

## 技术进展

# 新疆罗布泊硝酸盐矿开发利用研究 及技术进展

黄雪莉

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:**新疆罗布泊硝酸盐矿可分为天然硝酸钠矿和天然硝酸钾矿2种,其中后者包括固体矿和晶间卤水。介绍了利用该地硝酸盐矿生产硝酸钠、硝酸钾的基础理论研究进展及生产技术进展,指出了工艺改进的方向以及需要进行的理论研究工作。

**关键词:**硝酸钠;硝酸钾;硝酸盐矿;新疆罗布泊

**中图分类号:**TQ126.25

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)07-0010-03

## Advances in research and technology with nitrate in Xinjiang Lop Nur

HUANG Xue-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** The nitrate in Xinjiang Lop Nur exists in two forms: natural sodium nitrate mine and natural potassium nitrate mine, the latter includes solid mine and intercrystal brine. And advances in the basic theoretical research and production technologies by utilization of local nitrate mine to produce salt nitrate are introduced in this paper. The direction of improving production technology and theoretical research focused on is also suggested.

**Key words:** sodium nitrate; potassium nitrate; salt nitrate; Xinjiang Lop Nur

我国新疆位于欧亚大陆腹地,气候干旱,盐湖、盐滩众多,但以在新疆吐鲁番—鄯善—哈密一带及罗布泊发现的天然硝酸盐矿最为独特,是目前为止在我国发现的唯一的天然硝酸盐矿。该矿分为两大类:一是天然硝酸钠矿——钠硝石,分布于吐哈盆地的钠硝石矿床(点)大体沿兰新铁路东西向断续绵延400 km以上,其中小草湖钠硝石矿床和火焰山南麓赛尔盖甫—吐峪沟钠硝石矿床规模较大。硝酸钠矿除 $\text{NO}_3^-$ 以外,所含的其他主要成分有 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、水不溶物等。从20世纪60年代起,当地就开始断断续续、小规模地利用该矿生产硝酸钠。二是天然硝酸钾矿,包括固体矿(杂硝矾)和晶间卤水。在艾丁湖南小横山、吐鲁番盆地南侧的乌宗布拉克—乌尔喀什拉克干盐湖及罗布泊大洼地一带发现含钾硝石固体矿,所含的主要成分有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 及水不溶物等。从20世纪90年代起,有数家企业利用该矿生产硝酸钾。在同一地区,还存在着含硝酸钾的晶间卤水矿,所含的主要离子除上述离子外还有 $\text{Mg}^{2+}$ ,该矿的综合利用尚处于研究阶段。

据报道<sup>[1]</sup>,硝酸盐的溶解度一般较大,因而自然界硝酸盐的沉积需较特殊的气候条件。极度干燥的气候有利于蒸发作用的进行和盐类组分的富集,而氮转化为硝酸盐所必需的微生物活动又要求一定的湿气候条件。因而,干湿交替的气候有利于硝酸盐的沉积。新疆已发现的硝酸盐型盐湖及硝酸盐沉积均分布于天山山间盆地,在气候分区上属干旱—半干旱荒漠气候区。该区自第四纪以来,时有暖干与冷湿气候交替出现,以干旱气候为主,总趋势向干旱气候演变,为硝酸盐沉积提供了有利的气候条件。

由于新疆硝酸盐资源的独特性,对其综合利用进行硝酸钠、硝酸钾及其他化工产品的生产无论从当地还是从国家发展来看,意义重大。本文对新疆硝酸盐资源开发利用技术及研究进展进行了综述和评价。

### 1 利用钠硝石矿生产硝酸钠

#### 1.1 生产原理

钠硝石矿溶浸后,溶浸液的组成体系属于 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ 四元体系。该体系虽

收稿日期:2006-03-09;修回日期:2006-05-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20466003)

作者简介:黄雪莉(1965-),女,硕士,副教授,研究方向为化工热力学, xuelih@263.net。

然有 25℃ 及 75℃ 相图的研究数据<sup>[2-3]</sup>, 但未见其他温度下的相平衡研究报道。笔者与生产企业联合测定了 35、45、55、90、100、105℃ 相图数据, 但高温下的数据偏差较大。从 25℃ 及 105℃ 相图(如图 1、图 2 所示)可以推断: 随着蒸发的进行, 溶液温度不断提高, 硝酸钠始终留在溶液中直至达到所需的浓度, 而氯化钠和硫酸钠会不断析出, 在硝酸钠浓度很高时, 二者的含量会降至很低, 分离盐硝后冷却, 体系点落入硝酸钠结晶区, 结晶出大量硝酸钠, 剩余的硫酸钠和氯化钠则留在母液中。

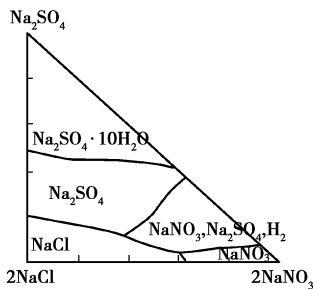


图 1 25℃ 下 Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系相图

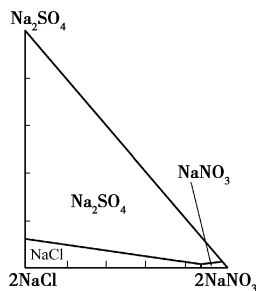


图 2 105℃ 下 Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系相图

### 1.2 生产技术的发展

从 20 世纪 60 年代到 90 年代, 新疆企业利用钠硝石生产硝酸钠规模不大, 生产技术也相当原始, 基本采用矿物溶浸、溶浸液蒸发浓缩除盐、静态结晶和重结晶精制等生产路线, 工艺流程如图 3 所示。

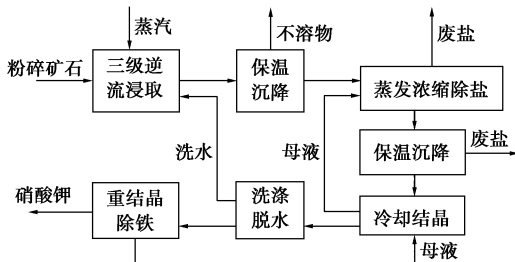


图 3 以钠硝石生产硝酸钠工艺流程图

当时, 开采的钠硝石矿的品位相当高, 常常在

30% 左右, 水不溶物比例不大, 矿物溶浸常采用溶浸池浸泡、蒸汽直接通入加热并起搅拌作用、三级逆流浸取等方法, 通常原料的利用率较高, 且浸取液的浓度高, 有利于后续加工。浸取液在进行保温沉降后, 清液去蒸发浓缩除盐工序。蒸发是在平板钢板锅内进行的, 明火直接加热, 经人工搅拌溶液, 并取出控净析出的盐。待盐析出很少、溶液温度在 115 ~ 120℃ 时, 即停止蒸发, 保温沉降后去结晶工序, 结晶通常是在平板结晶池内依靠自然冷却进行。结晶母液去循环工序, 粗制硝酸钠去洗涤、除铁及重结晶工序。利用该法生产的产品质量好并且稳定, 但该法主要存在以下问题: ① 能耗较高, 用水量, 这在缺水、缺电的偏远地区是一个大问题; ② 生产周期长, 生产规模小。

20 世纪 90 年代末至 21 世纪初, 硝酸钠生产技术在溶浸、蒸发、结晶等方面有了较大的进步。首先, 由于钠硝石矿品位的降低, 溶浸方法改为喷淋堆浸, 即将矿石堆成一定形状, 以水进行三级逆流喷淋溶浸, 使其达到规定的浓度; 其次, 溶浸液在多级盐田中, 利用太阳能自然蒸发浓缩除盐, 待到一定浓度转为利用蒸发器继续蒸发浓缩, 沉降过滤分盐, 上清液去水冷式结晶器结晶。该法虽然较原方法大大降低了能耗、减轻了劳动强度、提高了生产规模, 但目前生产不够稳定。这主要是因为含硝酸钠的溶液的性质与其他无机盐溶液性质相差较大, 且由于资源的独特性及开采较晚, 基础热力学、动力学及“三传”数据较少, 影响了生产设计和运行, 无法进行优化。为此, 笔者对硝酸钠卤水沸点和真空度的关系进行了研究<sup>[4]</sup>, 并对利用太阳能进行溶浸液自然蒸发的盐田级数、盐田浓度分布规律、硝酸盐损失等问题进行了研究<sup>[5]</sup>。

## 2 利用杂硝矾矿生产硝酸钾

### 2.1 利用杂硝矾矿生产硝酸钾

#### 2.1.1 生产原理

新疆罗布泊硝酸钾资源均地处罗布泊深处, 自然条件恶劣, 无法建厂生产, 固体硝酸钾矿加工利用的途径是先在当地浸取矿石, 浸取液就地进行多级盐田自然蒸发, 除去大部分盐和硝, 获得硝酸盐含量较高的半成品, 再运至外地工厂进行精加工。

杂硝矾矿溶浸后, 溶浸液的组成体系属于 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系。该体系虽然有 25、75℃ 相图数据<sup>[3]</sup>, 但未见更高温度下的相平衡研究报道。早期主要依据硫酸钠、氯化钠、氯化

钾和硝酸钠、硝酸钾的溶解度差别来对工艺进行研究。笔者利用 25℃ 相图分析研究了杂硝矾浸取液在日晒过程中的析盐规律<sup>[6]</sup>。结果表明,在蒸发过程中,硫酸钠首先析出,其次硫酸钠和氯化钠同时析出,再次氯化钠、硫酸钠和钾芒硝( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ )析出,然后氯化钠、硫酸钠、钾芒硝和钠硝矾( $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )析出,蒸发应在钾芒硝饱和时即终止,以防止钾的损失;如在钠硝矾饱和时才终止蒸发,虽然半成品中硝酸盐的质量分数较高,可达到 42%,但损失了钾。笔者同时指出了不同组成和不同特点的浸取液在蒸发终止点时的组成的确定方法。

由于矿石中的钾含量偏低,生产硝酸钾时需配入部分氯化钾。笔者利用 75℃ 相图数据,对精加工过程中配入的氯化钾、蒸发等过程进行了分析计算,确定了不同原料需配入的氯化钾量,并应用于实际生产<sup>[7]</sup>。

### 2.1.1.2 生产技术的发展

由于硝酸钾的性质接近于硝酸钠,二者的生产方法也相当。首先将矿石在原料基地进行三级逆流喷淋堆浸;溶浸液在当地的多级盐田中自然蒸发浓缩除盐,待到一定浓度转到半成品盐田中晒干。该半成品中钾离子和硝酸根离子的质量分数之和在 40% 以上。将半成品运至精加工厂,在夹套式蒸汽蒸发器上进行热溶,沉降过滤分出盐,上清液去结晶工序,结晶通常在平板结晶池内依靠自然冷却进行,目前也有通过真空结晶和水冷式结晶器结晶的报道。得到的粗制硝酸钾去洗涤、除铁及重结晶工序,结晶母液去循环工序。利用该法生产的产品质量好并且稳定。该法存在的问题同样是能耗较高,用水量较大;生产周期长,生产规模小;钾的转化率偏低。

笔者的研究表明,钾转化率偏低的主要原因是由于在热溶阶段生成了钾芒硝,钾芒硝随废盐沉降分离,损失了钾,同时提出了两段加钾的工艺流程<sup>[7]</sup>,但该工艺在实际生产中将会增加工艺的复杂性,操作也不够简便。

## 2.2 利用硝酸钾卤水矿生产硝酸钾技术研究

由于目前可探明的杂硝矾矿日渐减少,加之十几年来不合理的开采,矿体贫化现象严重,生产成本大幅度提高,产量降低。因此,利用硝酸钾液体矿生产硝酸钾成为当务之急。

据已完成的地质调查报告,新疆罗布泊硝酸钾型卤水矿品位一般在 0.4% ~ 2.0% (硝酸根质量分数),资源量大,具有工业规模开发潜力。同时,当地气候条件、地质情况也适合建盐田,进行自然蒸发。

但新疆罗布泊硝酸钾液体矿成分复杂,主要含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等成分,有关液-固相平衡数据及相图研究未见报道。由于卤水矿组成较固体矿多了  $\text{Mg}^{2+}$ ,使得二者加工路线有很大的区别,难以借鉴,必须重新进行工艺研究,找到开发利用该资源的合理工艺路线。

### 2.2.1 基础研究进展

新疆罗布泊硝酸钾型卤水矿体系—— $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  是一个复杂的六元体系,有关液-固相平衡数据及相图研究未见报道。笔者对  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系的液-固相平衡数据、相图、等温蒸发、自然蒸发及工艺进行了研究<sup>[8-11]</sup>,目前获得如下结果:

(1) 蒸发过程中氯化钠始终饱和析出,因此只需研究 25℃ 时  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中和氯化钠共饱和区域的相图即可满足指导滩晒工艺研究的需要,据此提出了一个能够应用于该卤水蒸发过程研究的相图表示方法,并测定了其中氯化钠、硫酸钠、钾芒硝、白钠镁矾和钠硝矾的共饱和点。

(2) 结合实际生产数据,进行了生产半成品工艺的相图分析和计算。研究表明,新疆罗布泊硝酸钾卤水矿分为 2 类:硝酸根与钾离子的质量比小于或大于 3.13。前者在制取硝酸钾半成品的等温(25℃)蒸发过程中,析盐顺序为  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A}$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A} + \text{G}$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A} + \text{G} + \text{D}$ (此处 A 代表  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , D 代表  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , G 代表  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ );成卤率较低;蒸发可得半成品的组成(干基质量分数)约为:  $\text{K}^+$  13.41%,  $\text{Mg}^{2+}$  1.28%,  $\text{Cl}^-$  16.60%,  $\text{SO}_4^{2-}$  7.23%,  $\text{NO}_3^-$  42.00%;蒸发过程未达到硝酸盐饱和时,  $\text{K}^+$  即以 G 盐形式析出,  $\text{Mg}^{2+}$  以白钠镁矾的形式析出。后者在制取硝酸钾半成品的等温(25℃)蒸发过程中,析盐顺序为  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A}$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A} + \text{D}$ ;半成品的含量视原始组成的不同而不同。

(3) 由于硝酸镁的溶解度很大,半成品中的  $\text{Mg}^{2+}$  将会影响精加工过程,因此应当除去。研究表明,利用冷冻达不到除镁目的,只能通过化学反应及调节工艺除镁,但直接加入除镁剂处理原料成本过高,合适的处理点应为钾芒硝刚刚饱和时,此时钾芒硝尚未析出而有较多的  $\text{Mg}^{2+}$  以白钠镁矾的形式析出,并可大量减少  $\text{SO}_4^{2-}$ ,对后续加工更为有利。

(下转第 14 页)

捕获碳自由基,其目的一方面抑制在无氧或缺氧状态下由于碳自由基的存在可能出现的断键、交联等纯热老化现象,起到抗热老化的作用;另一方面减少随后产生的过氧自由基数量,从根本上减轻主、辅抗氧化剂的负担。应该说,这种捕获碳自由基的理论是对传统抗氧稳定理论的重大突破。碳自由基捕获剂能够对加工过程中所产生的大量以碳为中心的碳自由基进行捕获,使得聚合物的自氧化过程从一开始就受到限制。同时,碳自由基捕获剂的使用可以降低受阻酚类抗氧化剂的使用量,从而能够改善产品的颜色稳定性。所以,开发碳自由基捕获剂型稳定剂具有重大而深远的现实意义。

## 2 碳自由基捕获剂的最新研究进展

### 2.1 羟胺类碳自由基捕获剂

羟胺类稳定剂不仅能够对自由基进行捕获,还可以对氢过氧化物进行分解(如图 1、图 2 所示),属于多功能稳定剂。其捕获机理是:首先,羟胺类稳定剂提供一个活泼氢原子而形成具有稳定结构的自由基,然后,此自由基对导致聚合物降解的碳自由基以及烷氧自由基进行捕获,从而来终止聚合物的自氧化过程,并且由于羟胺中同时包含拥有未共用电子的氮、氧原子,使其能够同时对多个自由基进行捕获。与传统二元稳定剂系统相比,羟胺类稳定剂

活性高,能在比较低的浓度范围内表现出优良的抗氧化效果。一般情况下,羟胺类物质与受阻胺类稳定剂一起使用,可使聚合物具有长期的热稳定性,并且由于避免了酚类物质的存在,使得聚合物与 NO<sub>x</sub> 等气体接触时不会出现变色现象,因而具有良好的颜色稳定性<sup>[3]</sup>。此外,羟胺类稳定剂与受阻胺光稳定剂进行复配,还可以提高聚合物的光稳定性。并且,在受阻酚类抗氧化剂的合成、储存以及使用过程中加入一些羟胺类稳定剂,则能有效地阻止酚类抗氧化剂变色现象的发生<sup>[4]</sup>。

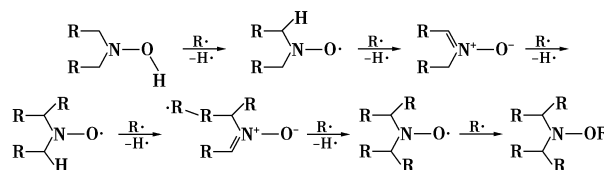


图 1 羟胺捕获自由基的机理

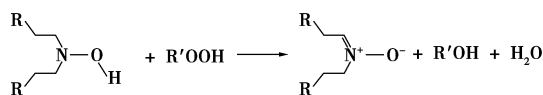


图 2 羟胺类稳定剂分解氢过氧化物的机理

### 2.2 双酚单丙烯酸酯类碳自由基捕获剂

双酚单丙烯酸酯中丙烯酰基上的双键能够对碳自由基进行捕获,使之以共轭方式结合到双键上,形成烯醇类自由基 I;而羰基氧与羟基之间的分子内

(上接第 12 页)

### 2.2.2 工艺研究进展

笔者提出了一个较为合理的工艺路线(如图 4 所示)<sup>[10]</sup>,但该法增加了操作的复杂性,在大面积盐田生产中不易控制。



图 4 由硝酸钾卤水矿生产硝酸钾工艺

## 3 结语

经过几十年的发展,新疆罗布泊硝酸盐矿的开发利用技术和基础理论研究已有了长足的进步,但技术含量不很高,自动化水平也较低,基础理论研究还不够全面深入,需做更多的努力。

### 参考文献

[1] 李亚文,韩蔚田.硝酸盐钾盐沉积的物理化学分析[J].地质评论,1999,45(3):301-305.

[2] Silcock H. Solubilities of inorganic and organic compounds[M]. 3rd ed. Pergamon: New York Pergamon Press, 1979.

[3] 苏裕光,吕秉玲,王向荣.无机化工生产相图分析(一):理论基础[M].北京:化学工业出版社,1985:254.

[4] 朱丽娟,黄雪莉.硝酸钠卤水沸点变化的研究[J].化工矿物与加工,2005,34(10):7-8.

[5] 黄雪莉,郑维智.多级盐田浓度分布模型及优化[J].计算机与应用化学,2006,23(3):248-250.

[6] 黄雪莉,吕秉玲,胡克林,等.杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(一)[J].无机盐工业,2001,28(1):9-11.

[7] 黄雪莉,高飞,胡克林,等.杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(二)[J].无机盐工业,2001,32(5):37-40.

[8] 黄雪莉,马风云,胡子昭.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(一):相图分析及计算[J].化工矿物与加工,2002,31(4):1-4.

[9] 黄雪莉,张建树,胡子昭,等.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(二):等温蒸发实验研究[J].化工矿物与加工,2004,33(8):6-7.

[10] 黄雪莉,张建树,胡子昭,等.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(三):自然蒸发及工艺研究[J].化工矿物与加工,2004,33(10):13-15.

[11] 黄雪莉,朱丽娟.罗布泊硝酸钾卤水盐田蒸发浓度分布模型及优化[J].化工矿物与加工,2006,35(3):5-7. ■