

盐湖卤水、海水中钾盐的提取方法、研究现状及发展趋势

李长红^{1,2}, 李海民¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 介绍了国内外从盐湖卤水和海水中提取钾盐的方法, 并对其做简要评价, 以便为盐湖卤水和海水提取钾盐方法改进和理论研究提供参考。

关键词: 盐湖卤水; 海水; 提取; 沉淀法; 萃取法

中图分类号: TQ131.1 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2010)01—0064—06

储量丰富的海洋钾资源和盐湖钾资源, 越来越引起人们的关注和重视。自 1940 年挪威化学家 Kjelland 利用二苦胺沉淀法从海水中提钾获得专利和 1975 年美国科学家利用盐析法从海水盐卤中获得含钾复合盐专利以来, 各国都加大力度, 进行海水和盐湖卤水提钾技术和方法的研究。这些方法多涉及沉淀法和萃取法等, 尤其是美国和日本两国利用这些方法从海水和盐湖卤水中提钾取得突出成果, 但这些方法在经济上不很合理, 又会造成对海水和盐湖卤水的严重污染, 危害人体健康, 所以未实现工业化生产。然而, 随着世界经济发展对钾资源开发使用量的持续加大, 现有钾资源储量日渐枯竭, 为满足经济发展需要, 研究盐湖钾资源和海洋钾资源的高效分离提取技术, 将是世界钾盐资源开发利用的一个方向。本文对几种国内外从盐湖含钾卤水和海水中提取钾盐的方法进行简要介绍。

1 国外分离提取钾盐研究现状

目前世界钾盐产品的主要来源是可溶性的

钾盐矿, 但对许多缺少可溶性固体钾盐矿的沿海国家来讲, 海水经济高效提钾技术研究更为紧迫。早期主要是通过盐田滩晒浓缩、兑卤蒸发结晶技术获取氯化钾。生产能力及可行性严重受制于区域气候环境和工程地质条件, 不利于大规模发展生产, 因此, 需研究从海水及含钾盐湖卤水中高效提取钾盐技术。已有的方法主要包括化学沉淀法和溶剂萃取法等。

1.1 化学沉淀法^[1,20]

化学沉淀法的基本原理是根据各种钾盐的溶解度特性, 选择适宜的无机和有机沉淀剂, 使海水和盐湖卤水中的钾以难溶性钾盐形式沉淀析出, 然后经过适当工艺处理得到可溶性钾盐。与钾离子发生化学反应生成沉淀的主要物质有二苦酰胺、四苯基硼化物、高氯酸盐、氟硅酸、石膏、磷酸盐等, 这些沉淀剂对钾离子有较好的选择性沉淀作用。可是, 以化学沉淀法从海水和盐湖卤水中提钾, 由于沉淀剂昂贵而又不能完全再生回收, 同时它们中大部分沉淀剂具有易燃、易爆、有毒等原因而不能普遍采用。这些沉淀剂中, 有的只适宜于从晒盐盐湖苦卤和海水淡化系统的浓缩海水中提钾。尽管如此, 迄今

化学沉淀法仍被认为是很有前途的海水和盐湖卤水提钾方法。化学沉淀法提钾, 因选用沉淀剂的不同而具有不同的方案, 但都包括以下几个步骤: ①往海水和盐湖卤水中添加沉淀剂以使钾离子沉淀; ②选择某种溶剂以溶解含钾沉淀物; ③含钾溶液分离 (有的用阳离子交换吸附法分离钾), 获得钾盐产品; ④沉淀剂和溶剂的回收再循环。

化学沉淀法主要有:

1) 六硝基二苯胺法 该方法由挪威化学家 K i e l l a n d 在 1940 年首先提出, 并获得一系列专利^[4]。此法的原理是利用六硝基二苯胺钾盐难溶, 而钙盐易溶的特点, 从盐湖卤水和海水中提取钾盐, 工艺流程是将二苦胺与石灰反应得到可溶二苦胺钙溶液, 再将溶液与海水接触, 得到难溶二苦胺钾。固液分离后, 废海水排放出来, 沉淀物与矿物酸 (如硝酸) 反应得到二苦胺及含钾的溶液, 蒸发钾的溶液、结晶得钾盐产品。二苦胺再与石灰反应得二苦胺钙, 形成封闭循环流程。1950 ~ 1955 年以此法进行过中试^[5], 因试验车间爆炸而停止。

然而对这种沉淀剂的研究并没有因此而中止, 20 世纪 60 年代中期, 美国、印度、日本等国相继发表了不少这方面的研究成果, 进一步表明, 二苦胺沉淀剂具有以下优点: 钾盐产量接近理论值, 可以得到氯化钾、硫酸钾、硝酸钾等各种形式的高纯产品。

由于六硝基二苯胺容易爆炸, 而且毒性较高, 二苦胺试剂的化学计量是回收钾重量的 11 倍以上, 对海水产生污染, 因此该法未能实现工业化。

2) 磷酸盐法 美国学者在 1961 年申请关于磷酸盐法海水提钾的专利^[7], 其内容是将磷酸或磷酸盐加入海水, 并用氢氧化钠将 pH 调到 7 ~ 9.5 海水中钾离子可沉淀, 钾离子及五氧化二磷回收率均为 90%, 沉淀物中钾离子约 3%。1963 年他们又将此过程分二步进行: 第一步先得磷酸氢钙和磷酸氢镁; 第二步继续加氢氧化钠使磷酸钾镁沉淀出, 后者沉淀物中含钾离子可达 8%。1965 年又研究了利用碳酸钠、氢氧化镁和氢氧化铵来代替氢氧化钠, 以及重磷酸钙代替磷酸降低成本的技术。1968 年

又把磷酸钾镁转化为磷酸钾, 以进一步提高产品的质量 and 价值。

该方法的成本比市场价要高, 经济效果不佳。

3) 石膏沉淀法^[3 17] 20 世纪 60 年代中期, 美国、日本学者等从海水淡化副产的浓缩海水回收钾, 该法的原理是硫酸钾和石膏在适宜的条件下, 生成不溶性的复盐 $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$ 其工艺流程是将浓缩的海水日晒蒸发至相对密度为 1.26 在 80 °C 下加入石膏得到复盐沉淀, 在室温下使复盐中的硫酸钾溶出, 并回收石膏, 硫酸钾溶液再日晒蒸发, 得到结晶, 母液返回利用。

由于石膏廉价易得, 并可循环使用, 可用于较浓的海水和盐湖卤水, 但该法的生产工艺流程冗长复杂, 生产成本较高, 钾离子的回收率低, 不能直接用于海水和稀盐湖卤水。

4) 过氯酸盐法^[3 17] 1968 年, 美国报导用化学沉淀法和离子交换法直接从盐卤中回收钾的方法。其步骤是将高氯酸钠溶液加入冷冻的盐卤, 生成高氯酸钾沉淀, 用热水溶解高氯酸钾, 使高氯酸钾溶液与钠型树脂接触, 以吸收钾离子, 同时回收高氯酸钠重复使用, 用氯化钠、硫酸钠或碳酸钠洗提树脂, 得到相应的钾盐溶液, 蒸发钾盐溶液, 得到固体钾盐。废盐卤中的过氯酸盐用烷基胺化物溶液萃取回收。该法可获得氯化钾纯度高于 99% 的产品, 但不能直接用于海水和稀盐湖卤水, 且在洗脱过程钠离子含量过高, 高氯酸钠价格昂贵。

5) 四苯硼酸钠法 1977 年, 日本专利公布用四苯基硼化物法^[6]。该法是将四苯硼酸的一个苯环对位上引入烷基的化合物, 加到海水, 生成的沉淀物经过分离溶于丙酮后, 通过钠型阳离子交换树脂, 使沉淀剂呈钠型化合物加以回收, 而钾离子吸附于树脂上。用食盐水溶液处理树脂, 使吸附的钾离子以氯化钾形态回收。丙酮和沉淀剂经蒸馏和浓缩返回系统中。

1 海水加入 5.1 kg 二烷基苯基—三苯硼酸钠, 经上述方法处理, 可以得到 0.745 kg 氯化钾, 效率是很高的。回收丙酮和沉淀剂, 系统中的沉淀剂损失约 0.1% ~ 0.7%, 需丙酮 24 ~ 30 kg/t 四苯硼酸钠对钾离子的选择性最高,

沉淀完全, 但该沉淀剂价格昂贵, 因其钾盐易溶解而导致损失。

6) 氟硅酸法^[20] 该法是以氟硅酸为沉淀剂, 使海水和盐湖卤水中的钾离子以氟硅酸钾的形式沉淀下来。氟硅酸来自磷肥工业废气。该法钾回收率可达 95%, 产品的最终形式是氟硅酸钾。氟硅酸对钾离子的沉淀完全, 选择性好, 但氟硅酸对皮肤粘膜具有强腐蚀性。

1.2 溶剂萃取法

该法的基本原理是利用钾在萃取剂相和海水相或盐湖卤水相中的分配系数不同, 以达到浓缩和分离的目的。研究过的萃取剂有聚环醚、有机酸和酚的混合物、异戊醇、正丁醇、异丁醇、有机酸的煤油溶液、大环聚醚等。

1969年法国学者以 3,5-二甲基二苦胺钙为萃取剂, 硝基苯为稀释剂, 从海水萃取钾^[22]。1974年意大利学者以二苦胺的硝基苯溶液萃取海水钾, 钾的富集倍数可达 47 倍。1983年印度学者从苦味酸盐溶液中用王冠醚萃取钾, 可以从 10 倍的碱金属和碱土金属中定量分离出钾。2002 年日本学者对王冠醚萃取法进行深入研究, 其采用的王冠醚法萃取分离钾, 显示出很高的选择性。

此法的萃取剂价格昂贵, 生产工艺流程简单, 但若回收率低, 在经济效果上是不合理的。

1.3 溶剂析出法^[1,17]

利用某些极性溶剂对钾盐选择沉淀特性, 进行钾盐的分离。研究过的极性溶剂有氨、甲醇、丙酮、乙二醇、乙二胺、烷基氨基醇、无环叔胺和氮杂环化合物等^[10]。试剂对含钾量较高的盐湖卤水析出效果较好, 但对含钾稀薄的海水和盐湖卤水而言, 钾析出率均不理想。

1975 年美国专利公布了用甲醇或乙醇处理海水盐卤, 可回收得到一种适合做肥料的复盐 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ 。其过程是将海水盐卤浓缩至相对密度大约为 1.26~1.31, 在室温下与甲醇或乙醇混合 10 min 将沉淀 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ 复盐过滤、洗涤、干燥得到作肥料的产品, 母液返回利用, 回收甲醇或乙醇循环使用。该法生产工艺简单, 生产成本较低, 易于操作, 所

用设备相对简单, 钾的回收率高, 甲醇或乙醇损失少, 但甲醇或乙醇为有机溶剂, 对设备材料有腐蚀^[19]。

1977 年美国专利又公布了用饱和一元脂肪醇从光卤石和氯镁石回收氯化镁水合物和氯化钾, 其过程是利用甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇任意一种饱和脂肪醇处理光卤石和氯镁石后, 将氯化镁溶解在饱和一元脂肪醇溶液中, 溶解时间不超过 5 min, 剩余不溶物主要组成为氯化钾, 然后将剩余不溶物从溶液中过滤出, 干燥、精制即可得到氯化钾肥料。往滤液加入水量为溶液质量的 33%, 对母液脱水干燥得到氯化镁二水合物, 回收所用饱和一元脂肪醇循环使用。

该法生产工艺简单, 易于操作, 原料来源广泛, 价格低廉, 生产成本相对较低, 在经济上是合理的, 较少潜在的危险性; 但该工艺过程废弃物会造成严重的环境污染, 所用低级饱和脂肪一元醇为有机溶剂, 对设备材料有腐蚀。

2 国内分离提取钾盐的研究现状

我国海岸线漫长, 海域辽阔, 拥有富饶而未充分开发的海洋矿产资源, 其中钾资源储量较为丰富, 提高开发钾资源的分离技术, 提升钾资源的利用率, 缓解钾盐资源供应不足的现状, 对我国可持续发展战略具有重要意义。

我国也是一个多盐湖的国家, 盐湖种类繁多, 号称世界屋脊的青藏高原, 盐湖星罗棋布, 形成国内主要盐湖分布区带。湖水化学元素含量丰富, 钾资源储量巨大, 经我国科技工作者努力, 分离提取钾技术已取得了显著的成果, 推动了国内盐化工产业的发展。下面就国内从海水和盐湖卤水提取分离钾盐有重要意义的方法作简要叙述。

2.1 化学沉淀法

我国科技工作者利用化学沉淀法从海水中提钾研究方面, 开展了少量研究工作。

1987 年我国科技工作者孙玉善等首次研究了作为络合给予体 (Donor) 的 CDAH-2 对海

水体系和低浓溶液中钾离子的富集性能^[2 11]。实验表明, 这种新型的有机富集剂确能通过沉淀转化反应生成新的固相 CDAH⁺K⁺ CDAH₂ 从而达到富集海水中钾离子的预期目的。控制一定的反应条件, 钾离子的富集转化率可达 90% 以上。该项研究还对该富集剂的富集机理也进行了探讨。

该方法生产工艺原理简单, 钾离子的富集转化率较高, 适用含低浓度钾的盐湖卤水和海水, 但生产成本较高, 所用有机富集剂会造成海水和盐湖卤水的污染, 有机富集剂不能再生利用。

2.2 溶剂萃取法

1988 年我国学者报道了一种新的钾试剂和用于海水和盐湖卤水提钾的高效富集剂^[8]: 1,2,4,5 苯四酚-Q, O', O'', O 四乙酸 (简称 TTAH₄), 研究了这一多功能基化合物对低浓溶液、海水、盐湖卤水中钾离子的化学行为, 并确认 TTAH₄ 作为络合给予体 (Donor) 通过与钾离子生成一种多核配位化合物 (TTAH₃K), 从而达到预期萃取钾离子的目的。

该法生产工艺路线简单, 易于操作, 可对海水和卤水中的钾离子较好地高效富集, 但所用有机富集剂原料不易获得, 有一定的毒性, 具有潜在的危险性, 造成较重海水和盐湖卤水的污染, 不能回收利用。

2007 年赵世钧、乔元广提出利用烷基三叔胺为萃取剂制取钾盐, 并获得发明专利^[23]。其工艺过程是将氯化钾、稀酸与极性萃取剂在有水存在的条件下进行萃取反应, 氯化钾与稀酸反应生成钾盐和氯化氢, 氯化氢与极性萃取剂反应生成不溶于水的盐酸盐, 萃余相为纯净的钾盐水溶液; 然后钾盐水溶液再经蒸发、固液分离、干燥得钾盐制成品, 分离后的母液返回循环使用; 所利用的极性萃取剂为不溶于水的三烷基叔胺, 分子式 NR₃, 其中烷 R 由 C₈ 及 C₁₀ 组成, 相对分子量 M_r 为 370 ~ 420, 叔 N 含量不小于 96%。

该方法采用极性、不溶于水的三烷基叔胺作为萃取剂, 萃取率达到 100%, 制取钾盐纯度高; 整个生产过程中无排放, 无环境污染; 原

料结构合理, 消耗少, 生产成本低; 萃取在常温条件下进行, 能源消耗低; 工艺流程简单、操作容易。可将此法应用到海水和盐湖卤水中提取钾盐。但该三烷基叔胺有毒性, 具有腐蚀性, 生产设备应密闭。

2.3 沸石法

在沸石法海水提取硫酸钾^[13] 实现突破的基础上, 河北工业大学等单位就海水钾高倍富集和硝酸钾高选择性分离等关键技术问题, 研制成功沸石法海水提取硝酸钾新技术^[14], 并完成 200 t 中试。该技术以海水和硝酸铵为原料, 通过沸石离子交换制得富钾溶液, 使该富钾液通过萃取结晶法分离制得硝酸钾和副产品氨。工艺流程如图 1。

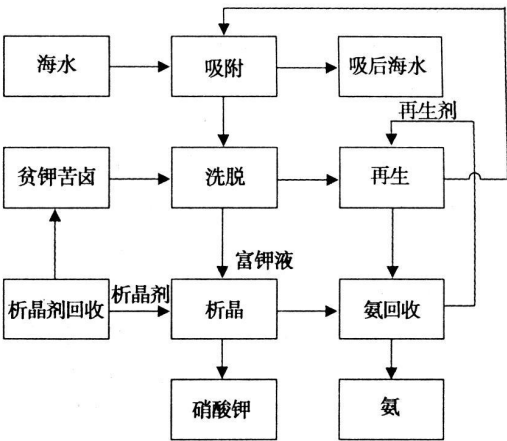


图 1 沸石法海水提取硝酸钾工艺过程^[14]

Fig 1 Flow chart of extracting Potassium from sea water by zeolite method

该技术被认定为领先水平^[16], 具有较强的市场竞争力。该技术与国内外现有的以氯化钾和硝酸盐或硝酸为原料生产硝酸钾技术相比, 具有原料来源广泛、工艺简捷、低成本、无污染等优势, 经济效益很高。该技术可在沿海地区推广, 工业化前景十分广阔。但该技术向工业化过渡中, 尚需解决关键技术与设备的工程化、工艺参数优化和技术经济指标的生产考核等一系列问题。

3 钾盐分离提取技术发展趋势

可以说,在从盐湖卤水和海水提取钾盐的方法中,对于化学沉淀法,采用无机沉淀剂比较合理。它们不但有一定的选择沉淀性能,而且具有原料来源广泛、较易获取、稳定性高、无毒、安全性好、便于运输和储存、生产工艺简单、生产操作方便、对海水和盐湖卤水及环境污染比较轻等优点。然而,其生产工艺路线冗长复杂,生产成本相对较高,原料消耗量大,能耗较高,沉淀剂不能再生利用。因此,研制更高效率的新型沉淀剂,使新型沉淀剂具有无毒或微毒,易于回收重复利用,能够在海水和盐湖卤水提取钾过程中实现工业化应用。

对于溶剂萃取法,采用有机溶剂作为钾的富集剂,生产工艺简单,操作方便,生产成本相对较低,选择性高,分离效果好。有机溶剂具有毒性,稳定性不好,易燃易爆,具有潜在的危险性,不易储存,而且对设备材料具有腐蚀性,缩短设备使用寿命,对海水和盐湖卤水及环境污染比较严重,危害人体健康。因此,需要研究高性能、低毒的萃取剂,以便在海水和盐湖卤水提取钾中得以应用。

还需要说明,化学沉淀分离技术还需要在理论上深入研究,利用较少资源分离提取有价值的产品,提高分离提取效率及沉淀剂再生利用率。为此,日本学者对二苦胺法做了改进,用聚氨基甲酸酯作吸附剂回收二苦胺,二苦胺回收利用接近 100%,二苦胺试剂损失量较大程度减少,降低了生产成本,同时可使浓缩海水中钾的 90%以高纯度硝酸钾的形式产出,极大地提高了钾盐的回收率。

死海工程公司也对过氯酸盐法进行了改进,用一种叔胺的盐酸盐进行液态离子交换,使高氯酸钾转化为氯化钾,叔胺盐酸盐用石灰再生,回收高氯酸钙循环使用,生产工艺路线相对简单,能耗低,沉淀剂叔胺盐酸盐可回收利用,降低生产成本,钾盐收率可达 95%~98%^[12]。

利用化学沉淀法从盐湖卤水和浓缩海水提取分离钾盐的研究重点是降低生产成本,突破技术经济关、环保关,由此实现工业化。

溶剂析出法中溶剂使用的安全性和节能环保问题值得注重。该类溶剂也会危害操作人员健康和安全,对设备材料有腐蚀性,在溶剂回收利用过程中,能耗高。如何实现高效分离、节能环保的钾盐分离过程是该类方法发展的方向。

开发利用储量丰富的海水和盐湖卤水钾资源是世界各国科技工作者不断努力追求的奋斗目标,经过科技工作者艰苦不懈的努力,海水和盐湖卤水提钾技术一定会获得突破,该类资源必将会为人类社会的发展做出应有的贡献。

参考文献:

[1] 袁俊生,韩慧茹.海水提钾技术研究进展[J].河北工业大学学报,2004,33(2):140-147.

[2] 孙玉善,彭启强,孙汉章,等.海洋资源的化学——X用于海水提钾的一种新型有机富集剂[J].海洋学报(中文版),1987,9(03):330-334.

[3] 上海化工研究院.国内外钾肥发展概况[J].化肥工业,1977(5):49-61.

[4] Kjelland J Process for the recovery of potassium salts from solutions, Norwegian DE 691366 [J]. 1940

[5] Kjelland J Potassium from seawater a daring venture [J]. Chemistry and Industry, 1971, 46(2): 220-225

[6] 三角照之.カリウムの回收方法:J52-6716 [J]. 1977.

[7] Dunsmuth M G Saltsky M L Method of recovering potassium values from brines US 3195978 [J]. 1965.

[8] 孙玉善,梁卫民,彭启强,等.一种新的钾试剂和低浓度钾离子的高效富集剂[J].化学学报,1988,10(05):556-565.

[9] Takeeda Y, Yasui A Extraction of sodium and potassium perchlorates with benzo18-crown-6 into various organic solvents Quantitative elucidation of anion effects on the extraction ability and selectivity for Na⁺ and K⁺ [J]. Talanta 2002, 3(56): 505-513.

[10] Goodenough R D Recovery of potassium chloride from aqueous solutions US 3212863 [J]. 1965.

[11] SUN Yushan New potassium reagent and its enrichment behaviour for potassium in seawater [J]. Acta Oceanologica Sinica 1990 9(2): 263-275

[12] Epstein J A Altman D, Feist E M et al Recovery of potassium chloride from Dead Sea brines by precipitation and solvent extraction [J]. Hydrometallurgy 1975 1(1): 39-50

[13] 河北工业大学.海水提取硫酸钾高效节能技术[Z].中国科技成果库,0200230031,2002.

[14] 袁俊生,吕铮,张林栋.海水和硝酸铵制取硝酸钾的方

法: 中国, Zl02158599. 7[P]. 2003.

[15] 王建成. 有机溶剂析出法结晶分离水溶液中的硫酸钾[J]. 山东轻工业学院学报, 1990, 4(4): 13—18

[16] 河北工业大学. 海水提取硝酸钾技术[Z]. 中国科技成果库, 0200230047, 2002

[17] 薛美兰. 国外海水提钾的方法[J]. 化工技术与开发, 1980(1): 50—68

[18] 王建成, 秦大伟. 溶剂析出法分离水溶液中的 K₂SO₄和 NaCl[J]. 山东化工, 1997(2): 2—4

[19] Jose A. Lozano. Recovery of potassium magnesium sulfate double salt from seawater brine[J]. Ind Eng chem process Des Dev, 1976 15(3): 445—449

[20] 周有英, 蔡敬辉. 海水提钾技术路线综述[J]. 广东化工, 1984(2): 22—26

[21] 王建成, 秦大伟. 溶剂析出法分离水溶液中的氯化钾和碳酸钾[J]. 山东工业大学学报, 1997, 27(1): 76—78

[22] Phillips R C. Potassium and cesium recovery process France, FR 1556475[P]. 1969

[23] 赵世钧, 乔元广. 极性溶剂萃取法制取钾盐的方法: 中国, 200610046151[P]. 2007

Status and Trends of Extracting Potassium from
Salt Lake and Sea Water

LI Chang hong², LI Hai min

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100039, China)

Abstract The paper introduces the status and trends of extracting potassium from salt lake and sea water by precipitation, extraction, etc. puts forward some suggestions, and should be a reference of improving potassium extracting technology.

Key words Salt lake brine; Sea water; Precipitation method; Extraction method