

盐田光卤石生产工艺控制因素浅析

王石军

(青海盐湖工业集团有限公司, 青海格尔木 816000)

摘要 根据察尔汗盐湖别勒滩卤水等温蒸发试验数据, 结合大量生产取样分析资料, 对盐田光卤石矿生产机理及其控制因素作了分析研究, 并提出了管理措施。

关键词 盐田 光卤石 生产工艺 管理

1 概述

察尔汗盐湖卤水属于 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元水盐体系, 卤水在盐田经滩晒蒸发, 其析盐顺序是: (工艺控制、计算中钾光卤石合并于光卤石阶段) $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 即石盐 $\rightarrow$ 钾石盐 $\rightarrow$ 钾光卤石 $\rightarrow$ 光卤石 $\rightarrow$ 水氯镁石。目前, 盐田主要是获取中间阶段光卤石。卤水组成、卤水温度以及相关因素的变化是影响盐田光卤石矿的产量和质量^[1,2] (如析出率、氯化钾含量等) 的直接原因, 因此盐田生产控制实质上是卤水的控制。本文根据卤水在蒸发浓缩析盐过程中各种参数的变化规律, 就如何有效地使 K^+ 尽可能多地析出到光卤石池变成光卤石作了系统分析。

2 卤水在蒸发浓缩过程中析盐规律研究

2.1 卤水浓度对光卤石析出的影响

从表 1、图 1 可以看出: 在同一温度下, 在 KCl 未饱和前, 随着卤水的不断蒸发, MgCl_2 浓度不断增大, KCl 溶解度也相应增大, 而 NaCl 的溶解度却逐渐减小; 随着卤水的进一步蒸发浓缩, KCl 、 NaCl 趋于共饱和, MgCl_2 浓度继续增大, 卤水密度增大, KCl 、 NaCl 的溶解度都逐渐减小, 从而镁钾比值 ($m_{\text{MgCl}_2}/m_{\text{KCl}}$)、镁钠比值 ($m_{\text{MgCl}_2}/m_{\text{NaCl}}$) 逐渐增大 (见表 2); 在光卤石未析出前, 卤水中 KCl 溶解度的减小幅度要小于 NaCl , 且卤水中 KCl 的溶解度大于 NaCl , 随着光卤石的析出, KCl 的溶解度逐渐接近 NaCl , 当光卤石析出到一定程度时, 卤水中 KCl 溶解度反而小于 NaCl , 因此光卤石析出点卤水钾钠 ($m_{\text{KCl}}/m_{\text{NaCl}}$) 比值最大 (见图 1、图 2、图 3), 由此可根据各种比值的变化规律来进行盐田光卤石生产管理模型^[4] 的建立, 并采取改变卤水组成的办法来提高光卤石的析出率与析出质量。

例如我们可根据生产中大量的分析数据采用数理统计回归分析方法, 求出不同相点饱和卤水中的钾钠比值与温度的关系式。如果在某一温度 T 下, 卤水中钾钠比值较低, 那么根据建

立的回归关系式,可在原卤水中加入适量高镁卤水(水氯镁石析出点卤水),使 NaCl 溶解度因同离子效应迅速降低而大量析出;KCl 因不饱和,其溶解度反而随卤水中 $MgCl_2$ 浓度的增大而增大,从而卤水中钾钠比值增大,减少了钾石盐的析出,同时提高了光卤石的析出率和析出质量。

表 1 不同温度下特殊相点卤水组成(%)及密度^[3](g/cm³)

温度 T/℃	钾石盐析出点				光卤石析出点				水氯镁石析出点			
	MgCl ₂	KCl	NaCl	ρ	MgCl ₂	KCl	NaCl	ρ	MgCl ₂	KCl	NaCl	ρ
0*	20.38	2.95	3.75	1.258	24.56	1.87	2.31	1.276	33.31	0.03	0.28	1.341
15	22.45	3.42	2.97	1.267	24.60	2.83	2.01	1.277	33.74	0.07	0.31	1.344
30	24.85	3.70	2.26	1.284	24.99	3.53	2.00	1.286	34.87	0.11	0.31	1.349

* 0℃试验时,卤水固相中已经析出有钾石盐。

表 2 不同阶段卤水的镁钾比值、镁钠比值、钾钠比值

特殊相点	m_{MgCl_2}/m_{KCl} 比值			m_{MgCl_2}/m_{NaCl} 比值			m_{KCl}/m_{NaCl} 比值		
	0℃	15℃	30℃	0℃	15℃	30℃	0℃	15℃	30℃
原卤	已析出	6.59	6.59		5.47	5.47		0.83	0.83
石盐析出点	钾石盐	6.57	6.53		5.38	6.25		0.82	0.96
钾石盐析出点	6.91	6.72	6.56	5.43	7.56	11.00	0.79	1.15	1.64
光卤石析出点	13.13	8.69	6.98	10.63	12.24	12.50	0.81	1.41	1.79
水氯镁石析出点	1110.38	482.00	312.45	118.96	108.84	110.87	0.11	0.23	0.35

2.2 温度的影响

从表 1 可看出,相同组分卤水在不同温度下蒸发浓缩,同一相点卤水组成不同。如光卤石析出点饱和卤水中 KCl 含量在 0℃时为 1.87%、在 15℃为 2.83%、在 30℃时为 3.53%。其规律表现为:在光卤石析出点以前,温度升高,卤水中氯化镁浓度迅速增大,氯化钾溶解度增大,氯化钠溶解度减小,镁钠比值、钾钠比值增大(见图 1、图 2),而镁钾比值趋于相对稳定;光卤石开始析出后,随着温度升高,卤水中氯化镁浓度增加缓慢,氯化钾溶解度增加速度快,而氯化钠溶解度减小速度慢,卤水中镁钾比值迅速降低,而镁钠比值却相对稳定,并且温度越高,氯化钾、氯化钠两者的溶解度差距越大。由此可知,温度越高,越有利于氯化钠提前析出^[5],并使氯化钾不饱和,从而引起钾石盐析出阶段缩短,光卤石析出阶段变长(参见图 2、图 3、图 4),并且光卤石中氯化钠含量少。

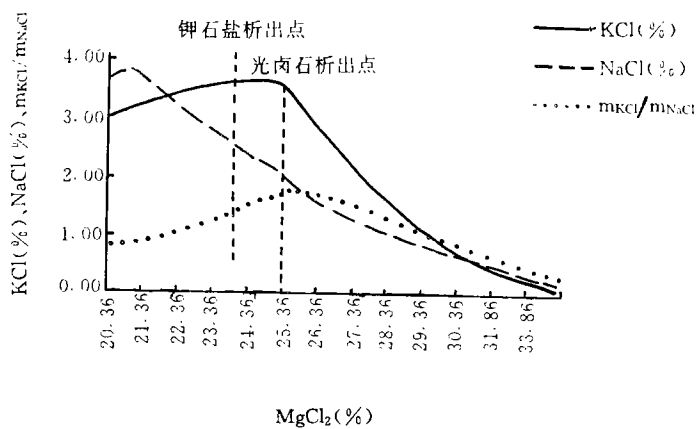


图 1-1 30℃

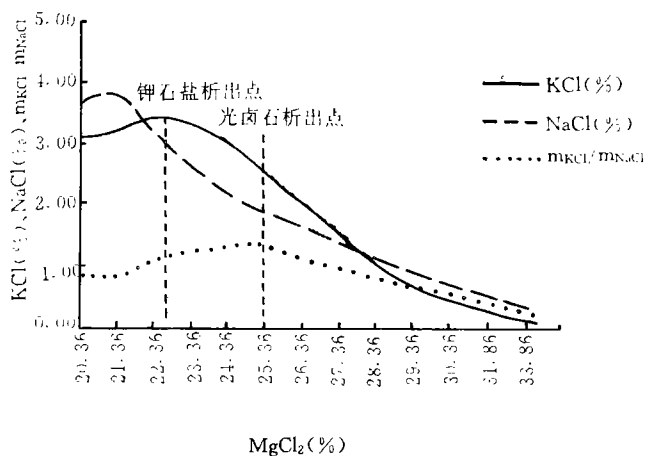


图 1-2 15℃

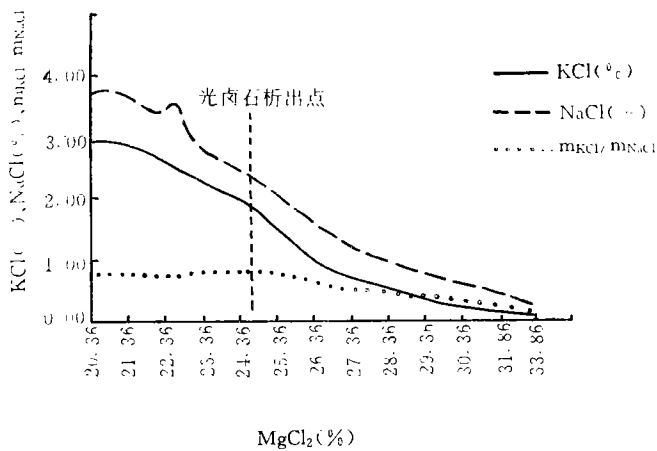


图 1-3 0℃

图 1 不同温度、不同 MgCl₂ 浓度下卤水中 KCl、NaCl 含量及比值

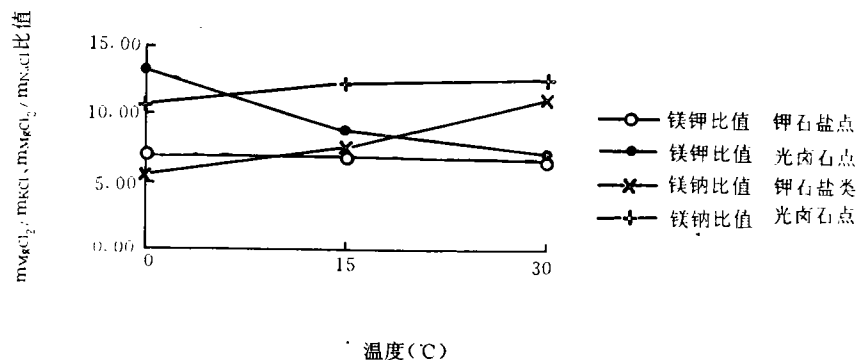


图2 不同温度下 NaCl、KCl 共饱和时特殊相点卤水中 m_{MgCl_2}/m_{KCl} 、 m_{MgCl_2}/m_{NaCl} 比值

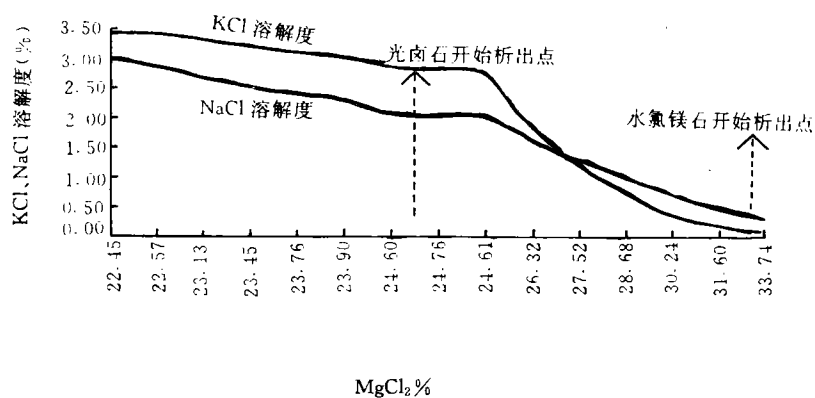


图3 不同浓度卤水中 KCl、NaCl 的共饱和溶解度(15°C)

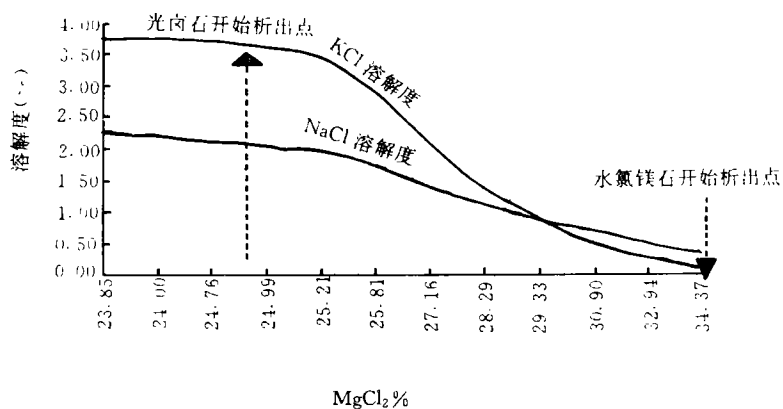


图4 不同浓度 KCl、NaCl 共饱和溶液中 KCl、NaCl 溶解度(30°C)

3 各种参数在盐田生产上的应用

3.1 察尔汗盐湖盐田生产分析

察尔汗盐湖盐田生产主要是获取卤水中间析盐阶段的光卤石。纯光卤石中 $MgCl_2$ 占 34.27%, KCl 占 26.84%, 结晶水占 38.89%, m_{MgCl_2}/m_{KCl} 值为 1.277。实际生产中, 因受卤水组成、温度以及工艺控制的影响, 总有部分氯化钠、水不溶物以及水氯镁石析出于光卤石结晶池内, 从而降低了光卤石矿的质量, 如 1991 年~1995 年^[1]察尔汗盐湖盐田光卤石定期取样分析结果表明, 光卤石湿基中各组分的平均百分含量为: $MgCl_2$ 28.27%, KCl 17.43%, NaCl 14.74%, 水 39.56%, m_{MgCl_2}/m_{KCl} 比值为 1.622, 由此可见, 光卤石中有大量水氯镁石与氯化钠析出。

3.2 察尔汗盐湖盐田与死海盐田相关因素的比较

死海卤水与察尔汗盐湖卤水组成相近, 均为氯化物型, 因此卤水蒸发浓缩析盐规律二者是一致的, 盐田生产工艺完全相同, 但由于卤水中各组分的数目与数量比不同、气候条件不同, 光卤石池光卤石的析出率与析出质量也有一定差别(表 3)。

表 3 察尔汗盐湖盐田与死海盐田相关因素对比

项目		主要组分平均值 m/% 及数量比				
		MgCl ₂	KCl	NaCl	m_{MgCl_2}/m_{KCl}	m_{MgCl_2}/m_{NaCl}
卤水	察尔汗盐湖	18.73	2.16	6.79	8.67	2.76
	死海	10.53	1.03	7.0	10.22	1.50
光卤石矿	察尔汗盐湖	27~29	16~18	12~17	1.50~1.80	
	死海*	28~30	18~20	12~15	1.40~1.66	
气象要素		年平均气温 T/℃	年平均卤温 T/℃	温差变化	年蒸发量 V/mm	年降雨量 V/mm
察尔汗盐湖		5.1	9.2	很大	3500	24.5
死海		>20	>20	不大	1700	50

* 死海光卤石经筛分有 70% 左右粒度大于 35 目, 并且氯化钠含量小于 7%; 而察尔汗盐湖盐田光卤石经筛分粒度大于 35 目的不到 30%, 且氯化钠在不同粒级中基本上均有富集现象。

从上述数据可以看出, 由于①死海卤水中镁钾比值较高, 而镁钠比值却较低; ②死海卤水常年蒸发浓缩温度高, 而且温度的昼夜变化、季节变化不大。因而死海盐田生产工艺中, 卤水蒸发浓缩时, 氯化钠在氯化钾饱和前有充足的析出时间, 而钾石盐析出阶段较短, 光卤石却有较长的结晶阶段与稳定的生长环境、外界条件, 从而导致其光卤石粒度粗、氯化钠含量低而且析出率较高。

3.3 盐田生产预测管理及盐田系统的优化

在生产实际操作中, 盐田系统光卤石点卤水的控制主要是通过卤水浓度来实现的。卤水中各种组份的数量与数目比、卤水温度是引起卤水浓度变化的直接因素。通过相关参数的分析, 可以预测盐田生产趋势, 调整不同池系的面积比例来优化盐田系统的结构。

如果在一定条件下,经测试分析,光卤石池中卤水浓度以及 m_{MgCl_2}/m_{KCl} 比值长期偏低,则可预测该阶段盐田系统生产产量肯定低、析出的光卤石矿质量也低,同时说明预浓缩池系(钠盐池)面积不够,影响正常生产;反之,如果光卤石池中卤水浓度以及 m_{MgCl_2}/m_{KCl} 比值长期偏高,则可预测盐田系统产量、质量都较高,但也同时说明光卤石池面积不足,会引起资源的浪费。

上述情况说明盐田系统各部分面积存在动态的不平衡,通过卤水参数的分析,进而调整各池系比例,使其最大限度的优化,最终提高整个盐田系统的生产效率。

4 结论与建议

综上所述,察尔汗盐湖卤水中镁钾比值较低;年平均气温低,每年除 5~9 月五个月卤温高于 15℃ 外,其余大部分时间卤温在 10℃ 以下,特别是 11 月至次年 2 月,卤温有时还低于 0℃ 以下许多(如观测期间 1 月份平均卤温为 -6.6℃)。因此如不人为改变卤水组成,则卤水蒸发浓缩过程中将析出大量钾石盐,光卤石析出率较低,而且质量低(氯化钠、氯化镁含量高)。

光卤石是利用盐湖卤水生产氯化钾的重要中间产品,稳定光卤石矿质量是整个氯化钾生产过程的一个重要环节。通过光卤石矿的成分变化,可以反映出盐田工艺控制和操作上存在的问题。因此笔者认为应从以下几方面加强盐田的生产管理:

(1)要经常开展盐田光卤石矿的定期取样分析,借以发现盐田工艺控制中存在的问题。如光卤石中氯化钠含量高,可能是氯化钠、钾石盐在光卤石池析出的结果;如果光卤石中氯化镁含量高;可能是水氯镁石没有及时排放所致(表 4)。

表 4 不同工艺条件下部分盐田光卤石主要组成

编号	主要组分含量(%)			备 注
	MgCl ₂	KCl	NaCl	
01	28.69	15.14	18.73	资料来源:青海盐湖钾肥股份有限公司质检部。01~08 为青钾东光卤石池 1998 年 3 月份生产样(老卤排放)
02	27.90	18.76	17.34	
03	28.24	17.82	12.66	
04	28.40	14.98	18.59	
05	28.10	18.42	14.90	
06	29.17	18.44	16.37	
07	29.24	16.84	17.09	
08	29.11	16.43	17.43	
09	30.25	17.25	11.17	09~16 为青钾西光卤石池 1998 年 4 月份生产样(老卤没有及时排放)
10	30.56	16.79	11.21	
11	31.27	15.31	13.19	
12	29.15	17.25	14.33	
13	30.07	26.21	13.42	
14	30.12	18.03	11.40	
15	30.05	16.95	12.15	
16	30.11	16.87	14.52	

(2)根据盐田生产过程中各相点卤水组成的变化、气候条件的变化,建立起不同组成不同温度下各特殊点管理模型,便于及时调整工艺条件、稳定光卤石的产质量和生产操作,使光卤石点卤水及时导入光卤石池,水氯镁石点卤水及时排放。

(3)察尔汗盐湖盐田生产实践表明,由于卤水中镁钾比值较低以及卤温较低,光卤石析出率与析出质量均不如死海盐田。为提高盐田生产,建议在原卤中(钠盐池入口处)兑入一定比例老卤,一是促使氯化钠在卤水到达光卤石点前最大限度地析出;二是缩短了钾石盐析出阶段,提高了钾的回收率。这样不但可提高盐田光卤石矿的产量和质量,减少老卤的排放量;而且可降低加工厂选矿比和产品成本,大大提高企业的经济效益。

《辽宁化工》1999 年征订启事

《**辽宁化工**》是辽宁省石油化学工业厅,辽宁省化工学会和辽宁省石油化工技术经济信息中心编辑出版的综合性化工科技刊物,以报道辽宁省化工科技为主,突出辽宁大地化学工业特色,同时兼顾国内外化工科研、设计、生产技术开发新成果和高技术成就的交流。本刊在 1998 年被评为辽宁省一级期刊。

《**辽宁化工**》报道内容广泛,包括化工原料、合成材料、化肥、农药、石油化工、精细化工、“三废”治理、节能、化工防腐、工业分析、仪表自控、安全生产等各个领域新工艺、新技术、新设备、新材料、新产品、以及有关的技术科学管理和化学工业新知识。

《辽宁化工》设有专题论述、科学研究、技术开发、化学工程、科学讲座、分析检测、三废治理、节能、技经分析、化工动态、消息报道等专栏。

《辽宁化工》读者对象是从事化工工作的工程技术人员、科学工作者、高等院校师生以及企业管理干部和广大技术工人。

《辽宁化工》为双月刊,每逢单月 20 日出版,国内外公开发行,邮发代号 6-148,定价每册 8.00 元。

边远地区订户和漏订读者可随时与本刊编辑部联系订阅函购。

收款单位:辽宁省石油化学工业技术经济信息中心

开 户 行:工商银行南湖科技支行营业部

账 号:0252640009—14

邮局汇款：沈阳市和平区青年大街 306 号

《辽宁化工》编辑部 收

邮 编:110003

电 话:024-23917475 传真:024-23890221

参 考 文 献

- [1]王石军,盐湖研究,1997(1):7~20.
- [2]王石军,化工矿山技术,1998(4):56~58.
- [3]上海化工研究院,别勒滩卤水等温蒸发试验报告,1988.
- [4]王石军,盐湖研究,1998(1).
- [5]汪宗鲁,刘中暹,吴引娣编,盐化工工艺,轻工业出版社,1988.

Study on the Production—process Controlling of Solar Pond Carnallite

Wang Shijun

(*Qinghai Salty Lake Industrial Group Co. Ltd. , Geermu city, Qinghai province, 816000*)

Abstract

According to a series of data of brine equal— temperature evaporation experiment, in connection with some sampling & analyzing information during production, influent factors in carnallite production of solar pond such as brine concentration, temperature are analyzed and controlling methods are suggested.

Keywords Solar pond, Carnallite, Production process, Management.