



高品位钾盐镁矾的生产方法

摘 要

将犹他州大盐湖的天然卤水,在盐田中蒸发浓缩到钾盐饱和,然后转到混合池中与含有镁钾比值较高的另一种卤水混合。将调节好的卤水进行盐田蒸发,使析出氯化钠,直到钾盐再次达到饱和。然后将卤水转到另一池中,进一步蒸发析出钾盐镁矾。钾盐镁矾的析出一直进行到光卤石开始形成为止。这时候再将卤水转到另外一个池中去,进一步蒸发使析出光卤石。析出钾盐镁矾后的部分卤水仍循环到混合池中去。在盐田中已经析出光卤石后的老卤被转送到深的储池中去,经冬季冷却析出另一部分光卤石。将析出的光卤石与钾盐镁矾饱和卤水接触,使其转化为钾盐镁矾。

众所周知,蒸发天然卤水会使含钾的盐类析出。从犹他州大盐湖天然卤水中获得钾肥和其他工业用的化合物,虽已经进行过种种努力,然而都没有在生产上获得成功。钾在卤水中非常少(远小于1%),相反,其他次要的组份,如镁、钠的氯化物和硫酸盐却大量存在。

当天然卤水在足够长的时间内,经日晒蒸发浓缩到超过钾盐饱和度时,析出的是盐类的复杂混合物。在全部析出物中含有很少的钾量(只有百分之几)。由于钾是以各种不同钾盐矿物的混合物形式存在,使进一步加工这些析出物提取硫酸钾或氯化钾的过程复杂化。此外,把这些低品位混合钾盐从盐田运到加工厂的费用也会增大。

人们进一步了解到,天然卤水蒸发过程中,开始阶段析出的固体盐中钾盐的含量较

低,而随后析出的钾盐,其品位有所增加。因此曾建议将蒸发到析出低品位沉淀物后的卤水转移到另一个池中来提取高品位的沉淀物。理论上,可以在这种方式下分离出品位较高的钾盐原料供给加工厂。然而,这样的过程实际上是不可能的,因为损失于低品位沉淀物中的钾占卤水中总钾量的相当可观的百分率,例如40%或者更多,远远超过以前许可的范围。

美国专利1,593,038指出,将氯化镁苦卤(即来自盐田沉淀过程的残存母液)循环到钾盐饱和的溶液中去,促使氯化钾从溶液中析出。可是,这一专利是针对只含少量硫酸盐的氯化物卤水的处理。从印度专利67,461进一步获悉,用热的氯化镁苦卤从氯化钠、硫酸镁和氯化钾的混合物中溶出氯化钾,然后将热溶液冷却以获得光卤石。人们也已经

知道，将高浓度氯化镁苦卤与低浓度氯化镁苦卤混合物，可析出含有大致等量氯化钠和氯化钾的混合物。这时所需卤水的比重低于用蒸发法从低氯化镁苦卤沉淀盐时卤水的比重。

生产硫酸钾成品时，希望为加工厂提供的物料中含有尽可能高的钾和硫酸盐。但要求卤水中别的成分，特别是钠、氯化物、镁和结合水尽可能地少。也应当从含钾百分率尽可能高的原始卤水供给工厂。但是以往却没有任何一种工艺过程能适当地达到这些目的。例如，前面叙述的那些专利都是生产不含硫酸盐的产品。

本发明避免贫钾部分的沉淀来生产高品位的钾盐镁矾，也就是说，结晶产物中含钾盐镁矾的百分含量高，而氯化钠含量少。这样的方式可获得适合于生产硫酸钾的原料。钾盐镁矾产品中钾的含量比原始的天然卤水高得多。本发明还能从析出钾盐镁矾后的卤水中提取光卤石，随后再将光卤石转化成为钾盐镁矾。按照本发明，实质上可以钾盐镁矾形式从天然卤水中提取出全部钾盐。

按照本发明，将卤水在选择好的顺序中进行混合和蒸发，以避免软钾镁矾的析出。所用的卤水中含有溶解的钠、钾、镁的氯化物和硫酸盐的量具备这样的比例，当它蒸发时，从溶液中先行析出的是软钾镁矾，而后才是钾盐镁矾。将天然卤水蒸发到钾盐饱和，也就是说，蒸发到软钾镁矾开始或将要开始从溶液中析出。然后用氯化镁溶液将卤水组成进行调节，使卤水中镁钾比值增加。当混合后的卤水进行蒸发时，析出氯化钠，一直蒸发到残存的浓缩卤水再次达到钾盐饱和。在进行混合调节的过程中，要加入足够量的氯化镁于软钾镁矾饱和卤水中，把卤水的组成调节到描绘该卤水相图的钾盐镁矾相区。这样，将残存卤水继续进行蒸发，钾就以钾盐镁矾形式析出。

将析出钾盐镁矾后的卤水从钾盐镁矾产品中分离出，进一步蒸发生产光卤石结晶。

从浓缩的光卤石卤水中采用冷却方式回收另一部分光卤石。卤水的冷却可在冬季将卤水保存在储池里来完成。采用蒸发和冷却过程接合起来的方式，常常有效地将析出钾盐镁矾后卤水中的全部钾盐都以光卤石形式结晶析出。残余卤水可以弃去，或者进行处理以回收镁盐。

如果需要的话，可采用适宜于将光卤石转化为钾盐镁矾的卤水与析出的光卤石接触，就可以使光卤石转化为钾盐镁矾。这种卤水必需含有高浓度的硫酸盐，最好是每1000克分子水中至少约含18克分子的硫酸盐。这种卤水中的钠钾比值也应当低，最好是约小于1.5，为了避免氯化钠的析出，约小于1.2较为理想。任何一种卤水，其中每1000克分子水含有约小于63，最好是约小于60克分子氯化镁都可以使用。前述的钾盐镁矾浓缩后的残余卤水最适合于这一目的。当所用的卤水中氯化镁含量高于残余卤水时，就需要更大的体积来分解光卤石。使用低浓度卤水时，在随后处理的各步过程中又会有一部分额外的氯化钠析出。

在光卤石产品中可能会含有不同量的其他可溶性硫酸盐矿物与光卤石混合一起。此外，任何夹带在晶体中的卤水都含有硫酸盐。因此，将光卤石转化为钾盐镁矾时，需加入卤水中的硫酸盐量也就不同。硫酸盐量不够，转化就会不完全。硫酸盐量过多，将生成泻利盐，由于它含有较多的结晶水，不宜作为工厂的原料。

为了把光卤石很好地转化成钾盐镁矾，对每一克分子光卤石而言，总的硫酸盐含量必需至少约有 $1\frac{1}{2}$ 克分子。一般来说，最好不要引入较光卤石充分转化时所需的更为多的卤水量。因此，通常加到光卤石产品中的卤水量，足以提供总计为 $1\frac{1}{2}\sim 2$ 左右克分子硫酸盐(对产品中每一克分子光卤石而言)即可。所有从原卤水中析出的钾盐镁矾可以合并一起作为硫酸钾工厂的原料。

虽然本发明对于组成类似于犹他州大盐

湖天然卤水的加工处理特别有效，但通常也能应用于含有显著量的氯化镁、硫酸镁、氯化钠和氯化钾的天然或人工卤水。

凡技术熟练的人都可以了解到，在本文中所提到的各种特定矿物是具有特征性X—射线衍射图案、物理性质和化学组成的、相互无关的物质。虽然可认为矿物结晶中所含各个离子的空间关系决定矿物本身的结构，但按惯例总是把矿物的化学组成写成经常含有结晶水的无机盐类的结合体。按照这一惯例，将文中涉及到的各种矿物的化学组成列于下表：

钾盐镁矾 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$
 软钾镁矾 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 光卤石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 水氯镁石 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

下列各图说明怎样才能以最好的方式来

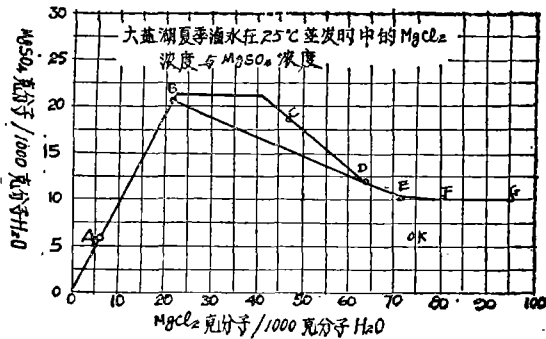


图1 大盐湖典型的夏季卤水中 MgSO_4 浓度与 MgCl_2 浓度的关系

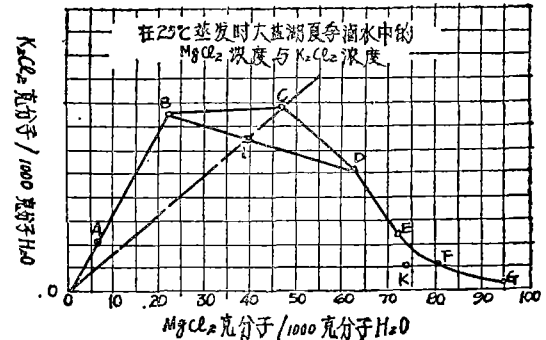


图2 同一卤水中 K_2Cl_2 浓度与 MgCl_2 浓度的关系

实践本发明。

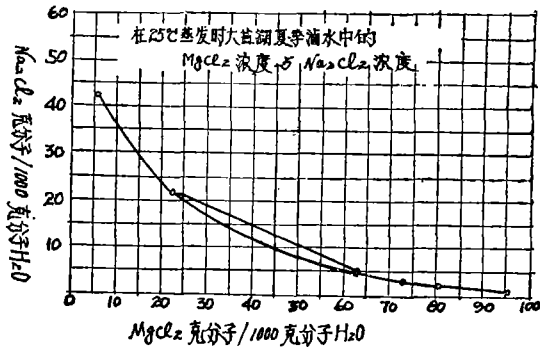


图3 同一卤水中 Na_2Cl_2 浓度与 MgCl_2 浓度的关系

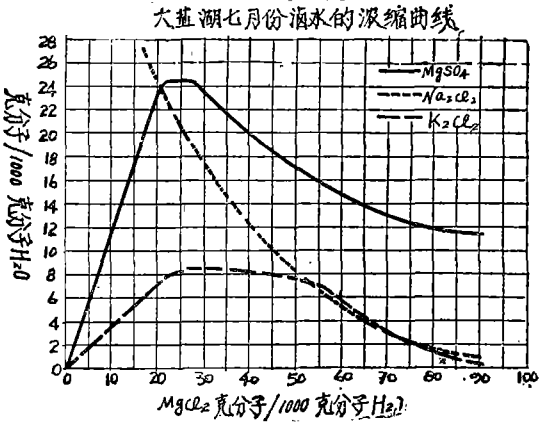


图4 大盐湖七月份的平均组成卤水中 MgSO_4 、 K_2Cl_2 和 Na_2Cl_2 浓度对 MgCl_2 浓度的关系

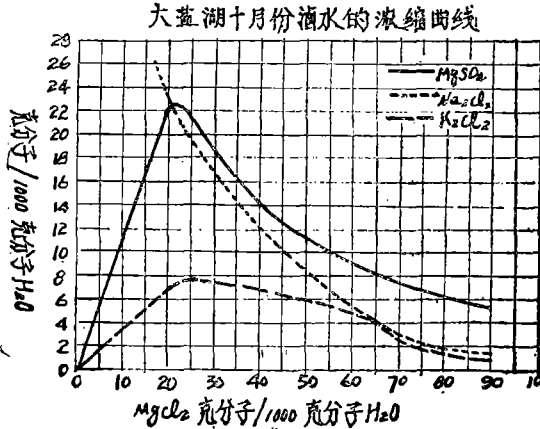


图5 大盐湖十月份卤水中 MgSO_4 、 K_2Cl_2 和 Na_2Cl_2 浓度对 MgCl_2 浓度的类似关系

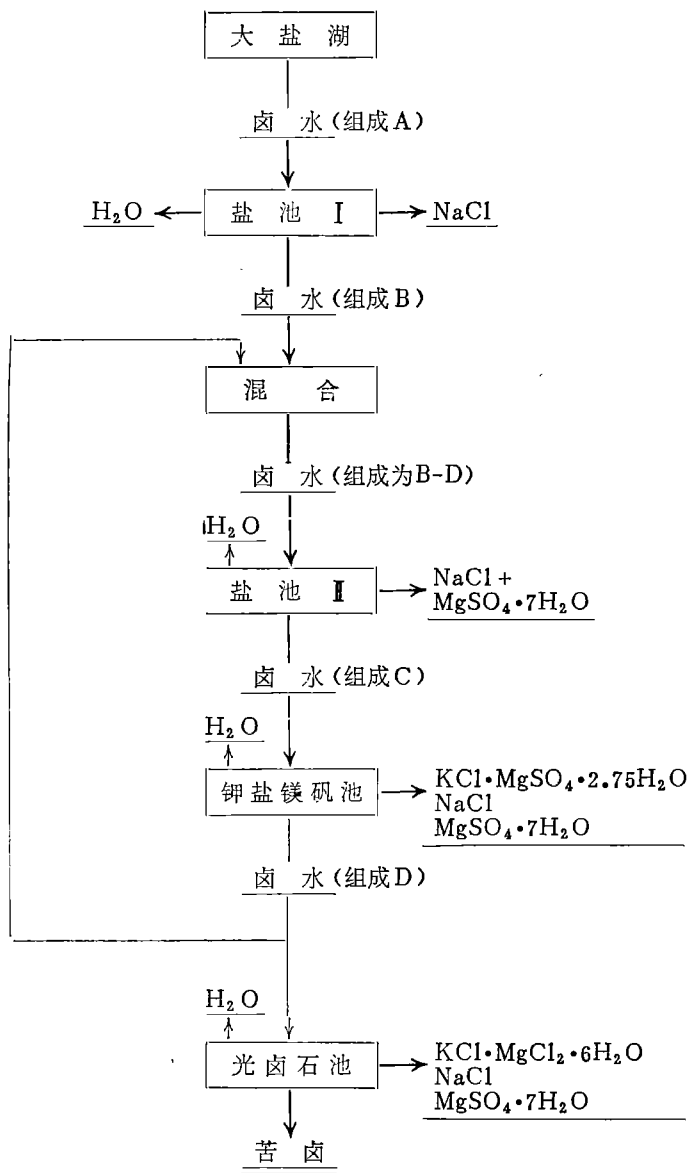


图6 采用循环卤水的回用流程图

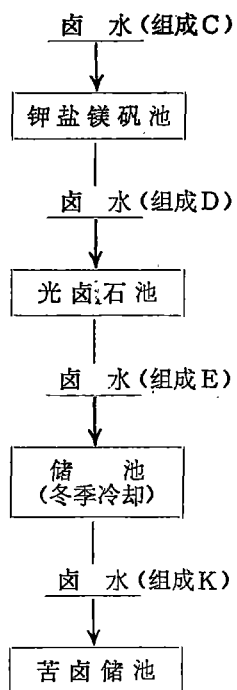


图7 表示生产和分解光卤石的流程图

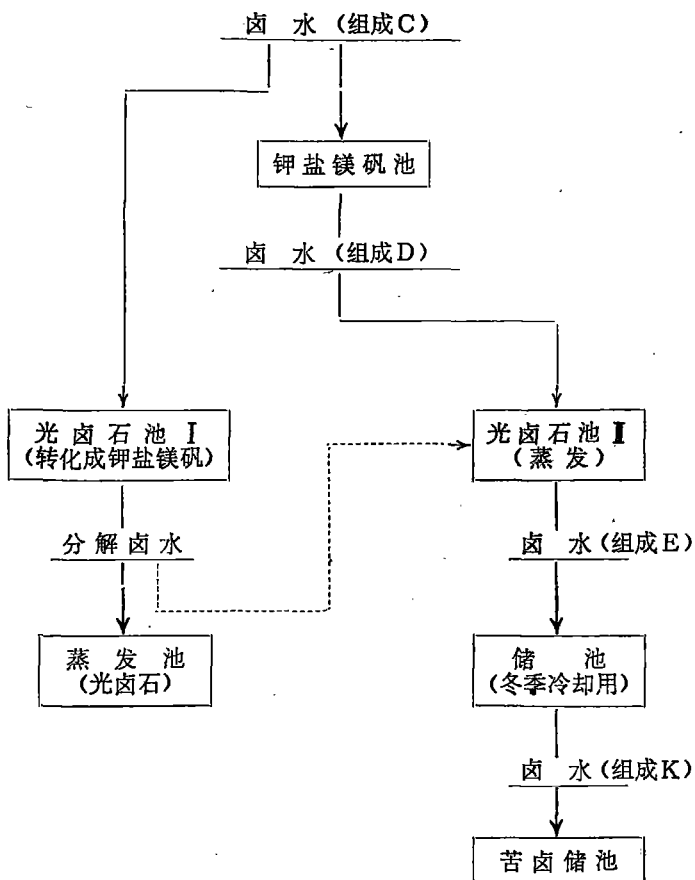


图8 生产和分解光卤石的流程图

参阅图 1、2、3，按照典型的夏季组成卤水曲线来说明蒸发过程。每条曲线上的字母都代表卤水在 25℃ 等温蒸发过程中所获得的特定卤水组成。在指出的 $MgCl_2$ 浓度上同

样的字母引用同一卤水的组成。表 1 列出浓度曲线上特别标出的几种卤水的性质，同时列出了每一种卤水的组成。

表 1 特征性卤水的组成

标记字母	卤 水 说 明	重 量 百 分 含 量				
		$SO_4^{=}$	Mg^{++}	K^{+}	Na^{+}	Cl^{-}
A	大盐湖卤水	2.2	1.2	0.7		
B	开始析出软钾镁矾	7.5	4	2.2		
C	开始析出钾盐镁矾	6.6	5.9	2.2		
D	开始析出光卤石	4.3	6.8	0.8		
E	光卤石区的居间卤水	4.1	7.5	0.8		
F	光卤石基本上析出后的卤水	3.6	8.1	0.3		
G	开始析出水氯镁石	3.5	9.1	0.1		
K	将卤水 E 冷到 0℃ 时的卤水	2.2	7.4	0.3		

这些图和表 1 只是一种解释性示例。因此，就必须懂得图 1、2 和 3 中的各个曲线也只是相近的近似值。虽然，按图例中（如表 1 所示）所规定的卤水进行叙述是合适的，但这些技术却只是粗略的结果。例如，在 CD 所示的曲线范围内会有一些软钾镁矾与钾盐镁矾一并析出。然而实际情况是，任何可能形成的软钾镁矾都会很快地转化为钾盐镁矾。这样，在曲线上由接近 C 点的一些点所表示的卤水都可以认为是已无软钾镁矾，而对钾盐镁矾是饱和的。同样，曲线上接近 D 点的那些点所表示的卤水，可以认为是已无钾盐镁矾，而对光卤石是饱和的。为了方便起见，在下面的叙述中对于工业上不那么重要的一些细节，将予以忽略，而着重强调本发明实践中所必需了解的一些大的反应和效果。

从表 1 和有关图中可以看出，当卤水从组成 A 蒸发到组成 B 时，从溶液中析出的是 $NaCl$ 。在进一步的蒸发过程中，另一部分氯化钠与水合硫酸镁盐和软钾镁矾一起从溶液中析出。沿着 BC 线析出的是低品位钾盐，按烘干的重量计，其中约含 4 % 左右的

钾。“烘干重量”意味着并不存在游离水。然而这一阶段的析出物中含有的钾量，却可以达到原始卤水中钾含量的 40 %。进一步沿着 CD 线进行蒸发时，钾盐镁矾将与另一部分氯化钠和硫酸镁水合盐一起析出。钾盐镁矾结晶产物对于钾来说是高品位的，其中按烘干重量计，含钾量高达 8~10 % 左右。更重要的是产品中氯化钠含量相当少；同时含有相当多的硫酸镁水合盐，其中硫酸盐部分是提供硫酸钾工厂原料中所需要的组份。遗憾的是，钾盐镁矾产品中的含量只占原料卤水中钾总含量的 30~40 % 左右。沿 DE 线蒸发的结果将析出另一部分氯化钠、硫酸镁水合盐和光卤石。虽然得到的光卤石品位相当高，但光卤石中每一克分子 KCl 同时带有一克分子 $MgCl_2$ 和六克分子水。光卤石结晶通常都是很细小的，同时又是从相当粘稠的卤水中析出的。因此，这些结晶产品中就会含有高百分率的夹带卤水，其中含有另一部分水和氯化镁。氯化镁和结晶水在硫酸钾工厂的原料中都是不希望有的成份。游离水也是如此。沿着 EF 线进一步蒸发时，由于同时析出六水硫酸镁和别的盐类，将使结晶析出

的另一部分光卤石的品位较低。在F点和F点之后,由于大量钾盐已经从溶液中析出,因此,这时候析出的固体盐中只含有少量的钾盐。在G点,溶液中氯化镁已超过了溶解度,因而结晶析出水氯镁石。

按照本发明,将大盐湖卤水在不同蒸发阶段进行处理时,可生产高品位钾盐镁矾,而避免软钾镁矾析出。虽然也生产光卤石,但可以将它分解并转化成为钾盐镁矾,从而排除产物中的氯化镁。本法原卤水中的绝大部分钾都在钾盐镁矾产物中加以回收,其中含有适合于生产硫酸钾时所需的氯化钾和硫酸镁的比例。

图6说明按本发明要求处理的结果,将提高钾盐产品的品位,同时最大限度地从卤水中回收全部钾盐。这样,将大盐湖卤水泵入盐田中,并按一般的实践进行日晒蒸发,一直浓缩到钾盐饱和,就是说一直浓缩到卤水组成接近于图中D点组成的循环卤水混合,并将卤水组成调节到BD线上的相应点。在BD线上混合后卤水的准确组成取决于进行混合的卤水量的比例。虽然在大范围内的混合物都是可以利用的,但更好的混合比例,是使得到的混合卤水组成接近于点L(图2)。当这样组成的卤水进行蒸发时,在接近于C点处,卤水达到钾盐饱和,并开始从溶液中析出钾盐镁矾。因此,就避开了整个软钾镁矾固相区,使析出的钾将以钾盐镁矾形式代替正常蒸发析盐过程中析出的软钾镁矾。卤水组成在BD线上愈是接近B点,在蒸发时就会产生一些软钾镁矾,而氯化钠析出量也会增加。当卤水组成愈接近BD线上的D点时,蒸发过程就不会析出软钾镁矾,但是由于只有在氯化镁变得更浓的情况下,钾盐才会得到饱和。所以在蒸发时,就会按比例地产生较少的钾盐镁矾和较多的光卤石。

可以期望,除了图6中所示的循环卤水外,还可以使用其他卤水与组成B的卤水互相混合。任何一种含有被蒸发卤水中的主要组份,同时还具有比卤水B中更高的Mg/K

克分子比值的溶液,都可以用来与卤水B相混合,并使混合后卤水组成落在图1和图2的BCD线的下面,同时落在图3中的BCD线上面。在任何情况下,最好将卤水组成调节到大致位于图中O点和C点的连线上。这样,在蒸发过程中,当溶液组成接近于C点时将达到钾盐饱和。

与前面提到的使用循环的浓氯化镁卤水,从溶液中析出氯化钾的建议相反,宁可循环使用较低浓度的氯化镁卤水。在任何情况下,循环卤水内的每1000克分子水中,应含有约小于72克分子的氯化镁,使用具有光卤石区组成的循环溶液(其组成由DE线上的点来决定),其结果将产生更大比例量的光卤石。因此,循环用的卤水中每1000克分子水含有氯化镁量最好不超过约63克分子。按照本发明,最好是从盐田中排出组成为B的卤水与钾盐镁矾池中排出的组成为D的一部分卤水混合,使之产生组成为L的卤水。这样调节好的卤水在另一个盐田中进行蒸发,使另一部分氯化钠和一些泻利盐析出,直到卤水再达到钾盐饱和为止,即达到卤水的组成接近图中C点。将这种组成的卤水送到一个或几个钾盐镁矾池中去,进一步蒸发使钾盐镁矾与部分氯化钠和泻利盐一起析出,直到卤水的组成相应地接近于D点。一部分这种卤水(组成D)以适当的比例循环到前述的混合过程中去。把其余部分组成为D的卤水从钾盐镁矾池中排出,继续送往一个或几个光卤石池中去,进一步蒸发和(或)冷却以生产光卤石。

光卤石和钾盐镁矾可以在混合后送往工厂作为生产各种钾盐的原料,或者将光卤石进行处理以生产另一部分钾盐镁矾。光卤石转化成为钾盐镁矾是另一发明的特点,它可以单独进行,或者与前面所述的过程一并进行,以避免软钾镁矾析出。

如图7所示,从钾盐镁矾池中放出的卤水(组成D)送往光卤石池I中去,进一步蒸发结晶光卤石。将组成E的卤水从光卤石池

I 中排出, 并送往储池。如图 8 所示, 卤水 D 周期性地从光卤石池 I 中排出, 并送到光卤石池 II。将光卤石池 I 中的卤水放干后, 加入组成为 C 的卤水使其中的光卤石转化成为钾盐镁矾。分解光卤石后得到的卤水, 在光卤石池 I 中继续蒸发, 析出另一部分钾盐镁矾。分离析出钾盐镁矾后的分解卤水并进一步蒸发以生产另一部分光卤石。生产这一部分光卤石的适当方法是将析出钾盐镁矾后的分解卤水, 从光卤石池 I 循环到光卤石池 II 中去。当光卤石池 I 用作分解池时, 将来自钾盐镁矾池, 组成为 D 的卤水送往光卤石池 II 去蒸发。将来自光卤石池 II, 组成为 E 的卤水送往储池在冬季将储池中的卤水冷却, 便结晶析出另一部分光卤石。在最冷时将组成接近于 K 的卤水从储池中排出, 并送往苦卤储池中去。存留于光卤石储池中的光卤石结晶产品采用其他光卤石分解所用的方法, 使它与卤水 C 接触而分解。

光卤石转化成钾盐镁矾的另一方法是, 将排去卤水后的光卤石结晶产品再溶解于水; 将所得的光卤石溶液循环到钾盐镁矾中去。这样的循环对图 1、2 和 3 中绘出的曲线形状的影响是很小的。因此宁可使用从氯化钠池中分离出来的残存卤水 (即浓缩的钾盐镁矾卤水) 与光卤石接触, 让光卤石再次溶解到溶液中去, 使残留的卤水富含光卤石。采用一般卤水蒸发的方式, 从富含光卤石的残存卤水中析出钾盐镁矾。

在图 4 和 5 中的曲线表示气候变化对大盐湖卤水的影响。虽然曲线的微细形状会逐月地发生显著的变化, 然而它们一般的相对形状却仍保持一样。因此, 与图 1、2 和 3 有关的过程概况, 在整个操作季节, 仍然是有效的。其他来源的卤水也可以在本发明的指导下进行处理, 虽然在图上由 A 经 L 所表示的点是相当于在浓度上有些不同的氯化镁。由图 1、2 和图 3 中所示的那样一些浓缩曲线所决定的任何一种卤水都可以按照本发明进行处理, 以钾盐镁矾形式回收原卤水

中的全部钾盐。

下述示例给予本发明进一步地说明:

例 I: 将大盐湖的夏天卤水作为原料泵入盐池内。卤水经日晒蒸发一直浓缩到每 1000 克分子水中含 22 克分子的氯化镁。原卤水的每 1000 克分子水中蒸发掉 717.3 克分子水时, 析出 36.18 克分子的氯化钠。浓缩到这样的卤水与循环, 析出钾盐镁矾的卤水 (每 1000 克分子水约含 63 克分子氯化镁) 混合, 混合比大致相应于 3 比 2。混合调节后的卤水组成是每 1000 克分子水中约含 40 克分子的氯化镁。然后把调节好的卤水泵到第二个盐池中去并进行蒸发, 析出氯化钠和泻利盐的量, 按原卤水中每 1000 克分子水计, 分别为 3.54 和 0.62 克分子, 由此生成的残存卤水的浓度为每 1000 克分子水中约含 47 克分子的 $MgCl_2$ 。残存的卤水泵到钾盐镁矾池中并进一步蒸发, 直到卤水浓度为每 1000 克分子水中约含 63 克分子的 $MgCl_2$ 。析出的盐量按原料卤水中每 1000 克分子水计, 是 3.25 克分子钾盐镁矾、0.70 克分子 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 2.18 克分子 Na_2Cl_2 。在第二个盐池和钾盐镁矾池中的总蒸失水量, 按原料卤水中每 1000 克分子水计, 为 165.0 克分子。大部分 (大约 70%) 析出钾盐镁矾后的卤水循环到混合池中, 而其余部分送往光卤石池。在光卤石池中进一步蒸发后, 按原料卤水中每 1000 克分子水计, 将析出 0.65 克分子光卤石、0.26 克分子 Na_2Cl_2 和 0.63 克分子 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 。当卤水浓缩到每 1000 克分子水中约含 72 克分子 $MgCl_2$ 后, 便送往储池。卤水在储池中一直保留到冬天。当卤水温度达到 $0^\circ C$ 左右时, 用泵将它送到苦卤储池。留在池中的结晶产物按原卤水中每 1000 克分子水计, 约含 0.25 克分子光卤石, 几乎不含 Na_2Cl_2 , 同时约含 0.48 克分子 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。

例 II: 在按例 I 进行一个周期的操作后, 排干光卤石池, 将具有与例 I 中残存卤水相似组成 (每 1000 克分子水中含 47 克分

子 MgCl_2) 的卤水泵入光卤石池中。该卤水的组成 (按克分子计) 按 1000 克分子水计约为:

MgSO_4	18.5
MgCl_2	47.0
K_2Cl_2	7.66
Na_2Cl_2	9.0

将足够量的卤水泵入排干后的光卤石池中, 使所有的结晶固体盐中 (包括夹带的卤水) 以每一克分子光卤石计, 约含 2 克分子 MgSO_4 。在 5 天之内, 光卤石实际上全部被分解, 并转化为钾盐镁矾。在结晶产物中每一克分子光卤石大约将收获 1.1 克分子钾盐镁矾。这一过程形成的分解卤水的组成 (每 1000 克分子水中的克分子数) 是:

MgSO_4	12
-----------------	----

MgCl_2	60
K_2Cl_2	5.4
Na_2Cl_2	5

将这种卤水泵到盐田中去, 让其浓缩到每 1000 克分子水约含 63 克分子 MgCl_2 。结果, 将产生另一部分钾盐镁矾和光卤石。

本发明可以分批或连续的方式进行。虽然现在认为日晒蒸发是最经济的, 但也可以用其他的卤水蒸发方式代替日晒, 或与日晒配合使用。为了易于理解, 各个例子都使用某种最适合的 MgCl_2 浓度的特定卤水。必须认识到, 虽然这些浓度对于特定卤水来说是最适合的, 但在一年的不同季节里和使用组成有些不同的原料卤水时, 宁可使用浓度略有不同的卤水。

译自美国专利 3,589,871(1971)

离子交换膜电渗析法浓缩各种 卤素化合物溶液

1. 绪 言

离子交换膜电渗析法浓缩溶液, 所得到的浓缩液浓度尽可能高是有利的, 但是, 离子迁移通过膜时伴随着有水的迁移, 因此浓缩液能达到的最高浓度是有限度的。

在膜法电渗析浓缩过程中, 存在有离子电迁移伴随的水即电渗透水 (水合水) 和由浓度差所引起的扩散水。作者们^[1]以前曾各自定量地把它们加以区分, 确立了处理它们的一般实验式, 提出了离子交换膜法测定离子水合水量的方案。

本报告使用现在浓缩海水用的离子交换膜, 进行了各种卤素化合物溶液的电渗析浓缩, 用同前一报告相同的方法测定浓缩浓度,

生成液量, 电流效率及水合水量等, 对各卤素化合物的结果作了比较讨论。

2. 实 验

实验用的是阳离子交换膜 (Neosepta CL-2.5T) 和阴离子交换膜 (Neosepta AV-4T) 交互排列组装的 13 室电渗析槽。每张膜的有效面积为 52 平方厘米。膜间隔, 浓缩室为 6 毫米, 稀释室为 13 毫米。原液 (稀释室液) 的流通途径及浓缩室液的采取方法, 与以往的报告^[2]大体相同。原液盐的浓度都约为 1 当量。每室溶液流量约为 400 毫升/分 (流速约 1.8 厘米/秒), 温度是 30℃。

电流密度在 1—6 安/厘米² 范围内变化, 在各种条件下, 都进行 10 多个小时以上的预