

卤水资源开发利用技术述评(续1)

李海民, 程怀德, 张全有

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 总结并讨论了国内外从卤水中提取钾、镁、锂、硼、溴等资源的分离提取技术, 并对其技术的应用范围、优缺点及技术发展趋势进行了述评。

关键词: 盐湖资源; 综合利用; 分离提取技术

中图分类号: TD871.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)04-0052-05

2 国外盐湖卤水资源分离提取技术的发展趋势

2.1 国外盐湖卤水钾资源分离提取技术的发展趋势

钾在卤水中的含量虽然不多(1%~3% KCl), 但从含钾盐湖卤水及地下卤水中分离提取钾盐资源, 在世界钾盐工业中却占有重要地位。在工业生产中, 含钾卤水的开发利用一般都需要用盐田进行蒸发浓缩。在盐田蒸发过程中, 由于钾盐的析出过程总伴有其它盐类的同时析出, 所以无法得到单一晶体的钾盐产品。针对这些问题, 近年来, 世界有关国家的盐类资源学家, 对从卤水中分离提取钾盐及钾盐矿的加工利用进行了大量的研究, 但由于种种原因, 至今仍未能用于生产。

从卤水中直接提取钾盐。

早在1938年, J. Kielland曾用二苦胺的钙盐从海水中提钾, 二苦胺的钙盐对钾有极强的选择性, 在过程中其本身的回收利用率可达99.95%, 1953年在荷兰建有一个每小时处理300m³的中试厂, 结果由于药剂对人本身及环境产生较大污染, 以及投资及防护费均高, 以至

在经济上无法获利而停止应用。近几年来对高氯酸盐应用于卤水提钾一直进行研究, 用高氯酸钙在0℃时使钾以高铝酸盐的形式析出, 然后用液态阴离子交换剂三辛基胺一盐酸使高氯酸钾转化成氯化钾, 而胺的高氯酸盐用石灰分解使再生为高氯酸钙, 过程中钾的回收率为78%, 也可用其他的酸类代替盐酸来生产如硫酸钾、硝酸钾等产品。总的说来, 从卤水中直接提钾, 虽可获得较纯和价格较高的产品, 但在经济上仍无法与常规的方法相比, 然而这些方法对从含钾较低的卤水中提钾, 特别是对从海水中提钾, 还是有研究意义。

有机溶剂在钾盐加工中的应用。

近年来对有机试剂在盐类资源加工利用中的应用进行研究的国家越来越多, Jose Afeman-dez Lozano用甲醇使苦卤中的钾镁硫酸盐以其复盐的形式析出, 析出的复盐中K₂O 23%, MgO 13%, 可直接用作钾肥。通过扩大试验表明: 该法在化学和机械方面都是可行的, 在最佳的条件下, 硫酸钾的回收率可达98%, 钾醇的损耗仅为0.2%。在碳酸钾制取方面, Tomans Ian M将被二氧化碳饱和的烷基苯胺乙醇溶液加入到氯化钾的溶液中, 使析出碳酸氢钠, 再煅烧成碳酸钾。

收稿日期: 2002-10-11

作者简介: 李海民(1965-), 男, 研究员。

离子交换树脂在钾盐分离提取中的应用。

Szeep Alexander 等用强碱性离子交换树脂 De—Acidite F F. 以氯化钾和硝酸铵为原料制取硝酸钾。该法先在树脂上挂上 NO_3^- 离子, 然后用氯化钾溶液通过树脂, 可得纯度为 99% 左右的产品。

2.2 国外盐湖镁资源开发利用技术的发展趋势

目前盐湖镁资源的主要利用途径是以盐湖卤水所产水氯镁石为原料, 制取镁的无机盐系列产品、金属镁及其合金。以水氯镁石为原料制取镁金属、合金或镁的氧化物时都需对水氯镁石进行脱水、或进行水氯镁石热解。水氯镁石在热解时要产生大量的盐酸, 对设备产生严重的腐蚀。因此, 水氯镁石在脱水过程中要防止其热解。所以近年来对水氯镁石的利用技术进行了大量的研究, 综合起来水氯镁石利用技术研究的方向主要集中在以下几个方面:

水氯镁石复盐脱水制取金属镁。人们早已发现水氯镁石脱水时容易发生热解反应, 产生氧化镁和盐酸, 氧化镁不利于电解, 盐酸腐蚀设备并降低镁的利用率, 因此, 人们一直在寻找制取镁的最佳方法。经过研究发现, 水氯镁石的复盐如钾光卤石, 铵光卤石将有效地抑制脱水过程水解脱作用的发生, 由此科学家们对水氯镁石复盐的脱水过程进行了大量的研究。50 年代, 前苏联即开始进行钾光卤石脱水制取金属镁, 复产钾肥。70 年代以来, 对铵光卤石脱水的研究继续进行, 但至今尚未见工业化的报道。

无水氯化镁的制取。前苏联人 Cybopob, B. B. 利用铵光卤石为原料, 先在流化床中脱水, 然后在空气流中分解可制得无水氯化镁, 所得无水氯化镁的纯度可达 99.8%, 收率可达 98%~99%, 杂质氧化镁和氯化铵的含量仅占 0.01%。Suzukawa, yuichi 等在 200~400℃ 时用气态氨和铵光卤石相互作用, 可得高纯无水氯化镁。目前许多研究工作者试图在有机试剂的存在下, 使氯化镁和氨结合成一种络合物, 然后加热分解氨来制取无水氯化镁。Braithwaite David G 等用乙二醇和氨加工氯化镁水溶液, 使氯化镁溶于乙二醇当中, 然后通入氨气使析出不溶性的氯化镁氨络合物, 氯化镁的氨络合物再在 300

~600℃ 下加热分解除去氨, 由此可得 $\text{MgO} < 0.8\%$ 的无水氯化镁。Kono, Hisashi 用氨和氯化铵处理氯化镁的水溶液, 使析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 固体, 经液氨洗涤, 然后在 300℃ 下分解成无水氯化镁, 再用熔融提纯, 可得含 0.05% MgO 产品。Allain, Ronald J 提出一个生产无水氯化镁的经济方法。将净化后的氯化镁水溶液与有机试剂混合得 20%~35% 的氯化镁溶液, 然后用真空蒸馏并通入氨气使析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, 所得固体在 750 F 下加热除氨, 可得纯度为 99.5% 的无水氯化镁产品, 所用药剂可循环使用, 损失极少。

总之, 近年来镁的无机盐产品及其镁基合金, 在世界各国国民经济的发展中所占的地位越来越重要, 由此, 人们对蕴藏量巨大的卤水镁资源产品的生产技术的开发也越来越重视, 处于开发研究中的技术方法也异彩纷呈越来越多, 涉及领域越来越广。

2.3 国外盐湖卤水硼资源开发利用技术的发展趋势

近年来所研究的提硼的方法主要是溶剂萃取法和吸附法。其中萃取法已用于工业化生产。吸附法主要用于盐湖卤水的除硼技术。

溶剂萃取法。萃取法大致可分为三类: 1) 与硼酸反应形成中性脂 ($\text{pH} > 7$); 2) 由于溶解度的结果, 萃取出硼酸; 3) 与四羟基硼酸根反应 ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) 形成硼酸盐络合物。为了能在经济上获利, 所有萃取剂都要具有如下性质: 1) 在给定的水溶液中对硼具有高度的选择性而无需调整 pH 值; 2) 在洗提阶段能容易地释放出硼并能产生高浓度的硼酸盐或硼酸溶液; 3) 具有降解作用; 4) 对硼具有较大的负载能力; 5) 在水中的溶解度低; 6) 在商用稀释剂中具有较好的溶解度; 7) 价格低廉。研究工作中所采用的萃取剂是很多的, 其中用于工业上的主要有: 4—iso—Octyl—6—Chloro—Saligentr (OCS)[4—异辛基—6—氯—水杨醇]、2—乙基—1, 3—己醇等。

吸附法提硼。吸附法提硼目前绝大部分都处于研究阶段, 应用基础做得较多。前苏联以卡拉博加兹海湾湖水浓缩后的氯化镁水溶液为对象进行了一些吸附法提硼的实验。所用的吸附剂主要有: AH—3, 3A3—10T 等纤维作吸附剂从

高矿化度卤水中提硼,应用前景广阔。Agaoglu, E. I 等在静态下用阴离子交换剂CB-1从天然浓缩的氯化镁卤水中能有效地吸附硼,在最佳条件下,最大吸附容量可达 110 毫克/克,如在动态条件下,由于水解结果有可能用水解来解析树脂上的硼并给出吸附方程。

2.4 国外盐湖卤水锂资源开发利用技术的发展趋势

从卤水中提取锂盐在工业上一般都是采用蒸发—结晶—沉淀法,该法的最终产品一般都是碳酸锂。能否利用该法从盐湖卤水中提取碳酸锂的一个决定性的因素就是卤水镁、锂比比值的大小。由于镁和锂的性质非常相似,因此将卤水中的镁和锂分开是非常困难的,高镁锂比盐湖更是如此。因此从高镁锂比盐湖中进行锂镁分离是科学家们研究的重要课题。研究中的从盐湖卤水中提取锂盐的方法一般有以下几种:无机盐沉淀法、萃取法、离子交换法等。

无机盐沉淀法提锂。沉淀法提锂的主要机理是,先用沉淀剂将卤水中的锂盐以沉淀的形式沉淀出来,达到与卤水分离的目的。锂的沉淀物用低浓度的盐酸溶液处理,最后用溶剂萃取法实现锂与铝的分离得到锂盐,该法尚处于研究阶段,适用于从低浓度的天然海湖水中提取锂盐。

萃取法。Dang, V. D 用双酮性(双三甲基乙酰胺)的螯合剂从含 100~500 毫克/升的油田水中萃取锂。该螯合剂在其他金属离子的存在下对锂离子具有较强的选择性,通过了扩大试验并制定了间歇工艺流程,提出了设计数据和能量的需求量及年产 1 000 吨锂工厂的经济性分析,并指出该法经济性取决于油田水浓缩时所蒸发的水量。Toma, A. Z 从含不同量钙、钾、钠的氯化物的卤水中用有机胺和酰胺萃取锂。为了使其能在工业上应用,根据 McCabe—Thiele 的数据表示法,提出从沥滤液中可获得 95% 的氯化锂,萃取率、纯度可达 99.75% 的三段萃取法。

离子交换法。Steinberg, M 等用磺化聚乙烯离子交换树脂(Dowex50-x16)从浓缩后的卤水中直接提锂,用盐酸洗提,洗提液经蒸发浓缩直接作为电解法之取锂的原料。日本工业科学和技术公司用 K_2FeO_4 在 45~50℃ 下与苦卤混合,

析出沉淀物,将沉淀物过滤,滤饼用盐酸处理,然后溶液通过 H-型阳离子交换树脂 Ambelit IR-120B,用甲醇和稀盐酸混合液洗涤,可得 99% 的锂的提取率。

以上这些从卤水中提取锂盐的方法,是科学家们正在研究中的一些方法,代表了目前世界上从盐湖卤水和海水中提取锂盐技术的发展趋势,这些技术的研究方向对我国盐化工工作者有参考指导意义。

2.5 国外盐湖卤水溴资源开发利用技术的发展趋势

尽管从卤水中提取溴素的方法有许多种,即氧化—洗提(氧化—吹出)、溶剂萃取、离子交换和微生物法等,但长期在工业上应用的仍是即氧化—洗提法。近年来世界各国的科学家们在提溴方面所作的一些工作,主要是对氧化—洗提法的改进。改进的主要内容集中在:1)用两段法还原铁的溴化物溶液,以改进用铁吸收空气混合物中的溴;2)用氯气氧化溴化物和氢溴酸溶液,然后蒸馏。气态蒸馏物与进入的溶液接触,保持 $\leq 80^\circ\text{C}$,这样可增加溴的回收率使达到 99%~99.2%;3)用空气洗提前,预先加入离子或非离子式的表面活性剂(如烷基硫酸盐、醇、脂和烷基胺等)改善洗提过程;4)将含溴和氢溴酸的溶液和蒸汽反应制备溴,收率可达 99%;5)用溴化亚铁吸附溴可保证将所得的溶液净化以除去固体杂质。以上五个方面都是对氧化—洗提法从不同角度加以改进,以提高溴的收率和纯度。其次,目前在提溴方面研究最多的是离子交换树脂法提溴。该法的研究重点是如何提高离子交换树脂的交换容量,负载有溴的树脂如何直接与蒸汽接触以解析溴。该法具有一定的经济性,不需要特殊的药剂从树脂中解析溴。类似的树脂有:强碱性阴离子树脂 Amberlite—IRA—400、Amberlite—IRA—900、Amberlite—XLA—3 等。

3 国内卤水资源综合利用技术及存在的问题

3.1 国内卤水钾资源综合利用技术及存在的问题

3.1.1 国内氯化物型卤水钾资源综合利用技术及存在的问题

我国盐湖众多, 从西部边陲的新疆、西藏经青海、甘肃、宁夏、陕西、山西、直至东北边陲的内蒙古、黑龙江等省区都广泛的发育着数以千计的盐湖。在这众多的盐湖之中, 最具开发利用价值的氯化物型盐湖当属青海省察尔汗盐湖。青海察尔汗盐湖位于柴达木盆地中部, 地理坐标: 东经 $93^{\circ}42'36''$ 至 $96^{\circ}14'35''$, 北纬 $36^{\circ}37'36''$ 至 $37^{\circ}12'33''$ 。湖区总面积 $5\,856\text{km}^2$, 是一个以液相钾镁盐为主, 伴生固体钾镁盐、食盐的综合型矿床。湖中钾盐主要以液体矿的形式储藏在晶间卤水之中, 钾盐储量以氯化钾计约为 1.54 亿吨。60 年代, 现在的青海盐湖集团公司采用中科院青海盐湖研究所研发的冷分解—浮选法技术从盐湖中生产氯化钾, 该法与以色列最初生产氯化钾所采用的工艺相同, 到目前为止仍在应用。90 年代, 由于世界上盐湖提钾技术及相关分离技术的发展, 国内相继出现了生产氯化钾的反浮选—冷结晶技术和兑卤—控速结晶工艺。这两种工艺代表了目前我国从氯化物型盐湖卤水中制取氯化钾的技术水平。虽然在青海省的其它湖区存在热溶冷结晶工艺生产氯化钾, 由于该法热能消耗较高, 处于淘汰状态, 但对于氯化钠和泥含量较高的钾石盐矿的加工, 仍具有一定的工艺优势, 能保证产品的质量。反浮选—冷结晶技术的主要工艺流程和死海以色列工程公司用光卤石加工制取氯化钾的工艺有异曲同工之处, 工艺流程十分相似, 所不同的是所用反浮剂的种类不同, 光卤石冷结晶技术我国还处于起步水平, 在此不再赘述。光卤石冷分解—热溶冷结晶生产氯化钾工艺和钾石盐热溶—冷结晶的工艺也十分相似, 故在此也不再赘述。90 年代, 由江苏连云港中昊钾盐工程技术中心研发的兑卤—控速结晶氯化钾生产工艺(简称青钾 4[#] 工艺), 是我国自行开发的达到国际水平的氯化钾生产工艺, 该工艺代表了我国具有独立知识产权用光卤石生产氯化钾的技术水平, 下面将该工艺的原理及简要操作过程概述如下:

察尔汗盐湖卤水为晶间水, 不同于死海的海水, 是氯化物向硫酸盐型过渡的卤水。湖区白昼温差较大, 光卤石质量不易控制, 采用正浮选法

所得到的氯化钾质量不易控制。虽然采用反浮选法所得光卤石质量稳定, 但该法得到的氯化钾成本稍高, 为此江苏连云港中昊钾盐工程技术中心研发了兑卤—控速结晶氯化钾生产工艺, 该工艺解决了盐田法光卤石质量难以人工控制的难题, 降低了氯化钾生产成本。该工艺的主要工艺原理是: 依据斯托克斯定律解决了兑卤过程兑卤器中粗粒光卤石和细粒食盐的分离问题。

在兑卤混合液中, 悬浮粒子的沉降速度主要取决于粒子的直径, 具有较大粒径的光卤石结晶的澄降速度自然要比细晶氯化钠的沉降速度要快, 这就是兑卤脱钠反应器利用结晶粒度差异进行分级脱钠制取低钠光卤石的理论基础。

根据不相称溶解原理, 光卤石加水要分解成单盐和溶液, 在氯化钾结晶介稳区内, 只要控制溶液中氯化钾的过饱和度就可控制光卤石分解所得氯化钾晶体的粒度, 从而剔除了传统工艺的钾石盐阶段。

本工艺的具体工艺过程: 将氯化物型卤水泵至太阳池, 在太阳池中晒至光卤石饱和(即 E 点卤水, 密度 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$), 然后与氯化镁饱和卤水(F 点卤水)以一定的比例在兑卤器中混合, 反应完成后即生成人造光卤石晶体和细粒的氯化钠晶体。由于兑卤生成的光卤石晶体粒度比氯化钠晶体大, 沉入兑卤反应器的底部, 细晶氯化钠随上升水流升入澄清区, 随溢流排出反应器, 兑卤完成底流料浆经固液分离, 即可获得 $m\text{KCl}/m\text{NaCl}=5$ 的低钠光卤石。低钠光卤石送入控速反应器, 在反应器内进行全混流反应, 反应生成料浆(KCl)进入反应器悬浮层, 晶粒在此不断长大, 一定粒度的氯化钾沉入底部, 由排料口排出, 经固液分离即可得粗制氯化钾(KCl 湿基 $>90\%$), 该粗产品中含有一定的氯化钠细晶和母液, 可再在反应器中用淡水和淋洗母液调浆洗涤, 精钾料浆经分离、干燥即可得氯化钾产品($\text{KCl}>98\%$), 平均粒度可达 0.4mm 左右。兑卤—控速结晶法生产氯化钾工艺流程见图 11。

反浮选—冷结晶工艺和兑卤—控速结晶法生产氯化钾工艺, 是我国目前生产氯化钾的两条最优工艺, 这两条工艺各有优缺点。建设同样规模的氯化钾工厂, 反浮选—冷结晶工艺的碱厂投资比兑卤—控速结晶法的投资要高, 反浮选—冷

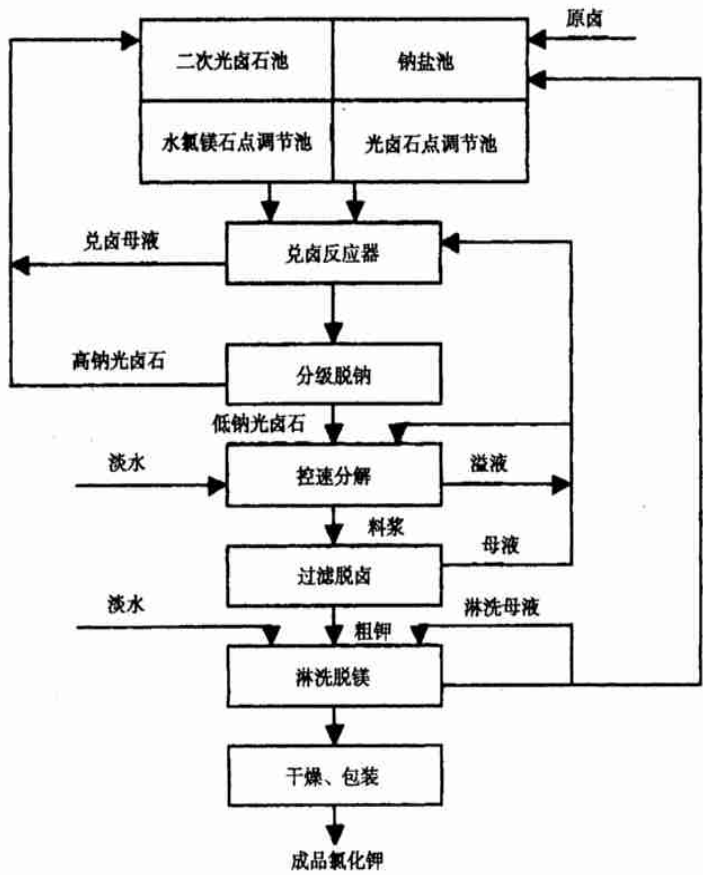


图 11 兑卤—控速结晶法生产氯化钾工艺流程图

Fig. 11 Process flow for production of Potassium chloride using the brine mixing—spread manipulating crystallization method

结晶工艺的生产成本比兑卤—控速结晶法的成本要略高，反浮选—冷结晶工艺生产的操作稳定性要比兑卤—控速结晶法要高一些，产品质量相差不大。和兑卤—控速结晶法相比，反浮选—冷结晶法更适合建设较大规模的氯化钾生产厂。

我国盐湖众多，星罗棋布，在众多的盐湖资源当中青海察尔汗盐湖是我国盐湖化工行业的一颗璀璨的明星。青海察尔汗盐湖资源的开发与国外盐湖资源的开发过程一样，经历了从无到有，从有到强的发展过程。采取的工艺方法从最初的冷结晶—正浮选法、热溶冷结晶、反浮选—冷结晶、兑卤—控速结晶等工艺的发展演变过程，这些发展过程构成了我国氯化物型盐湖提钾的工艺发展史，也代表了我国氯化物型盐湖提钾的技术水平。

3. 1. 2 国内硫酸盐型盐湖卤水钾资源综合利用技术及存在的问题

我国硫酸盐型盐湖资源的分布主要集中在青海和新疆这两个省区，青海硫酸盐型盐湖资源的分布较散，不易形成较为集中的资源开发区，也不适合大规模的开采。新疆硫酸盐型盐湖资源的分布虽然也较为分散，但新疆罗布泊盐湖是目前为止在我国发现的最大的硫酸盐型盐湖，据资料报道，罗布泊盐湖的钾盐储量以氯化钾计约为 3 亿吨，构成了极具开发价值的硫酸盐型盐湖钾盐资源矿藏，有望成为我国继察尔汗之后的第二个钾盐资源开发基地和硫酸钾生产基地。20 世纪末，我国对硫酸盐型盐湖钾资源的开发利用尚属空白，现在我国科研人员对硫酸盐型盐湖钾资源开发利用技术研发的成果已初见端倪，正逐步走向产业化。（未完待续）（下转第 51 页）

研究[J]. 稀有金属, 1999, 23(2): 95—99.

[16] 王献科, 李莉芬, 李玉萍. 液膜法提取(富集)锂[J]. 新疆有色金属, 2002, 25(1): 38—40.

[17] Frianeza—Kullberg, Teresita C. (Gastonia, NC), Barnette Darrish W. (Gastonia, NC). Sodium removal from brines[P]. U. S. Pat: 4859343, 1989.

[18] 乌志明, 邓小川. 盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J]. 海湖盐与化工, 2000, 29(5): 18—20.

[19] Deberitz, Jurgens(Frankfurt am Main, DE), Kobele, Klaus(Dietzenbach, DE), Schade, Klaus (Wiesbaden—Nordenstadt, DE). Method of separating NaCl from a LiCl Solution[P]. U. S. Pat: 6063345, 2000.

[20] 高世扬, 陈敬清, 等. 浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离—氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂[J]. 盐湖科技资料, 1978 (3—4).

A Reviaw of the Study on Extraction
of Lithium Chloride from Brine of Salt Lakes

SUN Jian-zhi, DENG Xiao-Chuan, MA Pei-hua
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The advance in the recent research of Extraction of Lithium Chloride from Brine of salt lakes all over the world was reviewed in detail. The prospect of lithium chloride in the future is put forward by the author according to the characteristics of lithium resource in China.

KeyWords: Brine; Lithium chloride; Extraction; Summarization

(上接第 56 页)

Evaluation of the technologies of comprehensive Utilization
and Exploitation Brine Resources

LI Hai-min, CHEN Huai-de, ZHANG Quan-you
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The technologies for extracting salt resources such as potassium, magnesium, lithium, boron, bromine, and so on, from salt lakes all over the world are described and discussed. The application scopes, the defects, the advantages and development trends of the technologies are evaluated.

Key words: Salt lakes resource; Comprehensive utilization; Exploitation; Technologies extracting