

罗布泊硫酸镁亚型卤水制取钾混盐工艺试验研究

陈永志¹⁾ 王弭力²⁾ 杨志琛¹⁾ 刘成林¹⁾ 焦鹏程¹⁾

(1)中国地质科学院矿产资源研究所,北京,100037;2)中国地质学会,北京,100037)

P61 A

摘要 研究目的在于探讨用罗布泊罗北凹地卤水制取硫酸钾混盐的一种新方法。设计要求在冬季生产备用卤水,至春、夏季与原卤水混合,用以改变罗北凹地生产卤水的成分,而不需要加入钾矿物就可以把卤水成分点在五元体相图中的位置调整到最佳蒸发点,后经蒸发及兑卤等流程生产出高质量的钾混盐,即可获得含杂质较低硫酸钾镁盐。采用罗北凹地冬季冻卤水与春、夏季卤水混合生产钾混盐,方案是可行的,生产成本亦较低。

关键词 罗布泊盐湖 冷冻卤水 钾混盐

The Making of Potash-Bearing Salts Mixtures Through the Processing of Magnesium Sulfate Sub-type Brine in Lop Nur Saline Lake, Xinjiang

CHEN Yongzhi¹⁾ WANG Mili²⁾ YANG Zhichen¹⁾ LIU Chenglin¹⁾ JIAO Pengcheng¹⁾

(1) Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing, 100037; 2) Geological Society of China, Beijing, 100037)

Abstract This paper probes into a new method for making potash-bearing salts mixtures through the processing of magnesium sulfate sub-type brine of Luobei depression in Lop Nur Lake. This processing procedure is as follows: in winter, reserve frozen brine is prepared in advance; during spring and summer, the frozen brine is mixed with original brine, thus changing and adjusting the composition of brine for production of potash, in which no additional potassium minerals are added. As a result, the brine composition in the five-member system metastable phase map is adjusted to the best position; through evaporation, the higher-quality potash-bearing salts mixtures, i.e., potassium and magnesium sulfates with lower content of impurity, can be produced from the brine. The mixing of frozen brine with original brine for making potash-bearing salts is based on a new idea, whose design is feasible and whose operating cost is relatively low.

Key words Lop Nur saline lake frozen brine potash-bearing salts mixtures

中国是一个农业大国,钾盐矿产资源却十分贫乏,已探明的钾盐储量主要为柴达木盆地的盐湖卤水钾矿。1995年,发现了罗布泊超大型钾盐卤水矿床^①(王弭力等,1996,1998),该矿床的开发可望建成中国第二个钾肥生产基地。该矿床资源丰富,保证程度高,而卤水提钾工艺目前也是制约钾肥生产的“瓶颈”之一。针对罗布泊卤水组分特征,在1996~1999年进行的蒸发试验基础上,研制开发出最优的生产高质量的硫酸钾生产工艺,为钾盐开发、企业生产提供了技术支撑。

1 国内外利用卤水制取硫酸钾的研究现状

美国大盐湖为硫酸盐亚型盐湖卤水。其生产硫酸钾的工艺为先在石盐池晒出氯化钠后得到钾盐镁矾混盐,采用浮选法制得软钾镁矾,将软钾镁矾加水分解、浸取制得硫酸钾产品(马欣华等,1994)。

中国科学院盐湖研究所在青海柴达木盐湖研究盐田法制取的光卤石冷分解得钾石盐,再加入芒硝

本文由国家305项目“罗布泊钾盐资源开发利用研究”资助。

改回日期:2001-7-30;责任编辑:宫月霞。

第一作者:陈永志,男,1949年生,高级工程师,从事地球化学,化学及盐田工艺等研究。

①中国地质科学院简报. 1995. 第八期,总第315期。

热溶,分离出废盐后经冷结晶等过程制得硫酸钾产品^①。青海地质矿产局岩矿测试应用研究所^②进行了昆特依盐湖卤水的蒸发试验,卤水水型由不同季节采卤而变化,基本为硫酸钠亚型或硫酸镁亚型,在蒸发过程中采取了蒸发—兑卤—蒸发—分解—转化工艺流程。在蒸发阶段获得钾混盐产品中 K^+ 含量在 6.5% 以上。由获得钾混盐制取软钾镁矾,进而采取复分解的方法得到硫酸钾产品。90 年代初,化工部地质研究所等^③对青海柴达木盆地盐湖卤水进行了大量较为详细的蒸发实验,用等温蒸发析盐法首次做出了 15℃、10℃、5℃ 时软钾镁矾的介稳相区和卤水的蒸发结晶路线,并用等温封闭平衡法做出 -5℃ 时软钾镁矾稳定平衡相区,为以后的盐田开发生产提供了理论依据和实验基础。同时,在察尔汗进行盐田蒸发实验,并提出多种制取硫酸钾的方法。

自 1995 年起发现罗布泊大型钾盐卤水矿床以来,中国地质科学院矿产资源所与中国地质大学合作,在国家 305 项目支持下,针对罗布泊卤水的化学成分、水型开展了系统研究并于 1996~1999 年分别开展室内等温蒸发与提钾试验^④和野外盐田蒸发试验^⑤,取得了大量试验数据和盐田生产经验。罗布泊钾盐公司于 2000 年开始开展了原卤、兑卤的室内外蒸发试验^⑥,进行钾混盐选矿、转化的试验,获得了大量的试验、比蒸发数据和蒸发结晶数据。

2 罗布泊卤水制取硫酸钾工艺的评述

罗北卤水中主要含有 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子,化学类型属硫酸镁亚型,矿化度在 330 g/L 左右,NaCl 已经饱和。其中 KCl 含量在 1.38%~1.73% 之间,平均为 1.40%,超过工业品位。卤水中 Ca^{2+} 含量很低(测定值小于 0.02 g/L),因此,罗北卤水的蒸发过程以及盐田生产工艺过程中的卤水-矿物平衡属于 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} / Cl^- 、 SO_4^{2-} -H₂O 五元水盐体系。

由图 1 可以看出,罗布泊卤水和美国大盐湖夏季卤水的成分点都在软钾镁矾相区左边界附近(新疆罗布泊钾盐科技开发有限责任公司盐田蒸发试验

所用卤水取自不同地区而略有所不同)。中国地质科学院矿产资源所进行的野外蒸发得到的钾混盐,其主要产物是软钾镁矾、钾镁矾、钾盐镁矾、光卤石。此外,罗北卤水中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的含量均偏高(表 1),表明罗北卤水自然蒸发所析出的钾混盐中主要的杂质除 NaCl 外还有白钠镁矾、泻利盐、六水泻盐、水氯镁石。

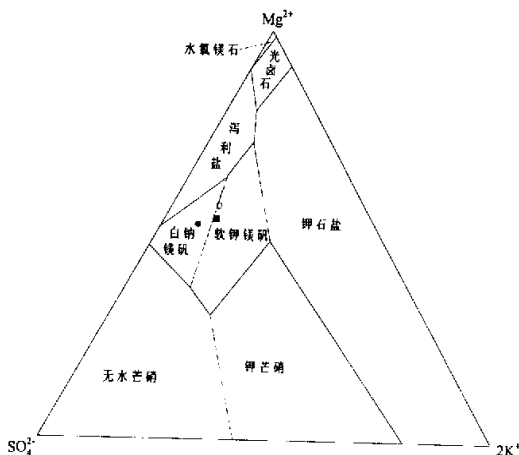


图 1 卤水成分点在 25℃ 五元体系介稳相图中的位置

Fig. 1 Composition location of brines in five-member system metastable phase map of 25℃

- 矿产资源所罗布泊盐田蒸发试验所用卤水(1996~1999 年);
- 新疆罗布泊钾盐公司盐田蒸发试验所用卤水(2000 年);
- 美国大盐湖夏季卤水在相图上的投点
- ◆-brine composition data according to this study of Institute of Mineral Resources, (1996~1999); ●-brine composition data according to Luobupo Potash Company, 2000; ○-brine composition data of Great saline lake of USA

表 1 罗北卤水取样分析结果

Table 1 Chemical analysis results of brine of Luobei depression

卤水样品	K^+	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	矿化度 %
样品 1	0.87	7.40	1.79	3.69	14.73	28.48
样品 2	0.78	8.26	1.43	2.94	15.45	28.86
样品 3(新疆三维)	0.86	7.30	1.64	4.58	13.44	27.82

- ① 中国科学院盐湖研究所. 2000. 制取硫酸钾新工艺工程化实验研究.
- ② 青海地质矿产局岩矿测试应用研究所. 1993. 硫酸盐型低品位含钾卤水蒸发试验及应用技术研究报告.
- ③ 原化工部化工矿产地质研究所. 1990. 盐田法生产含钾硫酸盐工艺研究.
- ④ 中国地质大学(北京). 1998. 罗北卤水蒸发实验及盐田工艺方法试验(研究报告).
- ⑤ 中国地质科学院矿产资源所. 1999. 罗北盐田卤水蒸发试验及盐田工艺研究报告.
- ⑥ 新疆罗布泊钾盐科技开发公司. 2000. 罗布泊硫酸盐型卤水制取硫酸钾工艺研究(研究报告).

表 2 列出了原中国地质科学院矿床地质研究所 1999 年在罗布泊盐田蒸发试验中所得到的各个析盐阶段主要的矿物成分,由表 2 可见,在沉积的钾混盐中含有 1 种钾矿物,2 种杂质矿物或 2 种钾矿物 2 种杂质矿物,如分离不及时则有 3 种钾矿物混杂。

图 2 是罗布泊卤水自然蒸发在相图上的结晶路线,对比新疆罗布泊钾盐科技开发有限责任公司盐田自然蒸发试验结晶路线(图 3)二者基本一致。由表 2 和表 3 也可以看出自然蒸发所得到的钾混盐质量不是很高。

表 2 罗北卤水各析盐阶段主要矿物
Table 2 Contents of main minerals of each crystallizing stages %

样号	析盐记录	NaCl	泻利盐	六水泻盐	软钾镁矾	钾盐镁矾	光卤石	水氯镁石
S22	H	93.65						
S24	H + Ep	82.17	7.66					
S26	H + Ep + Pi	54.20	13.55		27.55			
S30	H + Hx + Ka + Car	24.05		25.55		39.90	6.67	
S33	H + Car + Bi	11.91		30.33		19.39	35.18	
S35	H + Bi	3.07						90.97

表 3 盐田蒸发析盐分析结果
Table 3 Analysis results of salt minerals crystallizing from brine of Luobei depression %

析盐记录	NaCl	白钠镁矾	软钾镁矾	泻利盐	光卤石	KCl	水氯镁石	钾盐镁矾
H + Bi + Pi + Ep	25.37	38.04	19.06	8.11				
H + Ep + Ka	16.69			29.95	22.60			23.00

注:据新疆罗布泊钾盐科技开发有限责任公司的资料整理 (according to data of Luobupo Potash Company, 2000)。

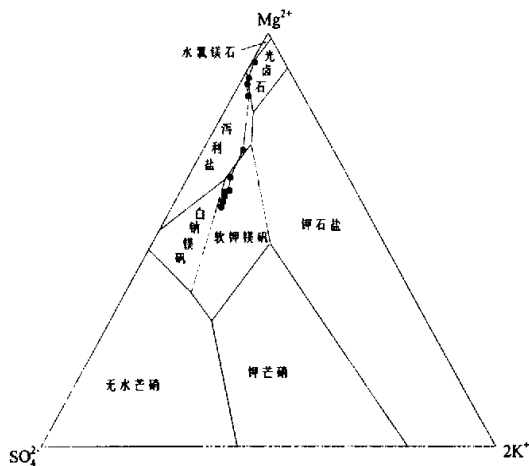


图 2 25℃五元体系介稳相图上盐田卤水蒸发试验结晶路线 (1999)

Fig. 2 Brine-evaporating-crystallizing route of solar pond in five-member system metastable phase map of 25 °C (1999)

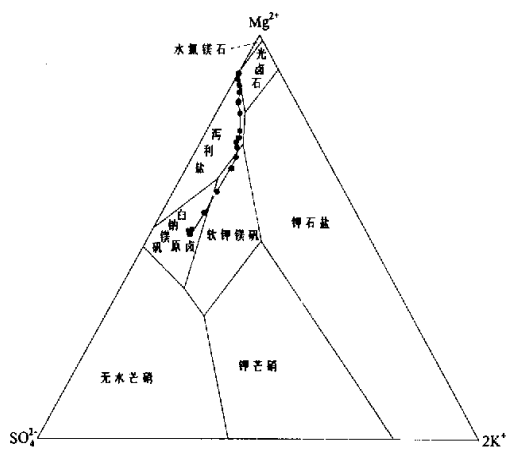


图 3 25℃五元体系介稳相图上盐田卤水蒸发试验结晶路线

Fig. 3 Brine-evaporating-crystallizing route of solar pond in five-member system metastable phase map of 25°C (据新疆罗布泊钾盐有限责任公司, 2000) (Luobupo Potash Company, 2000)

3 卤水制取硫酸钾混盐新工艺设计

从前述试验结果可以看出,目前盐田蒸发中获取的钾混盐质量不够高,软钾镁矾中混有大量 NaCl 和泻利盐,钾盐镁矾混有部分光卤石和杂质,这势必降低前期硫酸钾镁盐的收率,加大选矿难度,增加生产成本,不利于罗布泊的钾盐开发和生产。

兑卤是盐田生产中经常采用的一种手段,其目的是人为改变原卤水的结晶点和结晶路线,从而获得较高产量和质量的钾混盐。罗布泊卤水生产钾混盐的最佳点在哪儿?如何兑卤?是罗布泊钾盐生产的关键。

根据多年对罗布泊卤水的研究和盐田蒸发试验所取得数据分析,如果能把罗布泊卤水成分调配到图 4 中椭圆的位置将是十分理想的。根据相图计算,由于此点落于软钾镁矾相区中间位置,在此范围蒸发得到的软钾镁矾、钾镁矾、钾盐镁矾盐中泻利盐将会大量减少,同时,通过兑入水氯镁石或老卤,减低 NaCl 含量,从而可以大幅度地提高产品的质量和产量。将罗布泊卤水成分调配到最佳的蒸发点是本次工艺流程试验研究的较突出的创新点。

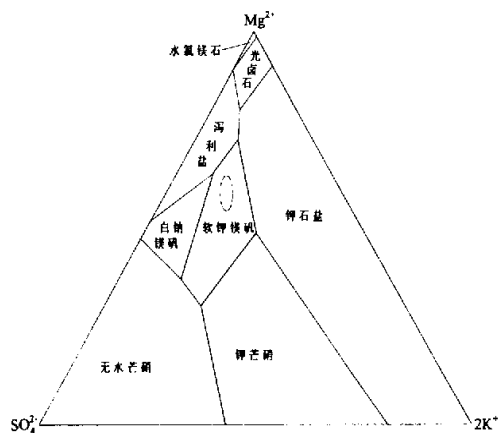


图 4 25℃五元体系介稳相图上卤水成分调配到最佳的蒸发点(椭圆的位置左右)

Fig. 4 The best location of brine composition for evaporation in five-member system metastable phase map of 25℃ (ellipse in map)

目前,罗布泊卤水蒸发试验通过以下几种方式兑卤或回溶改变卤水的结晶点(图 5):①兑入水氯镁石或老卤;②回溶纯光卤石;③回溶盐田生产的光

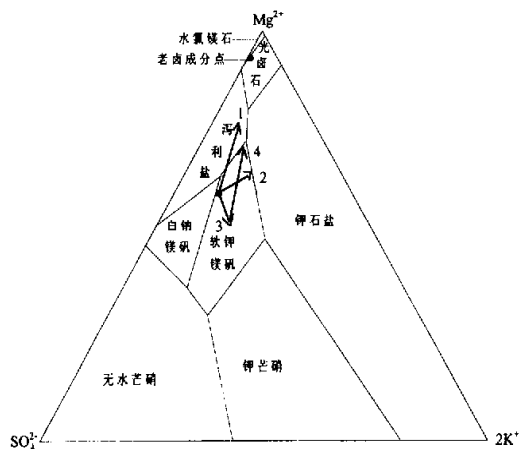


图 5 25℃五元体系介稳相图上兑卤或回溶光卤石后卤水成分点的变化方向

Fig. 5 The composition variation direction of brine redissolving carnallite or remaining brine added to in five-member system metastable phase map of 25℃

卤;④回溶盐田生产的光卤后再兑入水氯镁石或老卤。试图提高产品质量,回溶光卤石可以把卤水改变到所需的位置,但根据我们在罗布泊进行的蒸发试验结果表明,盐田法得到的光卤石量很少(约占 1%),不足以改变原卤水的成分,即无法把卤水调配到最佳的蒸发点;而另加光卤石或 KCl,则会增加生产成本,影响经济效益。因此,对罗布泊卤水只能采取特殊的方法来大幅度地改变原卤水的成分。笔者提出以罗布泊卤水改造罗布泊卤水的方案,实验证明是可行的,且简便易行,并具有较强的可操作性。设计的新工艺流程是将冬季生产的备用卤加入夏季的卤水,将卤水化学组成调至最佳的蒸发点,后经蒸发及兑卤等流程生产出高质量的钾混盐。其新工艺流程如下。

3.1 冬季冷冻生产备用卤

罗布泊地区低温季节时间长,地下卤水抽到盐田中后水体成分将发生很大变化。由表 4 和表 5 可见,低温冷冻,芒硝大量析出,卤水的特征系数发生很大变化,由原卤水的 0.48 降为 0.26。将表 5 的 2 个卤水耶奈克指数标投在 25℃ K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+}/Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 五元体系相图(图 6)上,可以看出原卤的成分点落在软钾镁矾相区附近,而经冷冻除芒硝的卤水成分点落在了钾盐相区内。此时分离芒硝获得备用卤水。

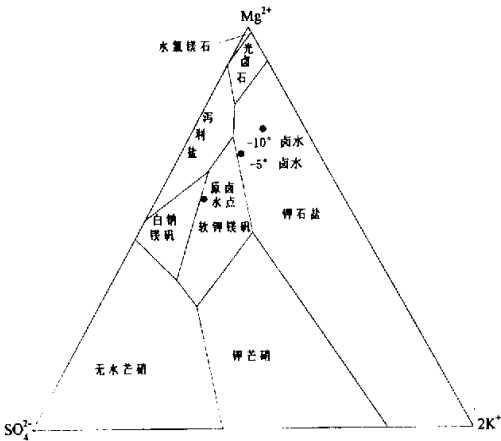


图 6 不同气温下卤水点在 25 °C 五元体系相图上的变化
Fig. 6 Composition plotting location of brine in five-member system metastable phase map of 25 °C during some atmospheric temperatures

表 4 罗布原卤及冷冻卤水分析结果
Table 4 Chemical analysis results of the froze and original brines

样品号	矿化度 %	密度 g·cm ⁻³	离子含量					
			Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
原卤	27.01	1.230	1.11	0.63	8.44	0.017	15.24	2.14
冷冻	26.46	1.223	1.15	0.74	7.94	0.015	15.42	1.19

表 5 卤水在不同气温下析出的芒硝量
Table 5 Content of mirabilite crystallizing from brine during some atmospheric temperatures

样品号	气温/°C	原卤水重/kg	芒硝析出量/kg	芒硝:原卤/%
样品 1	-4.5	22.0	1.25(含少量石盐)	5.68
样品 2	-10.5	24.3	1.8(含少量石盐)	7.45

3.2 夏季将冷冻备用卤加入原卤(或将原卤灌入冷冻卤池)

冬季卤水加入原卤后成分变化情况见表 6。越冬卤水除芒硝后,在天气转暖时再抽取部分原卤与其混合(如表 6 所示加入不同量的原卤后卤水成分和耶奈克指数的变化)将会得到我们预期的卤水成分。以 -10 °C 点卤水成分为例,加入部分卤水后新卤水点分别在 25 °C 和 35 °C 相图中的变化方向见图 7、图 8,图中清楚地表明了在越冬除芒硝的卤水中

加入一定量的原卤,可以获得我们所期待的罗布泊卤水最佳的蒸发点。

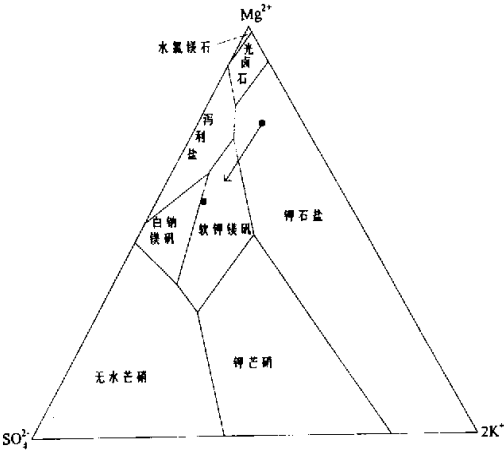


图 7 25 °C 五元体系相图中新卤水(原卤被 -10 °C 冷冻卤调整后)点的变化方向

Fig. 7 Direction of composition plotting of new brine in five-member system metastable phase map of 25 °C (original brine being changed by pouring of brine froze in advance in temperure of minus 10 °C)

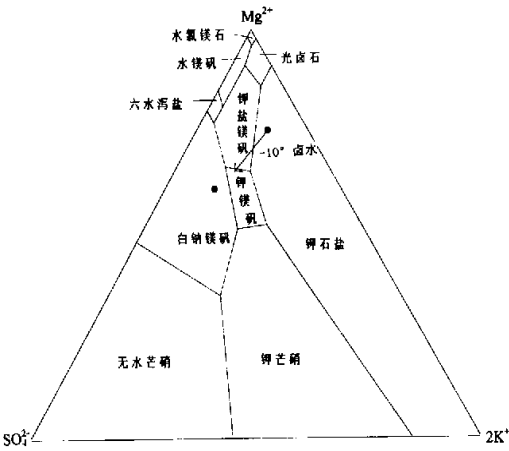


图 8 35 °C 五元体系相图中新卤水(原卤被 -10 °C 冷冻卤调整后)点的变化方向

Fig. 8 Direction of composition plotting of new brine in five-member system metastable phase map of 35 °C (original brine being changed by the pouring of brine froze in advance in temperure of minus 10 °C)

表 6 冬季罗布泊卤水加入原卤后的成分变化
Table 6 Composition variation of froze brine mixed with original brine

样号	重量/Kg	离子含量/%					耶奈克指数		
		Mg	K	Na	Cl	SO ₄	Mg	SO ₄	2K
冻卤	100	1.15	0.74	7.91	15.42	1.19	68.41	17.91	13.68
加入原卤	30	1.14	0.71	8.03	15.38	1.41	66.35	20.74	12.92
加入原卤	60	1.14	0.70	8.11	15.35	1.55	65.10	22.44	12.46
加入原卤	100	1.13	0.69	8.18	15.33	1.67	64.05	23.88	12.07

3.3 调配好的新卤水蒸发析盐试验

调配好的新卤水点完全处于相图中软钾镁矾区的中间位置(图 7)。根据相图分析可知:蒸发过程获得的钾混盐主要是软钾镁矾、钾镁矾、钾盐镁矾、光卤石,而杂质矿物主要是 NaCl 及少量的泻利盐。调整了成分的卤水经过一定时间蒸发,除去大量石盐,并达到硫酸钾镁盐析出临界点。

3.4 兑老卤或水氯镁石

此阶段,采取进一步兑卤对提高硫酸钾镁盐产量及质量是十分有利的。经兑入一定量水氯镁石或老卤后,它的变化范围仍在软钾镁矾、钾镁矾、钾盐镁矾相区内(图 9)。有利于大幅度降低 NaCl 的含量,提高成卤率,降低生产成本。

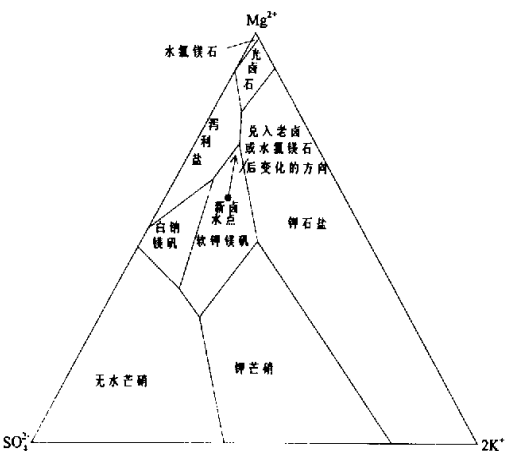


图 9 25 °C 五元体系相图兑老卤后获得的卤水点位置及其走势
Fig.9 Location and moving direction of composition plotting of new brine in five-member system metastable phase map of 25 °C (original brine being changed by the pouring of brine froze in advance in temperature of minus 10 °C)

3.5 硫酸钾混盐制取

上一阶段卤水继续在硫酸钾镁盐相区内蒸发析盐,大幅度降低卤水中 NaCl 的含量。最终,获得质量较高的硫酸钾混盐。初步估算,钾矿物在混盐中

的含量可达 60%。

4 结论

传统的兑卤或回溶改变卤水的结晶点方法是:①兑入水氯镁石或老卤;②回溶纯光卤石;③回溶盐田生产的光卤石;④回溶盐田生产的光卤后再兑入水氯镁石或老卤。这些方法的不足之处:一是光卤石用量较大(否则难以改变原卤水的成分),二是加光卤石或 KCl 增加了生产成本。

有关冷冻卤水与原卤混合改变罗布泊卤水蒸发点的方案,是在对罗布泊卤水的成分、水型及析盐规律的大量实验基础上提出的,此方案简便易行,不需要加入含钾矿物就可以把罗布泊卤水调整到最佳蒸发点,获得含杂质较低硫酸钾镁盐;同时,对前期产出的芒硝也可利用于生产硫酸钾。实验表明,该方案是可行的,成本较低。

参考文献

马欣华,孙世庆,石奇.1995.卤水化工,北京:化学工业出版社.260~263.
王弼力,李廷祺,刘成林,杨志琛,李长华.1996.新疆罗布泊北凹地钾矿的重大发现.“八五”地质科技重要成果学术交流论文集,北京:冶金工业出版社,446~449.
王弼力,刘成林,焦鹏程,杨志琛,李亚文.1998.罗布泊北凹地超大型钾矿床特征及其开发前景.矿床地质,17(增刊):433~436.

References

Ma Xinhua, Sun Shiqing, Shi Qi. 1995. Chemical industry of brine. Beijing: Publication House of Chemical Industry. 260~262(in Chinese).
Wang Mili, Li Tingqi, Liu Chenglin, Yang Zhichen, Li Changhua. 1996. The significant discovery of potash deposits in Luobei depression of Lop Nur lake, Xinjiang. "Papers collection of significant results of geological sciences achieved during eighth 5-years plan", Beijing: Publication House of Metallurgy Industry, 446~449(in Chinese).
Wang Mili, Liu Chenglin, Jiao Pengcheng, Yang Zhichen, Li Yawen, 1998. Characteristics and exploiting foreground of large-sized potash deposits of Luobei depression in Lop Nur Lake. Mineral Deposits, 17(Sup.):433~436(in Chinese).