

高台盐湖苦卤模拟天然蒸发研究^[20]

李海民, 李姚兴, 孙玉芬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要:以高台盐湖冻硝析盐后苦卤,模拟当地气候的条件,进行兑卤蒸发和直接蒸发的试验。试验结果表明冻硝后苦卤可以制取钾混盐,作为生产硫酸钾的原料。

关键词:盐湖;卤水蒸发;兑卤

中图分类号:TS396.4;TQ131.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(1999)04-0043-06

0 前言

高台盐湖位于甘肃省张掖地区,湖面积约 18.7km^2 。该地区海拔高度为 1300m 。气候干旱,日照充足,年降水量约 100mm ,年蒸发量可达 2000mm ;最高气温 38°C ,最低气温 -40°C ,年平均气温 7.6°C 。这样的气候条件有利于盐田的天然蒸发和成矿作用。

高台盐湖矿体无天然地表卤水存在,晶间卤水赋存于矿层芒硝晶体颗粒间的孔隙内,孔隙率约 35% ,晶间卤水的化学组分如下:

NaCl 134.87g/L ; NaSO_4 19.49g/L ; MgSO_4 42.44g/L ; MgCl_2 15.14g/L ; KCl 9.83g/L ; CaSO_4 1.41g/L ; NaHCO_3 0.78g/L 。矿床除芒硝呈固相存在外,其它伴生盐类矿物——如食盐、镁盐、钾盐等,均以离子态存在于晶间卤水中。

湖区地下水极为丰富,当地有关部门正在利用这一资源,对该矿藏进行水溶法开采,以生产食盐和芒硝,而最终剩余的含 KCl 苦卤没有得到利用。为此,我们利用该苦卤经盐田日晒得到钾混盐矿。该混盐若进一步加工,可制成硫酸钾产品。

本工作在实验室条件下以苦卤为原料,模拟天然蒸发,观察盐类结晶路线,求取蒸发析出盐类的数量关系及化学组成,为小型盐田日晒蒸发提供依据。

1 相化学分析

1.1 苦卤直接蒸发

高台卤水组成,其干盐点位于 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 水盐体系介稳相图的软钾镁矾相区内,见图 1。进行蒸发去水时,首先析出的固相为氯化钠,当 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 三种

离子形成的盐类达到饱和时,则出现软钾镁矾晶体。母液组成也随着盐类析出而向 BC 共饱线移动。至此,继续蒸发,KCl 固相同时析出,直至 C 点为止。再继续蒸发去水,母液组成点由 C 点移动到 D 点,此过程析出的固相为 NaCl、KCl 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。再由 D 点蒸发至 P 点,析出的固相是 NaCl、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 光 卤 石。蒸发至最后终点析出的固相是 NaCl、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

本工作确定的蒸发试验终点为 P 点。把 C 点至 P 点蒸发析出的固相作为实验产物。C 点前析出的固相回溶到苦卤中,回收其中的钾和硫酸根。

1.2 兑卤蒸发

O 点苦卤蒸发到软钾镁矾饱和,固液分离,排出氯化钠。固液分离后 O' 点母液与 P 点母液掺兑,将掺兑后物料的干盐点调整到 C 点。掺兑完成后,进行固液分离,排出盐析的氯化钠,所得母液即为 C 点母液。C 点母液继续蒸发,重复直接蒸发的过程。

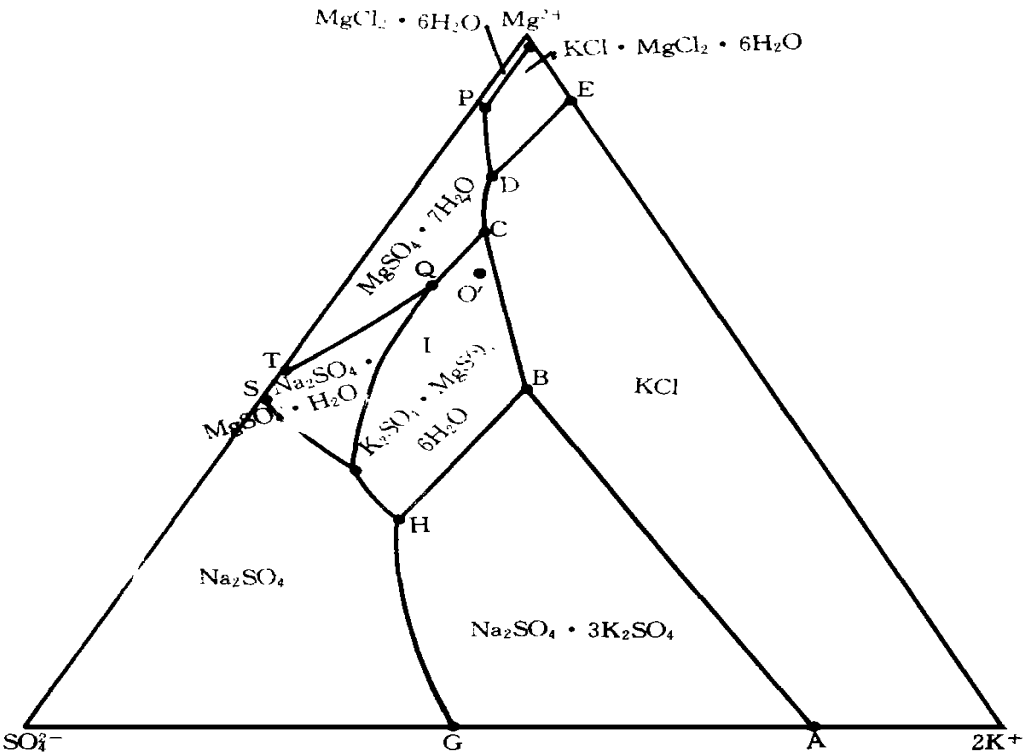


图 1 $(\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{Mg}^{2+})(\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-})-\text{H}_2\text{O}$ 五元介稳图(25℃)
Fig. 1 Pentabasic metastable phase diagram of $(\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{Mg}^{2+})(\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-})-\text{H}_2\text{O}$

2 试验

2.1 模拟直接蒸发试验和结果

蒸发容器采用有机玻璃槽(长 60cm、宽 45cm、高 30cm),内装 40kg 苦卤,置于通风柜内,柜内装有 300W 红外灯加热器和一台 30cm 可调速电风扇,形成空气流动。白天进行加热蒸发和吹风;晚上停止运转,让其自然蒸发。尽可能使卤水蒸发环境接近于高台盐湖现场的蒸发环境。被蒸发卤水温度波动在 15—30℃ 之间,最高达 33℃,最低为 11℃。卤水深度 11.9cm 至 6.0cm。

析出固相的鉴定采用偏光显微镜,结合卤水水位测定和对蒸发物料不定期称量,以控制蒸发试验的固液分离,固相分离时,测定卤水比重,并对分离后的固、液样品进行化学分析。

直接蒸发原料:高台盐湖冻硝析盐后苦卤,化学组成(w):KCl 2.50%;MgCl₂ 5.37%;MgSO₄ 3.07%;NaCl 16.58%;H₂O 72.26%,卤水密度:1.238(11℃)。

蒸发试验分四个阶段进行。第一阶段:原始苦卤蒸发到对软钾镁矾饱和,固液分离得固相 1 和 O' 点母液(见图 2);第二阶段:O' 母液蒸发至 C 点,进行固液分离,得固相 2 和 C 点母液;第三阶段:C 点母液蒸发到 D 点,进行固液分离得 D 点母液和固相 3;第四阶段:D 点母液蒸发到 P 点,进行固液分离,得固相 4 和 P 点母液。至此,整个直接蒸发试验过程结束。

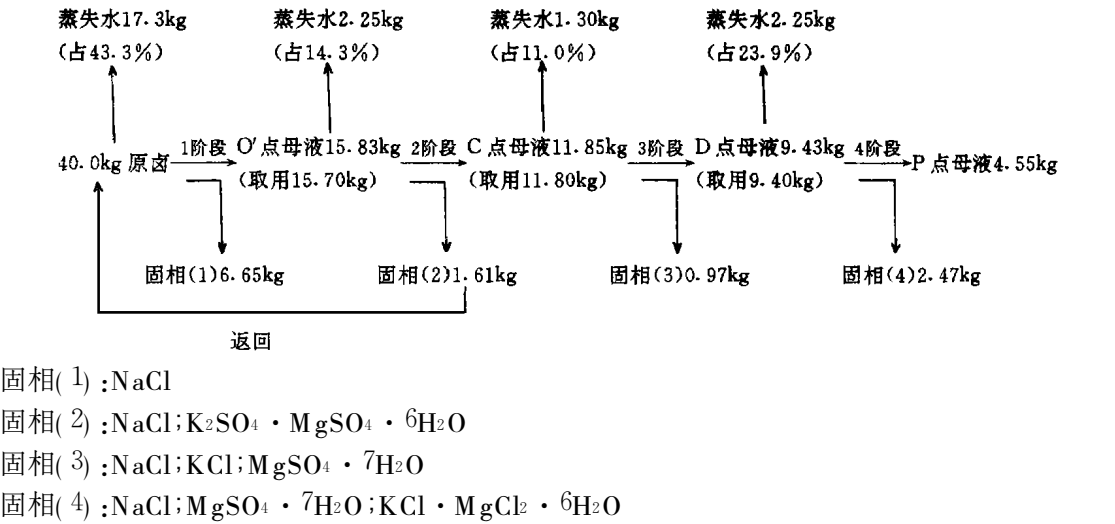


图 2 苦卤直接蒸发过程物料关系

Fig 2 Material balance of bittern in the direct evaporation process

2.2 兑卤蒸发试验结果

原料同前。兑卤所用卤水系直接蒸发所得 P 点母液。

首先将苦卤蒸发去水,待蒸发到软钾镁矾饱和,进行固液分离,得固相 1 和 O' 点母液(见图 3)。向 O' 点母液中掺入计算量的 P 点老卤,使掺兑后物料液相干盐点的位置为 C。物料掺兑完成后,进行固液分离,排出盐析氯化钠(即固相 2),母液为 C 点母液,继续蒸发,重复直接

蒸发试验中的第三、四阶段过程。

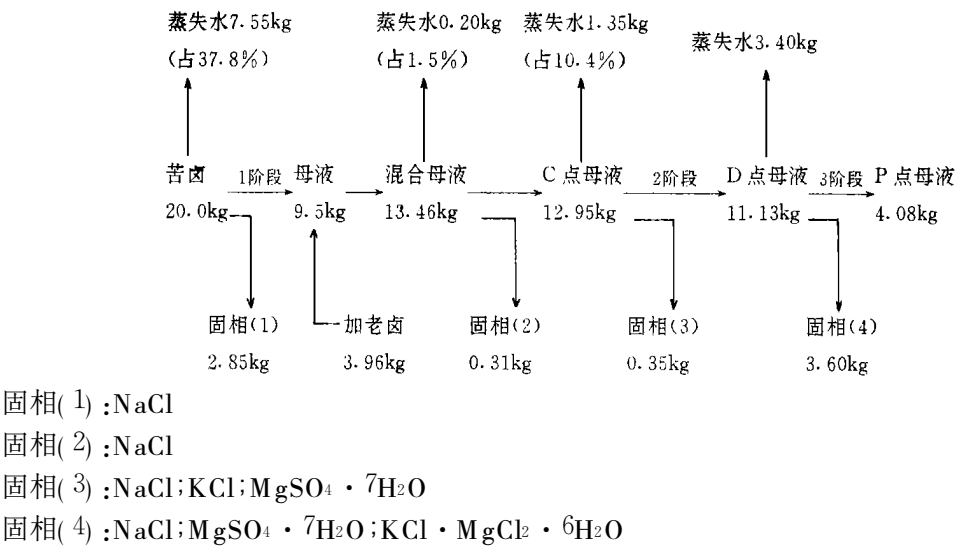


图 2 兑卤蒸发试验物料关系

Fig 2 Material balance of mixed brine in the evaporation experiment

3 直接蒸发与兑卤蒸发工艺路线对比评价

两种蒸发工艺路线都是为了从苦卤中取得钾混盐,其两组试验结果列于表 1。

表 1 直接蒸发与兑卤试验结果对比表

Table 1 Comparisons of the results of the direct evaporation and the mixed evaporation process

工艺路线	蒸发水量 m/g	析出 NaCl		析出 C-P 矿		析出 O'-C 盐	
		m/kg	含 NaCl $w/\%$	m/kg	含 $\text{K}^+ w/\%$	m/kg	含 $\text{K}^+ w/\%$
直接	57.75	16.62	8.08	8.60	7.50	4.02	11.73
兑卤	61.5	14.25	89.76	19.78	5.83	1.54	0.92

* 原料苦卤以 100kg 计。

表 1 试验结果表明,兑卤工艺蒸发路线可以提高钾的析出率,减少 O'-C 盐的返回量。兑卤使蒸发物料量加大,盐田蒸发面积增加,但是,最终得到的老卤量却增加近一倍。此外,兑卤工艺有利于老卤中稀少元素的富集。二条工艺路线各阶段析盐组成见表 2。

就析出矿物组成而言,直接蒸发得到的矿物中 NaCl 含量,随着蒸发进行而递减;而矿物中的钾在第二阶段被高度富集后,混入该段析出的矿物中,影响了钾的总析出率。

试验以 C-P 段析出物为实验产物。为此,前段蒸发尽可能多析出 NaCl,使钾存留在母液中,留待后二段蒸发中析出,以提高钾的总回收率。

兑卤蒸发和直接蒸发第一阶段无差别,只是兑卤蒸发易于控制终点,析出的 NaCl 质量较高。第二阶段析出的固相含 NaCl 量较高,这是兑卤引起的盐析作用;用高镁溶液兑卤,排除更多 NaCl。第三阶段由于蒸发间距短,到 D 点后进行固液分离,致使析出物仍以 NaCl 为主。这前后二段排除掉 53% 的 NaCl,而 K^+ 、 SO_4^{2-} 带失较少。最后析出的矿物,除 NaCl 含量高 2

个百分点外,其它成份与直接蒸发最后段析出的矿物组成接近。但析出的矿物量远远高于前者,提高了钾和硫酸根的析出率。因此,该工艺流程比直接蒸发工艺流程合理、优越。

表 2 直接与兑卤蒸发各阶段析盐组成对比

Table 2 Comparisons of sediment compositions of each stage in the direct evaporation and mixed evaporation process

阶段名称	直接蒸发					兑卤工艺				
	化合物组成 $w/\%$					化合物组成 $w/\%$				
	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	H ₂ O	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	H ₂ O
第一阶段析出 NaCl	1.56	2.33	0.13	86.08	9.42	0.72	1.10	0.76	89.55	7.39
水洗后 NaCl	0.78	0.78	0.04	89.75	8.24	0.46	0.47	0.35	92.26	5.98
第二阶段析出钾镁混盐	22.37	0.61	22.30	31.46	25.82	1.75	6.54	2.09	63.28	26.31
第三阶段析出 CD-DP 混盐	14.30	15.99	17.07	12.23	41.01	11.11	18.89	13.85	15.02	41.12
最后段析出 DP 钾镁盐	12.34	21.23	14.05	8.11	44.27	12.11	20.49	15.10	10.24	42.06

4 结 论

- 1) 利用高台盐湖冻硝析盐后苦卤为原料,采用模拟盐田日晒直接蒸发和兑卤蒸发工艺路线制取钾混盐。它可作为生产 K_2SO_4 的原料。
- 2) 本试验表明:该苦卤蒸发结晶路线,遵循 $Na^+、K^+、Mg^{2+}/Cl^-、SO_4^{2-}-H_2O$ 五元水盐体系介稳态相图。析盐次序为 $NaCl \rightarrow NaCl、K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow NaCl、KCl、MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow NaCl、MgSO_4 \cdot 7H_2O、KCl、MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NaCl、KCl、MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 。
- 3) 兑卤工艺蒸发路线优于直接蒸发工艺。

参 考 文 献

[1]金作美等· $(Na^+、K^+、Mg^{2+})(Cl^-、SO_4^{2-})H_2O$ 五元系统介稳平衡的研究(25℃)·化学学报[J]·1980,38(4):313.

[2]中科院青海盐湖研究所分析室·卤水和盐的分析方法·第二版[M]·北京:科学出版社,1988.

Study of the Evaporation of the Bittern from Gaotai Salt Lake

LI Haimin, LI Yaoxing, SUN Yufeng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academy of Sciences, Xining 810008*)

Abstract

The evaporation of the bittern after crystallization of sodium chloride and sulfate and the evaporation of the brine mixed with saturated solution of magnesium chloride for Gaotai Salt Lake were studied under imitated local climate conditions. Experimental results showed that the bittern can be used as raw materials for producing potassium sulfate.

Keywords: Salt lake, Bittern evaporation, Mix.

声 明

1. 为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。

2. 本刊已入网万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群。