

昆特依盐湖晶间卤水 25°C 等温蒸发试验研究

李海民 王芝兰 李纪泽

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)^[20]

摘要 研究了昆特依盐湖晶间卤水 25°C 等温蒸发的结晶析盐规律, 测定了蒸发过程卤水的物化参数。

关键词 卤水 蒸发 盐湖

分类号 p611.42

昆特依盐湖位于柴达木盆地西北部, 地理坐标: 东经 95°45′至 93°25′, 北纬 38°24′至 39°20′^[1], 面积 2400 km², 晶间卤水属硫酸镁亚型, 其钾资源储量以 KCl 计约为 9487 万吨。构成了具有工业开采价值的钾盐矿床。

迄今为止, 尚未对该湖进行过相化学方面的研究。而相化学研究是开发盐湖资源的基础工作。本着与冷湖化工总厂共同开发盐湖资源这一目的, 于 1988 年 8 月我们对该湖先后进行了浅钻化学调查, 25°C 晶间卤水等温蒸发试验等研究工作。获取了该湖晶间卤水蒸发结晶路线、物料关系、各盐类分离的控制参数等诸项数据。为今后的资源开发利用提供了相化学依据。

1 试验

1.1 试验原料

原料卤水是 1988 年 8 月上旬在昆特依盐湖 ZK 3208 钻孔北约 1 公里处取得的浅坑大样, 其化学组成见表 1。该样是根据 ZK 3208 孔区约 40 km² 范围内的几个浅钻卤水中的 K⁺、SO₄²⁻ 离子含量为依据而取得的具有代表性的大样。取样水温 11.5°C, 密度 1.2266。等温蒸发用卤量 60.35 kg。

1.2 试验装置

蒸发用的恒温装置采用实验室通风橱, 其尺寸为: 长 2.00 m, 宽 0.65 m, 高 1.30 m。用白炽灯作为恒温热源。电子继电器, 接点温度计与之共同构成恒温自控装置, 蒸发器为 0.56 m 搪瓷盆。等温控制范围 25 ± 1°C。

1.3 试验方法

卤水在恒温 25°C 下自然静态蒸发, 随着蒸发的进行依次取样进行化学分析, 用偏光显微镜观察卤水表面盐结晶体, 同时对卤温、卤水密度的观察作为配合, 控制新相析出时的固液

分离。用 TGT-50 型小磅称及 5kg 天平分别计量分离的液固相量。化学分析法采用“卤水和盐的分析”^[2]一书中的方法。乌氏粘度计测定相对粘度。

2 试验结果及讨论

试验结果列于表 1-5, 图 1-3。

2.1 蒸发结晶路线及析盐顺序

由图 1 可见原始卤水组成点为“0”, 等温蒸发卤水的结晶路线沿图中箭头所指方向依次由“0”点经过 NaCl, NaCl + KCl, NaCl + KCl + M₇ (MgSO₄ · 7H₂O 下同), NaCl + M₇ + kp (KCl · MgCl₂ · 6H₂O) 等结晶区, 最后到达卤水对 MgCl₂ · 6H₂O 饱和的 10 点, 蒸发过程结束。此过程析盐顺序与上述卤水蒸发经过的各盐结晶区的顺序一致。蒸发过程共析出矿物四种, 即 NaCl、KCl、M₇、kp。图(1)所示结晶路线与图中理论共饱线有一定的偏离。这是因为: 第一试验所用卤水的

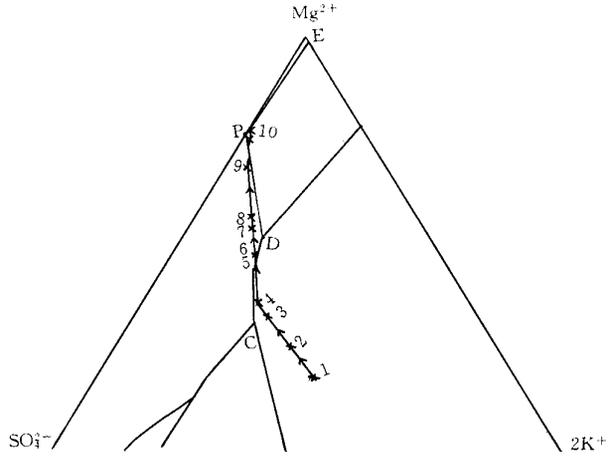


图 1 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄²⁻) H₂O (25°C) 介稳图(局部)

初始离子组成(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻) 接近金作美该五元体系介稳图的理论组成^[3], 但随着卤水的浓缩, 卤水中的其它元素(如 Li、Ca、B 等) 的化合物对卤水的性质产生一定的影响, 造成卤水主要组成与理论组成的偏差, 这种影响随卤水蒸发浓缩而增大。第二, 卤水静态蒸发会造成卤水由表层到底层的浓度梯度, 这会影响到卤水表面盐花性质观察确定析出新相的准确性, 故 NaCl、KCl、M₇、kp 共饱时的卤水样品没有取到, 所以由图中 6 点与 7 点连直线至使结晶路线在 D 点附近偏离共饱线。但从蒸发试验的液、固相试验结果及由此所绘的图 1, 可见, 昆特依盐湖晶间卤水等温蒸发结晶路线及析盐顺序与金作美(Na⁺、K⁺、Mg²⁺), (Cl⁻、SO₄²⁻) H₂O (25°C) 介稳图还是吻合的。

2.2 新相析出时液相化学组成与密度的关系

新相析出时液相的化学组成见表 4, 其组成(主要离子) 与密度的关系见图 2。由图 2 可见当新相析出时曲线出现析点, 这是因为析出新相时卤水组成发生较大变化而致, 如 KCl 析出时 K⁺ 离子以 KCl 形式析出使卤水中 K⁺ 含量迅速降低, 表现在曲线上就是 K⁺ 曲线下降。由表 1 及图 2 还可看出, 卤水的密度在蒸发过程中出现阶段性降低却不是连续增加, 这是因为当卤水蒸发到 MgSO₄ · 7H₂O 饱和时, MgSO₄ · nH₂O (n 是正整数, n < 7) 的析出过程是随卤水的浓缩, 离子间作用力增大, MgSO₄ · nH₂O 以结晶水减少的方式析出, 同时放出结晶水将卤水稀释所致。

2.3 蒸发结晶过程实测零变点与介稳图零变点耶皇克指数比较。

由表 2 可见理论零变点 D 和与之相应的试验点 L-6, 其耶涅克指数值 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 相近, Na^+ 相差较大。P 点和 L-10 相比, K^+ 、 Na^+ 的值相差都大。但两种情况共同点都是试验值比理论值大, 这是因为试验卤水还没有完全蒸发到四相共饱就提前取样之故。 Na^+ 值偏差较大的另一原因, 为分析方法造成。在确定 Na^+ 的含量时采用的是差减法, 差减法将各离子的分析误差以及卤水中被忽视成分的含量都传递给 Na^+ , 使 Na^+ 含量提高。但由表 2 也可看出昆特依盐湖晶间卤水等温蒸发过程与金作美 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+}) (Cl^- 、 SO_4^{2-}) H_2O (25℃) 介稳体系较好的吻合。

2.4 蒸发试验卤水各段析盐量与理论值

由表 5 及图 1 的结果可见, 蒸发过程中液固分离的时间均提前, 致使 Na^+ 、 K^+ 的总收率、 K^+ 的各段收率以及试验矿物主要成分含量均低于理论计算结果。此外, 表 5 中三、四段 Na^+ 收率大于理论结果也是分离提前所致。分离提前使 Na^+ 在前两段析出不充分, 随卤水的浓缩造成 $NaCl$ 盐析效应增大, 使 $NaCl$ 在后两段中大量析出, 这从表 5 试验矿物组分中 $NaCl$ 含量在后二段均高于理论结果也可得到证明。分离的原因前面已叙述, 即卤水静态蒸发造成卤水浓度与底层卤水浓度的梯度, 引起卤水表面局部过饱和导致新相局部提前析出的假象所致。试验各阶段析出矿物量均低于理论计算量的另一原因是, 固液分离时的母液夹带, 取样 (200mL/次), 分离损失, 其中母液夹带是主要原因, 引起的结果是使进入下一蒸发阶段的母液量比理论计算结果小, 故而得到的矿物相应比理论结果少。

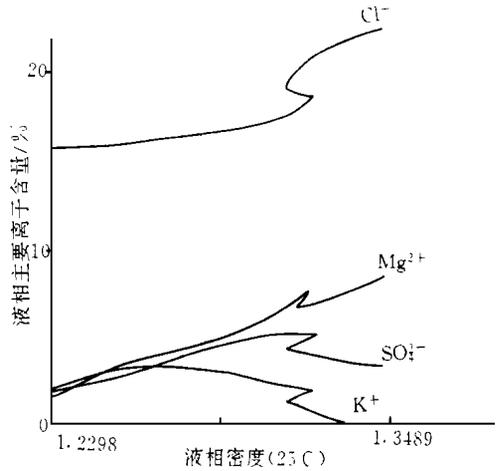


图 2 晶间卤水等温蒸发过程液相离子含量与密度关系

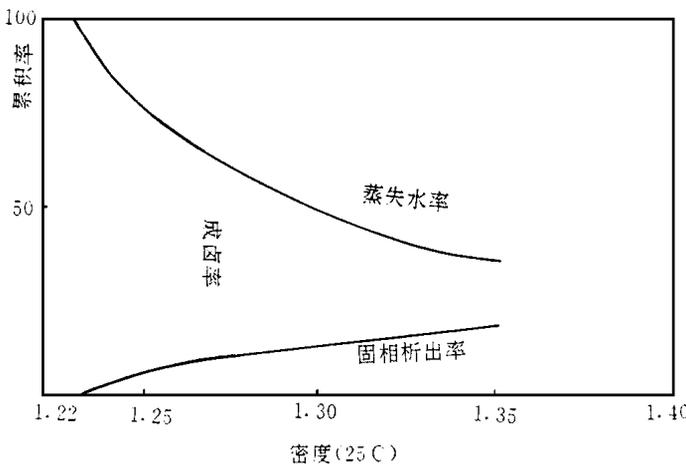


图 3 晶间卤水 25℃ 等温蒸发蒸发失水率、成卤率、固相析出率关系

2.5 蒸发所得各段矿物的利用

前两阶段矿分别用于生产 $NaCl$ 、 KCl 系列产品的原料, 后二段矿混合后经进一步处理可制得生产 K_2SO_4 的高品位中间原料 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ($NaCl$ 含量 $< 3\%$), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 与 KCl 进一步转化可生产出高质量 K_2SO_4 (干基 K_2SO_4 含量 $> 95\%$, K^+ 阶段收率 $> 90\%$)。中科院盐湖所钾组已进行过钾混盐加工制取 K_2SO_4 的中试且取得成果。

表5 试验分离结果与计算结果

项 晶 阶 段	试 验 结 果							
	液相 密度 d_{4}^{25}	矿重 g (扣除夹带)	主 矿 物 组 成 ($w/\%$)				收 率 $/\%$	
			NaCl	KCl	M ₇	kp	Na ⁺	K ⁺
NaCl	1.2695	6.80	82.40				59.70	
NaCl+KCl	1.3020	2.65	54.47	26.34			15.39	33.69
NaCl+KCl+M ₇	1.3176	1.62	28.02	10.71	31.58	14.95	4.84	7.72
NaCl+M ₇ +kp	1.3489	2.48	10.59		30.79	35.19	2.80	11.30
项 晶 阶 段	计 算 结 果							
	矿重 kg	计 算 矿 物 组 成 ($w/\%$)				收 率 ($/\%$)		
		NaCl	KCl	M ₇	kp	Na ⁺	K ⁺	
NaCl	6.92	100				>3.71		
NaCl+KCl	3.14	68.78	3122			22.01	52.98	
NaCl+KCl+M ₇	1.64	17.54	20.48	61.01		3.06	17.61	
NaCl+M ₇ +kp	3.03	3.10		33.20	63.78	1.00	28.03	

注:1、表中试验所得矿物重及组成均扣除了母液夹带。

2、表中试验结果第三、四结晶阶段的数据均经加权平均处理。

3、M₇-MgSO₄·7H₂O

kp-KCl·MgCl·6H₂O

3 结论

1、昆特依盐湖晶间卤水等温蒸发结晶路线,析盐顺序按金作美(Na⁺、K⁺、Mg²⁺)(Cl⁻、SO₄²⁻)H₂O(25℃)介稳体系进行。

2、试验结果可作为该湖晶间卤水开发利用的相化学基础。

在该工作中对给予大力支持的李秉孝先生及我们全组人员一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 张彭熹等. 柴达木盆地盐湖. 北京: 科学出版社, 1987.
[2] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1972.
[3] 金作美等. 化学学报. 1980, 38(4).

STUDY ON THE EVAPORATING BEHAVIOR OF THE BRINE IN THE KUNTY SALT LAKE AT THE CONSTANT TEMPERATURE OF 25°C

Li Haimin Wang Zhilan Li Jize

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of sciences, Xining⁸¹⁰⁰⁰⁸)

Abstract

The evaporating behavior of the brine in the KunTy Salt Lake was studied at the constant temperature of 25 °C and the physical — chemistry parameters of the brine were measured.

Keywords Brine Evaporation Salt Lake