

# 在《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业实验 盐田中从芒硝母液制取粗钾盐

М. Нурыгдыев; Г. М. Андриясова

А. Аязов; Н. Г. Изъятова

1951年,苏联科学院普通和无机化学研究所的勘察队首次发现在5号湖中<sup>[1]</sup>有光卤石和钾盐镁矾沉积。Г. С. Седельников<sup>[2]</sup>曾提出从海湾表层卤水中生产无机盐类的流程。预订出从石盐和泻利盐混盐的母液中制备粗钾盐(光卤石,钾盐镁矾,碳酸镁水合物和氯化钠的混合物)并将粗钾盐加工成硫酸钾的工厂方法。

从1954年开始,《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业的硫酸盐生产是以海湾封存卤水(погребенные рассолы)为原料的。冬季,在6号湖中从封存卤水中析出芒硝。母液排到4号和5号湖中。

我们的目的是制订从卡拉博加兹-哥尔湾的封存和表层卤水中制取硫酸钾的方法。

在研究的第一阶段中,制订出从海湾卤水制取粗钾盐的盐田法。在《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业的实验盐田中,以4号湖的芒硝母液作为原料,首次在生产条件下析出适合于加工成硫酸钾的钾盐。

预先在实验条件下,曾模拟过 Казахстан 海角第二层(II Горизонт)封存卤水的日晒蒸发过程。在结晶器中,卤水的蒸发温度为25~35°C,该温度范围是利用固定在结晶器上的电灯加热来维持的。周期性地搅拌卤水。随着卤水的浓缩,在磁漏斗上进行液、固相的分离。然后分别取样,按方法<sup>[3]</sup>分析

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{K}^+$ 。在液相中另外测定 $\text{HCO}_3^-$ 并用比重计测定比重。

用在显微镜下的定性观察来监察新相的出现。准确的盐类矿物组成要用化学和结晶光学的分析方法来确定。

确定卤水的结晶路线和钾盐的结晶范围。

根据我们的研究结果,Г. С. Седельникова 和 Л. С. Ефименко<sup>[1]</sup>的芒硝母液日晒蒸发数据,以及 И. Н. Лепешков 和 Х. В. Фрадкина 的海湾表层卤水等温(35°C)蒸发数据,将钾盐饱和卤水在蒸发时生成的固相和液相盐类组成汇总于表1。

从表1中的数据可以看出,与钾盐矿物开始沉积相对应的 $\text{MgCl}_2$ 浓度,封存卤水为20.81%,芒硝母液为20.65~23.66%,而表层卤水为23.73%。表层卤水中 $\text{KCl}$ 的最大含量是2.91%。封存卤水中 $\text{NaCl}$ 最高浓度是2.54%。

卤水的蒸发符合于介稳的平衡条件,所以液相和固相中盐类组成可能有一些变化。

沉积钾盐后的 $\text{MgCl}_2$ 卤水送往工厂处理。与钾盐沉积终点相对应的卤水中 $\text{MgCl}_2$ 浓度为28.35~29.11%, $\text{KCl}$ 为0.57~0.65%(K-0.30~0.34%)。再继续蒸发用管道输送浓缩后的卤水是困难的。

在实验室条件下,曾进行过从4号湖芒

表 1

海湾卤水蒸发时液相和固相盐类的组成(重量%)

名 称	相	比重	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	盐类	结 晶 相
封存卤水	原料	1.2594	0.17	2.66	6.30	0.88	14.32	29.33	
"		1.3173	0.29	10.69	16.06	2.08	4.98	34.10	г + э + с + а
"	液	1.3294	0.35	8.33	20.81	2.61	2.54	34.66	
"	固	—	1.48 x	36.43	3.58	0.54	19.72	61.75	г + с + а + следы
"	液	1.3325	0.39	7.18	23.18	2.36	1.80	34.91	кр
"	固	—	0.06	35.52	6.70	10.43	11.08	63.54	г + с + кр + ка
"	液	1.3371	0.53	5.86	26.91	1.12	1.07	35.49	
"	固	—	0.06	17.87	19.16	21.62	11.54	70.25	г + с + кр + ка
"	液	1.3552	0.53	5.68	28.86	0.65	0.91	36.07	
"	固	—	0.09	17.01	19.11	17.80	12.20	66.21	г + кр + ка + пе
"	液	1.3682	0.60	4.30	32.27	0.27	0.45	38.89	
"	固	—	0.19	35.25	13.08	6.06	5.72	60.10	г + ка + пе + би
芒硝母液	原料	1.250	—	6.57	12.84	1.58	8.31	29.30	г
"	液	1.314	—	8.19	20.65	2.31	1.60	32.75	г + э + с
"	液	1.325	—	6.87	23.66	2.48	0.68	33.69	г + с + кр
"	液	1.333	—	4.57	28.35	0.57	0.35	33.84	г + кр + э
"	液	1.359	—	3.87	32.78	0.25	0.13	37.08	г + кр + э + би
表面卤水	原料	1.2526	0.15° 0.51°	7.37	6.66	0.73	13.10	28.52	Г + г
"	液	1.3385	0.48	7.46	23.73	2.91	0.44	35.02	г + пе
"	液	1.3413	0.54	7.01	25.17	2.47	0.28	35.47	
"	固	—	0.07	27.61	11.96	18.62	9.40	67.66	г + кр + пе + ка
"	液	1.3594	0.61	5.78	29.11	0.65	0.23	36.38	г + кр + ка + пе
"	液	1.367	0.55	4.87	31.58	0.38	—	37.38	
"	固	—	1.39	30.58	16.06	6.26	4.50	58.79	г + пе + ка + би

г—石盐, с—六水硫酸镁, э—泻利盐, а—白钠镁矾, кр—光卤石, ка—钾盐镁矾, пе—五水合物, би—水氯镁石, Г—石膏, следы—微量

x—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o—Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O—CaSO<sub>4</sub>

硝卤水和海湾表层卤水析出粗钾盐的实验,进行了钾盐制取过程的物料衡算(表 2)。固相和液相的组成是由  $2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-} = 100\%$  时,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $H_2O$  的离子当量百分数来表示。

盐类的结晶过程是在卤水日晒蒸发的条件下进行的,白天结晶器内的卤水温度可达 40℃。

原始卤水组成点位于 35℃ 时,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+} // Cl_2 - SO_4^{2-} - H_2O$  四元交互体系相图中石盐和白钠镁矾的结晶区中<sup>[4]</sup>。从卤水中析出的第一个固相是石盐,然后结晶出石盐和介稳

泻利盐的混合物。

日晒蒸发表层卤水时,必须在钾盐沉积之前分离出石盐,然后是混盐。如不分离出石盐,在  $MgCl_2$  浓度等于 18.17% 时,液相和固相的体积几乎相等。因此盐类的结晶速度要减慢(表 2)。

从各相盐类组成数据中可以看出,开始为钾盐所饱和时,卤水中  $MgCl_2$  含量为 22.79~22.99%, KCl 为 2.44~2.59%。分离出的结晶相是含有痕量光卤石的混盐。

进一步蒸发卤水,则不进行液固相的分离。当卤水中  $MgCl_2$  浓度为 29.80~29%

表 2

从卡拉—博加兹—哥尔海湾卤水中制取钾盐的物料平衡表 (1974年)

实验编号	日期	进出	产品名称	重量(克)	比重	盐的组成 (重量%)				重量 (克)				指数			结晶相				
						MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	H <sub>2</sub> O	2K <sup>+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	
I	6月27日	进	芒硝母液	1266.5	1.265	7.17	12.02	1.18	8.90	71.21	90.81	152.23	14.94	112.73	901.87	3.2	74.2	31.0	1612.4		
	7月4日	出	液	592.1	1.332	7.38	22.79	2.44	1.89	65.99	43.70	134.93	14.45	8.23	390.73	4.3	79.5	3.2	967.9		
	"	"	固	228.2	—	19.55	3.31	0.38	46.70	30.06	44.61	—	—	—	68.23	0.7	54.4	110.4	460.9	г+э	
	"	"	H <sub>2</sub> O	446.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	446.20	—	—	—	—	—	
	"	"	液	1266.0	—	—	—	—	—	—	88.31	142.49	15.32	114.80	905.16	—	—	—	—	—	
	7月4日	进	液	581.6	1.332	7.38	22.79	2.44	1.39	65.99	42.91	132.52	14.19	8.08	383.73	4.3	79.5	3.2	967.9		
II	7月8日	出	液	385.5	1.350	4.47	29.80	0.42	0.10	65.21	17.23	114.98	1.62	0.38	251.38	0.7	89.7	0.2	927.8		
	"	"	固	99.5	—	27.45	13.38	12.96	8.44	37.76	27.21	13.31	12.89	8.40	37.57	12.70	53.9	10.6	306.80	г+кp+ка+не+бн	
	"	"	H <sub>2</sub> O	96.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96.5	—	—	—	—	—	
	"	"	液	581.5	—	—	—	—	—	—	44.54	128.19	14.51	8.78	385.45	—	—	—	—	—	
	9月15日	进	表面卤水	2381.0	1.202	6.02	4.78	0.67	12.25	76.10	147.12	113.77	15.95	291.67	1811.94	2.8	64.5	66.5	2681.0		
	9月29日	出	液	501.5	—	9.01	18.17	2.59	2.88	67.35	45.18	91.12	12.99	14.44	337.76	4.8	74.2	6.9	1045.1		
III	"	"	固	556.0	—	18.86	2.82	0.32	52.21	25.79	104.86	15.66	1.78	290.29	143.39	0.6	54.0	123.4	410.9	г+э	
	"	"	H <sub>2</sub> O	1330.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1330.0	—	—	—	—	—	
	"	"	液	2390.5	—	—	—	—	—	—	150.4	106.78	14.77	304.75	1811.15	—	—	—	—	—	
	"	进	液	486.0	—	9.01	18.17	2.59	2.88	67.35	437.9	88.30	12.59	14.09	327.32	4.8	74.2	6.9	1045.1		
	10月1日	出	液	361.0	1.321	6.21	22.99	2.98	1.63	66.09	322.42	82.99	10.76	5.88	238.58	5.5	80.3	3.8	1007.0		
	"	"	固	62.0	—	34.56	4.58	1.52	14.82	44.52	21.43	2.84	0.94	9.19	27.60	1.6	53.0	20.0	390.5	г+э+сл, кр	
IV	"	"	H <sub>2</sub> O	70.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	
	"	"	液	493.0	—	—	—	—	—	—	43.85	85.83	11.70	15.07	336.18	—	—	—	—	—	
	10月1日	进	液	347.0	1.321	6.21	22.99	2.98	1.63	66.09	21.55	79.77	10.34	5.66	229.33	5.5	80.3	3.8	1007.0		
	10月3日	出	液	224.0	1.358	5.02	29.02	0.63	0.28	65.15	11.24	65.0	1.19	0.63	145.94	0.9	88.4	0.6	923.3		
	"	"	固	64.0	—	16.75	20.36	14.81	8.74	39.34	10.72	13.03	9.48	5.59	25.18	16.8	59.7	12.7	372.4	г+кp+ка+не	
	"	"	H <sub>2</sub> O	61.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.0	—	—	—	—	—	
"	"	液	394.0	—	—	—	—	—	—	21.96	78.03	10.67	6.22	232.12	—	—	—	—	—		

时, KCl 为 0.38~0.53% 时, 分离出结晶相(粗钾盐)。

1 米<sup>3</sup> 相应于钾盐开始沉积时组成的卤水, 第一次实验得到 228 公斤粗钾盐, 第二次为 244 公斤。

从表层卤水析出的钾盐中含有 14.81% KCl, 从芒硝母液制取的钾盐中含有 12.96% KCl。这种差别是由于, 在沉积钾盐之前的表层卤水的浓缩程度(KCl 2.91%) 稍高于芒硝母液(KCl—2.59%)(表 1.2)。

研究表明, 再继续蒸发表层卤水, 可以制取具有如下组成的钾盐: KCl—18.15%, MgSO<sub>4</sub>—23.39%, MgCl<sub>2</sub>—16.92%, NaCl—6.94%。在提取钾盐后的 MgCl<sub>2</sub> 卤水中含有 KCl—0.27% MgSO<sub>4</sub>—5.36%, MgCl<sub>2</sub>—31.33%, NaCl—0.10%。

钾盐中 NaCl 的含量波动于 8.43~8.74% 之间(表 2)。沉积钾盐之前, 在混盐中分离出原卤水中全部 NaCl 的 95%。混盐分离后所得的粗钾中, NaCl 含量不超过 10%。用该盐可制取软钾镁矾, 进一步可得到无氯化物杂质的硫酸钾。

1974 年土库曼苏维埃社会主义共和国科学院化学研究所和《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业共同在实验盐田中进行芒硝母液日晒蒸发的实验。实验从 7 月持续到 10 月, 他们最终目的是制订出生产粗钾盐的盐田法。

将靠近 4 号湖和卤水管道的天然凹地选作盐田, 它距《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业大约 40 公里。凹地以前未被利用过。通过在凹地内部建筑堤坝, 造成由三块盐田组成的整个系统。

第一块盐田作为预蒸发池, 4 号湖芒硝母液在此浓缩到钾盐开始析出。第二块盐田中沉积粗钾盐, 而 MgCl<sub>2</sub> 卤水排到第三块盐田中。

盐田 I。由于凉爽的夏天, 在 4 号湖中卤水蒸发非常缓慢, 所以需要建造预蒸发盐田。在不大的盐田面积(9600 米<sup>2</sup>)和深度为 0.5 米的卤水层时, 曾明显地加快盐类的结

晶过程。

在盐田中, 从 8 月 8 日到 12 日泵入 4800 米<sup>3</sup> 的芒硝卤水。它的原始组成列于表 3 中。利用白天来监察卤水和结晶盐类的组成, 观察卤水、空气的温度, 在预蒸发盐田 I 中, 结晶出石盐和泻利盐的混合物。8 月 18 日从堤坝附近选出的盐样具有如下组成: MgSO<sub>4</sub>—44.91%, MgCl<sub>2</sub>—2.60%, KCl—0.23%, NaCl—5.55%, H<sub>2</sub>O—46.71%。

卤水几乎被钾盐所饱和(表 3)。在这段时间里, 刮来了灼热的东风, 提高了空气的温度, 并且急剧地增加了卤水的蒸发速度。在钾盐开始沉积之前, 决定放出卤水, 部分卤水(1575 米<sup>3</sup>) 经过两天泵到第二块盐田中。蒸发 1 米<sup>3</sup>, 比重为 1.265 的芒硝母液时, 失去 0.446 米<sup>3</sup> 水份, 并生成 0.443 米<sup>3</sup> 对钾盐饱和, 比重为 1.332 的卤水(表 2)。因此, 在钾盐沉积之前, 比重为 1.308 的 4800 米<sup>3</sup> 芒硝母液, 能够得到 2200 米<sup>3</sup> 的卤水。

盐田 2。盐田面积为 2250 米<sup>2</sup>, 卤水深度为 0.7 米, 8 月 19 日的原始卤水组成列于表 3 中。

在 9 月中, 由于大雨冲稀了卤水, 因而减慢了钾盐的结晶过程。靠近堤坝(盐田的最深部分) 的卤水蒸发速度较中部和边缘地带要慢些。10 月 18 日由堤坝附近取出的卤水样具有如下组成: MgSO<sub>4</sub>—3.96%, MgCl<sub>2</sub>—28.32%, KCl—0.72%, NaCl—0.05%。

在盐田的这部分, 卤水不能达到钾盐沉积的终点(表 1.2)。

从 10 月 8 日到 10 日, 将盐水泵入第三块盐田中。在第二块盐田的全部面积上取了盐样(图 1)。为了得到取样点的平均组成, 整个盐层要仔细地混合, 并以四分法取样。粗钾盐盐类的组成列于表 4 中。从堤坝附近所取的盐样中, KCl 含量是最小的(10.35%)。

在盐田中部和边缘一带所选取的试样中, 含有 12.39~18.19% KCl 和 4.09~7.57% NaCl。

蒸发 1 米<sup>3</sup> 为钾盐所饱和, 比重为 1.332

表 3 在《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业科学实验盐田中芒硝母液的蒸发

取样日期 (1974年)	取样地点	卤水温度		比重	离子组成 (质量%)				盐的组成 (重量%)						指 数				
		t	°C		Cl	SO <sub>4</sub>	Mg	K	Na	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	总盐	H <sub>2</sub> O	2K <sup>+</sup>	Mg <sup>*</sup>	2Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
盐 田 1																			
8月12日	东岸	32.0	35.5	1.308	17.34	6.32	6.44	1.01	1.50	7.92	18.95	1.93	3.81	32.61	67.39	3.7	77.1	9.5	1088.5
8月18日	"	25.0	27.0	1.314	18.41	6.40	6.86	1.18	1.33	8.02	20.52	2.25	3.38	34.15	65.85	4.1	77.5	8.0	1004.3
"	西岸	25.0	27.0	1.312	18.26	6.35	6.89	1.15	1.17	7.96	20.68	2.19	2.97	33.80	66.20	4.2	77.9	8.0	1013.8
8月19日	"	—	30.0	1.317	18.77	6.06	6.94	1.19	1.25	7.59	21.19	2.27	3.18	34.23	66.77	4.2	78.5	7.4	1003.4
盐 田 2																			
8月19日	围堤北部	—	30.0	1.317	18.87	5.94	6.94	1.21	1.22	7.44	21.31	2.31	3.10	34.16	65.84	4.3	78.8	7.3	1008.7
8月21日	"	25.0	29.50	1.318	19.13	5.95	7.15	1.19	1.03	7.46	22.09	2.27	2.62	34.44	65.56	4.1	79.2	6.0	980.0
8月26日	"	17	21.0	1.317	19.75	4.43	7.26	1.17	0.51	5.55	24.05	2.23	1.30	33.13	66.87	4.1	83.0	3.1	1031.8
10月8日	"	—	16.0	1.322	21.46	3.16	8.03	0.38	0.02	3.96	23.32	0.72	0.05	33.05	66.95	1.30	89.7	0.1	1009.5

表 4 在科学实验盐田 2 中, 从海湾盐水中分离出粗钾盐的盐类组成(重量%)

取样日期 1974年	取样地点	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	总盐类
在海岸线附近蒸发卤水时露出的盐层						
10月1日	东北部岸边	27.66	12.26	18.36	5.82	64.10
"	西部岸边	20.05	17.55	14.28	5.67	57.55
"	西北部岸边	17.63	20.21	18.91	4.09	60.84
在盐田水区上						
10月10日	2*	17.14	20.60	14.41	6.66	58.77
"	3	24.30	16.10	13.04	7.32	60.76
"	4	20.49	20.13	12.91	5.65	59.18
"	6	18.14	20.40	14.41	6.48	59.43
"	8	30.23	9.60	10.35	13.64	63.82
"	12	27.07	14.37	12.39	7.57	61.40
"	13	23.91	17.10	12.96	6.36	60.34
"	15	18.86	21.20	12.85	5.20	58.11
"	17	15.49	22.28	13.84	4.94	56.55

\* 取样点相应的号码在图 1。

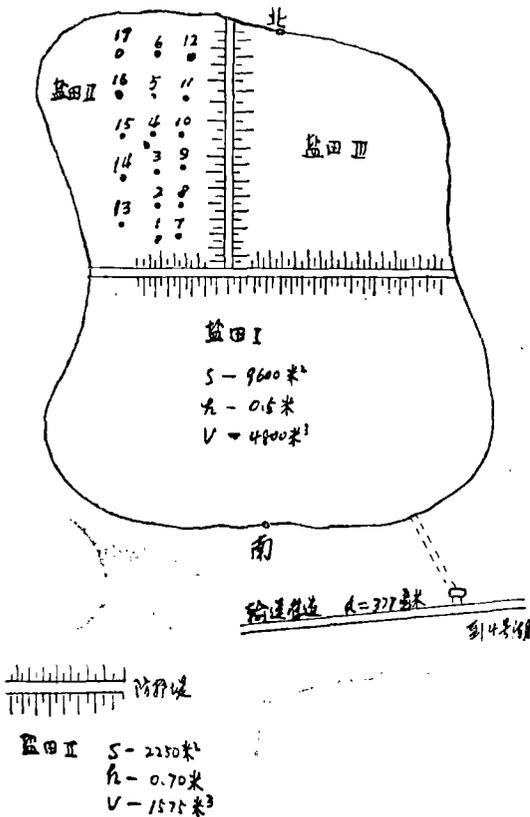


图 1 制取钾盐实验盐田的平面图

的卤水, 形成  $0.654 \text{ 米}^3 \text{ MgCl}_2$  卤水和  $0.297$  吨钾盐(表 2)。因此, 从第二盐田内的  $1575 \text{ 米}^3$  卤水中可得到近  $360$  吨钾盐和  $950 \text{ 米}^3 \text{ MgCl}_2$  卤水。在注入卤水深度为  $0.7$  米时, 形成的钾盐厚度为  $0.15 \sim 0.20$  米。在注入卤水深度为  $1.5$  米时, 钾盐厚度较  $0.7$  米时约大  $1.5$  倍。

我们收集并贮备了  $40$  吨盐, 以便在「卡拉博加兹硫酸盐」企业的中间试验装置中进一步加工成硫酸钾。

目前利用 4 号湖的芒硝母液, 仅仅是为了生产泻利盐和水氯镁石。我们提出了综合加工芒硝卤水的原则工艺流程。该流程也包括钾盐的生产(图 2)。在预蒸发盐田中, 蒸发芒硝母液可结晶出混盐。后者被加工成硫酸钠。将钾盐开始饱和的卤水注入「钾盐」盐田中。在这里, 经过一个夏季后, 注入深度为  $1.5$  米的卤水能形成大约  $0.5$  米厚的钾盐层。用泻利盐转化法将钾盐加工成硫酸钾。余下的  $\text{MgCl}_2$  卤水用来生产水氯镁石。实际上, 这个流程可以在「卡拉博加兹硫酸盐」联合企业的矿业

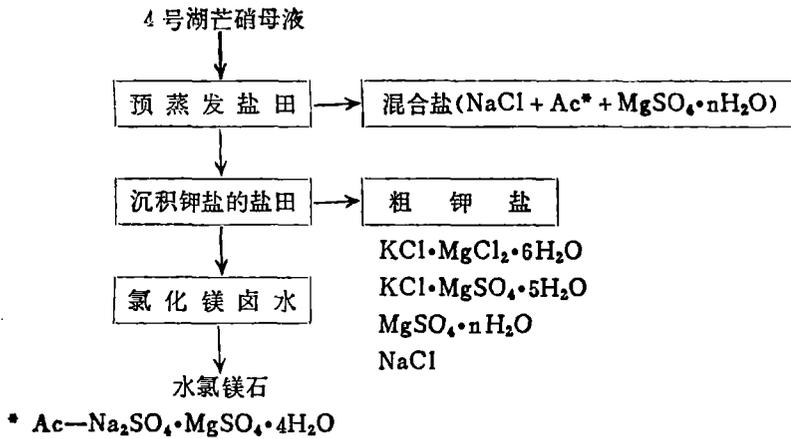


图2 综合加工芒硝母液原则工艺流程图

车间盐田里进行试验。在综合利用海湾卤水时，用卡拉博加兹泻利盐和粗钾盐，可合理地组织硫酸钾的生产。

### 结 论

在实验室条件下，研究了日晒蒸发芒硝母液和海湾表层卤水的钾盐结晶过程。

在生产条件下，在《卡拉博加兹硫酸盐》联合企业的实验盐田里初次制取了适用于加工成硫酸钾的粗钾盐。利用4号湖的芒硝母液作为原料。

提出综合加工芒硝卤水的原则工艺流程。

### 参 考 文 献

- [1] Седельников Г. С. Л. С. Ефименко «Известия АН ТССР» 1958, № 3.
- [2] Седельников Г. С. -«Химиле-

ская промышленность» 1963, № 7.

- [3] Лепешков И. Н. Х. Б. Фрадкина —Проблемы комплексного использования минеральных Богатств кара-Богаз-Гола Ашхабад Изд. АН. ТССР. 1958.

- [4] Здановский А. Б. Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович — Справочник порастворимости солевых систем. М. Госхимиздат т. 2, 1954.

译自《Известия Академии наук Туркменской ССР. Серия физико-технических, химических и геологических наук》1976. №3, p.94-102.  
贾培宽译 曹兆汉 刘洪章校