

硫酸盐型钾混盐冷冻制取光卤石矿

钟 远, 孙 柏, 李 武

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:针对硫酸盐型钾混盐,通过先兑卤后冷冻可除去硫酸根,再蒸发母液获得光卤石矿。实验研究了体系含水量和冷冻温度对硫酸根冻出率和钾回收率的影响,选取了3个不同冷冻温度下获得的母液进行等温蒸发实验。当冷冻温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系含水量为73.00%时,硫酸根的冻出率为57.66%,总钾回收率为93.96%。

关键词:硫酸盐型钾混盐;冷冻;光卤石

中图分类号:O645.1

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2016)03-0030-05

1 引 言

氯化钾作为钾肥在农业生产中起着重要作用,在无机工业中也是制造各种钾盐和碱的原料。此外,氯化钾还可用作利尿剂和防治缺钾症的药物。氯化钾主要由含钾的天然矿石和盐湖卤水经盐田蒸发获得的光卤石矿制取。光卤石是一种异成分复盐,可以通过加水分解为氯化钾^[1]。

本次实验中的钾混盐为青藏地区某盐湖通过盐田蒸发所得,经XRD鉴定主要含有钾盐镁矾和氯化钠。相图分析和理论计算表明,该钾混盐的组成点在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ^[2]五元体系简化干基图的软钾镁矾相区。由该钾混盐直接制取软钾镁矾时,钾在纯软钾镁矾阶段的回收率仅为50.15%;由该钾混盐制取光卤石矿时,钾在光卤石矿阶段的回收率为97.33%,可显著提高钾的利用率。

陈兆华^[3]将该类型钾混盐与老卤兑卤,在 $68\sim 127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行高温转化,然后固液分离,母液冷却结晶析出光卤石,最后光卤石分解洗涤得

到氯化钾。该工艺是依据 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的稳定相图,在高温条件下除去钾混盐中的一水硫酸镁和氯化钠,制得含有较少硫酸根的母液,再冷却母液获得光卤石。

盐湖现场不具备高温加热的条件,故上述高温转化的工艺路线不适合在盐湖现场进行。为了适应当地冬季气温低的特点,本文研究了低温转化的工艺路线,将钾混盐与老卤兑卤,然后冷冻析出泻利盐,再蒸发母液获得光卤石矿。该工艺路线可充分利用冷能资源,在盐湖现场具有可操作性,并为同类钾混矿加工制取氯化钾提供借鉴方法。

2 实验部分

2.1 溶液配制与仪器

钾混盐,通过盐田蒸发所得,经XRD鉴定主要成分为钾盐镁矾和氯化钠,具体组成如表1所示。由表1可知,钾混盐的主要成分为 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$,可根据 Na^+, K^+ ,

表 1 钾混盐化学组成
Table 1 The chemical composition of potash-bearing salts

组 分	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	H ₂ O
含 量/%	8.27	8.71	5.05	20.14	23.47	0.03	34.33

Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 五元水盐体系相图进行理论计算。

称取一定质量的钾混盐,加水溶解后(钾混盐与水的质量比为 1:2),抽滤除去不溶杂质。

35 ℃ 的老卤溶液,根据相关文献^[4]报道的 Y 点组成配制老卤溶液,并抽滤除去不溶杂质。

氯化钾,天津市科密欧化学试剂有限公司, A. R.;氯化钠,天津市永大化学试剂有限公司, A. R.;氯化镁,天津市永大化学试剂有限公司, A. R.;硫酸镁,天津市科密欧化学试剂有限公司, A. R.。

BL-4100S 型分析天平(沈阳澳华仪器有限公司);BP210S 型分析天平(德国赛多利斯公司);SHZ-Ⅲ型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂);X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)。

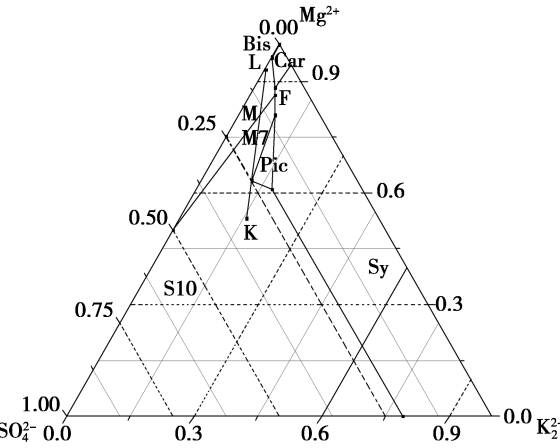


图 1 0℃ Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 五元体系相图
Fig. 1 The phase diagram of Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O at 0℃

2.2 相图分析

图 1 是 0℃ Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ -

H₂O 五元体系的简化干基图,其中 K 点为钾混盐的组成点, L 点为 35 ℃ 老卤的组成点。计算钾混盐溶液与 35℃ 老卤混合后体系的耶内克指数,并标于图 1 中,如 M 点所示。混合后的体系点 M 在 0℃ 五元体系的泻利盐相区,可以通过冷冻将硫酸根以泻利盐的形式除去。F 点为析盐后的母液点。

图 2 是 35℃ Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 五元体系的简化干基图,冷冻析盐后的母液点 F 在 35℃ 五元体系的钾盐镁矾相区,通过蒸发可先析出钾盐镁矾,再析出钾盐镁矾与光卤石。

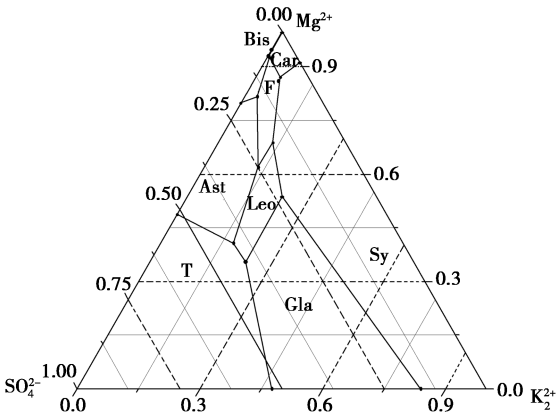


图 2 35℃ Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 五元体系相图
Fig. 2 The phase diagram of Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O at 35℃

2.3 实验方法

将钾混盐溶液与老卤溶液按一定的质量比进行混合,通过蒸发或加水控制体系含水量。当混合溶液达到一定的含水量时,放入冰柜冷冻一段时间析出泻利盐,然后固液分离,分析固相和母液的各离子含量。在恒温箱中,将分离后的母液在 35 ℃ 下蒸发至老卤点,析出光卤石矿,固液分离,分析固相和母液的各离子含量。

2.4 分析方法

K^+ 采用四苯硼化钠—季铵盐称量滴定法^[5];
 Mg^{2+} 采用 EDTA 法; Cl^- 采用汞量法; SO_4^{2-} 采用茜
素红称量滴定法^[6]; Na^+ 采用差减法。

固相鉴定采用 X 射线衍射仪。

3 实验结果与讨论

实验分两个阶段进行,冷冻阶段和蒸发阶段。在冷冻阶段,首先将钾混盐溶液与老卤兑
卤,考察体系的含水量和冷冻温度对钾回收率
和硫酸根冻出率的影响。在蒸发阶段,本文选
定蒸发温度为 $35^\circ C$,通过蒸发水量控制蒸发终
止点。

3.1 冷冻实验

实验选择冰柜作为制冷设备,温度波动范
围为 $5^\circ C$ 。将钾混盐溶液和老卤以一定的对卤
比在塑料盒内混合,然后置于冰柜内冷冻。冷
冻一段时间后,用布氏漏斗和滤瓶进行固液分
离。将固液相分别称重并分析各离子含量。

1) 体系含水量的影响 实验选取冷冻温
度为 $-30^\circ C$,冷冻时间 48 h,当体系的含水量
为 70.40%、72.08%、73.02%、74.21%、
74.95% 和 75.44% 时,考察体系含水量对硫酸
根冻出率和钾回收率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 $-30^\circ C$ 时体系含水量对 SO_4^{2-} 冻出率和 K^+ 回收率的影响

Table 2 The influence of the water content in system on the precipitation rate of sulfate ion
and recovery rate of potassium at $-30^\circ C$

体系含水量/%	SO_4^{2-} 冻出率/%	K^+ 回收率/%	固 相
70.40	94.83	30.92	M6, Car, Bis, NaCl
72.08	68.57	87.39	M7, KCl
73.02	62.65	90.45	M7, KCl
74.21	61.85	95.97	M7, NaCl
74.95	64.00	98.10	M7
75.44	—	—	未析出

M6 为 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$; M7 为 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; Car 为 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$; Bis 为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

表 3 冷冻温度对 SO_4^{2-} 冻出率和 K^+ 回收率的影响

Table 3 The influence of the freezing temperature on the precipitation rate of sulfate ion
and the recovery rate of potassium

冷冻温度/ $^\circ C$	体系含水量/%	SO_4^{2-} 冻出率/%	K^+ 回收率/%	固 相
-20	73.00	57.66	97.76	M7
-20	74.22	43.33	98.20	M7
-10	72.00	60.96	98.11	M7
-10	74.20	32.84	98.23	M7

由表 2 可知,在冷冻温度为 $-30^\circ C$ 时,随
着体系含水量的增加,硫酸根的冻出率减少,钾
的回收率增加。当体系含水量为 70.40% 时,
硫酸根冻出率为 94.83%,接近完全冻出,但钾

的回收率仅为 30.92%,大部分钾以光卤石
的形式析出。当含水量增加到 72.08% 时,钾的
回收率增加较大,硫酸根的冻出率则有较大的
下降,析出的钾盐由光卤石变为氯化钾,冻出的

硫酸盐由六水泻利盐变为泻利盐。当含水量增加到 73.02% 时,硫酸根的冻出率变化平缓,钾的回收率继续增加,固相鉴定表明有氯化钾的析出。

当含水量为 74.21% 和 74.95% 时,钾的回收率分别增加为 95.97% 和 98.10%,基本无钾盐析出,钾的损失主要是由母液夹带和固液分离损失造成,此时硫酸根冻出率分别为 61.85% 和 64.00%,冻出较充分。当含水量增加到 75.44% 时,未析出盐。综合考虑硫酸根的冻出率和钾的回收率,在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻,较好的体系含水量为 74.21% ~ 74.95%。

2) 冷冻温度的影响 在相同的兑卤比和冷冻时间下,实验选取冷冻温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,考察冷冻温度对硫酸根冻出率和钾回收率的影响,结果如表 2 和表 3 所示。

由表 2 和表 3 可知,当体系含水量为 74.2% 时,随着冷冻温度由 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫酸根冻出率随之增加,由 32.84% 增加到 61.85%,钾回收率变化不大,由 98.23% 减少到 95.97%。说明随着温度的降低,硫酸根冻出愈加充分。

在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,当体系含水量由 73.00% 增加到 74.22% 时,钾的回收率由 97.76% 增加到 98.20%,硫酸根冻出率由 57.66% 减少到 43.33%。析出的固相为泻利盐,未见钾盐的析出,说明钾的损失主要由母液夹带和过滤时损失造成。考虑到硫酸根的冻出率,较好的体系含水量为 73.00%。

在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,当体系含水量由 72.00% 增加到 74.20% 时,钾的回收率变化不大,硫酸根冻出率由 60.96% 减少到 32.84%。同样,析出的固相为泻利盐,未见钾盐的析出,钾的损失也主要由母液夹带和过滤时损失造成。较好的体系含水量为 72.00%。

3.2 蒸发实验

实验选取待蒸发的母液有:①当冷冻温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系含水量为 74.21% 时,经过冷冻、固液分离后的母液;②当冷冻温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系含水量为 73.00% 时,经过冷冻、固液分离后的母液;③当冷冻温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系含水量为 72.00% 时,经过冷冻、固液分离

后的母液。计算母液①、母液②、母液③的耶内克指数,标于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 五元体系的简化干基图中,如图 3 所示。3 种冷冻后的母液均在钾盐镁矾相区,接近于钾盐镁矾、光卤石与氯化钠的共饱线。

实验选取蒸发温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,在恒温箱内等温蒸发。通过蒸发水量来控制蒸发终止点,当达到理论蒸发水量时,用布氏漏斗和滤瓶进行固液分离。将固液相分别称重并分析各离子含量。实验结果如表 4 和表 5 所示。

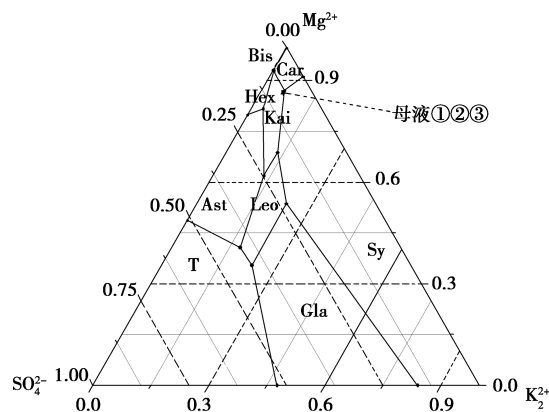


图 3 不同母液在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 五元体系相图的位置

Fig. 3 Location of three mother liquors in phase diagram of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O at $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

由表 4 可知,实验选取的 3 种母液经蒸发、固液分离后所获得的液相即老卤,其组成与文献报道^[4]的 Y 点组成接近,可返回冷冻阶段的兑卤步骤中。

由表 5 可知,3 种母液经蒸发获得的固相种类均是光卤石、氯化钠和水氯镁石,未见钾盐镁矾。对固相硫酸根的分析,也说明固相中不含硫酸根,这与相图理论分析不同。3 种母液经蒸发实验后钾的回收率相差不大,分别为 95.41%、96.11% 和 92.20%,说明在不同的冷冻温度和相应的体系含水量下冷冻,硫酸根冻出均较充分,大部分钾可以在蒸发阶段以光卤石的形式析出。总钾回收率是冷冻实验和蒸发实验后钾的总回收率,3 种母液中以母液②的钾回收率和总钾回收率为最高,分别达到 96.11% 和 93.96%。

表 4 蒸发实验的液相

Table 4 The liquid phase obtained by vaporizing

%

母 液	液 相					
	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O
①	9.14	24.35	3.47	0.11	0.09	62.84
②	9.32	24.55	3.89	0.10	0.10	62.04
③	8.63	23.08	3.31	0.19	0.11	64.68

表 5 蒸发实验的固相

Table 5 The solid phase obtained by vaporizing

%

母 液	固 相				K ⁺ 回收率	总 K ⁺ 回收率	固相中 盐的种类
	Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺			
①	7.39	40.16	10.73	5.76	95.41	91.56	Car、NaCl、Bis
②	7.62	39.19	9.76	5.26	96.11	93.96	Car、NaCl、Bis
③	7.47	39.89	10.22	5.73	92.20	90.46	Car、NaCl、Bis

4 实验结论

针对青藏地区某盐湖所获得的硫酸盐型钾混盐,实验研究了低温冷冻转化制取光卤石矿的工艺路线。为了充分析出硫酸根和保证钾的回收率,在 -30℃ 冷冻较好的体系含水量为 74.21%~74.95%,在 -20℃ 冷冻较好的体系含水量为 73.00%,在 -10℃ 冷冻较好的体系含水量为 72.00%。

当冷冻温度为 -20℃,体系含水量为 73.00%时,硫酸根的冻出率为 57.66%。固液分离后的母液在 35℃ 蒸发得到光卤石矿,总钾回收率为 93.96%,钾主要以光卤石矿的形式析出,光卤石矿可进一步水解制取氯化钾。

参考文献:

- [1] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社,2002.
- [2] 金作美,周惠南,王励生. Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元体系 15℃ 介稳相图研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 690-694.
- [3] 陈兆华. 利用硫酸盐型卤水生产的钾混盐和老卤生产氯化钾的工艺: CN100515946C[P]. 2009-7-22.
- [4] 金作美,周惠南,王励生. Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元体系 35℃ 介稳相图研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 634-638.
- [5] 王涛,钟远,孙柏,等. 四苯硼钠-季铵盐质量滴定法分析钾含量研究[J]. 盐湖研究, 2013, 21(3): 30-35.
- [6] 吕鹏,钟远,孟瑞英,等. 称量滴定法分析硫酸根含量[J]. 盐湖研究, 2015, 23(3): 5-13.

(下转第 61 页)

封面图片:罗布泊盐田

罗布泊位于塔里木盆地东部,是一个新生代构造拗陷湖盆,面积 10 350km²,海拔 780m。罗布泊原为咸水湖,由于气候变迁及人类水利工程影响,现已干涸。湖泊干涸后,其形状宛如人耳,被誉为“地球之耳”。罗布泊干盐湖表层和底层含有丰富的晶间卤水和层间卤水,湖表层晶间卤水矿化度为 372.1g/L,水化学类型为硫酸镁亚型。罗布泊已探明钾资源储量超过 2.5×10⁸t,主要以地下晶间卤水的方式存在。目前,国投罗钾正在对该盐湖进行开发,主要产品为硫酸钾;封面图片为罗布泊盐田。

(图片提供:国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司 张 峰;
撰文:国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司 杨 锋)

- 的应用[C]//北京:中国化学会全国无机化学学术会议,2007.
- [46] 陈继. 离子液体萃取剂在稀土绿色分离过程中的应用[C]//北京:中国化学会全国无机化学学术会议,2011.
- [47] 孙晓琦. 离子液基萃取在稀土分离中的应用[D]. 中国科学院长春应用化学研究所,2007.
- [48] 袁立永,彭静,李久强,等. γ 辐照对离子液体体系萃取 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的影响研究[C]// 全国核化学与放射化学学术研讨会,2010.
- [49] 刘浩,窦军彦,刘正平,等. 疏水型室温离子液体用于放射性核素萃取分离研究[C]// 中国核学会 2009 年学术年会,2009.
- [50] 李宏宇,刘正平. 室温离子液体用于放射性核素分离研究中的进展[J]. 铀矿冶,2008,27(2):86-91.
- [51] 吴艳,王启龙,陈梓,等. BTP 离子液体萃取体系对次锕系元素的萃取研究[C]// 全国核化学与放射化学学术讨论会,2012.
- [52] 田景芝,荆涛,邓启刚. 离子液体在汽油脱硫中的应用[J]. 化学工程师,2012,26(3):64-66.
- [53] 李俊盼. 功能化离子液体在燃料油脱硫中的应用研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2014.

Advances in the Synthesis and Its Application of Ionic Liquid for Extraction Separation

ZHU Chao-liang, WEN Xian-ming, DENG Xiao-chuan, SHAO Fei

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

Abstract: Ionic liquids (ILs), as environmentally friendly solvents, have wide attraction due to their unique physicochemical properties. The composition, structures and properties of ionic liquids are briefly described along with an overview of the synthesis of ionic liquids. Details on the advance in the application of ionic liquids for the extraction and separation of organic matters, metal ions, rare earth, radioactive elements and fuel desulfurization, etc., were also elaborated. Besides, the current problems, research directions, and prospects of their application prospects were also briefly discussed.

Key words: Ionic liquids; Resolve resolution; Extraction Separation; Metal cation

(上接第34页)

Carnallite Produced by Freezing Sulphate-type Potash-bearing Salts

ZHONG Yuan, SUN Bai, LI Wu

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: The method of producing carnallite from sulphate-type potash-bearing salts was focused. By brine mixing, then freezing, epsomite is separated out. After the solid-liquid separation, carnallite is obtained by vaporizing the mother liquor. The experiments analysed the influence of the water content in system and the freezing temperature on the precipitation rate of sulfate ion and the recovery rate of potassium. Three mother liquors were vaporized to produce carnallite, which were obtained by freezing in three different temperature. The precipitation rate of sulfate ion was 57.6% and the total recovery rate of potassium was 93.96% in -20°C with 73.00% water content in system.

Key words: Sulphate-type potash-bearing salts; Freezing; Carnallite