

钾光卤石溶解过程研究

洪显兰 夏树屏 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 采用快速液固分离装置和连续溶解装置对钾光卤石细晶、单晶和压块原料的溶解过程研究, 获得了对易溶性复盐的溶解和转化研究方法。

关键词 光卤石 溶解过程 分离装置

钾光卤石固体矿床在德国斯塔司弗尔特和俄罗斯的撒卡姆等地储量丰富, 我国青海察尔汗湖中也有现代沉积钾光卤石矿。目前已采用光卤石冷分解浮选法生产年产 20 万吨钾肥。早在七十年代德国弗莱保研究所曾作过钾光卤石溶解研究, 八十年代 Emons 等人^[1]进行溶解介质条件、速率常数的研究。我国在钾光卤石分解制备氯化锂等方面, 王金福等人^[2]曾作过研究, 但对该复盐的溶解过程、影响因素、动力学和机制的研究未见报道, 作者认为对这类溶解速度快、溶解度大的不调和无机复盐缺乏研究手段和方法。本文仅就易溶性复盐的溶解和转化研究方法作以报道。

实 验

1 实验原料

所用各试剂皆为分析纯和基准纯, 水是二次蒸馏水, 钾光卤石原料有从盐湖区采集的天然单晶(晶粒 5—7mm 直径)、合成光卤石细晶和压块光卤石。合成光卤石是依据文献中不同温度时 $\text{MgCl}_2\text{—KCl—H}_2\text{O}$ 的溶解度相图, 选择适当的组成点, 称取所需的 KCl 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加热溶解冷却、结晶过滤后, 用乙醇: 丙酮 = 1: 1(体积比)的混合液洗一次抽干, 在 40℃ 的红外灯下干燥。化学分析结果(重量) KCl : 26.33%、 MgCl_2 : 34.29%、 H_2O : 39.38%(理论值 KCl : 26.38%、 MgCl_2 : 34.27%、 H_2O : 38.90%), 其纯度比文献值要高, 经红外光谱

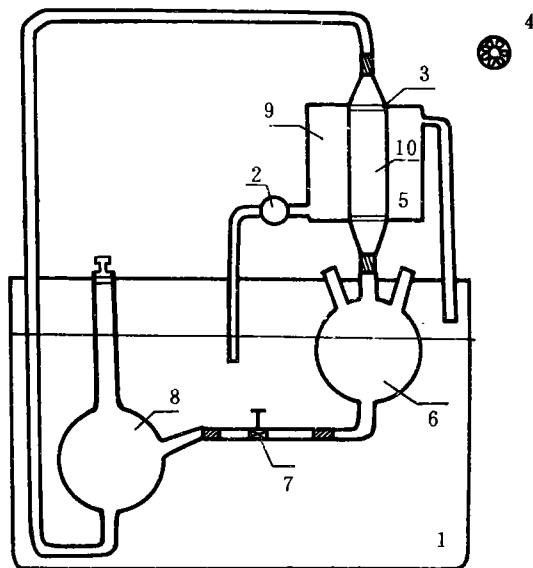


图1 快速液固分离反应器示意图

1. 恒温槽; 2. 晶体水泵; 3. 筛板;
4. 固相取样口; 5. 3#砂芯; 6. 液相取瓶;
7. 连通控制阀; 8. 储液瓶; 9. 水浴夹套;
10. 反应器。

分析、X-ray 粉末衍射分析表明是钾光卤石复盐, 晶形为针状, 粒度 2—6mm。

2 快速分离实验

预先配制含不同 MgCl_2 和 KCl 含量的溶液(即表 1 中 L_1 、 L_2 、 L_3)作为实验的分解液。实验装置如图 1。在温度 18.5℃ 时, 往储液瓶中加入 200 毫升分解液, 称 10 克钾光卤石放入反应器中, 关闭连通控制阀, 在真空减压下将储液瓶中的分解液送入反应器中与光卤石反应后, 再送入液相取瓶, 可控制固液接触时间, 从液相取瓶中取 5 毫升溶液(取之前, 气泡令溶液均匀)放入 200 毫升容量瓶中稀释至刻度(待分析), 开启连通阀使液相取瓶中溶液再次进入储液瓶中(泵减压)如此循环操作。

Mg^{2+} : 以铬黑 T 为指示剂, 在 $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中用标准 EDTA 二钠盐溶液滴定。

Cl^- : 用二苯偶氮碳酰肼+溴酚蓝为指示剂, HNO_3 控制酸度, 以标准 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定。

K^+ : 以 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 作沉淀剂, 用 CH_3COOH 控制酸度, No. 4 砂芯坩埚抽滤, 洗涤, 在 110℃ 下恒重。

固相鉴定: 红外光谱(PE—683 红外光谱仪 KBr 压片); X-ray 粉晶衍射(日本 MAX—3B, Cu 靶, Ni 三个波); 偏光显微镜照相(西德 I pol—BK 显微镜); 热分析仪(美国 PE—DSC)。

3 连续实验装置

在一带有搅拌装置的多口反应瓶中, 每次预先加入 L_4 溶液(含 MgCl_2 3.2910mol/L、 KCl 0.3545mol/L)200 克。将反应瓶置于恒温水浴中, 恒温后加入所需量(按相图控制组份点, 保证有光卤石和 KCl 晶体存在)的天然晶体或压块光卤石。称 2.5—2.8 克细晶光卤石放在模具中, 用油压机在 200Kg/cm² 压块, 块呈 $d=h=14\pm 1\text{mm}$ 的圆柱形, 即为压快光卤石样品。实验搅拌速度为 200 转/分, 搅拌浆直径为 10mm。每隔一定时间取样 2ml, 稀释后分析各离子浓度。同时取部分固样, 进行物理化学鉴定。

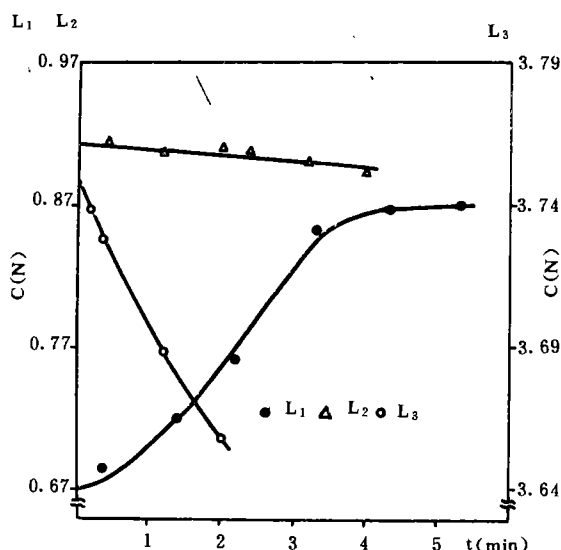


图 2 不同溶液溶解钾光卤石的 $\text{K}^+\text{C}\sim\text{t}$ 曲线

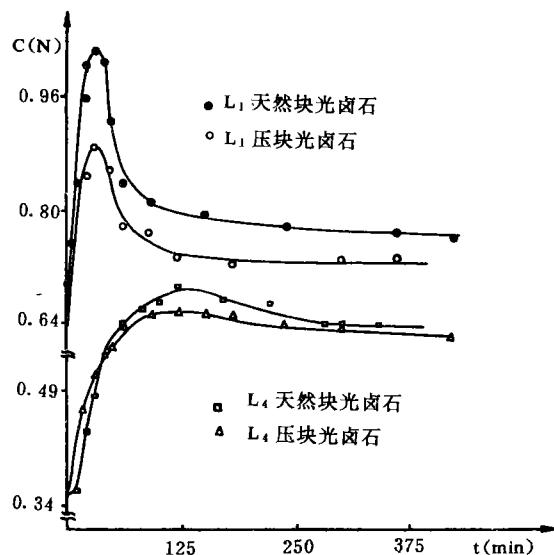


图 3 不同浓度分解液对溶解钾光卤石的 $\text{K}^+\text{C}\sim\text{t}$ 曲线

两项实验结果分别列于表 1、2、3 和图 2、3、4。

表 1 室温下(18.5℃)细粒光卤石溶解动力学数据

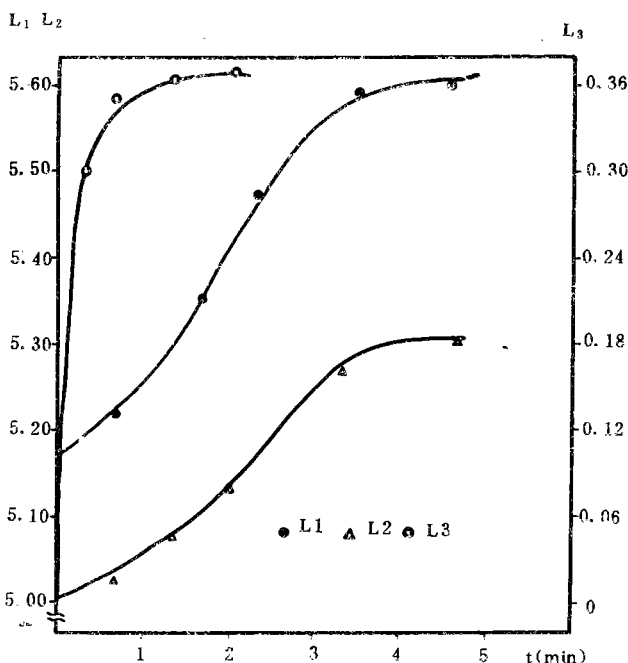
样品	时间	浓 度(mol/l)		溶解度(mol/l)		结晶量(mol/l)
		Mg ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	K ⁺
L ₁	0	2.5870	0.6706	0.0000	0.0000	0.0000
	40'	2.6116	0.6802	0.0246	0.0096	0.0150
	1'40"	2.6766	0.7198	0.0896	0.0492	0.0440
	2'20"	2.7366	0.7620	0.1496	0.0914	0.0582
	3'30"	2.7969	0.3534	0.2099	0.1828	0.0271
	4'35"	2.8008	0.8680	0.2138	0.1974	0.0164
	5'30"	2.8008	0.8705	0.2138	0.1999	0.0139
L ₂	0	2.5036	0.9124	0.0000	0.0000	0.0000
	40"	2.5167	0.9140	0.0131	0.0016	0.0115
	1'20"	2.5416	0.9062	0.0380	-0.0062	0.0442
	2'00"	2.5691	0.9101	0.0655	-0.0023	0.0678
	2'40"	2.6062	0.9085	0.1026	-0.0039	0.1065
	3'20"	2.6225	0.9022	0.1189	-0.0102	0.1291
	4'00"	2.6511	0.8936	0.1475	-0.0188	0.1663
L ₃	0	0.0000	3.7491	0.0000	0.0000	0.0000
	20"	0.1510	3.7398	0.1510	-0.0093	0.1603
	39"	0.1753	3.7290	0.1753	-0.0201	0.1954
	1'20"	0.1811	3.6892	0.1811	-0.0599	0.2410
	2'02"	0.1840	3.6578	0.1840	-0.0913	0.2753

表 2 25℃L₁分解动力学实验数据

天 然 光 卤 石							压 块 光 卤 石				
		浓 度 (mol/l)			溶解量(mol/l)				浓 度 (mol/l)		
No.	t	Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
0	0	5.2234	5.8781	0.6586	0.0000	0.0000	5.2234	5.8781	0.6586	0.0000	0.0000
1	5	5.3464	6.0664	0.7200	0.0615	0.0614	5.3464	6.0664	0.7200	0.0615	0.0614
2	10	5.4557	6.2295	0.7660	0.1162	0.1074	5.4557	6.2295	0.7660	0.1162	0.1074
3	20	5.5789	6.3993	0.8469	0.1776	0.1883	5.5789	6.3993	0.8469	0.1776	0.1883
4	30	5.7380	6.6235	0.9195	0.2573	0.2609	5.7380	6.6235	0.9195	0.2573	0.2609
5	45	5.9657	6.8205	0.8497	0.3712	0.1911	5.9657	6.8205	0.8497	0.3712	0.1911
6	60	6.1160	6.8884	0.7786	0.4463	0.1200	6.1160	6.8884	0.7786	0.4463	0.1200
7	90	6.2435	6.9971	0.7715	0.5100	0.1129	6.2435	6.9971	0.7715	0.5100	0.1129
8	120	6.3528	7.0719	0.7367	0.5647	0.0781	6.3528	7.0719	0.7367	0.5647	0.0781
9	150	6.3756	7.1262	0.7548	0.5761	0.0962	6.3756	7.1262	0.7548	0.5761	0.0962
10	180	6.3210	7.0243	0.7269	0.5488	0.0683	6.3210	7.0243	0.7269	0.5488	0.0683
11	240	6.3619	7.0719	0.7339	0.5692	0.0753	6.3619	7.0719	0.7339	0.5692	0.0753
12	300	6.3619	7.0719	0.7339	0.5692	0.0753	6.3619	7.0919	0.7339	0.5692	0.0753
13	360	6.3756	7.1330	0.7363	0.5761	0.0777	6.3756	7.1330	0.7363	0.5761	0.0777
14	420	6.3619	7.0719	0.7325	0.5692	0.0739	6.3619	7.0719	0.7325	0.5692	0.0739
15	540	6.3528	7.0651	0.7548	0.5647	0.0962	6.3528	7.0651	0.7548	0.5647	0.0962

表 3 25℃ Li 分解动力学实验数据

天然光卤石							压块光卤石						
		浓 度 (mol/l)			溶解量(mol/l)				浓 度 (mol/l)			溶解量(mol/l)	
No.	t	Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Mg^{2+}	K^+	No.	t	Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Mg^{2+}	K^+
0	0	6.5810	6.9364	0.3539	0.0000	0.0000	0	0	6.5819	6.9364	0.3539	0.0000	0.0000
1	10	6.7354	7.0651	0.3572	0.0768	0.0033	1	15	6.7445	7.1330	0.3963	0.0813	0.0424
2	20	6.8538	7.2825	0.4387	0.1360	0.0848	2	30	6.8765	7.3572	0.5123	0.1473	0.1584
3	30	6.9221	7.4047	0.4878	0.1701	0.1339	3	45	6.9767	7.5474	0.5755	0.1974	0.2316
4	40	6.9767	7.5270	0.5425	0.1974	0.1688	4	60	7.0633	7.6425	0.5888	0.2407	0.2349
5	60	7.0359	7.6085	0.5880	0.2270	0.2321	5	90	7.1498	7.7240	0.5737	0.2840	0.2198
6	80	6.9904	7.5678	0.6028	0.2042	0.2489	6	120	7.1502	7.6697	0.5603	0.2842	0.2064
7	90	7.0132	7.6357	0.6150	0.2156	0.2611	7	150	7.1908	7.7444	0.5564	0.3044	0.2025
8	110	7.0450	7.6765	0.6351	0.2310	0.2812	8	180	7.2272	7.7716	0.5609	0.3226	0.2070
9	160	7.0860	7.7308	0.6162	0.2520	0.2623	9	240	7.1953	7.7444	0.5592	0.3067	0.2053
10	210	7.1498	7.7444	0.6117	0.2840	0.2578	10	300	7.2363	7.7920	0.5631	0.3272	0.2092
11	270	7.0997	7.6765	0.5793	0.2589	0.2254	11	360	7.1726	7.7444	0.5598	0.2954	0.2059
12	330	7.1589	7.7444	0.6793	0.2885	0.2254	12	420	7.1953	7.7444	0.5603	0.3067	0.2064
13	390	7.1953	7.7987	0.5749	0.3067	0.2210	13	540	7.2363	7.7716	0.5609	0.3272	0.2070
14	510	7.1953	7.7444	0.5726	0.3067	0.2187	14	660	7.1953	7.7444	0.5670	0.3067	0.2131
15	630	7.1771	7.7444	0.5715	0.2976	0.2176	15	780	7.2044	7.7716	0.5631	0.3112	0.2092

图 4 不同溶液溶解钾光卤石的 Mg^{2+} $C \sim t$ 曲线

结果和讨论

1 快速分解实验结果表明在 18.5℃ 时的分解液中加入 10 克光卤石, 溶液未达到饱和, 溶解的 MgCl_2 和 KCl 摩尔浓度的变化值从零开始到终点的 $n\text{MgCl}_2 > m\text{KCl}$. 在相同条件和相同的情况下, 从表 2 和溶解光卤石 K^+ 和 Mg^{2+} 的 $C \sim t$ 曲线(图 2、3)看出, L_1 、 L_2 和 L_3 溶液分解光卤石所需时间分别是 5 分 30 秒、4 分、2 分 2 秒, 表明溶解速率主要与 MgCl_2 的浓度有关. 析出 KCl 的量从 L_1 至 L_3 逐渐增加, 与原始分解液中 KCl 的浓度递增大体一致.

对于 L_1 而言, 开始时 MgCl_2 的溶解速率比 KCl 大, 随着溶解的不断进行, 两者的溶解速率逐渐趋近, 这可以解释为同离子效应使 MgCl_2 的溶解变得困难, 而盐效应使

KCl 的溶解增加, 即 MgCl_2 的溶解受同离子效应制约, 而 KCl 的溶解受盐效应制约. 从 L_1 、 L_2 分解光卤石的数据可见, MgCl_2 的溶解在 KCl 一定的浓度范围内会促进 KCl 的结晶, 分解液

中 KCl 浓度增加愈大,结晶速度愈快. L_2 对光卤石的溶解,在很长时间内,溶解 1mol 的光卤石,即近似析出 1mol KCl 结晶. 对于 L_3 , KCl 的结晶量始终大于 $MgCl_2$ 的溶解量,可以认为在 $MgCl_2$ 溶解过程中, KCl 来不及扩散到溶液中就形成结晶脱离光卤石固体表面,因而可初步确定光卤石的溶解是从表面分层次脱离的.

2 天然晶体(42 克)和压块光卤石(55 克),在 25℃时分解液 L_1 和 L_4 用量为 200 克,从实验结果表 2 和表 3 及溶解光卤石 K^+ 的 $C \sim t$ 曲线(图 4)可见,两种试样在 1 和 4 溶液中具有类似的浓度变化,因而可以推断具有相同的分解机理. 即光卤石的溶解基本上是由表及里一层一层脱离的,因而可以利用规则表面的压块光卤石来代替形状不规则的天然光卤石进行溶解动力学和机理的研究.

3 从 $C \sim t$ 曲线(图 4)可见, L_1 溶液 K^+ 浓度出现极大值,表明光卤石中 KCl 先进入溶液,然后再从溶液中结晶出来. 光卤石的溶解, $MgCl_2$ 进入溶液有利于 KCl 从溶液中析出,而 $MgCl_2$ 的溶解速率大于 KCl 溶解速率. 分解光卤石浮选 KCl 时来用高镁母液作为浮选介质是有利的,能提高 KCl 的收率.

参 考 文 献

- 1 Emons, H. H., Wouny, F. W., Freiberg Forschungsh, 1981, A 628, 51—60
- 2 王金福等,化肥工业,1984,4,2—7
- 3 Hoffman H., Bergakademic, 1969, 21(11):674—678
- 4 刘志宏,夏树屏,高世扬,中科院盐湖研究所硕士论文,1991

Study on the Process of Dissolution of Carnallite

Hong Xianlan, Xia Shuping and Gao Shiyang

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

In this paper, we have studied the dissolution process of potash carnallite of the fine powde and pressed cylinder caw materials by a special equipment and continuous dissolution equipment the liquid and solide phase can be separated quickly. The research methods of dissolution and transformation of easy double salts have been obtained.

Keywords Carnallite, The dissolution process, Separator