中, 它要求保护这样的方法: 通过加入可溶于盐水的浓缩范围是 50-100ppm 的多磷酸盐, 溶解被氯化钙污染的固体氯化钠, 得到氯化钙含量低的氯化钠盐水。它还要求保护: 通过加入包括多磷酸盐和水溶性碱土金属化合物, 例如氯化钙或者醋酸盐或者氯化钡, 至 1% 水平, 来溶解固体氯化钠, 使氯化钙总量进一步减低。该方法的不足是: 它较不适用于晒制盐生产, 而更适宜作为经溶解盐而获得的盐水的后处理方法。

[0018] 在 H. W. Fiedelman 的名称为“硫酸钙含量减少为约 5 至 500ppm 的氯化钠的结晶方法 (Crystallization of sodium chloride of reduced calcium sulfate content in presence of about 5 to about 500 ppm)”的美国专利 (专利号 US 3891297, 授权日为 1975 年 6 月 24 日) 中, 它描述了一种用于制备立方晶型的氯化钠的方法, 任选自以下两个方法: (1) 一种“流入和放出 (feed and bleed)”程序, 包括: 将碱金属磷酸盐与盐的水溶液混合, 以增加硫酸钙在盐水中的超饱和度, 在蒸发温度来蒸发该盐水, 减压以导致纯盐的结晶, 并从工作室放出盐水同时向该从工作室流入盐水, 这样可将硫酸钙保持在溶解状态, 并避免硫酸钙与盐一起沉淀; 或者 (2) 曝晒蒸发使盐水浓缩到同一盐点, 也就是, 盐将从盐水中结晶的临界点, 在该点向盐水中加入碱金属多磷酸盐, 以增加硫酸钙在盐水中的超饱和度, 接着以传统方法将盐水进行盐生产。该方法需要在非常高剂量水平加入昂贵的化学品。

[0019] 在 Kamishima Hiroshi 等人的国际专利申请 (WO 2004069371, 公开日为 2004 年 8 月 19 日) 中, 它要求保护这样的方法: 通过使氯化钠水溶液流过一种装有可选择性吸附杂质的吸附剂的柱, 从氯化钠水溶液中可产生杂质减少的氯化钠结晶。该方法也提供了用于制备用于藻类培养的人工海盐水的氯化钠成分, 该成分减少了 Mg 离子或 Ca 离子浓度。该方法的不足是: 它不能应用于多成分系统, 如海盐水或地下盐水。该方法也不能提供关于在晒制盐工场中直接从海盐水或地下盐水生产优质盐的任何启示。

[0020] 在 A. Lukes Jerome 的名称为“从高硫酸盐沉淀中获得高纯度盐 (High purity salt from high sulphate salt deposits)”的美国专利 (专利号 US 4072472, 授权日为 1978 年 7 月 2 日) 中, 它报道了这样的方法: 地下盐沉淀是挖出的溶液, 所产生的已被钙和硫酸盐污染的盐水, 用苏打灰来处理, 以沉淀钙化合物。在沉淀后, 在一系列曝晒池中蒸发该澄清的盐水, 以产生高等级的氯化钠。该方法不能经济地适用于从海盐水或地下盐水中进行大规模晒制盐生产。而且, 该方法只能从盐中去除钙含量。

[0021] 众所周知, 在地表水、排污水、废水、液体废物和从其他各种来源的水中的悬浮物质, 可通过沉降技术来去除。人们还知道, 凝结剂, 诸如离子盐或者铝盐, 早已经应用于改良

沉降技术。明矾 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 是一种非常廉价的铝硫酸盐来源,被广泛用作上述用途的凝结剂 (K. Dentel and J. M. Gosset, J. Am. Water Works Assoc. Apr. 1988, p 187-188)。在明矾中的硫酸盐是作为形成多核复合体的催化剂,这些多核复合体的联接可形成固体晶格 (A. C. Vermeulen et al. J. Colloid Interface Sci. 57, p115(1976))。位于美国亚利桑那州 Tempe 的 M/s Tramfloc 公司已经基于合成絮凝剂开发出商业化的聚丙烯酰胺,用于纯化废水和盐水。

[0022] 在 H. W. Dewittie 等人的名称为“高纯度盐的产生 (Production of High Purity Salt)”的美国专利 (专利号 US 3647396, 授权日为 1972 年 3 月 7 日) 中,它声称已经开发了用于高纯度立方晶型的氯化钠的再结晶方法,是在以凝聚剂和沉淀剂对热的氯化钠饱和盐水处理之前,通过多效应蒸发,从包含硫酸钙杂质的氯化钠来源产生高纯度盐,导致不溶的硫酸钙颗粒和其他悬浮固体凝聚并在氯化钠再结晶之前被沉淀弃去,从而免去了传统上需要过滤热盐水的工序。该方法的主要不足是:它包括的再结晶是昂贵的、费时的和需要强能量的。该方法未提及可用于在晒制盐工场中从海盐水中生产纯盐。

[0023] 位于美国新泽西州 Marchant Ville 的 AJK 环境特种公司也已经开发了一种商业化的絮凝剂,命名为 Aquasorb,该絮凝剂是一种由硫酸聚丙烯酸盐单体横向连接的多聚物。该公司宣称,该产品非常适用于盐水纯化和去除 Ca 和 Mg。位于美国德克萨斯州的 Qumi 国际公司也宣称生产出可用于类似用途的基于聚丙烯酰胺的絮凝剂和沉降剂。这些絮凝剂都可用于减少盐水中存留的 Ca 和 Mg 杂质,这样处理后的盐水可直接用于工业应用,例如氯碱工业和苏打灰工业。

[0024] 从现有技术中可知,在晒制盐生产中获得的盐的纯度,显示为深受盐水成分的影响,虽然通过正确的盐水处理方法,诸如在合适的密度小心地装入和流出结晶器,通过系列的流入来部分结晶,深度装料等,能改善盐的质量。该现有技术也显示了通过上述手段在本领域获得晒制盐纯度的局限性。现有技术还进一步指出,已经有报道可通过强制改变盐水成分而改善盐的质量,诸如通过纳米级滤膜的过滤以阻截二价离子,加入多磷酸盐以保持石膏在过饱和状态,以海洋藻青菌处理,以浆粉处理,加入可溶性无机盐如氯化钙、硫酸镁或者硫酸钙以在盐产生之前强制硫酸钙沉淀。还描述了几种用于对盐或盐水的后纯化方法,包括:机械清洗,再结晶,以絮凝剂处理,通过纳米级过滤选择性去除二价离子,以及化学的纯化方法,这些处理方法都被下游工业所普遍采用,而不是在晒制盐工业制造过程中被采用。尽管如前所述,已有报道采用明矾或者其他絮凝辅助剂来用于所收获的盐的纯化,但在现有技术中并未提到在晒制盐生产中直接利用明矾的任何应用尝试,因此在曝晒蒸发过程中,使盐水澄清再流入结晶器,从而得到更纯的盐结晶,也因此可从明矾处理的盐水中产生盐,通过在晒制盐工场中水或雨水对盐堆的冲洗的低成本方法而进一步精炼,以获得某个纯度的普通盐,尤其是关于钙和硫酸盐杂质水平的纯度,但该方法至今未见报道于任何晒制盐生产中。在现有技术中,也没有提及在晒制盐生产过程中,通过改善盐水的澄清度,可带来晶体形态学的任何改变,以及在盐纯度上的效应。

[0025] 发明目的

[0026] 本发明的主要目的是阐明一种改善盐质量的晒制盐的制备方法,通过以明矾对晒制盐盘中的盐水进行处理。

[0027] 本发明的另一个目的是凝聚悬浮杂质,诸如在盐水中的石膏和粘土,并改善得到

的盐水的澄清度,采用一种 NTU 仪表来测量。

[0028] 本发明的另一个目的是使所述盐的有形杂质最小化,诸如之前沉降的石膏和粘土杂质。

[0029] 本发明的另一个目的是说明:在明矾处理后,盐水的 pH 和成分都没有明显改变。

[0030] 本发明的另一个目的是说明:从澄清盐水获得的晒制盐显示了凝聚降低的趋势,所形成的晶体在形状上更为立方体,晶体也更大,归因于杂质成核位点数量的减少。

[0031] 本发明的另一个目的是说明晒制盐的如此形态学改变在该盐的纯度上的有益效果。

[0032] 本发明的另一个目的是说明:从澄清盐水获得的晒制盐具有改善的洁白度。

[0033] 本发明的另一个目的是说明:当结合其他盐生产的优良实践,诸如深度装料、系列流入、以新鲜水或雨水进行盐堆冲洗,这样在晒制盐领域所产生的盐水的澄清度可大幅降低 Ca 和 SO_4 杂质,之前未报道。

[0034] 本发明的另一个目的是说明:在以明矾进行处理得到的盐中,Al 杂质的增加不明显。

[0035] 本发明的另一个目的是说明:明矾处理可改善从多种盐水中获得的晒制盐的质量,这些盐水包括:海盐水、地下盐水和湖盐水。

[0036] 本发明的另一个目的是向近饱和的盐水提供明矾处理,以达到:(i) 保持盐水体积在最空水平进行处理;(ii) 使明矾的用量最小化;以及 (iii) 所澄清后的盐水的后污染最小化。

[0037] 本发明的另一个目的是提供以下明矾处理:通过直接在预结晶器内加入明矾溶液,或者通过在预结晶器的开口处放置内装有所需数量明矾的穿孔的包,针对明矾溶于盐水的零级动力学。

[0038] 本发明的另一个目的是利用盐水在晒制盘内的长的停留时间,以使明矾用量最小化,同时确保悬浮颗粒可在该盐水装入结晶器之前在重力作用下能完全沉淀。

[0039] 本发明的另一个目的是使盐水在预结晶器内足够长(24-48 小时)停留时间内变得澄清,或者使盐水在从浓缩器转到预结晶器期间变得澄清,以致可确保对于该澄清程序,不需要任何附加操作(无需加入明矾溶液或明矾包),也不需要任何附加时间。

[0040] 本发明的另一个目的是说明:盐水可被重复装入用于明矾处理的预结晶器,每次可获得具有类似 NTU 的澄清盐水,使在该预结晶器内可保持足够死体积。

[0041] 本发明另外还可产生改善了质量和洁白度的增值产品,例如低钠盐、碳酸钾和氢氧化镁,它们是从明矾处理过的盐水中获得的盐卤中得到的。

[0042] 在本说明书所附的附图中,图 1(a) 代表从明矾处理过的盐水中获得的盐晶体的光学显微图像,而图 1(b) 代表从未经任何处理的盐水中获得的盐晶体的光学显微图像。

发明内容

[0043] 相应地,本发明涉及一种用于制备晒制盐的方法,所述工艺包括以下步骤:

[0044] (i) 使曝晒蒸发的盐水结晶析出碳酸盐和石膏以获得浓缩的盐水;

[0045] (ii) 在上述浓缩盐水中按剂量加入明矾;

[0046] (iii) 在重力下沉淀悬浮物,继而在预结晶器中使盐水澄清;

[0047] (iv) 使上述澄清的盐水流入结晶器中,注意通过保持在预结晶器中的足够的死体积,不让絮状物进入该结晶器,同时也注意使该澄清盐水被粘土或土壤再污染的程度最小化,并连续地曝晒蒸发使盐结晶析出;

[0048] (v) 重复步骤(ii)至(iv)以在结晶器中建立盐层;

[0049] (vi) 将新鲜盐水装入结晶器并倾斜盐层,从结晶器中排出盐卤;

[0050] (vii) 通过已知方法收获并堆积清洗盐以获得想得到的盐,该盐改良了质量和洁白度,利用盐卤来生产改良质量和洁白度的增值产品。

[0051] 在本发明的一个实施例,所述晒制盐的纯度是=99.5%(按干重计算)。

[0052] 在另一个实施例,所获得的晒制盐具有以下规格:Ca=0.03%,Mg<0.06%和SO₄=0.15%,并具有以下成分:Ca<0.005%,Mg<0.03%和SO₄<0.10%,该盐是在经过一个雨季的进一步天然雨水冲洗后获得的。

[0053] 在另一个实施例,从用于使盐水澄清的明矾中来的Al不会污染所获得的晒制盐至任何明显程度,且再经传统纯化工工艺处理后所得盐的Al含量是低于0.3ppm的。

[0054] 在另一个实施例,所获得的晒制盐的洁白度是在82-88的范围内,采用MgO作为洁白度指数的主要标准,其值为99。

[0055] 在实施例中,光学显微证据显示了所获得的盐晶体在形态学上可测量的变化,其中,杂质能以较低程度凝聚在界面,盐晶体具有较大的晶体尺寸,相比于未经任何明矾处理的从浓缩盐水中获得的盐晶体的形态学。

[0056] 在另一个实施例中,权利要求1的步骤(i)中所用的盐水是天然盐水,尤其是海盐水、地下盐水或者湖盐水。

[0057] 在另一个实施例中,权利要求1的步骤(i)中所用的浓缩盐水是在晒制盐工场中获得的,在浅盘中通过传统曝晒蒸发方法获得。

[0058] 在另一个实施例中,权利要求1的步骤(ii)中所用的浓缩盐水具有在20-24°Be'(波美度)范围内的密度。

[0059] 在另一个实施例中,在权利要求1的步骤(ii)中,所述的浓缩盐水是以低廉的含铝化学制品处理的,诸如含水硫酸铝、含铁明矾、不含铁明矾、碳酸钾明矾和多氯化铝,尤其是含水硫酸铝(明矾),用于得到最大限度的盐水澄清度。

[0060] 在另一个实施例中,在权利要求1的步骤(ii)中,给予浓缩盐水的明矾剂量是在10-75ppm的浓度范围,尤其是在30-40ppm的浓度范围。

[0061] 在另一个实施例中,在步骤(ii)中,给予浓缩盐水的明矾剂量,是以明矾溶液放在预结晶器中,或者是将装有明矾的穿孔的包放在预结晶器的开口处。

[0062] 在另一个实施例中,在权利要求1的步骤(ii)中,所述明矾剂量是在周围环境下给予浓缩盐水的。

[0063] 在另一个实施例中,在权利要求1的步骤(iii)中所述的悬浮物是在浓缩盐水的正常停留时间内在预结晶器中在重力下与絮状物一起沉淀的。

[0064] 在另一个实施例中,在权利要求1的步骤(iii)中,与悬浮杂质与絮状物一起的完全沉淀,以及盐水的澄清,是在12-96小时的时间段内取得的,更典型的是24-48小时。

[0065] 在另一个实施例中,在步骤(iii)中,由于澄清作用,所述盐水的混浊度是从7-11NTU降低至1-4NTU的水平,典型的是降低至2.5-3.5NTU的水平。

[0066] 在另一个实施例中,在步骤 (iii) 中,所述澄清的盐水在明矾处理后,不会在成分或者 pH 值方面发生任何可测量的改变。

[0067] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (iv) 中,所述澄清盐水是流入结晶器的,在预结晶器中的残留盐水保持在 2-2.5" (英寸) 的高度,以消除将絮状物送入结晶器的可能性。

[0068] 在另一个实施例中,具有无污垢的通道,尤其是线性通道,用于将澄清盐水从预结晶器流入结晶器,以保证权利要求 1 的步骤 (iv) 中实现将澄清盐水被粘土状物质再污染的可能性最小化。

[0069] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (v) 中,所述澄清盐水流入结晶器,一次性达到 13-15" 的深度,或者重复多次地达到 11" 的深度,如权利要求 1 中的步骤所述的那样,以建立 3" 厚度的盐层。

[0070] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (iv) 中,所述澄清盐水的曝晒蒸发是直到 $27^{\circ} \text{Be}'$ 时才实行的,以产生最高纯度的盐。

[0071] 在另一个实施例中,所述的预结晶器是用于在步骤 (ii) 中以明矾反复地对浓缩盐水进行处理,不影响盐水的澄清度。

[0072] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (vi) 中获得的约 $27^{\circ} \text{Be}'$ 密度的盐卤是从结晶器中排出的。

[0073] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (vi) 中,用于倾斜盐层的所述流入结晶器的新鲜盐水是约 $25^{\circ} \text{Be}'$ 密度。

[0074] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (iv) 中,所述盐水的澄清去除了预结晶的石膏和粘土状物质再进入结晶器,因而使盐被石膏和粘土的物理污染最小化,以致显著减少了所得晒制盐中的 Ca 和 SO_4 的水平。

[0075] 在另一个实施例中,所述盐水的改良澄清度使不纯颗粒作为盐晶体的晶核形成位点的可能性最小化,因而减少了在所得晒制盐中的内在杂质存在的可能性。

[0076] 在另一个实施例中,在权利要求 1 的步骤 (vii) 中,所述在盐收获后从澄清盐水中所获得的盐卤,是应用于生产基于产品的盐卤,例如低钠盐,改良了质量和洁白度的钾和镁的化学制品。

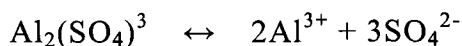
[0077] 本发明的详述

[0078] 地下盐水、海盐水或湖盐水,可作为示例,有 $23.5-24.5^{\circ} \text{Be}'$ 密度,所用明矾溶液剂量的理想浓度为 30-40ppm。明矾溶液是将经计算的适量明矾溶解在稀释的海盐水或地下盐水或湖盐水中制备而成的,其密度范围是 $3.5-16^{\circ} \text{Be}'$ 。该明矾溶液制剂是便于将它喷洒在预结晶器内的盐水上,或者将装有明矾的带孔的包放置在预结晶器的开口处,将明矾连续溶入流动的盐水中。所需明矾的剂量是基于在预结晶器内的盐水体积而计算的。该盐水的体积是通过在晒制盐工场内通常应用的已知程序测得的。

[0079] 通过对地表水给予明矾处理而形成絮状物的机制,已经由 William D. Turner 等人所详细描述 (Colloid factors in water supply; Colloid Chemistry, Vol. III, Chemical catalog Inc. NY, pp140-41)。在通过凝结和沉淀特定的基本因子的盐水纯化中,这些基本因子包括:天然凝结剂、聚集的尺寸、表观密度、反应完全程度等。这些因子是受到以下因素控制的:凝集剂的数量、pH 控制、电解浓缩等。当将明矾加入水或盐水中时,它以铝离子

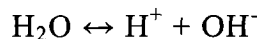
(Al³⁺) 和硫酸根离子 (SO₄²⁻) 的形式进入溶液：

[0080]



[0081] 由于水的弱离子化作用,在溶液中也存在 H⁺ 和 OH⁻ 离子：

[0082]



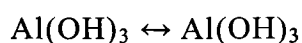
[0083] 因为氢氧化铝是弱基团,会有形成未离子化的氢氧化物的趋势：

[0084]



[0085] 因为这个氢氧化物的溶解性是相当低的,它会趋向以胶状沉淀的形式从溶液中析出：

[0086]



[0087]

溶解态 固体

[0088] 因此,质量作用定律会主导这些反应,导致氢氧化物离子被去除,氢离子累积至一个临界点,该处的氢氧化铝不再沉淀。因此,pH 的改变对于该沉淀有重要的影响。因此,明矾的剂量是以这样的方式调整的:所得盐水的 pH 值不能超过最适宜的水平,当在 5.5-7.0 的 pH 范围内时,沉淀将不会是纯氢氧化物,这里将要重视天然胶状沉淀的形成。Al(OH)₃ 作为一种正溶胶,可由阴离子所凝聚,也就是,被从明矾中释放的硫酸根离子所凝聚。由于该流入的盐水已经包含过量硫酸根离子,不缺乏阴离子,且明矾的剂量可限制在最小的需要量。在该盐水中悬浮的颗粒在胶态凝胶表面被吸附并形成絮状物。该絮状物,作为一种胶态凝胶并具有大的表面,呈现出较大的吸附能力,它可用于去除悬浮物质、颜色、微量元素和有机物质。使硫酸铝更为有效的 pH 范围是 5.3-8.7。

[0089] 在 15-23° Be' 的密度范围内,石膏从盐盘中的盐水中结晶析出,而该盐水接着转入预结晶器。在 23.5-24.5° Be' 时给予明矾处理,也就是,在石膏结晶后。该明矾处理是这样的:将明矾溶液喷洒在进盐水中,或者保持用于溶解程序的零级动力学机制,让流动的盐水溶解固体明矾。该浓缩的盐水达到 25° Be' 时,将盐水装入结晶器内进行盐结晶。在盐结晶后,留下盐卤,流出的盐水的密度约为 27° Be'。该盐卤可进一步蒸发,以回收附加盐,该盐仍有 29.0-29.5° Be' 的密度,虽然本发明所述范例只适宜生产高达 27° Be' 的盐。排去盐卤后,25° Be' 的新鲜盐水将装入结晶器内,将盐倾斜倒出并堆成小盐堆。用新鲜水冲洗这些盐堆,所报告的关于盐的纯度数据是基于冲洗后的盐的。之后将盐转入一个平台,堆成更大的盐堆,让其在雨季中进一步自身纯化。某些经雨水冲洗的盐的纯度,也包括在实施例中。盐卤可作进一步处理,用于回收其他海洋化合物,这些化合物也得益于上述处理,具有改善的纯度。

[0090] 本发明的主要创造性是：

[0091] (i) 认识到:除了盐水成分外,晒制盐的纯度还受到其他因素影响的,例如在盐水中的悬浮杂质。

[0092] (ii) 认识到:盐中的内含杂质是很难去除的,该晒制盐应该小心处理,以避免内含杂质的产生。

[0093] (iii) 认识到：石膏可在盐结晶之前，在较低密度时分离出来，但石膏不会完全分离出来，胶状石膏会留在盐水中一起装入结晶器，这会污染盐，并会有害地作为形成盐结晶的晶核。

[0094] (iv) 认识到：盐的洁白度很大程度上是受控于在盐水中的悬浮粘土状物质，该物质也会相反地影响晶核形成过程。

[0095] (v) 认识到：对悬浮杂质的细微划分，例如在盐水中的石膏和粘土，能通过强制絮凝作用而使之最小化。

[0096] (vi) 另一个创造性是认识到：明矾是一种廉价的凝结剂，除了在现有技术中已报道的其他应用之外，它能有效地用于未净化的水的纯化和工业制盐，之后还举例说明了明矾用于实现本发明的目的。

[0097] (vii) 另一创造性是：通过之前未报道的盐水纯化方法，在本领域所获得具有相当低水平的钙和硫酸盐的晒制盐。

[0098] (viii) 另一创造性是认识到：最好在某一密度时加入明矾，该密度刚低于 NaCl 的饱和极限，用于实现多个目的，也就是，可用较低体积来处理，只需要较低量的明矾，以及降低对污染的后净化风险。

[0099] (ix) 另一创造性是认识到：盐水可在晒制盘中保留较长时间，因而将不需要额外时间来用于明矾处理，以实现产生优质盐的目的。

[0100] (x) 另一创造性是：将装有明矾的带孔的包放置在预结晶器的开口处，使得流动的盐水可在溶解条件的零级动力学机制下自然地溶解明矾，因而进一步简化该处理方法。

[0101] (xi) 另一创造性是：使用于盐水净化的明矾需求最优化，既考虑到盐水的混浊度和浓缩度，也考虑到盐水在晒制盐盘内的滞留时间。

[0102] (xii) 另一创造性是认识到：所得的盐卤可产生具有改善的质量和洁白度的基于盐卤的产品，而不需额外费用。

[0103] 下面将给出一些实施例来说明，但这些实施例并不应作为对本发明的保护范围的限制。

[0104] 实施例 1

[0105] 在本实施例中，浓缩海盐水的密度为 $24^{\circ} \text{Be}'$ ，并具有以下化学成分： $\text{Ca}^{2+} = 0.54\text{g/L}$ ($\text{g} = \text{gram}$ 克)， $\text{Mg}^{2+} = 12.50\text{g/L}$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 17.4\text{g/L}$ ，以及 $\text{Na}^+ = 96.1\text{g/L}$ (NaCl 为 243g/L)；将该浓缩海盐水倒入几个 2L 容量的玻璃烧杯内，在每个烧杯中的水体积为 1L。将明矾溶于稀释为 $3.5^{\circ} \text{Be}'$ 的海盐水中制备 10% 明矾溶液，按剂量加入每个烧杯中，以致改变明矾浓度到 10-75ppm 范围。处理后的盐水静置 12-16 小时，以便由于明矾加入后产生的絮状物沉淀。可以发现，40ppm 浓度的明矾已足以将在周围环境下的悬浮颗粒沉淀下来，并产生具有高澄清度的盐水。

[0106] 实施例 2

[0107] 在本实施例中，将采自 Bhavnagar (印度古加拉特邦) 的地下盐水浓缩到 $24^{\circ} \text{Be}'$ 的密度，在该密度处盐水的化学成分是： $\text{Ca}^{2+} = 0.90\text{g/L}$ ， $\text{Mg}^{2+} = 13.5\text{g/L}$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 8\text{g/L}$ ， $\text{Na}^+ = 92.4\text{g/L}$ (NaCl 为 235g/L)。它的混浊度是 7.54NTU。将该盐水倒入 $400\text{ft} \times 125\text{ft}$ 尺寸的晒制盘内，盐水深度为 15 英寸，按剂量加入 40ppm 的明矾溶液。放置 24 小时，使絮状物形成。将该澄清的盐水 ($25-25.2^{\circ} \text{Be}'$) 装入 $32\text{ft} \times 29\text{ft}$ 尺寸的盐结

晶器,直到盐水深度为 13 英寸,呈现绿色的色调,这是因为散射效应造成的,而不是盐水的实际颜色。在开放盐场内对该盐水进行曝晒蒸发,在 24 小时后可发现盐水样品的混浊度为 3.0NTU。在 7”(英寸)的深度蒸发后,补装盐水至 11”深度,再将盐水蒸发到 7”深度,再补装盐水到 11”深度。总流入盐水体积为约 42m³。一旦盐水在最后装料时达到 26.8-27.0° Be' 的密度,将放出盐卤,并将新鲜的 25° Be' 澄清盐水装入结晶器内,使盐倾斜。收获该倾斜的盐,并倒成两个小盐堆。用 20% (w/v) 新鲜水冲洗这两个盐堆,产生约 5MT 的冲洗盐,该盐具有纯度 > 99.5% 的 NaCl (按干重计算)。所含杂质如下:Ca = 0.025%,Mg = 0.06% 和 SO₄ = 0.07%。可发现,该盐的洁白度指数为 87 (采用 MgO 作为洁白度指数的主要标准,其值为 99)。

[0108] 实施例 3

[0109] 在本实施例中,地下盐水的密度为 24° Be' ,具有与实施例 2 中盐水类似的化学成分分析。将该盐水在 400ft×125ft 尺寸的预结晶器内被浓缩到 25° Be' ,而不给予明矾处理。该盐水的混浊度为 8.5NTU。将盐水装入 49ft×42ft 尺寸的结晶器,直到盐水深度为 13”,在 24 小时后取盐水样品来检测,其混浊度为 5.0NTU。从远方看,该盐水在色调上显示出暗淡的黄褐色。当将盐水蒸发到深度为 7”时,补装盐水至深度为 13”,再将盐水蒸发到深度为 6”,再次补装盐水至深度为 13”。总流入的盐水体积为约 134m³。一旦该盐水在最后装料后达到约 27.0° Be' 的密度时,将放出盐卤,并将新鲜的 25° Be' 澄清盐水装入结晶器内,使盐倾斜。收获该倾斜的盐,并倒成两个小盐堆。用 20% (w/v) 新鲜水冲洗这两个盐堆,产生约 13MT 的冲洗盐,该盐具有纯度 > 98.5% 的 NaCl (按干重计算)。所含杂质如下:Ca = 0.09%,Mg = 0.09% 和 SO₄ = 0.25%。可发现,该盐的洁白度指数为 78 (采用 MgO 作为洁白度指数的主要标准,其值为 99)。

[0110] 可以从实施例 2 和 3 中看到,在盐水装入结晶器用于晒制盐生产之前,以明矾处理盐水,可产生改善了洁白度和纯度的盐。

[0111] 实施例 4

[0112] 在本实施例中,地下盐水的密度为 24° Be' ,混浊度为 8NTU。将该盐水转入浓缩盘中。将 56Kg 明矾装入一个带孔的包中,将该包放置于 400ft×125ft 尺寸的预结晶器开口处,盐水从浓缩器流入预结晶器,直至盐水深度为 12”,在这个过程中将明矾溶解,以致获得在盐水中平均浓度为 40ppm 的明矾溶液。放置 24-48 小时,形成絮状物,并使絮状物在预结晶器内沉淀,这时盐水的密度达到 25° Be' 。经测量,在预结晶器内该澄清盐水的混浊度为 2.9NTU。将该密度为 25° Be' 的盐水装入结晶器内,保留死体积的澄清盐水与絮状物一起在预结晶器内,盐水深度为 2”。再次向预结晶器内装入密度为 24° Be' 、混浊度为 8NTU 的地下盐水,直至盐水深度达到 12”,包括原来留在预结晶器内死体积的盐水。该流入预结晶器内的新鲜盐水以类似的方式进行处理,保持有 47Kg 明矾在带孔的包中,以保持明矾在盐水中平均浓度为 40ppm。经测量,澄清盐水的混浊度为 3NTU。以同样方式在预结晶器内进行五次成功的装料和处理,在所有示例中,所得澄清盐水的混浊度经测量平均为 2.9-3.2NTU,正如第一次装料时所观测到的数据。在多次成功装料过程中形成的絮状物保留在预结晶器内的 2 英寸深度的死体积盐水中,该絮状物不送入结晶器。

[0113] 实施例 5

[0114] 在本实施例中,采用来自坎贝湾 (Gulf of Cambay) 流入 Bhavnagar 地区 (印度

古加拉特邦) 港湾中的海盐水来进行试验。盐水的密度为 $24^{\circ} \text{Be}'$, 含有以下化学成分: $\text{Ca}^{2+} = 0.54\text{g/L}$ ($\text{g} = \text{gram}$ 克), $\text{Mg}^{2+} = 12.5\text{g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 17.4\text{g/L}$, 以及 $\text{Na}^+ = 92.4\text{g/L}$ (NaCl 为 235g/L)。将该盐水装入 $400\text{ft} \times 125\text{ft}$ 尺寸的预结晶器内, 给予浓度为 40ppm 的明矾溶液进行处理。经明矾处理的盐水静置在盘中 24 小时, 使形成的絮状物在重力下充分沉淀。浮在表面的盐水的密度为 $25^{\circ} \text{Be}'$, 将该盐水倒入 $400\text{ft} \times 125\text{ft}$ 尺寸的结晶器内, 直至盐水深度为 $13''$ 。该结晶器仅装料一次, 不像上面的实施例 2 和 3 那样。明矾处理前的在预结晶器内的盐水的混浊度经测量为 5.42NTU , 而在明矾处理后, 在结晶器内的盐水的混浊度经测量为 3.1NTU 。正如实施例 2 中的示例, 盐水呈现绿色的色调 (散射效应), 虽然倒入 1 升烧杯中的盐水是完全无色和透明的。将盐水持续蒸发至其密度为 $27^{\circ} \text{Be}'$, 然后收获在盘中的结晶盐, 堆成盐堆, 以 20% (w/v) 新鲜水冲洗。经分析, 该堆冲洗盐的成分平均为: $\text{Ca} = 0.023\%$, $\text{Mg} = 0.06\%$, 以及 $\text{SO}_4 = 0.06\%$ 按重量比, 含有纯度 $> 99.6\%$ NaCl (按干重计算)。从 700m^3 过滤后的海盐水中蒸发而共生产了 120MT 盐。该堆从海盐水中经明矾处理并冲洗后的盐的洁白度指数经测量为 82 (采用 MgO 作为洁白度指数的主要标准, 其值为 99)。将同样的盐放置成约 100 吨的一个大盐堆, 并暴露在雨季中。该经雨水冲洗后的盐具有以下成分: $\text{Ca} = 0.004\%$, $\text{Mg} = 0.03\%$, 以及 $\text{SO}_4 = 0.01\%$ 。

[0115] 实施例 6

[0116] 在本实施例中, 海盐水的密度为 $24^{\circ} \text{Be}'$, 具有与实施例 5 中盐水类似的化学成分分析。将该盐水在 $250\text{ft} \times 125\text{ft}$ 尺寸的预结晶器内浓缩至 $25^{\circ} \text{Be}'$, 而不给予任何明矾处理。将密度为 $25^{\circ} \text{Be}'$ 的盐水装入 $20\text{ft} \times 20\text{ft}$ 尺寸的结晶器内, 直到盐水深度达到 $13''$, 正如实施例 5 所述的一样。可以发现, 在结晶器内的盐水的混浊度为 4.4NTU 。再连续蒸发至盐水密度为 $27^{\circ} \text{Be}'$, 所生产的共 1MT 盐所含的化学成分为: $\text{Ca} = 0.13\%$, $\text{Mg} = 0.09\%$, 以及 $\text{SO}_4 = 0.34\%$ 按重量比, 含有纯度 $> 98.5\%$ NaCl (按干重计算)。可发现, 该盐的洁白度指数为 77 。

[0117] 实施例 7

[0118] 在本实施例中, 采用海盐水来进行盐的生产, 在 Mithapur 地区 (印度古加拉特邦) 的大型商业化盐业工场中进行试验。装在包内的商品化级别的明矾的总重量达到 280kg , 将该明矾包放置在盐水管道的开口处, 7500m^3 的密度为 $24^{\circ} \text{Be}'$ 的浓缩海盐水, 该海盐水具有以下化学成分: $\text{Ca}^{2+} = 0.54\text{g/L}$ ($\text{g} = \text{gram}$ 克), $\text{Mg}^{2+} = 11.50\text{g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 17.4\text{g/L}$, 以及 $\text{Na}^+ = 96.1\text{g/L}$ (NaCl 为 243g/L), 让该海盐水从浓缩器流入所述盐水管道的, 历时 24 小时。流动的盐水会溶解明矾, 在盐水中明矾的平均浓度为 $30\text{--}40\text{ppm}$ 。该盐水的 pH 值在处理前和处理后分别为 7.15 和 7.12 , 而该盐水的清晰可见长度从处理前的约 $7.5''$ 增加到处理后的 $9.5''$ 。从上述海盐水生产得到的盐具有以下成分: $\text{Ca} = 0.03\%$, $\text{Mg} = 0.04\%$, 以及 $\text{SO}_4 = 0.15\%$ 按重量比, 含有纯度 $> 99.6\%$ NaCl (按干重计算)。该盐的洁白度指数经测量为 89 。从未用明矾处理的盐水所获得的盐则有以下成分: $\text{Ca} = 0.06\%$, $\text{Mg} = 0.09\%$, $\text{SO}_4 = 0.38$; 洁白度指数 = $86\text{--}87$ 。

[0119] 实施例 8

[0120] 在本实施例中, 采用来自印度拉贾斯坦邦 Nawa-Sambhar 地区的地下盐水 / 湖盐水来进行试验。该盐水的密度为 $13^{\circ} \text{Be}'$, 具有以下成分: 124.3g/L NaCl 和 10.3g/L SO_4^{2-} 。将该盐水浓缩至密度为 $23.5^{\circ} \text{Be}'$ 。将一部分浓缩盐水直接流入结晶器内, 而另一部分

盐水则在预结晶器内以 40ppm 明矾溶液进行处理,由此形成絮状物,让絮状物沉淀。接着,将澄清的盐水装入结晶器内。从未经处理的盐水中得到的三批盐样品检测其 NaCl 含量,分别为 97.9%、98.8%和 98.2%;而从处理后澄清的盐水中得到的三批盐样品检测其 NaCl 含量,分别为 99.5%、98.9%和 99.2%。也就是,可以发现,盐的平均纯度从 98.3%提高到 99.2%。也发现,经明矾处理盐水后,所得盐的平均硫酸盐含量从 0.7%降低到 0.07%,而硫酸盐是 Nawa-Sambhar 盐的主要杂质。

[0121] 实施例 9

[0122] 从 Bhavnagar 地区的地下盐水而获得的盐样品,在光学显微镜下进行检验。可观察到,在未处理过的盐水中,小晶体大多倾向于凝聚成团,而从明矾处理过的盐水中获得的盐则显示,有更大的初级晶体尺寸,而较不倾向于凝聚成团。后者的晶体表面也显得更加光滑。

[0123] 本发明的主要优点是:

[0124] 海盐水、地下盐水和湖盐水都可通过本发明所述方法进行制盐升级,获得质量改善的晒制盐,直接用于本领域的晒制盐生产。

[0125] 所得盐大为降低了钙和硫酸盐等杂质的含量,由于石膏产品的低溶性,这些杂质是很难从盐中去除的。

[0126] 本方法是低成本的,因为它采用了低廉的明矾在较低剂量水平来使盐水澄清,这样改变了盐晶体生成的工艺,并使盐中的杂质夹带最小化。

[0127] 通过上述方法生产的盐也展现了改善的洁白度。

[0128] 本方法是简单的,甚至能被非熟练的制盐者所采用。

[0129] 由于按剂量加入了明矾,絮状物形成,并在重力下沉淀,这样,本方法可在周边环境中的应用,在浓缩盐水在储存地或预结晶器内的正常滞留期内进行处理,然后再装入结晶器。

[0130] 可将装有明矾的带孔的包放置在预结晶器的开口处,使得明矾处理方法更为简化,依照近零级溶解动力学机制来保持在盐水中的明矾浓度的均一。

[0131] 本发明所述的方法能应用于任何晒制盐工场,不管该工场的规模大小和位置,只要存在可利用的明矾即可。

[0132] 表 1:生产 1500 吨高级质量盐的预算的额外费用,作为在实施例 6 中的每个数据

[0133]

所需盐水体积	7500m ³
所需明矾量	280kg
用于明矾处理的材料费用(卢比)	Rs 1200
其他处理费用(如有的话)(卢比)	Rs 300
总预算费用(印度卢比)	Rs 1500 (= 2-3 美分每吨盐)