

有机溶剂法结晶分离富钾卤水中钾盐的研究

李长红^{1,2}, 李海民¹, 郑小刚^{1,2}

(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: 选用 3 种有机溶剂甲醇、乙醇和丙酮作为沉析剂, 以淡水浸取的东台吉乃尔盐田钾盐矿所得的富钾卤水为试验原料, 进行了有机溶剂沉析结晶分离富钾卤水中钾盐的研究。研究表明 3 种溶剂均能分离出富钾卤水中的钾盐, 其中甲醇的分离效果优于乙醇和丙酮, 当甲醇与富钾卤水体积比为 1.5:1 时, 甲醇分离提取富钾卤水中钾离子的析出率最大为 87.38%, 同时结晶分离所得钾盐中钾离子的收率高达 81.79%。

关键词: 沉析剂; 分离; 富钾卤水; 钾盐

中图分类号: TQ131.13 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2010)03-0062-05

钾是植物生长不可缺少的元素, 施用钾肥是植物补钾的主要途径之一。2008 年国内钾肥产量已达到 2.77×10^6 t, 农用钾肥施用量 5.172×10^6 t, 尚不能满足钾肥需求, 约 70% 的钾肥供应主要依赖进口^[1]。虽然采用冷分解浮选工艺、反浮选冷结晶工艺、热溶结晶法等现有工艺^[2-3]可以从盐湖含钾卤水或固体矿中获取钾盐, 但这些生产工艺所用原料均是卤水钾矿。此外, 还因这些工艺的生产过程受制于区域气候、盐田选址等多种因素, 使这些工艺的使用受到限制。本文选用有机溶剂^[4-5]作沉析剂, 进行了结晶分离含钾卤水中钾盐的试验研究, 给出了研究成果。

1 盐析原理

利用含钾卤水中不同的离子与水分子的相互作用程度不同, 加入有机溶剂, 从而改变盐湖卤水中钾离子溶剂化作用的环境, 使得与钾离子作用的水分子数减少, 使其中能稳定存在的水合钾离子失稳而生成钾盐结晶沉淀出来^[6-8], 进而有效地将钾盐从含钾卤水中分离出来。

2 试验部分

2.1 试验原料组成及处理

浸取所用试验原料为东台吉乃尔盐田钾盐矿、自来水。东台盐湖盐田钾盐矿通过锤式粉碎机粉碎处理后, 均匀取样进行组成测定, 结果列入表 1。

表 1 东台吉乃尔盐田钾盐矿化学组成
Table 1 The potash evaporite deposits chemical composition of East Taijinar salt lake brine

样品成分	质量分数/%
Mg ⁺	8.59
K ⁺	7.36
Cl ⁻	26.20
SO ₄ ⁻	18.56

东台吉乃尔盐田钾盐矿主要矿物组成为光卤石矿和四水硫酸镁矿。

2.2 试验试剂

甲醇, 分析纯 (天津红岩化学试剂厂); 乙醇, 分析纯 (天津百世化工有限公司); 丙酮, 分

收稿日期: 2009-12-19 修回日期: 2010-01-21
作者简介: 李长红 (1980-), 男, 硕士生, 主要研究方向为盐湖卤水提钾。E-mail: njnngnengs88@163.com

析纯 (天津滨海科迪化学试剂有限公司); 四苯硼钠, 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司); 硝酸汞, 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司); 氯化钡, 分析纯 (上海化工高等专科学校实验工厂); 乙二胺四乙酸二钠, 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 试验仪器

X'Pert Pro型全自动 X-射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司); FQ30D型锤式粉碎机 (上海中药机械厂); AB104-N电子分析天平 (梅特勒-托多利仪器上海有限公司); S12-数显恒速搅拌器 (上海申生科技有限公司); SHZ-III型循环水真空泵 (上海亚荣生化仪器厂)。

2.4 试验方法

用淡水浸取东台盐田钾盐矿, 得到富钾卤

水, 在此溶液中加入不同量的有机溶剂, 在 20℃下恒温充分搅拌, 产生结晶固体, 放置 60 min后, 真空抽滤将固体滤出^[9]。

3 试验结果与讨论

3.1 钾盐矿浸取试验

在固定搅拌转速 350 r/min和搅拌时间 60 min条件下, 将粉碎处理过的东台盐田钾矿以不同水矿比在 20℃下进行搅拌浸取, 考察不同水矿比值条件下, 盐田矿钾离子浸取率以及所得富钾卤水中各离子的离子含量变化情况, 求取最佳浸取条件。浸取试验结果列入表 2 将试验数据分别以不同水矿比值—钾离子浸取率和不同水矿比值—钾离子含量标绘于图 1和图 2

表 2 淡水浸取东台盐田钾盐矿的试验结果

Table 2 The experimental results of leaching potash deposits from East Taijinar salt lake brine by using fresh water

$\frac{m_{\text{水}}}{m_{\text{钾盐矿}}}$	K^+	Mg^{+}	Cl^{-}	SO_4^{-}	K^+ 浸取率/%
1.05:1	2.82	4.11	12.90	7.45	72.41
1.1:1	2.84	4.11	12.65	7.56	75.11
1.2:1	3.12	3.87	11.91	8.08	88.96
1.25:1	3.17	3.74	11.52	8.20	93.60
1.3:1	3.06	3.64	11.35	8.02	93.22
1.4:1	2.91	3.60	10.89	7.78	93.13

注: $m_{\text{水}}$ ——单位质量钾盐矿浸取所需加入的淡水质量

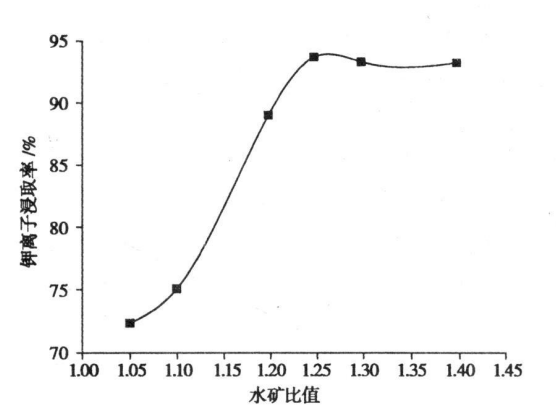


图 1 东台吉乃尔盐田钾盐矿的水矿比值与钾离子浸取率的关系曲线

Fig 1 The curvilinear relation between potassium leaching recovery and ratio of fresh water to potash deposits

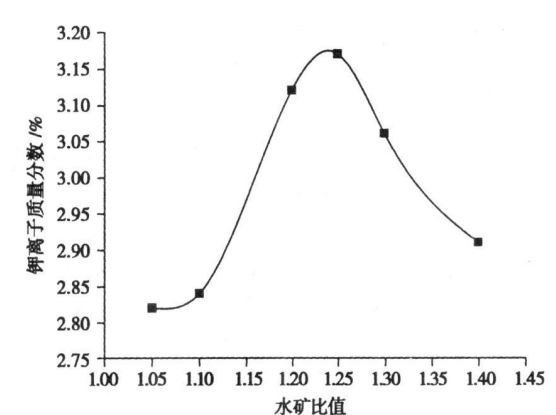


图 2 东台吉乃尔盐田钾盐矿的水矿比值与钾离子含量的关系曲线

Fig 2 The curvilinear relation between potassium content and the ratio of fresh water to potash deposits

由试验曲线可见,当淡水浸取盐田盐矿的水矿比值增大时,东台盐田矿钾浸取率曲线呈现出先增大后减小的趋势,中间有一个最高值,钾浸取率为 93.60%,其对应的水矿比值为 1.25 : 1,且在此条件下制取的卤水溶液中钾离子为 3.17%。由此可得到,在试验温度 20℃、搅拌转速 350 r/m 和搅拌时间 60 min 条件下,

淡水浸取盐田盐矿试验的最佳水矿比值为 1.25 : 1,此时该矿中钾的浸取率最大为 93.60%,且富钾卤水中钾离子为 3.17%,溶解效果最好。在此条件下淡水浸取东台吉乃尔盐田钾盐矿可制取富钾卤水溶液,其化学组成结果列入表 3。

表 3 富钾卤水的化学组成
Table 3 The analyses of potassium-rich brine

质量分数 / %	主要离子组成					相对密度 / (g/mL)
	K ⁺	Mg ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
	3.17	3.74	2.46	11.52	8.20	1.250

3.2 盐矿制取富钾卤水的沉析试验

1) 沉析剂选择性试验 移取东台吉乃尔盐田盐矿在最佳浸取水矿比条件下制取的 80 ml 富钾卤水于广口瓶中,分别加入等体积的甲醇、乙醇、丙酮有机溶剂,摇晃广口瓶使溶剂与卤水充分作用,沉析结晶产生固体沉淀,室温 (20℃) 放置 60 min 后经真空抽滤将固体滤出,对所得的结晶固体进行定性表征和定量测定。

射线衍射仪进行定性表征,其固体化学组成结果列入表 4。

对上述 3 种有机溶剂结晶固体进行滴定分析^[10]测定,取样测量结晶固体化学成分,采用四苯硼钾法测定 K⁺ 离子,汞量法测定 Cl⁻ 离子,重量沉淀法测定 SO₄²⁻ 离子,EDTA 法测定 Mg⁺ 离子。钾离子析出率 = (分离所得结晶固体中钾的质量 / 富钾卤水中钾的质量) × 100,钾离子产率 = (钾离子浸取率 × 钾离子析出率) × 100。试验结果列入如表 5。

表 4 固体物质的化学组成
Table 4 The chemical composition of crystalline material

盐析剂种类	固体结晶主要成分		
甲醇	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O	MgSO ₄ · 7H ₂ O	KCl
乙醇	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O	MgSO ₄ · 7H ₂ O	KCl
丙酮	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O	NaCl	

表 5 不同有机溶剂结晶分离富钾卤水的沉析试验结果
Table 5 The crystallization experimental results of different organic solvent agent %

盐析剂种类	K ⁺	Mg ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺ 盐析率
甲醇	14.48	5.53	1.60	41.56	82.22
乙醇	11.98	5.55	1.31	43.20	60.47
丙酮	11.89	5.64	1.08	44.37	37.51

综合表 3 和表 4 的试验结果可知,甲醇结晶分离富钾卤水中的钾盐试验效果优于乙醇和丙酮,结晶分离出固体钾盐主要为软钾镁矾,钾离子盐析率高达 82.22%。因此,选用甲醇作

为分离富钾卤水中钾盐的沉析剂。
2) 富钾卤水的沉析试验 在东台吉乃尔盐田盐矿浸取试验的最佳水矿比值为 1.25 : 1 和沉析时间 60 min 条件下,选用甲醇、乙醇、丙

酮作为沉析剂, 与盐矿浸取的富钾卤水溶液以不同体积比^[11~12]在 20 ℃下分离提取钾盐, 考查不同体积比值条件下, 富钾卤水中钾离子析出率以及沉析结晶中各离子的变化情况, 求取最佳沉析条件以及钾离子析出率。试验结果分别列入表 6 表 7 表 8

表 6 甲醇分离提取富钾卤水中钾盐的试验结果

Table 6 The experimental results of separating and extracting potash products from potassium rich brine by using methanol

$\frac{V_{\text{溶剂}}}{V_{\text{富钾卤水}}}$	K^+	Mg^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	K^+ 析出率/%
0.5:1	16.17	5.69	2.06	40.50	71.41
1.0:1	14.48	5.53	1.60	41.56	82.22
1.5:1	13.92	5.46	1.49	41.83	87.38
2.0:1	12.84	5.40	0.90	42.49	80.20

注: $V_{\text{溶剂}}$ —单位体积富钾卤水中加入的溶剂体积; 钾析出率=分离所得结晶固体中钾的质量/富钾卤水中钾的质量

表 7 乙醇分离提取富钾卤水中钾盐的试验结果

Table 7 The experimental results of separating and extracting potash products from potassium rich brine by using ethanol

$\frac{V_{\text{溶剂}}}{V_{\text{富钾卤水}}}$	K^+	Mg^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	K^+ 析出率/%
0.5:1	12.10	5.79	2.25	42.57	52.68
1.0:1	11.98	5.55	1.31	43.20	60.47
1.5:1	13.26	5.11	6.25	38.32	87.01
2.0:1	13.55	5.14	7.65	37.35	78.85

表 8 丙酮分离提取富钾卤水中钾盐的试验结果

Table 8 The experimental results of separating and extracting potash products from potassium rich brine by using acetone

$\frac{V_{\text{溶剂}}}{V_{\text{富钾卤水}}}$	K^+	Mg^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	K^+ 析出率/%
0.5:1	16.19	6.02	0.54	45.27	45.97
1.0:1	11.89	5.64	1.08	44.37	37.51
1.5:1	13.40	5.69	0.82	43.83	51.15
2.0:1	13.95	5.95	0.94	47.49	44.00

由试验结果可知, 钾离子析出率随着甲醇、乙醇的加入先增大后减小, 而随着丙酮的加入呈现先减小后增大再减小的趋势。在试验温度 20 ℃和沉析时间 60 min 条件下, 甲醇有机溶剂分离提取富钾卤水中钾盐的最佳体积比值为 1.5:1, 此时甲醇分离提取富钾卤水中钾离子的析出率最大为 87.38%, 甲醇分离提取富钾卤水中的钾盐试验效果优于乙醇和丙酮^[13~14]。

由此可见, 在试验温度 20 ℃和沉析时间 60 min 条件下, 选用甲醇作为沉析剂, 在体积比为 1.5:1 的沉析条件下能够有效地沉析分离东台吉乃尔盐田矿浸取的富钾卤水中的钾盐, 此时钾离子收率可高达 81.79%。

利用 X-射线衍射仪对甲醇在最佳体积比

条件下沉析分离出的结晶固体进行表征, 图 3 为此固体结晶的 XRD 图谱。

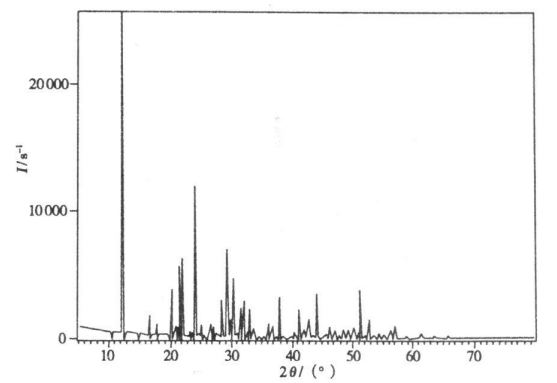


图 3 固体结晶的 XRD 衍射谱

Fig 3 The XRD spectrum of the crystalline material

根据图 3 的 XRD 衍射谱图, 将固体结晶的 XRD 分析结果列入表 9。

表 9 最佳体积比条件下的固体物质化学组成
Table 9 The chemical composition of crystalline material with optimum volume ratio

固体结晶主要成分		
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	NaCl

在最佳体积比值条件下, 甲醇沉析分离出的结晶固体主要为软钾镁矾, 此外, 还含有少量的氯化钠和七水硫酸镁。

4 结 论

1) 本试验以淡水浸取东台吉乃尔盐田钾盐矿所得的富钾卤水为试验原料, 选用 3 种有机溶剂甲醇、乙醇、丙酮沉析分离富钾卤水中的钾盐。试验结果表明, 甲醇的分离效果明显优于乙醇和丙酮。

2) 在试验温度 20℃、搅拌转速 350 r/min 和搅拌时间 60 min 条件下, 淡水浸取东台吉乃尔盐田盐矿试验的最佳水矿比值为 1.25:1。该矿物中钾离子的浸取率最大为 93.60%, 富钾卤水中钾离子含量为 3.17%。在此条件下, 淡水浸取钾盐矿制取的富钾卤水可作为沉析试验所需的原料。

3) 在试验温度 20℃和沉析时间 60 min 条件下, 甲醇分离提取富钾卤水中钾盐的最佳体积比值为 1.5:1。在此条件下, 甲醇分离提取富钾卤水中钾离子的析出率最大为 87.38%, 结

晶分离所得钾盐中钾离子的收率高达 81.79%。

参考文献:

[1] 王孝峰. 新形势下我国钾肥行业发展战略分析[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(6): 1—4

[2] 熊执中. 立足国内资源的钾肥生产技术取得突破性成果[J]. 化工商品科技, 1999(2): 13—16

[3] 屈亚林, 张树瑞, 孙清武. 察尔汗盐湖卤水生产氯化钾工艺流程概述[J]. 化工矿物与加工, 2003(12): 6—8

[4] 王建成, 柳若苟. 溶析结晶法分离水溶液中混合电解质的研究[J]. 山东教育学院学报, 1994(5): 16—18

[5] 王建成. 有机溶剂析出法结晶分离水溶液中硫酸钾的研究[J]. 山东轻工业学院学报, 1990, 4(4): 13—17.

[6] 王建成. 溶析过程的静电机理研究[J]. 山东轻工业学院学报, 1990, 4(2): 35—38

[7] 王建成, 秦大伟. 甲醇结晶分离水溶液中溴化钾的研究[J]. 山东轻工业学院学报, 1998, 12(1): 5—7.

[8] 周素华, 李皖, 李德华, 等. 醇对 K_2SO_4 水溶液溶解度的影响[J]. 贵州化工, 1997(4): 24—25.

[9] Alfassi Z B, Mosseri S. Solventing out of Electrolytes from their aqueous solution[J]. AIChE J, 1984, 30(5): 874—876

[10] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988.

[11] 詹亚力, 魏昱莹, 刘红研, 等. 利用溶剂从卤水中提取氯化钾的新工艺研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(3): 291—294.

[12] 王建成, 秦大伟, 马万勇. 有机溶剂析出法结晶分离水溶液中的溴化钾[J]. 无机盐工业, 1999, 31(5): 25—26.

[13] 王建成, 秦大伟. 溶剂析出法分离水溶液中的 K_2SO_4 和 NaCl[J]. 山东化工, 1997(2): 2—4.

[14] 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

Sylvite Separating from the Rich Potassium Brine by Organic Solventing Method

LI Chang-hong¹, LI Hai-ming¹, ZHENG Xiao-gang²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In this paper, three organic solvents, methanol, ethanol and acetone are selected as salting-out agent to separate sylvite from the potassium rich brine which is leached from the saltern sylvite in East Taijinar salt lake with fresh water. It shows that sylvite in potassium rich brine can be effectively separated by methanol, ethanol and acetone, and the separating effect of methanol is better than that of two others. When volume ratio between methanol and potassium rich brine is 1.5 : 1, the maximum salting out rate of potassium ion is 87.38%, and the good yield of potassium ion of sylvite is 81.79%.

Key words: Precipitant; Separation; Potassium rich brine; Sylvite