

碳酸盐型盐湖卤水提钾制备硫酸钾方法探讨

白 妮¹, 朱彬元², 金云学¹, 陈春钰¹, 徐玉松¹, 王淑艳¹, 朱国才³, 何向明⁴

(1. 江苏科技大学张家港校区冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;

2. 西藏金浩投资有限公司, 西藏 拉萨 850001;

3. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

4. 江苏华东锂电技术研究院, 江苏 张家港 215600)

摘 要: 硫酸钾是一种有着广泛应用的工业原料和农业肥料, 其生产技术主要是通过海水或卤水中的硫酸盐与氯化钾反应制得。我国盐湖资源和盐类储量极其丰富, 这为硫酸钾的制备生产提供了更多途径。但对于不同水化学类型的盐湖, 需采取不同的提钾制备硫酸钾工艺路线。在以往盐湖钾盐提取和硫酸钾生产技术研究的基础上, 针对碳酸盐型盐湖扎布耶盐湖中钾盐和硫酸钾的提取和制备方案进行了论述及设计, 并指出了蒸发结晶法、化学沉淀法和吸附及离子交换法等几种方法在技术上都有其可行性。但在工业生产中可以考虑将这几种方法有机结合, 以达到钾的最大富集, 降低硫酸钾生产成本, 并有利于保护环境。

关键词: 提钾; 硫酸钾; 碳酸盐型盐湖; 方法

中图分类号: TF803.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)01-0056-05

钾肥是促进农作物生产及提高农作物产量和质量的重要肥源之一。钾肥的常用品种有氯化钾和硫酸钾。由于不少农作物如土豆、柑桔、葡萄等有忌氯作用, 氯化钾的使用受到限制; 而硫酸钾作为一种无氯钾肥, 则得到广泛应用^[1-2]。目前硫酸钾的生产方法主要有热解法, 如曼海姆法^[2-3]; 复分解法, 即苦卤与氯化钾发生复分解反应制取硫酸钾^[2,4]; 还有离子交换法如海水卤水直接提取硫酸钾以及制碱废液与盐田卤水氨法制取硫酸钾技术等^[5]。无论哪种技术, 其关键点都是从海水或卤水中提取硫酸盐, 再使其与氯化钾反应转化制得硫酸钾^[6]。

经大自然的蒸发浓缩, 晒盐后的盐湖卤水富集了 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等无机离子, 使之成为提取 KCl 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 等无机盐的一大天然资源^[7]。而一些盐湖中

除含有上述无机离子外, 还含有 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等稀有金属离子, 如位于西藏的扎布耶盐湖^[8], 因此能在提取 Li^+ 这类锂电池新能源所需原材料的同时, 还能在盐湖卤水中有效提取分离上述无机离子, 将会使盐湖资源得到更为有效的利用。从我国主要盐湖水的成分可以看出(表1)^[9], 我国盐湖主要有氯化物型盐湖(如青海察尔汗盐湖)和碳酸盐型盐湖(如西藏的扎布耶盐湖)。值得一提的是西藏的扎布耶盐湖, 作为目前世界上唯一的优质锂资源盐湖, 经过多年的研究试验, 其锂资源已成熟开发, 而镁锂比低和较高钾含量, 又为钾资源的开发提供了新的途径。目前国内在氯化物型及硫酸盐型盐湖的资源利用方面已积累了丰富的经验, 并形成了比较成熟的提钾工艺路线, 达到国际先进水平^[10]。但碳酸盐型盐湖提钾研究尚处于起步阶段^[11]。由于盐湖水化学类型不同,

收稿日期: 2013-09-22

基金项目: 江苏科技大学博士科研启动资金资助

作者简介: 白 妮(1972-), 女, 博士, 讲师, 从事冶金物理化学、纳米材料合成及性能、废水处理技术、大气污染治理技术等教学与科研工作。Email: bnbaini@sina.cn。

采取的工艺路线也需要进行调整。迄今国际上只有美国的碳酸盐型西尔斯盐湖对钾盐进行了开发,其工艺首先是盐田晒池中蒸发浓缩卤水得到富钾卤水,再用碱石法加工浓缩后的盐田卤水得到氯化钾产品^[12]。扎布耶盐湖卤水 Mg^{2+} 的含量较低,为此在提钾过程中无需考虑 Mg^{2+} 的去除工艺,减少了提钾工序,从而降低硫酸钾生产成本,更有利于钾资源的开发利用。因此,寻求一种可行的提钾方案,并制备出

工农业急需的硫酸钾产品,对扎布耶盐湖卤水进行综合利用是极其重要的。本文在以往盐湖钾盐提取和硫酸钾生产技术研究基础上,基于不产生二次污染且低成本的角度考虑,针对碳酸盐型盐湖中钾的提取及硫酸钾的制备方法进行了论述,并指出蒸发结晶法、化学沉淀法和吸附及离子交换法等几种方法在技术上的可行性及问题所在。

表 1 主要盐湖卤水化学成分^[9]
Table 1 Brine chemical compositions of main salt lake brine mg/L

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B ³⁺	Sr ²⁺	Mg/Li
大柴旦湖	84.9	88 386	32 222	453.5	9 697	155 892	16 557	105.1	181.1	469.8	10	114
一里坪湖	262	81 351	11 019	374	24 181	196 464	13 829	—	25.93	224.1	—	92.3
东台吉乃尔湖	141	116 452	3 786	433.7	5 686	187 037	18 028	—	111.8	214.5	20	40.32
西台吉乃尔湖	202	103 286	6 895	294.5	13 650	188 047	23 996	34.51	143.4	309.8	27	65.57
达布逊湖	256	101 175	8 444	1 989	15 737	183 501	35 315	230.10	—	378.7	11	77.9
察尔汗湖	15.8	71 360	12 110	1 017	28 667	201 555	6 414	9.03	232.2	77.63	37	18.37
扎布耶湖	878.8	123 563	26 601	0.761	21	146 077	46 693	28 280	—	2 726	—	0.02

1 蒸发结晶法

结晶是固体物质以晶体状态从蒸汽、溶液或熔融物系中析出的过程^[13]。众多的化工产品及其中间产品都是利用结晶方法分离、提纯而形成的晶态物质。结晶过程是一个复杂的传质、传热过程,物化条件的改变会引起结晶过程具有不同的结晶行为。溶解度和介稳区等热力学性质是选择合适的结晶方式和相应的操作条件的重要依据^[14]。同时结晶过程中物系的热力学数据还是进行动力学和结晶工艺研究的基础。为保证产品有较好的质量,结晶过程必须控制在介稳区内进行。因此,在设计提钾工艺之前,必须对扎布耶盐湖的热力学数据进行考量。

乜贞等^[15]对扎布耶盐湖卤水化学进行了详尽的研究。结果表明,夏季卤水在 $Na^{+},K^{+} // Cl^{-},CO_3^{2-},SO_4^{2-} - H_2O$ 25 ℃ 介稳相图中位于

钾芒硝区,卤水 25 ℃ 等温蒸发盐矿物析出顺序为石盐、钾芒硝、扎布耶石、水碱、钾石盐^[14]。冬季卤水在五元介稳相图中位于钾石盐与芒硝及泡碱的交界处。卤水在冬季自然蒸发过程中的析盐顺序为石盐、钾石盐、芒硝、天然碱、泡碱、硼砂、扎布耶石^[17]。这个研究无疑为通过控制温度以调变各种盐的溶解度并以蒸发结晶的形式制备出目标产品提供了理论依据。据此,设计参考工艺如图 1 所示。即卤水首先蒸发结晶出含有 $NaCl$ 、 KCl 和钾芒硝的二次混盐,该二次混盐再溶解并蒸发结晶去除氯化钠,所得滤液再与氯化钾反应制备出最终目标产物硫酸钾。蒸发结晶法从化学热力学和动力学角度出发设定反应参数,无外加化学试剂对卤水造成二次污染,且具有结晶纯净的优点,从资源利用、工艺技术合理性以及经济效益各方面考虑,都是非常合理有效的方法之一,且也可作为其它工艺方案的初始步骤。

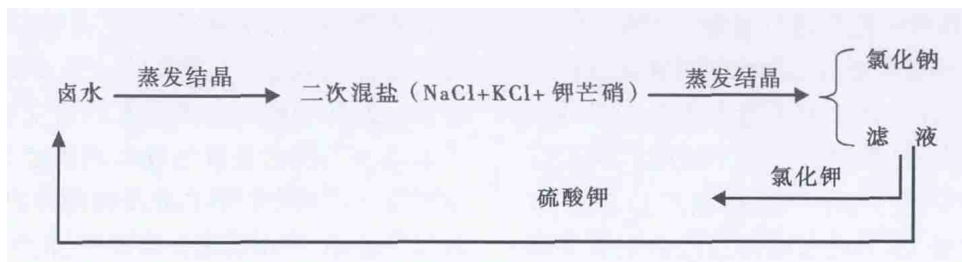


图 1 蒸发结晶法提钾及硫酸钾制备

Fig. 1 Preparation of potassium sulfate by evaporative crystallization

2 化学沉淀法

在早期的海水、盐湖水和卤水提钾工艺中,沉淀法也常被用来进行提钾分离。最早使用的沉淀剂有六硝基二苯胺^[18],因其成本较高及污染等原因未成功应用。其它沉淀剂还有磷酸钾镁、四苯硼酸钠、过氯酸钠和硫代铋酸钠、氯酸钙等^[19-21]。这些沉淀剂或者价格昂贵,或者在后期涉及有机试剂再处理的问题,这既给资源造成污染,又提高了处理成本。而对于扎布耶这类碳酸盐型盐湖中采用沉淀法提钾制备硫酸钾时,必须要考虑所选取的沉淀剂无毒且可循环利用,为此石膏法是制取硫酸钾的一条可行途径。

石膏是廉价易得的沉淀剂。 K_2SO_4 和石膏在适宜的条件下生成不溶性的复盐 $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ 。20 世纪 60 年代中期以来,美国、日本等用石膏沉淀法从海水淡化副产物的浓缩海水中回收钾,将浓缩海水日晒蒸发到比重为 1.26,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入石膏得复盐沉淀。

之后在室温下使复盐中的 K_2SO_4 溶出,并回收石膏^[22]; K_2SO_4 溶液再日晒蒸发得到结晶,母液返回利用。另外,人们对 $K, Ca//SO_4, Cl - NH_3 - H_2O$ 混合溶剂体系的相图研究发现^[23],在氨液存在下, $CaSO_4$ 、 KCl 、 K_2SO_4 、 $CaCl_2$ 4 种盐类新的性质促使 K_2SO_4 产品易于生成,钾的转化率可达 80% 以上,因而将石膏法和氨法结合从盐湖卤水中制取硫酸钾的工艺有可能解决较早研究中单纯石膏法的低钾回收率问题。

图 2 为一参考工艺方案,即经日晒浓缩的海水,析出 $NaCl$ 后加入石膏,使卤水中的钾呈钾石膏和钾钙矾复盐沉淀。用海水洗涤并溶解其中的硫酸钾并使之蒸发结晶析出,母液返回沉淀过程。

石膏沉淀法其优点在于石膏可以重复循环使用,且成本低廉,但石膏会与很多元素形成此类复盐,形成的复盐仍然夹杂 Na^+ 等多元素。因此需要对盐湖卤水及加入的石膏所形成的体系,进行详尽的热力学研究,给出更精确的热力学数据。

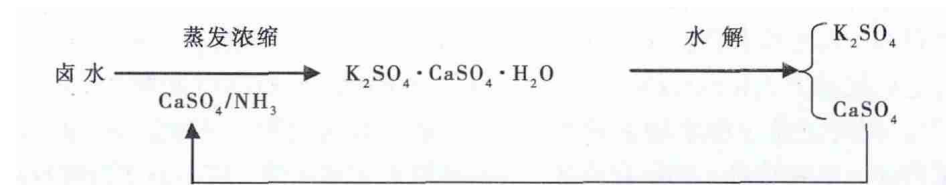


图 2 化学沉淀法提钾及硫酸钾制备

Fig. 2 Preparation of potassium sulfate by chemical sedimentation

3 吸附法及离子交换法

20 世纪 60 年代以来,世界各国用各种沸

石和分子筛从溶液中吸附交换钾离子,离子交换剂选择性地吸附海水中的 K^+ 后,再用饱和食盐水或卤水洗脱,把吸附的 K^+ 转移到液相中,再经蒸发分离得到 KCl 。我国研究人员曾

应用天然沸石作交换剂直接从海水提钾,并在天津建立起 2.0×10^3 t/a KCl 的中试装置,取得了大量实验资料和数据。但由于存在盐耗高、能耗高及沸石有效交换量低等问题,导致氯化钾生产成本高于市场价格,故无法进一步工业化^[24]。

尽管如此,吸附法及离子交换法仍不失为从碳酸盐型盐湖卤水中提钾并制备硫酸钾的一种有效方法。不仅因为在这方面已经具备了一些实验数据,更重要的是扎布耶盐湖卤水中的阳离子基本为碱金属族,而吸附剂或交换剂对离子的选择性是促使将这些金属离子分离的一种有利方式。另外吸附剂或交换剂大多可以重复利用,这有助于降低卤水提钾及制备硫酸钾的成本。但吸附和离子交换法通常存在着吸附量或交换容量低的问题,而对碳酸盐型盐湖卤水中各离子的吸附和交换仍需做进一步实验研究。

4 结 论

本文提出了几种适用于碳酸盐型盐湖卤水提钾制取硫酸钾的方法和工艺,为碳酸盐型盐湖卤水的资源充分利用提供了思路。每种方法都有其独特的优点和不足,但可以考虑将这几种方法有机的结合,以达到钾的最大富集,从而使其充分再利用,并降低硫酸钾生产成本。

参考文献:

- [1] 刘海宁. 硫酸盐型盐湖卤水制取优质软钾镁矾的试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 1992 (1): 32-35.
- [2] 卢基林. 国内硫酸钾市场状况与技术进展 [J]. 企业技术开发, 1997, 6: 4-5.
- [3] 吕铮. 用混合盐和氯化钾制备硫酸钾的方法. 中国: 88102730 [P]. 1989-11-29.
- [4] 任杰, 高春娟, 刘立平, 等. 脱硫苦卤制备光卤石新工艺研究 [J]. 盐业与化工, 2013, 42(5): 4-7.
- [5] 马欣华. 海盐卤水提取钾盐工艺技术的研究 [J]. 海湖盐与化工, 1994, 24 (4): 1-7.
- [6] 冯厚军, 张旖, 吴国菊. 国内海水卤水提取硫酸钾技术综述 [J]. 1999, 29(1): 26-29.
- [7] 何凯. 海湖盐卤水制取硫酸钾的研究进展 [J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(5): 16.
- [8] 李海民, 程怀德, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评 [J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 51-64.
- [9] 黄春莲. 西藏扎布耶盐湖卤水的开发和利用 [J]. 四川有色金属, 2004 (1): 29-31.
- [10] 朱晓东. 强制蒸发在大柴旦盐湖卤水提钾工艺中的运用 [J]. 化工矿物与加工, 2011(11): 13-15.
- [11] 乜贞, 卜令忠, 刘建华, 等. 我国盐湖钾盐资源现状及提钾工艺技术进展 [J]. 地球学报, 2010, 31(6): 869-874.
- [12] 乜贞, 卜令忠, 郑绵平, 等. 西藏扎布耶碳酸盐型盐湖卤水相化学研究 [J]. 地质学报, 2010, 84(4): 587-591.
- [13] 王静康. 化学工程手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [14] 张小昊, 童群义. 葡萄糖酸钠的结晶热力学研究 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 154-157.
- [15] 乜贞, 卜令忠, 郑绵平. 中国盐湖钾资源的产业化现状—以西台吉乃尔盐湖和扎布耶盐湖为例 [J]. 地球学报, 2010, 31(1): 95-101.
- [16] 房春晖, 牛自得, 刘子琴, 等. Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25 °C 介稳相图的研究 [J]. 化学学报, 1991, 49: 1062-1070.
- [17] 赵元艺, 郑绵平, 卜令忠, 等. 西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究 [J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(2): 1-7.
- [18] Kielland J. Process for the recovery of potassium salts from solutions: DE 691366 [P]. 1940-05-24.
- [19] Dunseth M G, Salutsky M L. Method of recovering potassium values from brines: US3195978 [P]. 1965-07-20.
- [20] 三角照之. カリウムの回收方法: JP52-6716 [P]. 1977-02-24.
- [21] George D R, Riiley J M, Ross J R. Potassium recovery by chemical precipitation and ion exchange [J]. Chem. Eng. Progr, 1968, 64(6): 96.
- [22] 薛美兰. 国外海水提钾的方法 [J]. 广西化工技术, 1980(1): 50-68.
- [23] 马欣华. 沿海地区卤水化工技术新进展 [J]. 化工进展, 2004, 23(4): 341-344.
- [24] 吕铮. 从海水中直接提取氯化钾试验报告 [R]. 天津: 天津市制盐研究所, 1972: 30.

Investigation on Extraction and Preparation of Potassium Sulfate in Carbonate-type Saline Lake

BAI Ni¹, ZHU Bin-yuan², JIN Yun-xue¹, CHEN Chun-yu¹,

XU Yu-song¹, WANG Shu-yan¹, ZHU Guo-cai³, HE Xiang-ming

(1. Jiangsu university of Science and technology, Zhangjiagang, 215600, China;

2. Tibet Jinhao Investment Co., Ltd., Lhasa, 850001, China;

3. Institute of Nuclear and New Energy Technology of Tsinghua University, Beijing, 100084, China;

4. Jiangsu Huadong Institute of Li-ion Battery, Zhangjiagang, 215600, China)

Abstract: Potassium sulfate is a kind of widely used industrial raw materials and agricultural fertilizer, it is mainly prepared by reaction of seawater or brine potassium sulfate and potassium chloride. Lake resources and salt reserve in China are very rich, which provide more routes for the production of potassium sulfate. But for different type of water chemistry of the Saline Lake, different technique routes should be considered and used for the extraction of potassium and preparation of potassium sulfate. At present, extraction routes of potassium of the chloride-type of Saline Lake as Qarhan Lake become more mature, while that of carbonate-type such as Zabuye Saline Lake is just the beginning. In this paper, methods of extraction of potassium and preparation of potassium sulfate for the aim of development of carbonate-type Saline Lake were discussed based on the technologies of some saline lake, and the feasibility and problems of several methods have also been pointed out.

Key words: Potassium extraction; Potassium sulfate; Carbonate-type Saline Lake; Methods

(上接第 36 页)

Technology Research of Mechanical Agitation Leaching Potassium Resources of Flotation Tailings from Production of Potassium Chloride of Mahai Saline Lake

BIAN Hong-li, HU Gui-gui

(Technology Research center of qinghai resources branch limited Co. Aviation Industry of China, Delingha, 817000, China)

Abstract: Potassium resources of Mahai Saline Lake have been developed for decades, in the process of production of potassium chloride by the flotation way, a lot of flotation tail salt was discharged, with the continuous development of potassium resources on Saline Lake. Saline Lake potassium resources has been increasingly exhausted trend, for the efficient use of potash resources of Mahai Saline Lake, near these years to carry out the technology research of development and utilization of potassium salt of flotation tailings of production of potassium chloride by the flotation way. This paper introduces the forced stirring leaching technology, the test and test results on the potassium salt of flotation tailings, and the problems appeared in the experimental process are discussed.

Key words: Potassium chloride flotation tailings; Forced stirring leaching