

DOI:10.12119/j.yhj.202004009

## 现代盐湖杂卤石矿无机盐溶浸剂作用下 溶解差异性研究

周同亮<sup>1,2,3</sup>,程怀德<sup>1,2</sup>,张西营<sup>1,2</sup>,都永生<sup>1,2,3</sup>,李玉龙<sup>1,2,3</sup>,万维汉<sup>4</sup>

- (1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁 810008;
3. 中国科学院大学,北京 100049;
4. 冷湖滨地钾肥责任有限公司,青海 德令哈 817000)

**摘要:**以柴达木盆地昆特依盐湖大盐滩矿区杂卤石矿为原料开展杂卤石的溶浸试验,揭示不同无机盐溶浸剂作用下杂卤石的溶解作用并确定浸取钾的最佳溶浸剂和溶浸时间。实验结果表明:1)氯化物型溶浸剂效果优于硫酸盐型和碳酸盐型溶浸剂;2)MgCl<sub>2</sub>是最优的溶浸剂,该溶浸剂在72h左右溶钾效果最好;数值模拟显示,MgCl<sub>2</sub>溶浸剂溶K<sup>+</sup>速率具有阶段性,且具非线性的特征。这些实验结果将为矿区后期深入开展杂卤石溶浸研究及溶采提供重要参考依据。

**关键词:**昆特依盐湖;杂卤石;钾溶浸;无机盐溶浸剂;MgCl<sub>2</sub>溶浸剂

中图分类号:P612;P618.71

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)04-0071-08

钾盐已经成为关系到国家利益和粮食安全的重要矿种,对我国国民经济发展具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。目前我国水溶性钾矿资源匮乏,因此开发难溶或非水溶性钾矿资源可改善我国缺钾的现状<sup>[4-5]</sup>。杂卤石(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)是一种含K、Mg、S营养元素的钾盐矿物,它广泛赋存于古代和现代的蒸发岩矿床中;柴达木盆地西北部陆相盐湖更新统地层中存在丰富的杂卤石矿,且具有埋藏浅、易开发的特点<sup>[6]</sup>;随着我国盐湖资源的深度开发,卤水钾资源逐渐枯竭或由于现有技术条件而难以被利用,这些盐湖杂卤石矿资源必将成为我国重要的续接钾资源和钾肥产业可持续发展的重要保证。

我国最大的杂卤石矿位于四川盆地,这些杂卤石资源深埋于地下,故主要以溶采为主。安连英等<sup>[7-9]</sup>以四川渠县杂卤石矿为原料进行了溶浸实验,对不同溶浸剂的溶浸效果做对比研究,并确

定了最佳溶钾条件,当溶浸剂质量分数为5%,固液比1:4,40℃条件下溶浸时间为10h,CaCl<sub>2</sub>为最佳溶浸剂。唐明林等<sup>[10]</sup>通过实验对比分析了不同溶浸剂的溶钾性能,并确定了最佳溶钾条件,当溶浸剂质量分数为15%,固液比1:2,70℃条件下溶浸时间为24h,CaCl<sub>2</sub>为最佳溶浸剂。黎春阁等<sup>[11]</sup>提出以CaO为溶浸剂,在70℃下溶浸杂卤石,浸出液蒸发结晶制取硫酸钾。龙小玲等<sup>[12]</sup>提出应用同离子效应,以氢氧化钙和氢氧化钾混合组成多效分离剂调节溶液的pH值,分离钙、镁,从杂卤石中提取硫酸钾。可以看出,Ca<sup>2+</sup>的引入使得杂卤石的溶浸效果得到改善。由于不同地区杂卤石矿的组分不尽相同,因此对溶浸剂的要求和选择也有所差异。柴达木盆地昆特依盐湖杂卤石矿无论是赋存条件还是地质条件均与四川盆地有很大差别,其杂卤石含量相对较低<sup>[14]</sup>。因此,前人对四川盆地杂卤石的溶浸实验虽可以借鉴,

收稿日期:2018-04-13;修回日期:2018-07-04

基金项目:西部之光项目“柴达木盆地杂卤石矿层储集性能评价及最佳溶采区预测”;国家自然科学基金项目(41672087);青海省应用基础研究计划项目(2014-ZJ-704,2016-ZJ-781)

作者简介:周同亮(1992-),男,硕士研究生,主要从事地质工程和地球化学研究。Email:827004212a@gmail.com。

通信作者:张西营(1977-),男,博士,研究员,主要从事盐湖资源与盐湖环境变化研究。Email:xyzhchina@isl.ac.cn。

但基于古代和现代杂卤石矿之间存在较大的差异性,仍需通过实验来探讨适合研究区现代盐湖杂卤石矿的最佳溶浸条件。本文以柴达木盆地昆特依盐湖大盐滩矿区浅层含杂卤石的矿物原料为实验材料,利用多种不同的无机盐溶浸剂对原料进行静态溶浸实验,探讨最佳溶浸剂的选择和溶浸时间的确定。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和化学试剂

实验材料 实验采用的材料为柴达木盆地昆

特依盐湖大盐滩矿区浅层含杂卤石的矿物原料,其主要矿物组成为石盐、杂卤石等(表 1),原料主要化学成分见表 2。

化学试剂 上海国药集团化学试剂有限公司,氯化钠, NaCl, A. R.; 氯化镁,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , A. R.; 硫酸镁,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , A. R.; 硫酸钾,  $K_2SO_4$ , A. R.; 硫酸钠,  $Na_2SO_4$ , A. R.; 氢氧化钙,  $Ca(OH)_2$ , A. R.; 碳酸钠,  $Na_2CO_3$ , A. R.; 碳酸氢钠,  $NaHCO_3$ , A. R.; 碳酸氢铵,  $(NH_4)_2CO_3$ , A. R.。

表 1 原料主要矿物组成及含量

Table 1 The main mineral composition and content of raw material %

矿物	石盐	杂卤石	钠长石	石膏	石英
含量	84	3	2	5	6

表 2 原料主要化学成分及含量

Table 2 The main chemical composition and content of raw material %

成分	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	其它
含量	0.12	31.99	0.99	0.15	49.17	2.63	14.95

### 1.2 实验主要仪器和设备

HH-4 型数显恒温水浴锅,金坛市精达仪器制造厂,控温范围 RT-100 °C,精度  $\pm 0.5$  °C; TD2002B 电子天平,余姚市金诺天平仪器有限公司,精度 0.01 g; SHZ-3 型水环式真空泵,上海亚荣生化仪器厂;布氏漏斗,  $d = 15$  cm; 酒精温度计, 0 ~ 100 °C; 烧杯, BOMEX, 2000 mL; 容量瓶, BOMEX, 250 mL; Meter-Toledo AG 204 电子天平, Max 210 g, 美国 Meter-Toledo 公司,精度 0.0001 g。

### 1.3 矿物组成和元素分析方法

矿物物相分析由 X 射线衍射仪(X'pert Pro, 荷兰帕纳科)进行。 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$  等元素的分析仪器为电感耦合等离子体发射光谱仪

(ICP-OES),各元素的检测限如下: $S(SO_4^{2-}) < 1$  mg/L;  $Na < 0.1$  mg/L;  $K, Ca, Mg \leq 0.05$  mg/L。 $Cl^-$  采用  $Hg(NO_3)_2$  容量法,相对标准偏差(RSD)  $\leq 0.5\%$ 。样品分析测试工作在青海省核工业地质局检测实验中心开展。

### 1.4 实验过程

利用化学试剂用蒸馏水配置不同浓度溶浸剂溶液 600 mL(表 3),密封放置不低于 24 h。含杂卤石原料磨碎过筛(40 目泰勒筛),筛分过后用四分缩分法混匀后备用,恒温水浴锅调温至 25 °C。

用电子天平称取含杂卤石原料样品 350 g,加入 550 g 溶浸剂混合置于 2000 mL 烧杯中,为了实现静态溶解过程,适当轻微搅拌。将装有料浆的烧杯置于恒温水浴锅中,为了防止蒸发,用保鲜膜将烧杯瓶口密封。

表3 溶浸剂的类型及浓度

氯化物型		H <sub>2</sub> O	硫酸盐型			饱和 Ca(OH) <sub>2</sub>	碳酸盐型		
NaCl	MgCl <sub>2</sub>		MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
浓度	5	5	2	2	5	5	5	5	

按设定的溶浸时间间隔取样(表4),取样前用玻璃棒轻微搅拌料浆,使溶浸液上下层混盐,防止卤水分层,取出上层悬浮液约5~10mL,用滤纸过滤,称取5~7g溶液,转溶至250 mL容量瓶中定

容至刻度线,液样样品编号进行化学分析测试。每次取样后记录实验现象并重新用保鲜膜将烧杯口密封。溶浸实验完成后,用水环式真空泵进行固液分离,取样编号进行化学分析。

表4 溶浸剂类型及取样时间

Table 4 Types of leaching agents and sampling times

溶浸剂类型	取样时间/h	
氯化物型	NaCl	1,2,5,10,24,48,72,192,648
	MgCl <sub>2</sub>	1,2,5,10,24,48,72,192,648
	H <sub>2</sub> O	1,2,5,10,24,48,72,192,648
	MgSO <sub>4</sub>	1,2,5,10,24,48,72,192,648
硫酸盐型	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2,5,10,24,48,72,192,648
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2,5,10,24,48,72,192,648
	饱和 Ca(OH) <sub>2</sub>	0.5,1.5,4.5,7.5,24,48,168,624
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5,1.5,4.5,7.5,24,48,168,624
碳酸盐型	NaHCO <sub>3</sub>	0.5,1.5,4.5,7.5,24,48,168,624
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5,1.5,4.5,7.5,24,48,168,624

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 不同溶浸剂溶钾性能

图1为不同类型溶浸剂作用下,溶浸时间与溶钾性能(以K<sup>+</sup>含量为指示,wt.%)的关系图。

图1a为氯化物型溶浸剂浸取K<sup>+</sup>随时间的变化曲线。从图中可以看出,随着溶浸时间的推移,NaCl、MgCl<sub>2</sub>对K<sup>+</sup>的溶浸效果都呈现先增后减、随后又逐渐稳定的趋势,但MgCl<sub>2</sub>浸取液中K<sup>+</sup>含量比NaCl浸取液中K<sup>+</sup>含量高40%左右;MgCl<sub>2</sub>浸取K<sup>+</sup>的含量在72h左右达到峰值,NaCl则在10h和72h出现两次峰值。从浸取K<sup>+</sup>的效果来看,MgCl<sub>2</sub>的能力优于H<sub>2</sub>O,而H<sub>2</sub>O又强于NaCl,并且三者的整体变化趋势相一致。总之,氯化物型溶

浸剂中,MgCl<sub>2</sub>对于杂卤石矿中K<sup>+</sup>的浸出效果相对较好。

图1b为硫酸盐型溶浸剂浸取K<sup>+</sup>随时间的变化曲线。随着溶浸反应时间增加,MgSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对K<sup>+</sup>的溶浸效果均呈现先增后减且后期趋于稳定的趋势,二者溶K<sup>+</sup>效果无明显差异。MgSO<sub>4</sub>溶K<sup>+</sup>效果分别在5h、24h出现峰值,而Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶K<sup>+</sup>效果分别在10h、48h出现峰值,四个峰值时刻浸出K<sup>+</sup>的含量相近。MgSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与H<sub>2</sub>O浸出K<sup>+</sup>的含量在72h前非常相近,三种溶浸剂溶K<sup>+</sup>效果一致;在72h后,H<sub>2</sub>O溶K<sup>+</sup>的效果明显大于MgSO<sub>4</sub>,而Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的效果最差,三者之间差异非常明显。究其原因,很可能是引入了SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>引起的同离子效应导致MgSO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对K<sup>+</sup>的溶浸效果比H<sub>2</sub>O差;超过72h后,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对K<sup>+</sup>的溶浸效果与MgSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O的差距

变大,这是由于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度更高,对杂卤石矿溶解抑制效果更突出。

图 1c 为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶浸剂浸取  $\text{K}^+$  随时间的变化曲线。随着溶浸反应时间增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对  $\text{K}^+$  的溶浸效果出现波动,但总体效果仍呈降低的趋势。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶  $\text{K}^+$  效果在 7.5 h、48 h 时达到两次峰值,后者高于前者。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对  $\text{K}^+$  的溶

浸效果与  $\text{H}_2\text{O}$  溶  $\text{K}^+$  效果对比发现,48 h 前  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对  $\text{K}^+$  的溶浸效果比  $\text{H}_2\text{O}$  好,原因是生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀;48 h 后  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对  $\text{K}^+$  的溶浸效果比  $\text{H}_2\text{O}$  差,因为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  引入  $\text{Ca}^{2+}$  导致的同离子效应抑制杂卤石溶解。最终长时间溶  $\text{K}^+$  效果是  $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{H}_2\text{O}$ ,其溶  $\text{K}^+$  的最优时间在 48 h 左右。

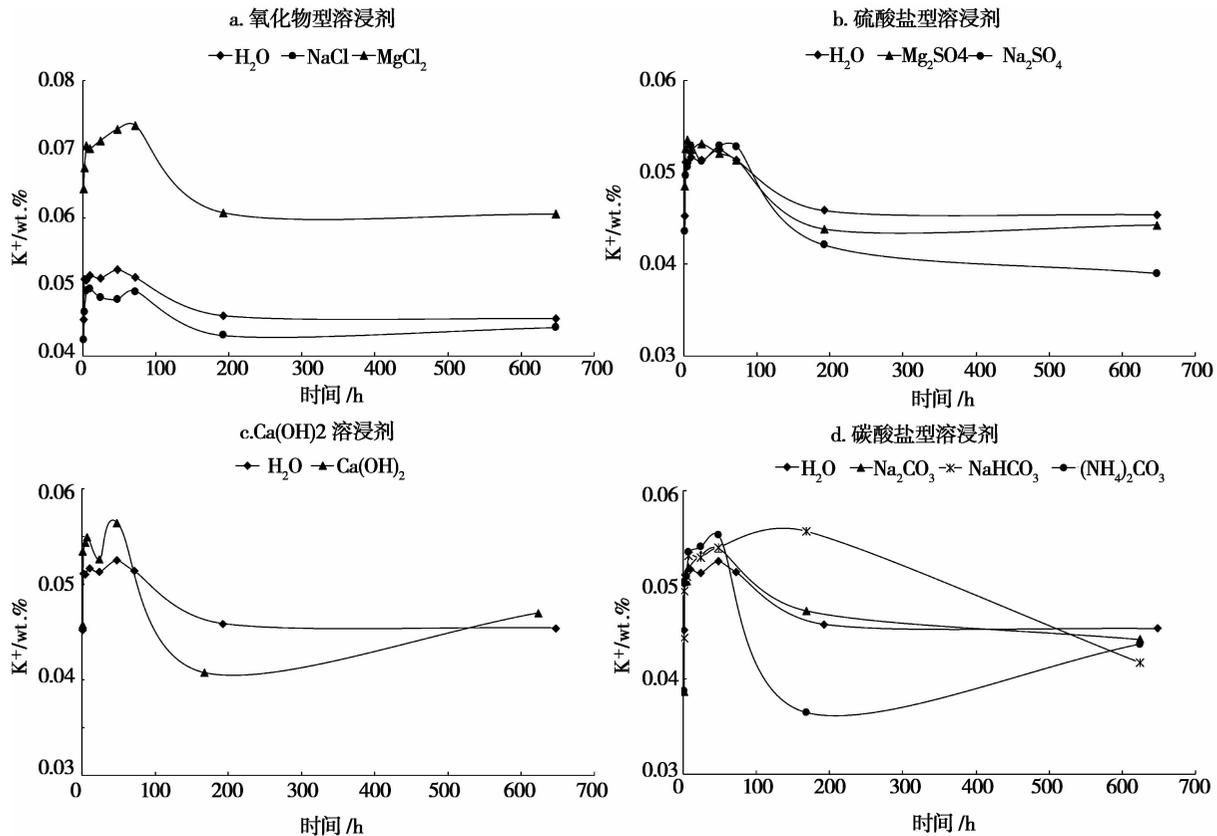


图 1 不同类型溶浸剂对  $\text{K}^+$  的溶浸曲线

Fig. 1 Leaching curves  $\text{K}^+$  in different leaching agents

图 1d 中,随着溶浸反应时间增加,三种碳酸盐型溶浸剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  对  $\text{K}^+$  的溶浸效果都呈先增后减的趋势,但最佳溶浸时间不同, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  最佳溶浸时间在 48 h 左右, $\text{NaHCO}_3$  最佳溶浸时间在 168 h 左右。对比  $\text{H}_2\text{O}$  与三种碳酸盐型溶浸剂对  $\text{K}^+$  的溶浸效果发现,溶  $\text{K}^+$  效果为: $\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$ 。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶浸剂溶  $\text{K}^+$  效果与  $\text{H}_2\text{O}$  相近,48 h 前略优于  $\text{H}_2\text{O}$ ,48 h 后比  $\text{H}_2\text{O}$  略差; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  在 48 h 前溶  $\text{K}^+$  效果比  $\text{H}_2\text{O}$  好,随后效果则弱于  $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NaHCO}_3$  在 168 h 前溶  $\text{K}^+$  效果

较  $\text{H}_2\text{O}$  优异,随后效果亦弱于  $\text{H}_2\text{O}$ ,到 624 h 后, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  仍没有达到稳定的状态,而  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  则有所不同。另外,从图 1c 和图 1d 中发现, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶浸  $\text{K}^+$  的效果及其变化趋势非常相似,在 168 h 左右,均出现一个溶  $\text{K}^+$  的效果的低值区。

总体而言,各种溶浸剂中, $\text{MgCl}_2$  溶  $\text{K}^+$  的效果最好,最佳的溶浸时间在 72 h 左右。

## 2.2 不同溶浸剂溶镁性能

图 2 为不同类型溶浸剂作用下,时间与溶镁

性能(以  $Mg^{2+}$  含量为指示, wt. %) 的关系图。

图 2a 为氯化物型溶浸剂浸取  $Mg^{2+}$  随时间的变化曲线。随着溶浸时间的推移, NaCl 对  $Mg^{2+}$  溶浸效果呈现先增后减、随后逐渐稳定的趋势, NaCl 溶浸  $Mg^{2+}$  的效果与  $H_2O$  相近, 浸出  $Mg^{2+}$  的含量在 10 h、48 h 达到峰值。从浸取  $Mg^{2+}$  的效果看, NaCl 的能力劣于  $H_2O$ , 且 NaCl 溶  $Mg^{2+}$  效果与  $H_2O$  变化趋势一致。

图 2b 为硫酸盐型溶浸剂浸取  $Mg^{2+}$  随时间的变化曲线。随着溶浸反应时间增加,  $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效果呈先增后减的趋势, 溶

$Mg^{2+}$  效果差异较明显。在 648h,  $K_2SO_4$  浸取液中  $Mg^{2+}$  含量比  $Na_2SO_4$  浸取液中  $Mg^{2+}$  含量高 50% 左右, 这是由于  $Na_2SO_4$  溶浸剂的浓度相对  $K_2SO_4$  溶浸剂更高, 导致对杂卤石矿溶解的抑制作用更强, 同时也说明  $Na^+$  的引入对  $Mg^{2+}$  的溶解是不利的。 $K_2SO_4$  溶  $Mg^{2+}$  效果在 10 h、48 h 出现峰值, 而  $Na_2SO_4$  溶  $Mg^{2+}$  效果在 2 h、10 h 出现峰值。 $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$  与  $H_2O$  浸出  $Mg^{2+}$  的效果为  $H_2O > K_2SO_4 > Na_2SO_4$ , 且  $K_2SO_4$  溶  $Mg^{2+}$  效果与  $H_2O$  溶  $Mg^{2+}$  效果变化趋势一致。

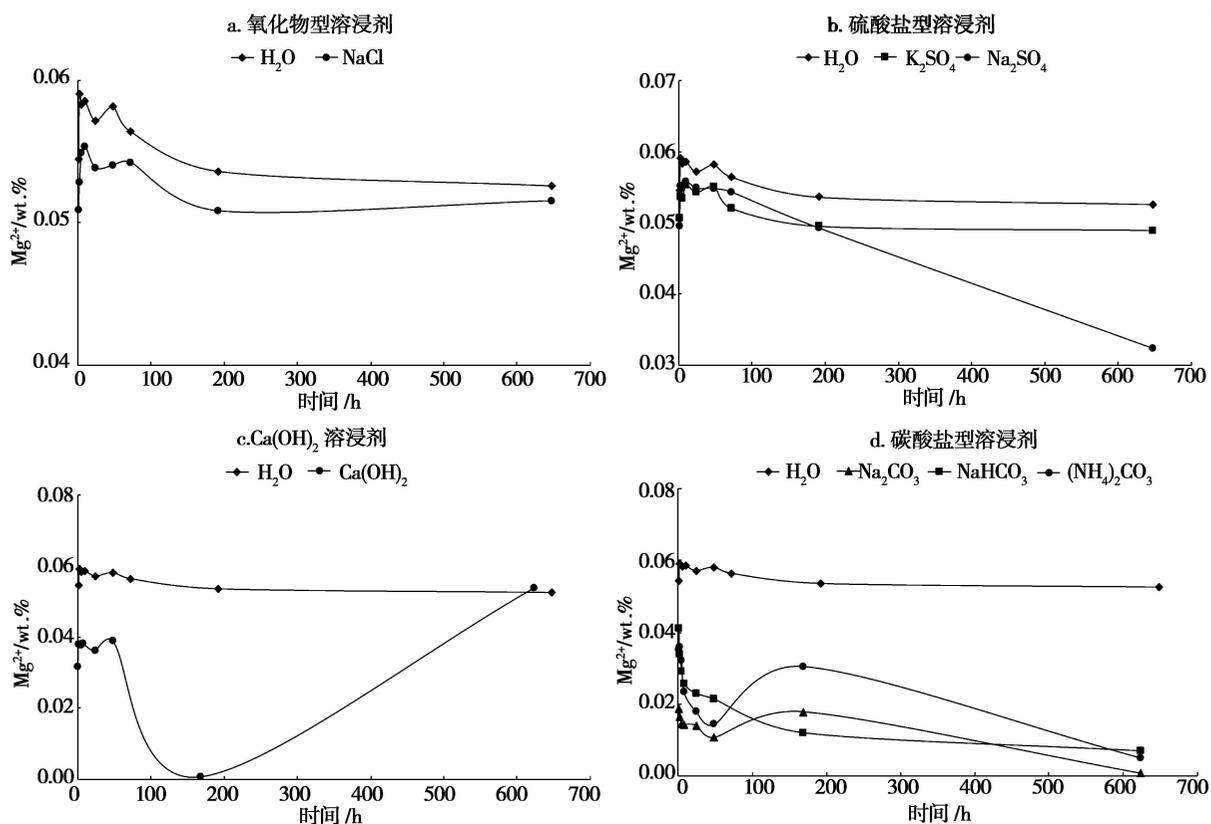


图 2 不同类型溶浸剂对  $Mg^{2+}$  的溶浸曲线

Fig. 2 Leaching curves of  $Mg^{2+}$  in different leaching agents

图 2c 为  $Ca(OH)_2$  溶浸剂浸取  $Mg^{2+}$  随时间的变化曲线。随着反应时间增加,  $Ca(OH)_2$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效果出现波动, 但最终效果仍呈升高趋势。 $Ca(OH)_2$  溶  $Mg^{2+}$  效果在 7.5 h、48 h 时达到峰值, 与图 1c 溶  $K^+$  出现峰值时间相同。 $Ca(OH)_2$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效果与  $H_2O$  溶  $Mg^{2+}$  效果对比发现, 624 h 前  $Ca(OH)_2$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效

果比  $H_2O$  差, 原因是生成了  $Mg(OH)_2$  沉淀。624 h 后  $Ca(OH)_2$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效果比  $H_2O$  好, 这是由于  $Ca(OH)_2$  引入  $Ca^{2+}$  导致的同离子效应抑制杂卤石溶解。最终长时间溶  $Mg^{2+}$  效果是  $Ca(OH)_2 > H_2O$ 。

图 2d 三种碳酸盐型溶浸剂中, 随着溶浸反应时间增加,  $NaHCO_3$  对  $Mg^{2+}$  的溶浸效果呈递减趋

势; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 对 $\text{Mg}^{2+}$ 的溶浸效果呈先减后增、随后再减趋势,但二者最佳溶浸时间不同, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶 $\text{Mg}^{2+}$ 效果在168 h左右达到峰值,而 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶 $\text{Mg}^{2+}$ 效果在1.5 h、168 h时达到峰值,两个峰值差异较明显。总体溶 $\text{Mg}^{2+}$ 的效果为: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaHCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,三种碳酸盐溶浸剂溶 $\text{Mg}^{2+}$ 效果都明显低于 $\text{H}_2\text{O}$ ,是由于溶浸剂中 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 的引入,生成 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 沉淀导致。

总体而言,各种溶浸剂中,因为 $\text{MgCl}_2$ 溶浸剂引入了 $\text{Mg}^{2+}$ ,所以不做考虑。其它几种溶浸剂中, $\text{H}_2\text{O}$ 溶 $\text{Mg}^{2+}$ 的效果最好,最佳的溶浸时间在48 h左右。

### 2.3 不同溶浸剂溶钙性能

图3为不同类型溶浸剂作用下,溶浸时间与

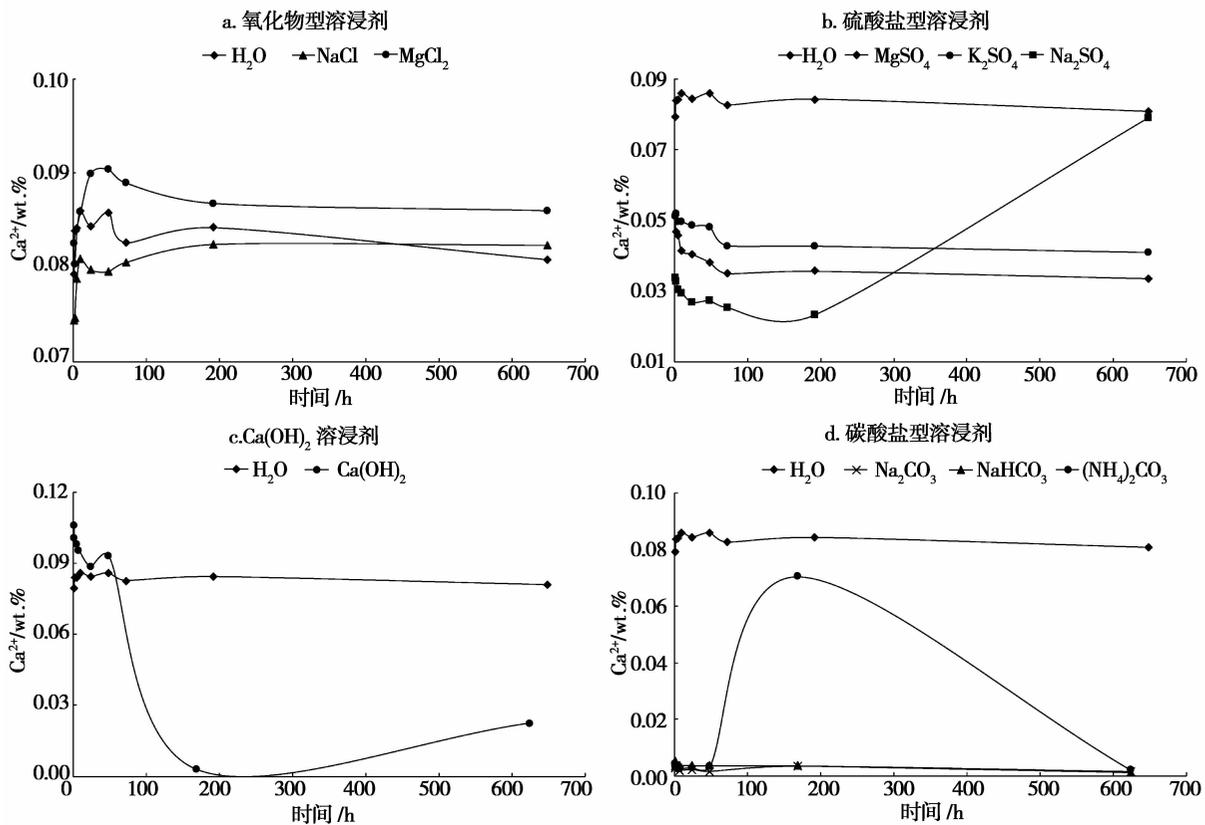


图3 不同类型溶浸剂对 $\text{Ca}^{2+}$ 的溶浸曲线

Fig. 3 Leaching curves of  $\text{Ca}^{2+}$  in different leaching agents

图3b为硫酸盐型溶浸剂浸取 $\text{Ca}^{2+}$ 随时间的变化曲线。随着溶浸时间的推移, $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$

溶钙性能(以 $\text{Ca}^{2+}$ 含量为指示,wt.%)的关系图。

图3a为氯化物型溶浸剂浸取 $\text{Ca}^{2+}$ 随时间的变化曲线。随着溶浸时间的推移, $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 的溶浸效果呈先增后减、随后逐渐稳定的趋势, $\text{MgCl}_2$ 浸取液中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量比 $\text{NaCl}$ 浸取液中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量高10%左右。 $\text{MgCl}_2$ 浸出 $\text{Ca}^{2+}$ 的含量在48h左右达到峰值, $\text{NaCl}$ 则在10h达到峰值。 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 溶浸效果与 $\text{H}_2\text{O}$ 溶 $\text{Ca}^{2+}$ 效果对比发现,192h前溶 $\text{Ca}^{2+}$ 效果呈 $\text{MgCl}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl}$ 的趋势变化;192h后溶 $\text{Ca}^{2+}$ 效果呈 $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O}$ 的趋势变化。 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 溶浸效果与 $\text{H}_2\text{O}$ 溶 $\text{Ca}^{2+}$ 效果变化趋势一致。氯化物型溶浸剂中, $\text{MgCl}_2$ 对于杂卤石矿中 $\text{Ca}^{2+}$ 的浸出效果最好。

对 $\text{Ca}^{2+}$ 的溶浸效果呈递减趋于稳定的趋势, $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶 $\text{Ca}^{2+}$ 效果优于 $\text{MgSO}_4$ ,但二者溶浸 $\text{Ca}^{2+}$

的效果都比  $H_2O$  差。 $Na_2SO_4$  对  $Ca^{2+}$  的溶浸效果出现波动,溶浸效果亦比  $H_2O$  差,溶  $Ca^{2+}$  效果为  $H_2O > Na_2SO_4 > K_2SO_4 > MgSO_4$ 。

图 3c 为  $Ca(OH)_2$  溶浸剂浸取  $Ca^{2+}$  随时间的变化曲线。随着溶浸反应时间增加, $Ca(OH)_2$  对  $Ca^{2+}$  的溶浸效果出现波动,溶  $Ca^{2+}$  效果差异变化明显,在 48h 出现峰值。对比  $Ca(OH)_2$  与  $H_2O$  溶浸  $Ca^{2+}$  效果发现,最终长时间溶  $Ca^{2+}$  效果是  $H_2O$  优于  $Ca(OH)_2$ 。

图 3d 碳酸盐型溶浸剂中,随着溶浸反应时间增加, $Na_2CO_3$ 、 $(NH_4)_2CO_3$  对  $Ca^{2+}$  的溶浸效果呈先减后增、随后再减的趋势,二者最佳溶浸时间在 168h 左右。 $NaHCO_3$  对  $Ca^{2+}$  的溶浸效果呈递减的趋势。三种碳酸盐型溶浸剂对  $Ca^{2+}$  的溶浸效果与  $H_2O$  溶  $Ca^{2+}$  效果对比, $H_2O > (NH_4)_2CO_3 > NaHCO_3 > Na_2CO_3$ ,这是由于引入了  $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ ,生成  $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$  沉淀,从而使  $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $(NH_4)_2CO_3$  溶浸  $Ca^{2+}$  效果劣于  $H_2O$ ,变化趋势与溶  $Mg^{2+}$  变化一致(图 2d)。

总体而言,各种溶浸剂中, $MgCl_2$  溶浸  $Ca^{2+}$  的效果最好,最佳的溶浸时间在 48h 左右。

## 2.4 $MgCl_2$ 溶浸剂作用下溶钾速率方程

各种溶浸剂中,5% 的  $MgCl_2$  溶浸剂溶钾效果最佳,最佳溶钾时间在 72h 左右。72h 前溶钾效果随时间是一个非线性递增的过程(图 4a),72h 后溶钾效果随时间是一个非线性递减的过程(图 4b)。根据曲线的变化特征,以 72h 为界将整个溶浸过程分为两个时段(0 ~ 72h 和 72 ~ 648h),对其溶浸曲线利用 origin 软件中的非线性模式进行拟合。图 4 为  $MgCl_2$  溶浸剂作用下,时间与溶钾性能的拟合曲线方程,拟合如下所示。

0 ~ 72h 时段:

$$C_{K^+} = 0.06754 + 0.001358 \ln(t - 0.91142) \quad (1)$$

72 ~ 648h 时段:

$$C_{K^+} = 0.06054 + 0.005e^{-0.1883t} \quad (2)$$

公式(1)、(2)中, $t$  代表溶浸时间(单位:h); $C_{K^+}$  代表钾的质量百分数(wt.%)。

从上述两个公式可以看出,0 ~ 72h 时段, $MgCl_2$  溶浸  $K^+$  的效果以对数方式递增;72 ~ 648h,溶  $K^+$  效果以指数方式递减。这些模拟结果对于类似溶浸剂的研究具有一定的参考意义。

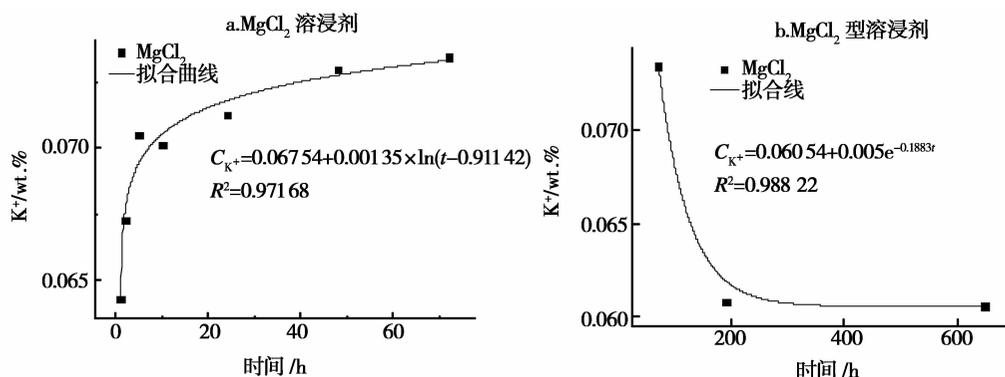


图 4  $MgCl_2$  溶浸剂溶钾拟合曲线及其方程

Fig. 4 Fitting curves and their equations of dissolution - K in  $MgCl_2$  agent during leaching

## 3 结论

1) 各种不同类型无机盐溶浸剂溶浸结果对比分析表明,选择 5% 的氯化物型溶浸剂  $MgCl_2$  对含杂卤石原料中的  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  等组分溶浸综合效果较优,是相对较好的溶浸剂,溶钾的最佳时间在 72h 左右。

2) 通过数值模拟,得到 5% 的  $MgCl_2$  溶浸剂作用下时间与溶钾性能的拟合曲线方程,72h 前: $C_{K^+} = 0.06754 + 0.001358 \ln(t - 0.91142)$ ; 72h 后: $C_{K^+} = 0.06054 + 0.005e^{-0.1883t}$ ,溶浸过程呈非线性先递增后递减的变化规律。

3) 本研究溶浸实验是室内的静态实验,对于实地动态溶浸试验具有重要的指导意义。

**致谢:**野外工作中,还得到了冷湖滨地钾肥有限责任公司刘振永经理、张富军经理的大力支持和帮助,在此一并表示诚挚的谢意!

**参考文献:**

- [1] 郝丽芳,安莲英,唐明林,等.我国钾盐资源的现状和前景[J].海湖盐与化工,2002,(5):1-3.
- [2] 赵丽娅,李文庆.杂卤石,一种潜在的钾肥资源[J].磷肥与复肥,2015,30(4):18-21.
- [3] 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.
- [4] 冯晓东.从难溶性含钾杂卤石中溶浸法开采钾[J].湿法冶金,2009,28(1):37-40.
- [5] 刘铸,高东林,李斌凯,等.柴达木盆地昆特依盐湖大盐滩矿区杂卤石沉积特征及成因浅论[J].盐湖研究,2015,23(1):30-37.
- [6] 安莲英,殷辉安,唐明林,等.杂卤石中钾的提取工艺[J].化工矿物与加工,2002,(12):5-7.
- [7] 安莲英,殷辉安,唐明林,等.杂卤石溶解动力学[J].化工学报,2004,(6):929-933.
- [8] 郝丽芳,安莲英,唐明林,等.杂卤石矿中钾的提取工艺研究[J].成都理工大学学报(自然科学版),2003,(2):202-204.
- [9] 郝丽芳,安莲英,王永刚.杂卤石矿石可浸性试验研究[J].矿冶工程,2005,(4):16-19.
- [10] 唐明林,汪蓉.我国深部杂卤石中钾的利用途径研究[J].矿产综合利用,1997,(3):31-34.
- [11] 黎春阁,安莲英,汪本高.杂卤石生产硫酸钾工艺研究[J].化工矿物与加工,2013,42(7):4-7.
- [12] 龙小玲,何开蓉,苏庆平,等.以多效分离剂从杂卤石矿中制取硫酸钾的研究[J].海湖盐与化工,1996,(2):26-29.

## Study on the Dissolution Difference of Polyhalite Ore in Modern Salt Lake by Inorganic Salts Leaching Agents

ZHOU Tong-liang<sup>1,2,3</sup>, CHENG Huai-de<sup>1,2</sup>, ZHANG Xi-ying<sup>1,2</sup>, DU Yong-sheng<sup>1,2,3</sup>, LI Yu-long<sup>1,2,3</sup>,  
WAN Wei-han<sup>4</sup>

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;  
2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining, 810008, China;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;  
4. Lenghu Bindi Potash Co., Ltd., Delingha, 817000, China)

**Abstract:** In this study, the polyhalite ore from Kuntay Playa in Qaidam Basin was chosen to be as testing material to carry out the leaching experiments in different leaching agents. The aim is to reveal the solution of polyhalite in different leaching agents and ascertain the optimal agent and leaching time. The leaching results showed that: 1) Chloride-type leaching agents are better than the sulphate-type or carbon-type ones. 2)  $MgCl_2$  is the optimal one among these agents and the best time to leach potassium in  $MgCl_2$  agent was at around 72h. Numerical simulation illustrates that the  $K^+$  dissolution rate in  $MgCl_2$  agent is characterized by periodicity and nonlinearity. These experimental results will have important reference value for further leaching study and solution mining of polyhalite deposits in salt lake area.

**Key words:** Kuntay playa; Polyhalite; Potassium-leaching; Leaching agent;  $MgCl_2$  agent