



Study of Simulated Kinetics Mining Underground Carnallite

Ma-Yanfang^{1,2}, Li-Kanshe^{1,*}, Zhang-Zhihong², Zhou-Bing¹, Wang-Jiankang³, Hu-Tianqi³

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science And Technology, Xi'an, China

²Qinghai Institute of Sakes Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, China

³Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Email address:

mayanfang@isl.ac.cn (Ma-Yanfang), 1935034869@qq.com (Li-Kanshe), 727314694@qq.com (Zhang-Zhihong)

*Corresponding author

To cite this article:

Ma-Yanfang, Li-Kanshe, Zhou-Bing, Zhang-Zhihong, Wang-Jiankang, Hu-Tianqi. Study of Simulated Kinetics Mining Underground Carnallite. *Science Discovery*. Vol. 4, No. 6, 2016, pp. 462-466. doi: 10.11648/j.sd.20160406.29

Received: November 6, 2016; **Accepted:** December 19, 2016; **Published:** December 28, 2016

Abstract: Leaching and mining underground carnallite is a new mining technique which is based on the mining area ecological environment without destroying and have low investment and cost. For the temperature which is the key factor to affect leaching and mining carnallite, we found that rising rate of ion concentration of magnesium in leaching and mining liquid is quicker with the increase of temperature by researching model of leaching and mining underground carnallite, stumm equation of carnallite dissolving was established with ion concentration of magnesium in leaching and mining process, and relation of $t-T-C_{Mg^{2+}}$ was established simultaneously, the ion concentration of magnesium in leaching and mining liquid was predicted at a certain time and temperature in leaching and mining process, it made a theoretical guidance for leaching and mining underground carnallite technology.

Keywords: Mining Underground, Carnallite, Temperature, Kinetics

对地下溶采光卤石动力学模拟的研究

马艳芳^{1,2}, 李侃社^{1*}, 张志宏², 周彬¹, 王健康³, 胡天琦³

¹西安科技大学化学与化工学院, 西安, 中国

²中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 中国

³中国科学院大学化学工程系, 北京, 中国

邮箱

mayanfang@isl.ac.cn (马艳芳), 1935034869@qq.com (李侃社), 727314694@qq.com (张志宏)

摘要: 地下溶浸开采光卤石矿是一种新的开采技术, 不破坏矿区的生态环境为基础, 投资少, 成本低。针对影响溶采光卤石矿的关键因素-温度, 通过光卤石矿的地下溶采模拟实验研究发现, 随着温度的升高溶采液中 Mg^{2+} 浓度升高速率加快, 并建立了以 Mg^{2+} 浓度表示的溶采过程中的光卤石溶解stumm方程, 同时建立了 $t-T-C_{Mg^{2+}}$ 关联式, 预测溶采过程中某一时间、温度下溶采液中 Mg^{2+} 浓度, 为地下溶采光卤石工艺作出理论指导。

关键词: 地下溶采, 光卤石, 温度, 动力学

1. 引言

地下溶浸采矿是利用适宜的化学溶液,有时需借助某种细菌的生物化学作用,就地溶解、浸出、提取、回收矿石中有价成分的一种采矿新技术[1, 2]。

光卤石是一种含 MgCl_2 和 KCl 的非调性复盐[3]。在氯化钾生产过程中,光卤石矿是比较广泛的原料。在我国邻近的国家有着丰富的钾盐矿,如老挝万象、非洲刚果钾盐矿床,储量可观。因此,许多学者认为[4-6]着眼于国内外丰富的固体钾盐资源的开发利用,来缓解我国钾肥紧缺问题是十分的必要,也是我国必须长期坚持的一项基本策略。

地下溶采光卤石工艺,利用固液转换方式将光卤石矿中的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 转移至液相,液相可作为生产钾肥原料。文献[7]研究工作主要集中在氯化钾饱和段的影响光卤石溶解动力学因素。通过地下溶采工艺获得氯化钾未饱和的溶液,本文针对该溶液中的 Mg^{2+} 浓度变化规律,研究影响光卤石溶解动力学的关键因素温度,研究发现,温度越高溶采液中 Mg^{2+} 浓度升高速率越快,总结了地下溶采光卤石中温度对溶解速率的影响规律,从而对地下溶采提供理论指导。

2. 实验

2.1. 原料组成

光卤石矿取自非洲刚果地下775米钻孔岩心,其化学组成见表1,原矿衍射结果见图1。

表1 光卤石化学组成(%)。
Table 1. Chemical constitution of carnallite (%).

组成	K	Mg	Na	Cl
含量	6.77	7.78	17.70	39.11

实验原料以氯化钠(NaCl)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为主要成分的光卤石矿,用作生产钾肥的原料。

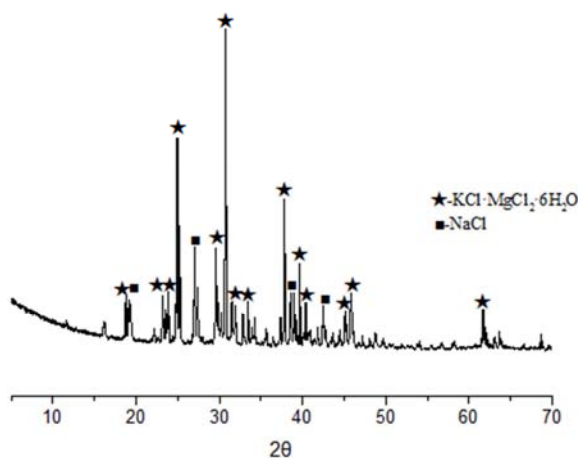


Fig. 1. Diffraction of carnallite.
图1 光卤石矿衍射图。

2.2. 实验方案

溶采工艺是将光卤石中的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 全部转入液相中的过程。根据 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- — H_2O 相图,光卤石固相点位于图2中的A点,溶解后得到液相点位于图2中的B点, E点为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 NaCl 共饱点。文献中报道主要集中在固相点到 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 NaCl 共饱点区域的光卤石溶解动力学研究,即区间A→E,研究体系点位于E点附近。本文研究固相点到液相点之间区域光卤石溶解动力学,即区间A→B1、B2、B3,研究体系点位于 KCl 和 NaCl 共饱线附近。通过相图计算,A→E区间的矿水比为0.5:1, A→B1、B2、B3区间的矿水比为1:2.0~4.0,两个区间组成有明显差异。

本研究原料组成由图1得知,由 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 组成,图2中Car的位置是纯光卤石在相图中的干盐点($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),原料的干盐点位于图2中A的位置。当加入溶剂(水)之后,光卤石会发生溶解,其溶解过程中首先镁发生溶解,其次钾溶解。由光卤石为原料获得钾存在两个过程,一.如本文所述,先用溶解将地下光卤石溶解,获得含钾溶液,然后将该溶液经晒卤之后获得新的钾矿,再将钾矿加工成钾产品;二.从地下直接开采光卤石矿,然后加入合适的溶剂(水),完成光卤石的溶解、结晶,该过程首先使光卤石中的镁、钾溶解,随后 K^+ 达到过饱和状态从而 KCl 结晶。

B1、B2、B3,指三个不同温度下获得含钾矿物在该相图的位置,溶解过程是从A分别到B1、B2、B3的过程。

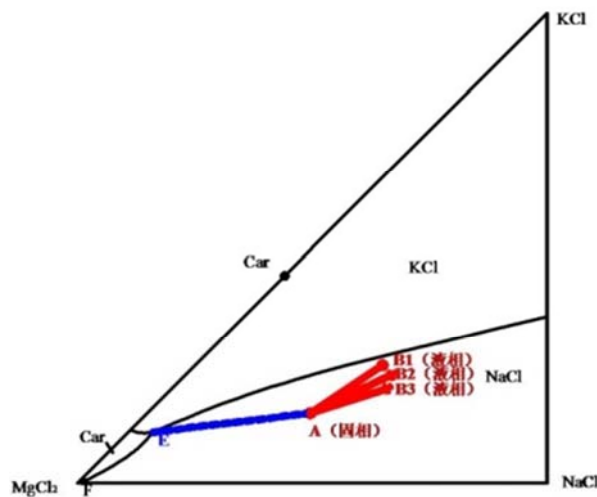


Fig. 2. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- — H_2O phase diagram and point of solid and liquid phase at 25°C.

图2 25℃ Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- — H_2O 相图及固、液相点。

试验方法:称取一定重量光卤石,置于溶腔中,加入溶溶剂-水,恒温水浴锅调节温度,蠕动泵调节流速,在不同分解时间取液样进行化学分析,示意图见图3。K含量测定采用季铵盐容量法;Mg含量测定采用EDTA容量滴定法;Cl含量测定采用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 容量法;Na含量测定采用离子平衡差减法[8]。实验过程中,通过对原料的计量称重后,加入溶腔内的水量是有一定范围的,而且一次加入。取样品是在实验装置中设置取样口,按实验所设置时间定期取样。

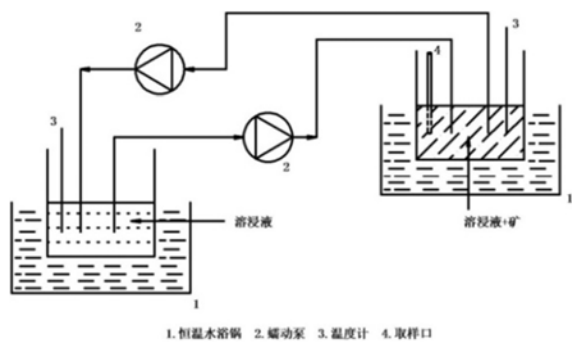


Fig. 3. Schematic diagram of experimental.
图3 实验示意图。

3. 结果与讨论

在一定浓度范围内影响光卤石溶解速度主要由分解温度、溶解液流速、液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度的影响[9-11]。本文研究溶采液温度对光卤石溶解过程的影响，以 Mg^{2+} 在液相中的浓度变化研究溶采中光卤石溶解过程。在一定的流速下(0.0275m/S、0.0175m/S、0.0083m/S)，于298.15、323.15、348.15K下液相中 Mg^{2+} 浓度变化，结果见图4、5、6。

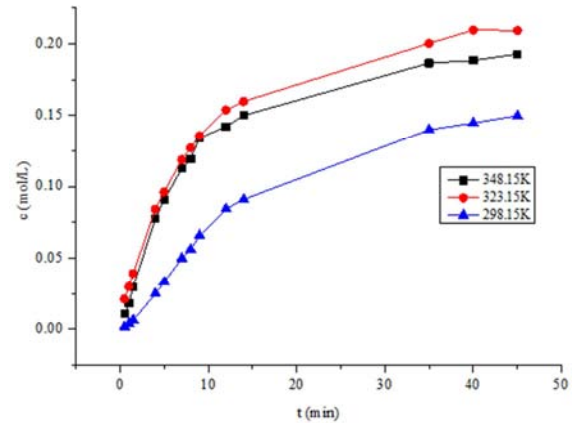


Fig. 4. Concentration of Mg^{2+} in decomposition liquid versus time in different temperature (flow rate0.0275m/S) .
图4 不同温度下分解液中 Mg^{2+} 浓度随时间变化规律(流速0.0275m/S)。

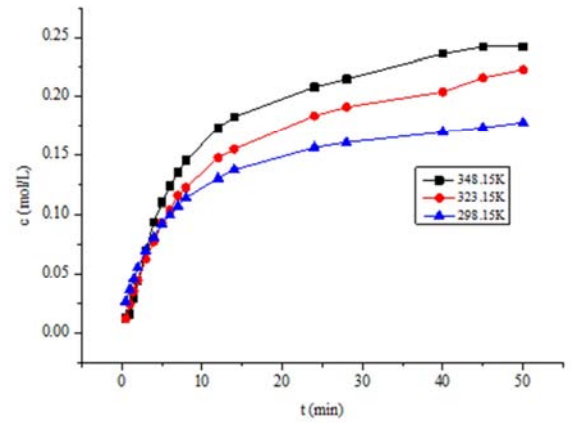


Fig. 5. Concentration of Mg^{2+} in decomposition liquid versus time in different temperature (flow rate0.0175m/S) .
图5 不同温度下分解液中 Mg^{2+} 浓度随时间变化规律(流速0.0175m/S)。

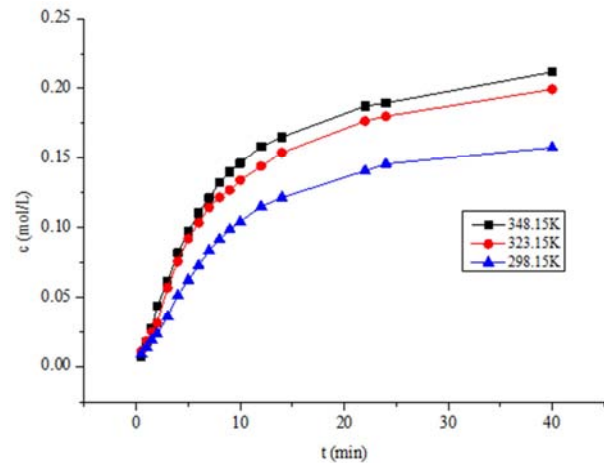


Fig. 6. Concentration of Mg^{2+} in decomposition liquid versus time in different temperature (flow rate0.0083m/S) .
图6 不同温度下分解液中 Mg^{2+} 浓度随时间变化规律(流速0.0083m/S)。

温度对光卤石溶解速率的效果显著，随着温度的升高， Mg^{2+} 在液相中的浓度也升高。以 Mg^{2+} 浓度变化建立溶解动力学方程，研究光卤石溶解动力学过程，利用stumm方程[12-14]：

$$\frac{dc}{dt} = k(c_0 - c)^n \tag{1}$$

其中 C 、 C_0 - Mg^{2+} 浓度 (mol/L)； n -反应级数； t -时间 (min)； k -为溶解速率常数。

借助计算机编程matlab计算，分别得到不同流速下对应的 k 、 n 值，计算结果见表2、3、4。

表2 n、K值(流速0.0275m/S)。
Table 2. Numerical value of n、K (flow rate 0.0275m/S) .

序号	温度(k)	n	k
1	298.15	2.8134	-4.2653
2	323.15	2.5767	-5.7884
3	348.15	2.6744	-4.9816

流速0.0275m/S时光卤石的溶解动力学方程用 Mg^{2+} 浓度的变化拟合stumm方程：

1) 298.15K， Mg^{2+} 溶解动力学方程：

$$\frac{dc}{dt} = -4.2653(2.070 - c)^{2.8134} \tag{2}$$

2) 323.15K， Mg^{2+} 溶解动力学方程：

$$\frac{dc}{dt} = -5.7884(0.222 - c)^{2.5767} \tag{3}$$

3) 348.15K， Mg^{2+} 溶解动力学方程：

$$\frac{dc}{dt} = -4.9816(0.1620 - c)^{2.6744} \tag{4}$$

表3 n、K值(流速0.0175m/S)。
Table 3. Numerical value of n、K (flow rate0.0175m/S) .

序号	温度(k)	n	k
1	298.15	2.1610	-4.7435
2	323.15	2.2950	-3.4591
3	348.15	2.3635	-3.3271

流速0.0175m/S时光卤石的溶解动力学方程用 Mg^{2+} 浓度的变化拟合stumm方程:

1) 298.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -4.7435(0.251 - c)^{2.1610} \quad (5)$$

2) 323.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -3.4591(0.225 - c)^{2.2950} \quad (6)$$

3) 348.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -3.3271(0.179 - c)^{2.3635} \quad (7)$$

表4 n、K值 (流速0.0083m/S)。

Table 4. Numerical value of n, K (flow rate 0.0083m/S).

序号	温度(k)	n	k
1	298.15	2.6657	-8.5916
2	323.15	2.9356	-8.0715
3	348.15	3.0141	-7.7951

流速0.0083m/S时光卤石的溶解动力学方程用 Mg^{2+} 浓度的变化拟合stumm方程:

1) 298.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -8.5916(0.236 - c)^{2.6657} \quad (8)$$

2) 323.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -8.0715(0.219 - c)^{2.9356} \quad (9)$$

3) 348.15K, Mg^{2+} 溶解动力学方程:

$$\frac{dc}{dt} = -7.7951(0.167 - c)^{3.0141} \quad (10)$$

方程(2) - (10) 分别描述了某一流速下用 Mg^{2+} 浓度的变化拟合的光卤石溶解动力学方程, 为了能够更全面的认识光卤石溶解过程, 需要研究温度为变量时的动力学参数和方程。通过计算机编程模拟计算, 得到反应级数n与温度文件的关联方程:

$$n = 0.01T - 0.0937 \times 10^{-4}T^2 + 0.011 \quad (11)$$

反应级数n与速率常数k之间的关联方程:

$$K = 4.77n - 17.51 \quad (12)$$

由方程(11)、(12) 将建立了确定流速, 某一温度下用 Mg^{2+} 浓度描述的光卤石溶解动力学方程。

通过对模型和由实验数据计算得到的反应级数n(图7), 实验值和计算值之间的比较, 误差小于1.34%, 说明所拟合的关联式吻合较好, 参数合理。

本文地下溶采光卤石模拟实验研究, 初步将 $t-T-C_{Mg^{2+}}$ 浓度建立起了关联式, 即在流速不变的条件下, 可以计算出某一时间、温度对应的溶采液中的 Mg^{2+} 含量, 对地下溶采提供理论指导。

4. 结论

本文通过对地下光卤石溶采模拟过程的研究, 组装溶采模拟装置, 加入适量的溶采剂, 利用固液转换方式将光卤石矿中的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 转移至液相, 获得氯化钾未饱和的溶液, 可作为生产钾肥原料, 本文通对该溶液中 Mg^{2+} 浓度变化规律和影响光卤石溶解动力学的关键因素温度的研究, 发现等温溶采过程符合stumm模型, 并分别建立了三个典型温度下的 Mg^{2+} 溶解动力学方程。研究表明, 温度对光卤石溶解过程影响较大, 建立了不同温度下温度与溶解速率常数之间的关系, 并给出了光卤石溶解过程中 $t-T-C_{Mg^{2+}}$ 浓度关联式, 预测溶采过程中某一时间、温度下溶采液中 Mg^{2+} 浓度, 对地下溶采光卤石工艺控制计算提供理论依据。

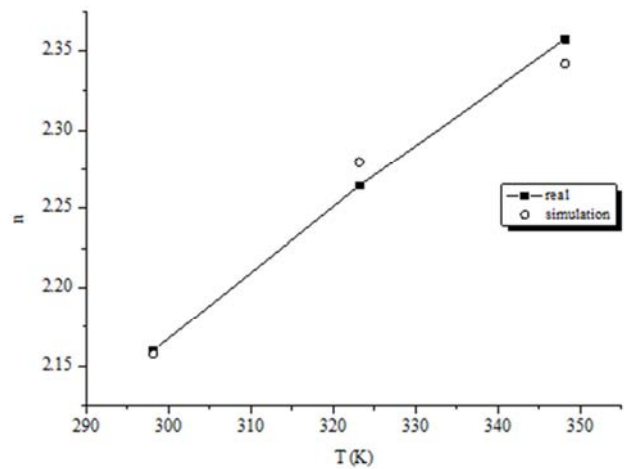


Fig. 7. Relation of temperature and order of reaction.

图7 温度T与反应级数n关系。

致谢

本文获青海省盐湖资源综合利用重点实验室开放基金项目(项目批准Q-SYS-2014-KF-05)、陕西省自然科学基金研究计划资助项目(项目批准号2014JQ1034)、陕西省教育厅科研计划项目资助(项目编号: 2013JK0583)支持。

参考文献

- [1] 王卉, 加速发展我国地下溶浸采矿技术, 中国矿业, 1997, 34(6): 8-11。
- [2] 赵贺永、谭凯旋、刘绘珍. 地下溶浸采矿技术与我国铀矿山的可持续发展, 矿业快报, 2005, 438(12): 1-3。
- [3] 保积庆, 夏树屏, 光卤石在芒硝溶液中溶解和转化动力学[J], 盐湖研究. 1995, 3(3): 40-47。
- [4] 钱自强, 投资开采邻国钾盐是解决国内钾盐资源短缺的重要途径, 化工地质, 1993, 3(15): 54-60。

- [5] 林耀庭, 泰国钾盐地质考察及启迪, 四川地质学报, 1991, 1(11):303-309。
- [6] 林耀庭, 颜仰基, 四川盆地西部富钾卤水水文地球化学特征及其成因意义探讨, 1996, 4(1):1-12。
- [7] 田红斌, 察尔汗盐湖卤水相图数学模型的建立及应用, 海湖盐与化工, 2002, 31(6):28-31。
- [8] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1988。
- [9] 张开勇, 唐娜, 廉颖. 光卤石分解制备氯化钾结晶过程分解液浓度特性研究[J]. 盐业与化工, 2009, 39(1):3-6。
- [10] 朱建荣, 肖学英, 张志宏, 董生发, 马艳芳, 张永峰, 杜建宁. 用液相组成研究昆特依盐湖光卤石矿分解[J], 无机盐工业, 2012, 44(1):37-39。
- [11] 张开勇, 光卤石分解过程分解液浓度特性及动力学研究, 天津科技大学研究生学位论文。
- [12] 夏树屏, 洪显兰, 高世扬. 光卤石分解制取氯化钾工艺原理的研究[J]. 海湖盐与化工, 1993, 23(2):10:15。
- [13] S. Vyazovkin, The Application of Isoconversional Methods for Analyzing Isokinetic Relationships Occurring at Thermal Decomposition of Solids. Journal of Solid State Chemistry, 114 (1995) 392-398.
- [14] Vyazovkin S, Wight C. A. 1999, Thermochim. Acta, 341, 53-68.