

从卡拉博加兹海湾卤水中制取硫酸钾

Г. М. Андриясова; М. Нуриягдыев

А. Аязов; Н. Г. Изъятова

目前国内主要利用前喀尔巴阡 (Предкарпатия) 多矿种矿物来制取硫酸钾^[1]。

综合利用海湾水矿物 (Гидроминерал) 资源时应根据卡拉博加兹的泻利盐和粗钾盐合理地组织硫酸钾的生产^[2]。

本研究任务在于制订从卡拉博加兹湾卤水制取硫酸钾的加工方法。

在 « 卡拉博加兹硫酸盐 » 联合企业的实验盐田中从 4 号湖^[3]的芒硝母液制取粗钾盐, 再用泻利盐转化法加工成硫酸钾。

Н. С. 库尔纳柯夫研究了氯化钾和泻利盐转化法的理论基础^[4]。

在我们的实验中, 钾盐加工成硫酸钾是由下述两步来实现的:

(1) 按反应: $\text{钾盐} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{硫酸盐母液} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{软钾镁矾母液}$, 获得软钾镁矾中间产品;

(2) 用氯化钾水溶液分解软钾镁矾, 反应式为: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{硫酸盐母液}$ 。粗钾盐是由钾盐镁矾、光卤石、水合硫酸镁和石盐组成的混合物。在钾盐和卡拉博加兹泻利盐中含 NaCl 10%。

在转化过程中石盐应该从沉淀物中进入母液。石盐在干燥软钾镁矾中的允许含量为 ~ 5 %^[5]。

文献中很少报道在 K^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元交互体系中添加少量氯化钠时有关软钾镁矾的溶解度^[6,7]。因此, 为了选择转化过程的最佳条件, 进行了温度、反

应时间、钾盐和泻利盐组成对软钾镁矾产率和质量影响的研究。找到了提取最大量钾盐时母液的组成。

利用下列盐类作为原料: 卡拉博加兹泻利盐, 在 « 卡拉博加兹硫酸盐 » 的实验盐田中 (实验 2~6) 从芒硝卤水析出的粗钾盐, 在实验室条件下从表面卤水中得到的粗钾盐 (实验 1.7), 以及化学纯的七水硫酸镁、氯化钾和氯化镁。

制取软钾镁矾过程的物料平衡、起始和最后产品的组成列于表 1。

将起始组份混合物装入双颈瓶内, 在 25℃ 和 35℃ 控制恒温, 连续搅拌 150 分钟。每隔 30 分钟取分析样。在布氏漏斗上分离成固体沉淀和母液: 固、液样分别进行 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 含量的测定。

分析结果指出, 在这两个温度 (25℃ 和 35℃) 时, 反应在 60 分钟内结束。在泻利盐和钾盐事先磨碎的条件下, 组份投料次序并不影响产品质量。

开始和最后产品之间的数量比, 根据相图用图解计算法确定^[8]。按照相图将钾盐和硫酸盐母液混合得到混合物 A, 在其中添加泻利盐就得到料浆 B, 从该料浆中形成软钾镁矾和软钾镁矾母液 (图 1)。

从图 2 中看出, 组成 B 的混合物, 无需蒸发和加水就会分解成为软钾镁矾和软钾镁矾母液。

在四元体系中, 相应于软钾镁矾最大产率的起始混合物组成 B, 处在从软钾镁矾端

表 1

制取软钾镁矾时转化过程的物料平衡

实验号	进 出 料	名 称	数 量 (吨)	离子组成 (重量%)						指 数			起始混合物中 含量(重量%)		沉淀中 钾的提取率 (%)
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O	2K ⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	NaCl	K ⁺	
I	进	κ. c.	1.0	25.26	17.85	8.39	8.13	4.34	35.93	19.2	34.2	367	2.06	5.86	65.0
	"	c. ш.	3.22	9.70	5.04	2.42	7.15	—	75.69	48.3	27.7	2219	—	—	
	"	э.	1.09	0.53	38.8	10.0	—	—	50.67	—	98.2	684	—	—	
	出	ш. ш.	4.03	13.21	7.39	5.04	2.70	0.99	70.67	13.1	29.2	1490	—	—	
	"	ш. e.	1.25	2.34	41.23	6.00	16.83	0.01	33.60	46.3	93.4	403	—	—	
II	进	κ. c.	1.00	26.41	14.47	8.72	6.67	3.64	40.09	16.3	28.8	425	4.35	5.62	53.7
	"	c. ш.	3.50	10.40	4.65	2.22	7.18	0.55	75.00	47.1	24.8	2134	—	—	
	"	э.	1.14	4.97	36.57	9.05	—	3.59	45.85	—	84.5	565	—	—	
	出	ш. ш.	4.53	14.30	6.20	4.46	3.03	2.02	69.99	14.5	24.4	1459	—	—	
	"	ш. e.	1.10	2.48	42.79	5.78	16.98	1.17	30.80	45.1	92.7	355	—	—	
III*	"	ш. ш.	4.55	14.12	7.23	4.75	2.50	2.16	69.26	11.6	27.4	1401	4.60	5.35	64.2
	"	ш. e.	1.36	3.22	40.20	5.81	16.30	0.76	33.71	44.9	90.2	403	—	—	
IV	进	κ. c.	1.0	26.56	15.18	8.96	7.45	3.16	38.69	17.9	29.7	403	4.83	5.80	56.1
	"	c. ш.	3.62	10.45	4.24	1.92	7.13	0.98	75.28	47.6	23.0	2181	—	—	
	"	э.	1.18	4.97	36.57	9.05	—	3.59	45.85	—	84.5	365	—	—	
	出	ш. ш.	4.66	14.34	6.34	4.35	3.13	2.27	69.57	14.9	24.6	1439	—	—	
	"	ш. e.	1.10	2.29	42.99	5.70	17.11	1.22	30.69	45.6	93.3	355	—	—	
V°	"	ш. ш.	4.87	14.25	7.14	4.54	2.66	2.51	68.87	12.3	27.0	1388	4.98	5.49	61.1
	"	ш. e.	1.13	1.64	44.72	6.00	17.91	0.59	29.14	46.9	95.3	331	—	—	
VI	进	κ. c.	1.00	26.56	15.18	8.96	7.45	3.16	38.69	17.9	29.7	403	3.84	5.42	63.1
	"	c. ш.	3.53	10.46	4.13	2.32	7.05	0.23	75.81	47.3	22.6	2208	—	—	
	"	э.	1.43	4.97	36.57	9.05	—	3.59	45.85	—	84.5	565	—	—	
	出	ш. ш.	4.69	14.75	7.40	5.28	2.54	1.62	68.47	11.4	27.0	1333	—	—	
	"	ш. e.	1.19	1.85	43.34	6.14	17.33	0.15	31.19	46.1	94.5	363	—	—	
VII	进	κ. c.	1.00	25.54	20.72	8.66	9.73	4.38	30.97	21.6	37.4	298	5.24	5.65	65.7
	"	c. ш.	3.60	9.87	3.90	1.74	6.82	0.97	76.70	48.5	22.6	2368	—	—	
	"	э.	1.47	4.97	36.57	9.05	—	3.59	45.85	—	84.5	565	—	—	
	出	ш. ш.	4.64	13.43	7.54	4.35	2.53	2.60	69.55	12.1	29.3	1336	—	—	
	"	ш. e.	1.39	2.85	40.57	5.92	16.30	0.49	33.87	45.1	91.3	406	—	—	

进* κ. c.—1.0; c. ш.—350; э—1.45。进° κ. c.—1.0; c. ш.—3.62; э—1.43

符号说明: κ. c.—钾盐, c. ш.—硫酸盐母液, э—泻利盐, ш. ш.—软钾镁矾母液, ш. e.—软钾镁矾。

点到被软钾镁矾、钾镁矾和钾盐镁矾饱和的母液组成点的结晶线上。该饱和母液点具有离子指数 $2K^{+} - 13$, $SO_4^{2-} - 22.3$ 。

在五组份盐混合物加工过程中, 软钾镁矾的产率是由软钾镁矾端点到具有指数为 $SO_4^{2-} = 27$, $2K^{+} = 15$, 135, 12.5, 11 和 9

的母液组成点的结晶线来决定的。

所有实验都选定硫酸盐母液对钾盐的一定比值(近于3.5), 而改变加进泻利盐的量。同时, 最后产品(软钾镁矾母液与软钾镁矾)的比值波动于3.2到4.3之间。

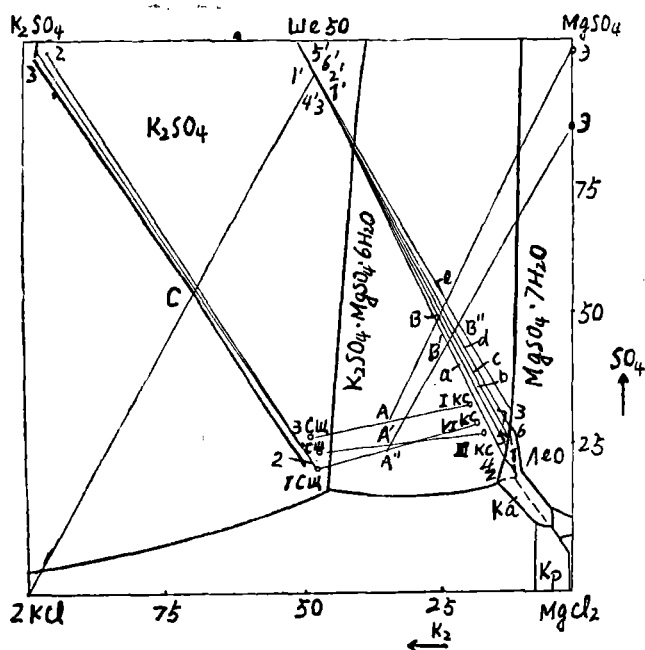


图 1 25℃时 $K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系的溶解度图
 0 一起始产物组成点; ● 一最后产物组成点; X 一起始混合物组成点,
 Aco—钾镁矾, Kp—光卤石, Ka—钾盐镁矾。

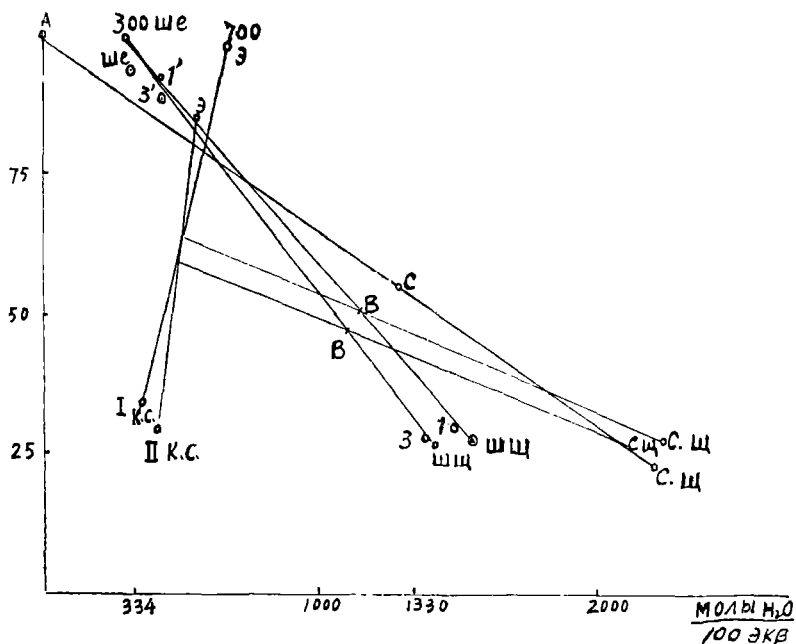


图 2 水投影图

在第一个实验中,所用硫酸盐母液和泻利盐不含氯化钠。从组成B的起始混合物中形成软钾镁矾(组成点1)和软钾镁矾母液(组成点)(图1)。形成软钾镁矾过程中钾的提取率为65%。

在所有其他实验中用的是卡拉博加兹泻利盐。该泻利盐也用于配制硫酸盐母液。在第六个实验中则利用返回的硫酸盐母液。

按照结晶线a和射线B,在25℃时观察到形成软钾镁矾过程中钾的最低产率为53.9~56.8%,混合物组成点位于结晶线c或d上时,钾的提取率最高(61.1~65.7%),母液中钾离子浓度最小,并且等于2.5%。

随着温度升高软钾镁矾溶解度增大。在35℃时形成软钾镁矾过程中钾的提取率是49.7~51.6%。

在所有实验中,母液组成点都处在软钾镁矾结晶区,并沿着软钾镁矾——钾镁矾界线移动(图1)。在软钾镁矾母液中氯化钠浓度波动于2.52到6.60%之间。

从表1和图1中看到,从含5.7% NaCl的起始混合物中形成高质量的软钾镁矾。在湿沉淀物中含1.64~3.22%的Cl⁻。在室温干燥后,软钾镁矾的组成为:18.71%K⁺,

6.02% Mg²⁺, 0.21 % Na⁺, 46.16% SO₄²⁻, 0.77% Cl⁻, 28.13% H₂O。在150℃干燥时软钾镁矾中含26.72% K⁺, 8.30% Mg²⁺, 63.81% SO₄²⁻, 0.17% H₂O。

过程第二阶段的物料平衡列于表2。

用氯化钾水溶液分解软钾镁矾在工作^[1,6]中已经研究过。在我们的实验中硫酸盐母液在过程的第一阶段全部被利用。硫酸盐母液组成点具有指数2K⁺~47.5, SO₄²⁻~22.5,同时它的位置略高于KCl, K₂SO₄和软钾镁矾共饱和的无变量溶液组成点(图1)。软钾镁矾分解过程中的主要任务在于制取纯的硫酸钾。

在相图的主投影上,投料混合物的组成用c点表示。

在水投影图上混合物的水量为1330,软钾镁矾为334 $\frac{\text{克分子H}_2\text{O}}{100 \text{ 克当量}}$ 。因此,在过程中要添加不足的水量,该水量相当于混合物与软钾镁矾含水量之间的差值(图1、2)。

软钾镁矾的分解是在双颈瓶中进行。将软钾镁矾添加到氯化钾水溶液中去。在25℃时,实验持续时间为120分钟,形成硫酸钾过程中钾的提取率为56.7%。

把料浆加热到55℃,随后冷却到25℃,

表 2 软钾镁矾分解时转化过程的物料平衡

实验号	时间(分)	开始到终止温度(℃)	进 出 料	名 称	数量(吨)	离子组成 (重量%)						指 数			沉淀中钾的提取率 (%)
						Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O	2K ⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
1	120	250	进	me.	1	2.12	44.17	6.24	17.55	0.40	29.52	45.8	93.9	334.0	56.7
			"	KCl	0.54	47.55	—	—	52.45	—	—	100.0	—	—	—
			"	H ₂ O	1.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			出	K ₂ SO ₄	0.60	0.97	52.16	0.23	42.50	0.17	3.97	97.6	97.5	39.6	5.89
			"	c.м.	2.65	10.56	4.31	2.22	7.49	0.31	75.11	49.4	23.1	2151	—
2	60	55-25	"	K ₂ SO ₄	0.72	1.61	48.89	0.42	40.31	—	8.77	95.7	96.9	91.9	—
			"	c.м.	2.54	0.62	4.35	2.32	7.45	0.20	25.06	48.8	23.2	2136	—
			进	me.	1.0	2.12	44.17	6.24	17.55	0.40	29.52	45.8	93.9	334.0	—
3	60	55-25	"	KCl	0.54	17.55	—	—	52.45	—	—	100.0	—	—	5..5
			"	H ₂ O	2.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			出	K ₂ SO ₄	0.65	1.06	50.26	0.33	41.04	—	7.31	97.5	97.2	74.4	—
			"	c.м.	2.85	9.52	4.71	2.07	7.17	0.30	76.23	50.1	26.7	2303	—

$K_2O > 48\%$ (表 2)。在湿样中 K^+ 含量波动于 48.57% 到 51.22% 之间, Cl^- 从 0.97 到 1.61%。

```

graph TD
    A[硫酸盐母液] --> B[钾盐]
    A --> C[泻利盐]
    B --> D[第一阶段转化]
    C --> D
    D --> E[软钾镁矾母液]
    E -- 蒸发 --> F[软钾镁矾盐]
    F --> G[软钾镁矾]
    F --> H[第二次软钾镁矾母液]
    G --> H
    H --> I[MgCl2 溶液]
    J[KCl] --> K[第二阶段转化]
    L[H2O] --> K
    E --> K
    K --> M[K2SO4]
    K --> N[硫酸盐母液]

```

从我们所提出的流程中看出,要蒸发软钾镁矾母液。同时结晶出由光卤石、钾盐镁矾、六水硫酸镁和石盐的混合物所组成的软钾镁矾盐、分离软钾镁矾盐与母液,软钾镁矾用水分解,得到软钾镁矾和二次软钾镁矾母液。因此,加工软钾镁矾母液能够使转化过程中钾的总利用率从65%提高到85%。

酸盐母液和泻利盐的相应减少量分别为 410 公斤和 240 公斤。

在实验室条件下拟订了加工卡拉博加兹泻利盐和粗钾盐经软钾镁矾生产硫酸钾的转化法。

从 NaCl 含量达到 6 % 的起始混合盐中能够得到高质量的软钾镁矾。

按实验数据计算了一吨硫酸钾的消耗系数。

[1] Позин М. Е. Технология минеральных солей, Ч. 1. П., «Химия», 1974.

(下转第 124 页)

文摘及索引

(一) 锂.....	1—2	120
锂.....	3—4	112
(二) 钠、钾.....	1—2	121
钠、钾.....	3—4	112
(三) 铯.....	1—2	121
铯.....	3—4	115
(四) 钙.....	1—2	122
(五) 锶.....	1—2	122
(六) 钡.....	1—2	123
(七) 铀.....	1—2	124
铀.....	3—4	119
(八) 镁.....	3—4	116

(九) 硼.....	1—2	125
硼.....	3—4	116
(十) 溴.....	1—2	126
溴.....	3—4	118
(十一) 碘.....	1—2	126
碘.....	3—4	118
(十二) 盐田.....	3—4	119
(十三) 综合利用.....	3—4	119
(十四) 物理化学.....	3—4	120
(十五) 地球化学.....	3—4	121
(十六) 激光技术.....	3—4	122
(十七) 沸石.....	3—4	122
(十八) 其他.....	1—2	126

(上接第 108 页)

жпх. 1961, т. XXXIV, вып. 7.

[3] Нурагдыев М., Г. М. Андриясова, А. Аязов, Н. Г. Изъятова. Получение сырой калийной соли из мирабилитового метечника в опытном бассейне комбината «Карабогазсульфат» — «Известия АН ТССР, сер. физ-техн., хим. и геоп. наук», 1976, № 3.

[4] Курнаков Н. С., Е. И. Лукьянова. «Известия АН СССР, сер. хчм», 1938, № 1.

[5] Муратова М. И., Т. И. Черепанова, В. И. Удалова. Труды

ВНИИГа, 1973, вы 17. 63.

[6] Янатьева О. К. Известия СФХА, 1949, № 1.

[7] Блюмберг Я. Б., Е. Ф. Соловьева. Труды ВНИИГа, 1952, вы 17. 24.

[8] Кашкоров О. Д. Графические расчеты солевых систем. Л., Госхмиздат, 1960.

译自 Известия Академии наук Туркменской сср, серия физико-технических химических и Геологических наук, 1976, № 4, с. 62-68.

高仕扬译 曹兆汉校