

察尔汗盐湖卤水中 CaCl_2 对盐田生产的影响

陈 祥

(青海盐湖钾肥股份有限公司, 青海 格尔木 816005)

摘要:提出了青海盐湖钾肥公司据生产需要,开辟新的采卤区后,卤水组份发生变化问题。根据分析与试验探讨了 CaCl_2 在盐田生产中的影响及应采取的措施。

关键词:察尔汗盐湖; CaCl_2 ; 盐田生产

中图分类号:TQ443.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2002)04—0044—04

0 前 言

随着盐湖集团生产规模的不断扩大,盐田生产与加工厂生产之间的矛盾越来越突出,原卤开采的数量与质量成为盐田生产的关键。根据察尔汗盐湖以液体矿开采为主的特点,在总结生产实践的基础上,必须大力开展技术创新,探索晶间卤水开采、输送的新途径。为此 2000 年盐湖集团实施了“宽渠”工程(宽渠输卤、支渠采卤),2001 年开辟了“二采区”,大大促进了盐田生产的良性循环。但是随着开采范围的扩大,一个新的盐田问题又摆在了我们的面前,即原来开采的原卤中含有的微量 CaSO_4 已被一定含量的 CaCl_2 所替换, CaCl_2 的常量存在已成为卤水中不可忽视的一个重要组成部分。因此,作为盐田生产的管理者,我们必须认真掌握 CaCl_2 的分布及其存在对盐田生产的影响,并采取相应措施,以便更好地为生产服务。

1 CaCl_2 卤水的分布范围及特点

根据察尔汗盐湖地质理论及储量勘察报告, CaCl_2 卤水的分布范围受断裂构造的影响。

主要分布于盐湖北侧,特别是察尔汗区段的东北角(176 线~296 线,该区域深大断裂发育),卤水中 Ca^{2+} 含量一般在 $10\sim 22\text{g/L}$,平均达到 17.6g/L ;其次是 300 线北缘, Ca^{2+} 含量达到 $4\sim 6\text{g/L}$ 。盐湖其它区域 Ca^{2+} 均小于 1g/L 。由于“宽渠”工程和二采区已延伸至高 Ca^{2+} 区(图 1),卤水中各种组份的数目和数量比也发生了相应变化。自 2001 年 4 月份以来,我们对宽渠各支渠卤水样品进行分析后发现,南部区域晶卤浓度较低一点,但含 K^+ 较高, Ca^{2+} 较小。北部高 Ca^{2+} 区域,晶卤浓度较高, Na^+ 、 K^+ 含量较低。

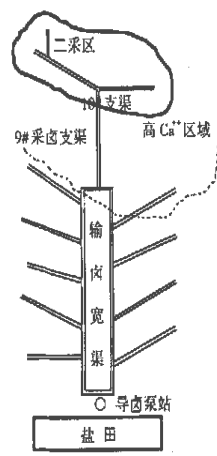


图 1 宽渠及二采区平面示意图
Fig. 1 Plane graph of the broad canals and the secondary mining areas

因此 CaCl_2 卤水为卤水高度浓缩后产物, 卤水中 Na^+ 、 K^+ 均趋于饱和, 有利于盐田滩晒。

据盐湖研究所雷亚川、许志强《深部 CaCl_2 型卤水对察尔汗盐湖钾盐沉积的影响》一文, 宽渠工程的北部区域也正好位于 CaCl_2 型深埋区域(图 2), 因此二采区及宽渠北部各支渠晶卤明显具有 CaCl_2 型水的特征。根据该论文, CaCl_2 卤水分布特征还表现为表层的分布范围小于深层的分布范围(在大部分钻孔中, 晶卤表层为非 CaCl_2 型水, 而深层则又为 CaCl_2 型), CaCl_2 型水主要集中在采区的东北部和西北部, 南部不很明显, 仅一选生产区局部出现, 可能与原青海盐湖集团第一选矿厂的长期采卤有关。

雷亚川、许志强认为察尔汗盐湖钾镁盐的沉积、 CaCl_2 型水分布和盆地深大断裂的分布三者之间有着密切的联系。这些断裂沟通了深层和表层之间的联系, 为深部水向地表的运移提供了途径。

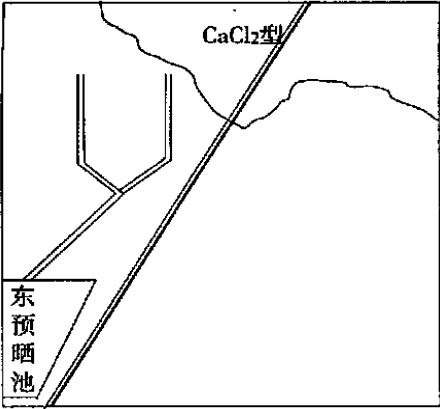


图2 察尔汗首采区晶间卤水 CaCl_2 型水分布图

Fig-2 Distribution diagram of the calcium chloride type intercrystalline brine of the charerhan primary mining areas

察尔汗盐湖的表层水补给主要是南部的格尔木河水, 深部水的补给主要是来自沿盆地北缘的深大断裂上升的 CaCl_2 型深部水。虽然河水的补给会溶蚀盐壳形成现代溶蚀湖, 但是深部水的补给控制了湖区晶卤的水化学特征, 使之保持在 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系内。由于有大量 Ca^{2+} 的加入, 大大减少了 SO_4^{2-} 对晶间卤水的影响, 盐类沉积物具有石盐—光卤石/钾石盐—石膏的组合特征。

2 CaCl_2 型卤水化学特征

从分析数据可以明显看出, CaCl_2 型卤水和非 CaCl_2 型卤水 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等的含量差别都很大, 但两种水型 K^+ 含量、矿化度和波美比重却没有多大的差异。

各离子的含量变化表现为从非 CaCl_2 型到 CaCl_2 型, Na^+ 呈降低的趋势; 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则明显增高, 其中 Ca^{2+} 的增幅最明显, SO_4^{2-} 则相反。采区内 CaCl_2 型卤水 Ca/Na 、 Ca/Mg 比值明显大于非 CaCl_2 型卤水的 Ca/Na 、 Ca/Mg 比值。如表 1。

3 CaCl_2 对盐田生产及工艺控制的影响

自从青海盐湖钾肥公司二采区晶间卤水开采使用(2001 年底)后, 盐田卤水中又增加了一个含量较高的组成。例如, 举两个二采区卤水组成为例(表 2):

表 1 卤水组成

Table 1 Composition of the brine

卤水	$^{\circ}\text{Be}$	$w(\text{KCl})/\%$	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{MgCl}_2)/\%$	$w(\text{Ca})/\%$
非 CaCl_2 型卤水:	27.8	1.47	7.64	15.30	0.46(以 CaSO_4 计)
二采区卤水:	28.1	1.72	1.91	19.82	2.63(以 CaCl_2 计)

表 2 二采区卤水组成

Table 2 Brine composition of the secondary mining areas

编号	$^{\circ}\text{Be}$	$w(\text{KCl})/\%$	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{MgCl}_2)/\%$	$w(\text{CaCl}_2)/\%$
1	31.7	1.67	1.66	23.27	3.52
2	30.9	2.46	3.05	21.49	3.06

而盐湖钾肥公司原首采区原卤泵站卤水无 CaCl_2 , 宽渠工程南部各支渠抽的原卤中 CaCl_2 含量也较低, 或有的支渠晶卤中无 CaCl_2 。

几种卤水掺兑后进入钠盐池的卤水中的

CaCl_2 平均值为 1.00% 左右。

而从二采区卤水使用后至今天的化验数据来看, 在 2002 年 1~4 月份低温季节的成矿卤水及老卤中 KCl 含量均较低, 其平均值见表 3。

表 3 卤水组成平均值
Table 3 Compositional average of the brines

编号	卤水类型	$^{\circ}\text{Be}$	$w(\text{KCl})/\%$	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{MgCl}_2)/\%$	$w(\text{CaCl}_2)/\%$	备注
1	成矿卤水	30.3	1.34	1.78	23.87	1.52	
2	老卤水	34.9	0.21	0.29	33.00	0.34	(以 CaSO_4 计), 无 CaCl_2
3	老卤水	33.6	0.13	0.25	30.04	0.77	有 CaCl_2

随着天气的变暖, 在 CaCl_2 含量基本没有增加的情况下, KCl 含量开始有所增加, 但增幅不太高。与未使用二采区晶卤前的同期成矿水比较, 发现存在 CaCl_2 后无论成矿水还是老卤中 KCl 含量均较无 CaCl_2 时的低许多, 表明了 CaCl_2 的存在对卤水中 KCl 含量的提升起到了阻碍作用。我们查阅了 CaCl_2 、 KCl 在常用的几种温度下水中的溶解度数据: 0°C 时 KCl 溶解度为 28.0, 而 CaCl_2 则为 59.5; 10°C 时 KCl 溶解度为 31.2, 而 CaCl_2 则为 65.0; 20°C 时 KCl 溶解度为 34.4, 而 CaCl_2 则为 74.5; 30°C 时 KCl 溶解度为 37.4, 而 CaCl_2 则为 100。

通过以上数据比较, 我们看到 CaCl_2 的溶解度远远高于同温度下 KCl 的溶解度, 因此不难解释在按一定溶解规律溶解的卤水中, 高含量 CaCl_2 的存在下 KCl 溶解度肯定会受到影响。由于 CaCl_2 的强大溶解度、同离子效应, 在低温或卤水过饱和时两个低溶解度的物质—— KCl 和 NaCl 就会首先从卤水中结晶出去, 产生“同行排挤”现象。其中 NaCl 受温度影响较小, 而 KCl 受温度影响却较大, 温度越低, KCl 含量就更小。

但是我们在列举了存在 CaCl_2 时的许多不足之处的同时, 有一点应该肯定的是由于 CaCl_2 的存在, 本身溶解度极小的 CaSO_4 就基本上被 CaCl_2 “排挤”出去, 同时由于 CaCl_2 的溶解度极大, 不会在盐田结晶析出, 不影响盐田工艺。因此晒制的盐田光卤石原矿中 CaSO_4 含量则远远低于原来卤水中无 CaCl_2 时的情况, 这对后系统生产钾肥较为有利。

4 盐田工艺控制中对 CaCl_2 存在的相应调整措施

CaCl_2 的存在对盐田工艺的影响很小。在成矿卤水向光卤石池的导卤中, 原来我们控制的 E 点卤水 MgCl_2 一般在 25.00% 以上, 现在由于有 CaCl_2 的存在, 因此只需把 CaCl_2 按等物质的量(mol)换算成 MgCl_2 一并按 MgCl_2 计算, 按 E 点进行操作, 以避免 KCl 提前在钠盐池、调节池的损失。

那么在相图上是否要应用 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系? 由于 CaCl_2 含量较低, 且达不到饱和, 因此仍可采用原用 K^+ 、 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图进行, 只不过把 CaCl_2 折算成 MgCl_2 按照 MgCl_2 对待即可。

在老卤排放上, 我们只需考虑 KCl 含量是否小于我们所规定的排放要求 (即 $\text{KCl} \leq 0.20\%$), 只要 KCl 含量小于或等于此数, 就表明了该卤水已经无利用价值了, 即可进行排卤, 不必考虑 CaCl_2 含量如何。

至于 CaCl_2 的存在是否会影响光卤石的质量呢? 根据 CaCl_2 溶解度数据可知, CaCl_2 溶解度又大于无水 MgCl_2 许多, 例: 10°C 时无水 MgCl_2 溶解度为 53.8, 而 CaCl_2 则为 65.0; 20°C 时无水 MgCl_2 溶解度为 54.8, 而 CaCl_2 则为 74.5。因此在盐田常规操作中及至老卤排放过程中, CaCl_2 根本不可能达到饱和, 因而不必担心 CaCl_2 会在光卤石原矿中析出而影响质量, 富集的

CaCl_2 将会随着老卤的排放而排放出去。至于老卤最终的主要结晶物如 $\text{Bis} \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等可忽略不计。

5 结 论

由此可见,随着采区的延伸,我们将不断开采出大量原卤满足盐田生产。 CaCl_2 的存在对卤水质量和盐田生产有一定的影响,主要是浓

度相对高一些, K^+ 含量低一些,单位光卤石消耗卤水量将相应增加。但是由于 CaCl_2 型卤水中 Na^+ 含量低, CaCl_2 溶解度大,不会从卤水中析出,有利于提高盐田光卤石质量。

关于 CaCl_2 型卤水的盐田工艺控制,只需把 CaCl_2 按等物质的量(摩尔)换算成 MgCl_2 计算即可,在相图上我们仍可按 K^+ 、 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系进行,因此无需进行工艺调整。

Affection of CaCl_2 on the Solar Pond Production in Chaerhan Salt Lake

CHEN Xiang

(Qinghai Salt Lake Potash Co. Ltd., Geermu city 816005, China)

Abstract: The brine composition has changed with the developing of new mining area by Qinghai Salt Lake Potash Co. Ltd. Based on analysis and test, affection of CaCl_2 on solar pond production and some measures are discussed.

Key words: Chaerhan Salt Lake; CaCl_2 ; Solar pond production

《无机盐工业》2003 年征订启事

《无机盐工业》是国家科委批准的化工科技刊物,1960 年创刊,国内外公开发行,主要报道国内外无机化工最新科技成果与技术进展,以及新技术、新工艺、新产品、新用途方面的动态及商品信息、市场行情等。

本刊印刷精美、质量上乘、影响面广,是您在无机化工行业扩大产品影响的最佳选择。欢迎来函来电洽谈广告业务。

《无机盐工业》为双月刊,单价 6.00 元,全年 6 期共 36.00 元,邮发代号 6-23。全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系。

地址:天津市红桥区丁字沽三号路 85 号《无机盐工业》杂志社

邮编:300131 电话:022-26658343 E-mail:wjygy@tisti.ac.cn

《无机盐工业》编辑部