

东台吉乃尔盐湖卤水日晒蒸发工艺研究

李永华 刘铸唐 符廷进 张宝全 张军 王萍

(中国科学院盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 东台盐湖晶间卤水在自然条件下日晒蒸发, 通过不同阶段卤水兑卤, 使其钾以钾石盐和光卤石的形式析出, 硼、锂等富集于浓缩卤水中。

关键词 盐湖卤水 蒸发 盐田

1. 前言

我国青藏高原盐湖众多, 资源丰富, 位于青海省柴达木盆地中部的东台吉乃尔盐湖(简称东台盐湖), 以其稀有成份硼、锂等含量高而闻名。该湖属硫酸盐型盐湖, 含有钾、钠、镁、锂、硼等的盐类, 且主要赋存于卤水中, 是一个综合型的卤水矿床^[1,2], 具有很高的开发利用价值。

国内外, 非常重视通过盐田日晒蒸发开发盐湖卤水资源, 美国大盐湖矿物和化学制品公司利用从盐田制得的高品位钾盐镁矾生产硫酸钾^[3,4,5]。智利开发公司通过盐田日晒得到石盐、钾石盐和混合硫酸盐, 其钾石盐用于生产氯化钾, 混合硫酸盐用于生产硫酸钾和碳酸锂, 浓缩卤水用于生产碳酸锂^[6,7]。中国科学院盐湖研究所通过长期对大柴旦盐湖的研究, 成功地从盐田直接获取高品位软钾镁矾^[8], 该矿可用于生产硫酸钾。盐田滩晒所得的矿物, 将直接影响下一步化学加工工艺。

本文针对东台盐湖晶间卤水的组成情况, 结合当地自然条件, 提出一条东台盐湖卤水盐田日晒蒸发结晶的工艺路线, 使所得固、液产物有利于进一步加工钾、硼、锂等的盐类产品。

2. 工艺分析

东台盐湖卤水相化学研究表明^[9,10], 晶间卤水在 25℃ 等温蒸发里程中, 钾盐的析出阶段较长, 且分散, 依次分别为软钾镁矾、钾石盐、钾盐镁矾和光卤石等, 同时伴生有石盐和泻利盐(或六水泻盐), 在光卤石后期, 还有一水硫酸锂析出。卤水经冻硝后蒸发, 钾盐以钾石盐和光卤石的形式析出, 蒸发过程中硼、锂不以固体形式析出, 富集在浓缩卤水中。其各段含钾混合盐的主要成分见表 1, 各含钾固矿在 15℃ 时, Na, K, Mg//Cl, SO₄-H₂O 五元体系介稳相图中的位置见图 1。

25℃ 等温蒸发结晶析出的钾盐产物, 除光卤石和钾盐镁矾混矿(S2 点)采取一定措施后较易制取生产硫酸钾的中间产物优质软钾镁矾外, 其软钾镁矾至钾盐镁矾段钾混矿和全部钾混矿(S1, S3 点), 均不易于制取优质软钾镁矾。冻硝后蒸发结晶析出的含钾混盐(Ws 点), 在钾石盐相区中部, 适于制取氯化钾。

表 1. 东台盐湖卤水冬、夏季蒸发结晶各含钾混盐主要组份

析盐阶段	主要组份(W%)			$2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-} = 100mol$			图中符号	备注
	K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}		
软钾镁矾和钾石盐	5.47	5.62	25.79	12.3	40.6	47.1	S1	25℃蒸发
光卤石和钾盐镁矾	7.35	8.10	15.18	16.1	56.9	27.0	S2	25℃蒸发
夏季全部钾混合矿	5.83	6.09	23.76	13.0	43.8	43.2	Ss	25℃蒸发
冬季全部钾混合矿	12.48	5.75	2.58	37.7	55.9	6.4	Ws	冻硝后蒸发

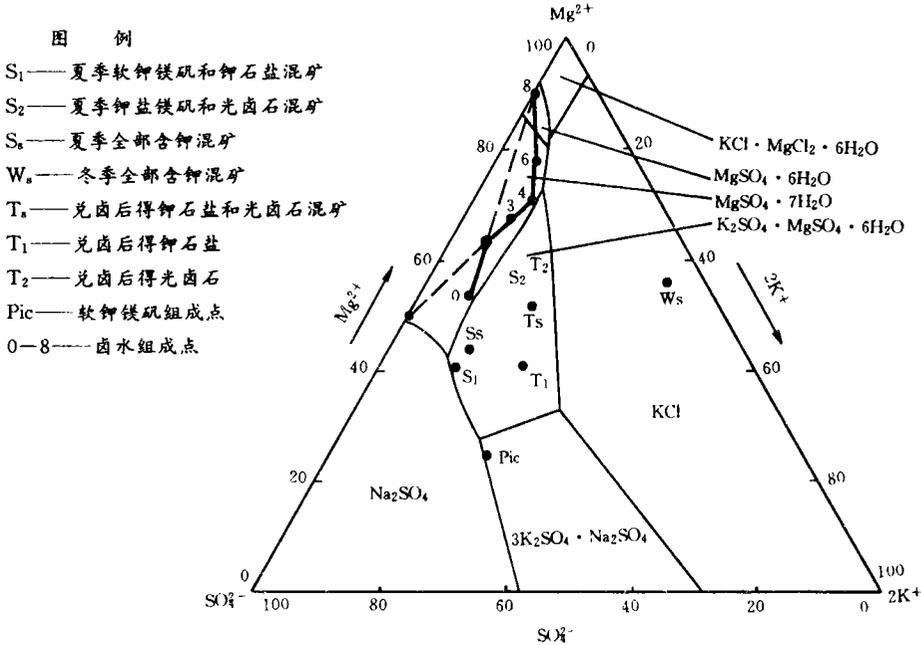


图 1 相图分析及东台盐湖卤水兑卤蒸发结晶路线

通过相图分析,利用东台盐湖氯化镁饱和和卤水兑卤,调节卤水组成,使卤水组成点位于泻利盐相区,使钾盐析出集中在钾石盐和光卤石阶段,见图 1。同时考虑到湖区气温低、低温持续时间长,采用冻硝后再蒸发到氯化镁饱和的卤水作为兑卤用老卤,使硼和锂不在钾盐结晶阶段析出,以便于下一步提取浓缩卤水中的硼和锂,同时又将冬、夏季日晒蒸发过程有机地结合起来。

东台盐湖卤水夏季日晒蒸发工艺流程安排如图 2 所示,全流程分为四个阶段:一为石盐阶段;二为兑卤蒸发结晶阶段,即泻利盐阶段;三为钾石盐阶段;四为光卤石阶段。东台盐湖夏季原始卤水先蒸发结晶析出部分石盐后,与冻硝后蒸发到氯化镁饱和的卤水兑卤,蒸发至钾石盐饱和和分离出泻利盐,继续蒸发到光卤石出现分离钾石盐,最后蒸发到水氯镁石饱和和分离出光卤石。

冬季冻硝后氯化镁饱和卤水

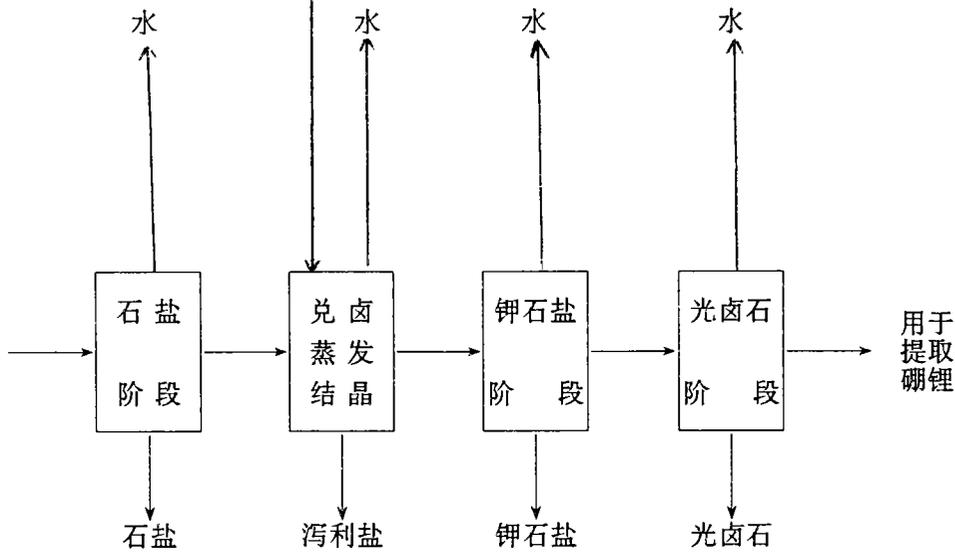


图 2. 东台盐湖卤水日晒蒸发工艺流程框

3. 实验部分

3.1. 原料卤水

东台盐湖卤水的采集是沿原地质勘探线 24—28 线 CK73—CK93 孔之间,挖浅坑取地下表层晶间卤水。冻硝后氯化镁饱和卤水的获取,利用东台盐湖卤水夏季自然蒸发至氯化镁饱和的卤水,配入部分察尔汗盐湖氯化镁饱和卤水。使混合卤水达氯化钠、光卤石、六水泻盐和水氯镁石共饱和,且其硼、锂含量接近冬季冻硝后氯化镁饱和卤水,其化学组成见表 2。

表 2. 原料卤水组成

原 料 卤 水	离子重量百分含量(%)							
	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	B	Li
原始卤水	6.68	1.21	2.41	0.015	13.40	6.93	0.083	0.065
冬季冻硝后氯化镁饱和卤水	0.098	0.082	9.02	—	23.97	4.22	0.380	0.290
配制冻硝后氯化镁饱和卤水	0.387	0.061	9.01	0.001	24.52	3.34	0.414	0.280

3.2. 实验方法

实验在气象条件与东台盐湖相近的察尔汗盐湖湖区进行,将计量后的卤水置于蒸发盘内,放在开阔地带进行日晒蒸发,每天定时观测卤水密度、温度及析出盐的晶形,必要时测定盐类

晶体的光学性质,在新相析出点附近加密观测,达到预定要求时进行分离。固液分离采用离心分离,用磅秤称量计各物料间量关系,并取样进行测试。

卤水密度用精度为 $\pm 0.001(\text{g}/\text{cm}^3)$ 的玻璃比重计进行测量,卤水温度用精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温度计来观测。用偏光显微镜对晶体晶形和析光率进行鉴定。

样品的分析方法主要参考《卤水和盐的分析方法》^[11]; K^+ 为四苯硼化钾重量法; Cl^- 为汞量法, SO_4^{2-} 用重量法, B^{3+} 采用甘露醇法; Mg^{2+} & Ca^{2+} 以 EDTA 络合滴定法, Li^+ 、 Ca^{2+} 用原子吸收分光光度法。

3.3. 实验结果

东台盐湖卤水自然条件下日晒蒸发,其液、固相结果及物料关系见表3和图1。在蒸发过程中,卤水的析盐顺序符合 $\text{Na, K, Mg//Cl, SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 五元介稳相图的析盐规律^[12,13],兑卤调

表3. 实验结果

结晶阶段	进出物料	物料量(kg)	氯化钾收率(%)	化学组成(Wt.%)								备注
				NaCl	KCl	MgCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	B ₂ O ₃	LiCl	H ₂ O	
石盐阶段	进卤 XL-0	100.00	—	16.98	2.31	2.61	0.05	8.64	0.27	0.40	68.75	
	出卤 XL-2	65.23	—	12.54	3.55	4.00	0.03	12.93	0.43	0.63	65.30	
	固相 XS-1	8.95	—	99.86	—	—	0.01	0.37				
	蒸发水 H ₂ O	23.58	—									
兑卤阶段	进卤 XL-2	65.23	—	12.54	3.55	4.00	0.03	12.93	0.43	0.63	65.90	
	进卤 XL-p	16.45		0.06	0.12	31.07	0.00	4.18	1.33	1.71	50.73	
蒸发结晶阶段	出卤 XL-4	49.41	95.40	4.33	4.46	15.79	0.01	7.70	0.99	1.40	65.33	
	固相 XS-2	16.57	4.93	36.66	0.65	—	0.06	32.16	—	—		
	蒸发水 H ₂ O	15.10	—									
钾石盐阶段	进卤 XL-4	49.41	—	4.33	4.46	15.79	0.01	7.70	0.99	1.40	65.33	
	出卤 XL-6	37.43	53.80	2.65	3.32	20.44	0.01	6.77	1.29	1.83	63.69	
	固相 XS-3	4.60	41.14	24.34	20.65	1.60	0.01	26.70	—	—		
	蒸发水 H ₂ O	6.67	—									
光卤石阶段	进卤 XL-6	37.43	—	2.65	3.32	20.44	0.01	6.77	1.29	1.83	63.69	
	出卤 XL-3	21.77	1.60	1.17	0.17	20.43	0.01	4.42	2.13	2.93	59.71	
	固相 XS-4	7.11	54.26	7.73	17.63	18.91	0.03	22.74	—	—		
	蒸发水 H ₂ O	7.97	—									

节组成后,蒸发结晶路线沿 15°C 介稳相图的共饱线移动,略向左偏移,各阶段析出固相盐类分别为:

石盐阶段: NaCl (少量 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

兑卤蒸发阶段: NaCl 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (少量 KCl 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

钾石盐阶段: NaCl 、 KCl 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(少量 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

光卤石阶段: NaCl 、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$

(少量 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

光卤石阶段后期无一水硫酸锂析出,钾石盐、光卤石及其混合矿的组成点在 15℃介稳相图中的位置见图 1。(T1,T2、Ts 点),均处在软钾镁矾相区的中部,便于生产硫酸钾中间产品优质软钾镁矾。

在蒸发过程中,每 100Kg 的原始卤水,石盐阶段结束可得 8.95Kg 石盐和 65.23Kg 软钾镁矾饱和卤水,兑入冬季冻硝后的氯化镁饱和卤水 16.45Kg,蒸发得 16.57Kg 石盐和泻利盐混合物,49.41Kg 氯化钾饱和卤水;继续蒸发,得光卤石饱和卤水 37.43Kg,钾石盐与泻盐混物 4.60Kg,该矿杂质(NaCl)含量为 24.34%,氯化钾收率 41.14%;光卤石阶段蒸发 7.97Kg 水,得氯化镁饱和卤水 21.77Kg,光卤石矿 7.11Kg,其氯化钠含量为 7.78%,氯化钾收率 54.26%。若将钾石盐和光卤石两段合并,得含钾混合矿 11.71kg,其氯化钠含量为 14.29%,氯化钾收率为 95.40%。

4. 结论及讨论

4.1. 结论

(1). 东台盐湖卤水在自然条件下蒸发结晶,主要组份的析盐规律基本遵循 15℃时 Na, K, Mg//Cl, SO₄-H₂O 五元水盐体系介稳相图规律。

(2). 通过兑卤操作,可将钾盐集中在钾石盐和光卤石阶段析出,所得含钾矿物的氯化钾收率分别为 41.14%和 54.26%,杂质(NaCl)含量为 24.34%和 7.78%,两段混合矿氯化钾收率为 95.40%,杂质 NaCl 含量为 14.29%,均可用于生产硫酸钾中间产品软钾镁矾。

(3). 用冬季冻硝后氯化镁饱和卤水在夏季进行兑卤,卤水蒸发到氯化镁饱和时,硼、锂盐没有以固相形式析出。

4.2. 问题讨论

(1). 本文所述兑卤操作,仅将卤水组成点调节到钾石盐阶段(消除软钾镁矾阶段),使卤水中的钾以钾石盐和光卤石的形式析出。通过相图分析可知,还可以将卤水组成点调到光卤石阶段,钾盐析出从光卤石开始,可使钾盐析出更加集中,钾盐矿中杂质(氯化钠)含量更低。兑卤比例将由含钾矿生产硫酸钾的工艺要求来决定。

(2). 本试验未考虑兑卤后析出硫酸盐的回收利用问题,有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 青海省地质局第一地质队,柴达木西台吉乃尔湖锂矿矿区初步勘探,东台吉乃尔湖锂矿矿区普查、检查报告,1965
- [2] 张彭熹等,柴达木盆地盐湖,北京,科学出版社,1987: 214-217
- [3] 曹兆汉,化工矿山技术,1992,(2): 1-9
- [4] Pablo Hadzgeriga, Society of Mining Engineers, 1967 (12): 413-419.
- [5] U. S. Patent. NO. 3,589,871, June 29, 1971
- [6] Luis Vergara Edwards and Nancy Parada Prederick, Sixth International symposium on Salt, 1983(2): 345-366
- [7] Pedro Pavlovic - Zrvic, Nancy Parada - Frederick and Luis Vergara - Edwards, Sixth International Symposium on Salt, 1983(2): 377-394
- [8] 吴景泉等,中国专利,87103934(1988)。

- [9] 张宝全,刘铸唐等,盐湖研究,1994,2(2): 57-61
[10] 张宝全,刘铸唐等,盐湖研究,1994,2(3): 27-34
[11] 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,1988
[12] 苏裕光等,化工学报,1992,43(5): 549-555
[13] 金作美等,化工学报,1980,38(4): 313-321

Study of Dongtaijinaier Salt Lake Brine's Solar Bvaporating Process Technology

Li Yonghua Liu Zhutang Fu Tingjin Zhang Baoquan Zhang Jun Wang Ping
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

In nature condition, Dongtaijinaier Salt Lake brine is evaporated by solarizing, mixed with the concentrated brine, the potassium is crystallized in the form of Sylvite and Carnallite, the Boron and Lithium is riched in concentrated brine.

Keywords Salt Lake brine, evaporate, evaporating pond