

盐田法生产氯化钾的相图分析

李刚, 孙柏, 宋彭生
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 根据察尔汗盐湖卤水组成进行相图分析, 获得了盐田法生产氯化钾的质量管理与控制条件, 对氯化钾、氯化镁及温度的变化关系进行拟合, 并给出了数学模型。

关键词: 盐田; 光卤石; 氯化钾

中图分类号: TQ443.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)03-0013-04

1 前言

氯化钾既是化学工业中重要的化工原料, 又是农业中不可缺少的钾肥, 随着我国农业的迅速发展, 每年对钾肥的需求量很大, 预计今后每年以3%的速度递增, 除我国每年自产约50万吨外, 还需要进口大量的氯化钾。因此, 立足盐湖钾资源, 因地制宜, 寻求好的氯化钾生产方法是很有意义的。

青海察尔汗盐湖属氯化物型盐湖, 日晒蒸发生产光卤石基本上以 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图作为依据。本方法利用柴达木盆地气候干燥, 日照时间长的特点, 采用盐田法生产氯化钾, 工艺路线及原理流程是根据相图分析计算、比较而制定的。主要过程分为蒸

发析出氯化钠、固液分离、卤水继续蒸发结晶析出光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、分离出光卤石矿、排出老卤经自然蒸发析出氯化镁。光卤石可再加水全溶解, 蒸发析出氯化钾产品。

2 基本原理

察尔汗盐湖是我国最大的可溶性钾、镁盐矿床, 钾资源主要储存在钠盐层的晶间卤水中, 晶间卤水主要含氯化钠、氯化钾和氯化镁, 卤水组成见表1。

现将卤水组成绘于 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 $25^\circ\text{C}^{[1]}$ 相图上, 如图1所示位于M点, 根据相图M点组成进行工艺计算^[2]。以相图为依据指导卤水蒸发, 蒸发结晶路线为: 卤水蒸发除水→析出氯化钠→光卤石, 最后结晶

表1 晶间卤水组成
Table 1 Composition of the intercrystalline brine

化学组成	NaCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O	总干盐
分析结果(w/%)	3.12	1.51	21.68	73.69	26.31
100克干盐折算 卤水组分/g	11.86	5.74	82.40	280.08	100

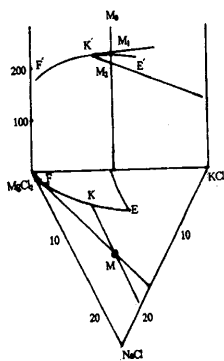


图 1 NaCl—KCl—MgCl₂—H₂O
四元体系 25℃溶解度图

Fig. 1 Solubility diagram of NaCl-KCl
-MgCl₂-H₂O quaternary system 25 °C

析出氯化镁。

以 100g 卤水为例，卤水密度为 1 223.0kg/
m³，在相图 1 中，从 M 点蒸发到 K 点，蒸发析出

固体氯化钠。K 点的干基组成为：NaCl 5.00、
KCl 6.19、MgCl₂ 88.81、H₂O 224g/100g 干盐；将
其溶液的组成换算为质量分数：NaCl 1.543%、
KCl 1.910%、MgCl₂ 27.410%、H₂O 69.137%。
设 X 为蒸发水量；Y 为析出氯化钠量；W 为
100g 卤水从 M 点蒸发到 K 点剩余卤水量。

$$\begin{aligned} \text{KCl:} & \quad 1.51 = 0.0191W \\ \text{NaCl:} & \quad 3.12 = Y + 0.01543W \\ \text{H}_2\text{O:} & \quad 73.69 = X + 0.69137W \end{aligned}$$

从上述关系式解得 X=19.03、Y=1.91、W
=79.06。

当卤水组成从 K 点浓缩到 F 点(三相共饱
点)时，F 点的组成为质量分数：NaCl 0.35%、
KCl 0.10%、MgCl₂ 35.40%、H₂O 64.15%。

设 X1 为蒸发水量；Y1 为析出氯化钠量；Z
为析出光卤石量；W1 为剩余卤水量即老卤量。

79.06		KCl: 0.0191	= X1H ₂ O + Y1NaCl + Z		KCl: 0.2683		KCl: 0.0010						
		NaCl: 0.01543						+ W1	NaCl: 0.0035				
		MgCl ₂ : 0.2741								MgCl ₂ : 0.3426	MgCl ₂ : 0.3540		
		H ₂ O: 0.69136										H ₂ O: 0.3891	H ₂ O: 0.6415

解得：X1=16.65、Y1=1.02、Z=5.42、W1=
56.97

根据以上计算的结果，应用于生产，每生产
1t 光卤石需 18.45t 晶间卤水，蒸发水量 6.582t，
生产氯化钠 0.358t，副产老卤 10.510t，老卤继
续蒸发生产水氯镁石。

最后日晒蒸发析出光卤石矿主要组成质量
分数为：NaCl 15.84%、KCl 22.52%、MgCl₂
28.88%、H₂O 32.76%。

3 卤水日晒工艺控制

首先取钠盐层晶间卤水，密度约为 1 223.4kg/
m³，在钠盐日晒池蒸发去水析出氯化钠，卤水浓
缩到光卤石刚饱和时，密度控制在 1 270.2kg/
m³，把卤水排入光卤石日晒池，继续蒸发，析出
光卤石；当卤水浓缩到相图 F 点时，密度约为
1 337.00kg/m³，光卤石析出阶段结束，氯化镁饱

和，把卤水排入老卤晒池，继续蒸发老卤生产水
氯镁石，工艺流程见图 2。

4 光卤石加工生产氯化钾

光卤石组成位于 25 °C Na⁺、K⁺、Mg²⁺/Cl⁻
—H₂O 四元体系相图的干基图氯化钾区域，光
卤石加水全溶解，在钾盐日晒池，进行蒸发首先
析出氯化钾^[3]，为了充分利用察尔汗地区昼夜
温差大的有利条件，提高氯化钾的析出率，池内
的卤水在蒸发过程中不排放，而是在钾盐 1 池
不断的加入新的光卤石溶解液，经过昼夜的蒸
发冷却自然析出氯化钾，析钾母液排入钾盐 2
池继续蒸发，保持钾盐 2 池内母液氯化钠不饱
和，卤水密度约控制在 1 232.7kg/m³。钾盐 2
池母液达到氯化钠饱和时可与原晶间卤水在钠
盐池兑卤，兑卤组成控制在氯化钠区域，当光卤
石达到饱和时，组成点应在共饱线上(光卤石与

氯化钠共饱和)。兑卤比例控制在 1:2.8~3.5 之间,在钠盐池进行蒸发析出氯化钠。

5 结果讨论

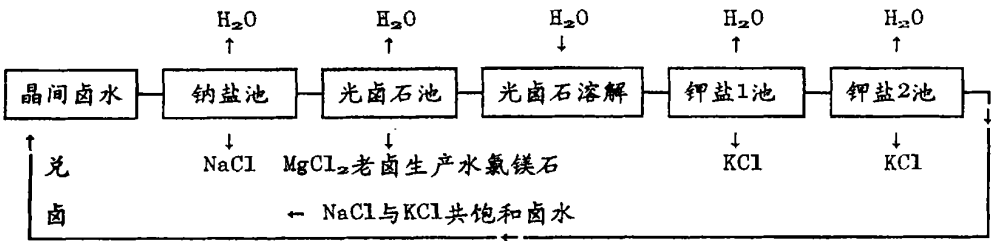


图 2 盐田法生产氯化钾工艺

Fig. 2 Flow chart of the production process of potassium chloride in salt pan

5.1 盐田日晒法生产光卤石析出阶段的控制

光卤石析出阶段应控制日晒池卤水的组成变化区间, 始终保持在 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图的 E 和 F 点之间, 即光卤石与氯化钠共饱线上析出光卤石, 才能保证析出光卤石矿的质量, 因此必须经常测定卤水密度、温度, 适当取样分析卤水组成。察尔汗盐湖盐田日晒法生产光卤石主要是根据卤水的密度随温度的变化来控制, 判断氯化钾、氯化镁的组成变化, 使卤水中氯化钾与氯化镁组成接近 E 和 F 点之间共饱线上的组成。

5.2 相图中 E、F 点组成和密度值与温度的关系

不同温度下, E 和 F 点的相图数据及密度值由表 2 给出^[1], 从表 2 中可看出氯化钾、密度和氯化镁随卤水温度的变化呈线性增加的关系, 对 E 和 F 点组成数据及密度值随温度变化关系进行拟合, 可得下列线性方程(0~50℃范围):

E 点拟合,

$$d = 1266.0 + 0.42179t$$
$$\text{KCl}\% = 2.2804 + 0.04350t$$
$$\text{MgCl}_2\% = 24.9096 + 0.03684t$$

$$R = 0.9989$$
$$R = 0.9975$$
$$R = 0.9598$$

F 点拟合,

$$d = 1329.1 + 0.32203t$$
$$\text{KCl}\% = 0.06271 + 0.00251t$$

$$R = 0.9721$$
$$R = 0.8753$$

$$\text{MgCl}_2\% = 34.2535 + 0.05220t$$

$$R = 0.9988$$

表 2 不同温度 E 和 F 共饱点数据

Table 2 Co-saturation data of the E and F points at various temperatures

温度 (t/℃)	密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	化合物含量(w/%)		
		NaCl	KCl	MgCl ₂
0	1 266	1.90	2.30	25.05
	1 327	0.35	0.10	34.30
10	1 270	1.92	2.67	25.43
	1 334	0.27	0.07	34.78
20	1 275	1.88	3.23	25.44
	1 337	0.35	0.08	35.22
25	1 276	2.36	3.29	25.54
	1 337	0.32	0.12	35.56
40	1 283	1.88	4.06	26.42
	1 341	0.36	0.16	36.32
50	1 287	1.86	4.44	26.92
	1 345	0.36	0.21	36.91

5.3 不同温度下氯化钾与氯化镁的浓度关系

不同温度下, E 和 F 点之间共饱线上氯化钾随氯化镁增加呈指数形式下降。对其不同温度数据进行拟合可得下列指数函数方程:

$$P = Ae^{BM}$$

(a)

方程式中 P 表示 KCl%; M 表示 MgCl₂%; A 和 B 分别为指数函数方程中的系数, 其计算结果列于表 3 中。

5.4 相图分析可作为察尔汗盐湖晶间卤水生产氯化钾的理论依据

通过相图分析, 每生产 1t 光卤石需晶间卤

水 18.45t, 副产氯化钠 0.358t。察尔汗盐湖晶间钾, 其它同类氯化物型盐湖也可采用相同方法进行氯化钾生产。

卤水完全可以按 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图为依据进行计算指导盐田法生产氯化

表 3 不同温度下方程(a) 中的系数

Table 3 Coefficients of equation (a) at various temperatures

系数	0℃	10℃	20℃	25℃	40℃	50℃
A	7 123.7	80 706.0	58 499.4	47 493.8	27 466.3	17 646.7
B	−0.32656	−0.40075	−0.38252	−0.36795	−0.33094	−0.30729
R	−0.99365	−0.99824	−0.99886	−0.99865	−0.99928	−0.99843

R: 相关系数

参考文献:

[1] А. В. Здановский, 等. Справочник экспериментальных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем [M]. Москва: Издательство ХИМНИИ, 1975.

[2] M. M. 维克托洛夫, 罗澄源, 等译. 无机物工艺学图解计算 [M]. 中国北京: 中国工业出版社, 1964. 211—224.

[3] 李刚. 光卤石矿冷分解过程中氯化钠对氯化钾收率的影响 [J]. 盐湖盐与化工, 1998, 27(5): 11—13.

Analysis of the Production Process of Potassium Chloride in Salt Pan from the Perspective of Phase Equilibrium

LI Gang, SUN Bai, SONG Peng-sheng
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: According to the analysis of the phase diagram, conditions for quality control and management of the production process of KCl from brine were obtained. Relationship between KCl and MgCl_2 compositions with temperature was acquired from fitting the solubility date. A mathematical model is presented in the paper.

Key words: Salt pan; Carnallite; Potassium chloride