



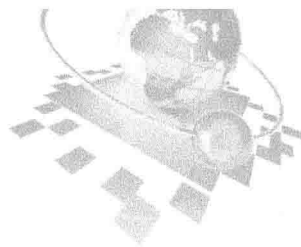
水盐相图 在水盐选矿中的应用

S Y X T Z S Y X K Z D Y Y

童德愉 著

CBS
CHINA BOOKS & MEDIA

湖南科学技术出版社



水盐相图 在水盐选矿中的应用

S Y X T Z S Y X K Z D Y Y

童德愉 著

CIS
PUBLISHING & MEDIA

湖南科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

水盐相图在水盐选矿中的应用 / 童德愉著. — 长沙: 湖南科学技术出版社, 2017. 1

ISBN 978-7-5357-8973-0

I. ①水… II. ①童… III. ①土壤水—相图—应用—选矿
IV. ①TD9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 168215 号

水盐相图在水盐选矿中的应用

著 者: 童德愉

责任编辑: 缪峥嵘

出版发行: 湖南科学技术出版社

社 址: 长沙市湘雅路 276 号

<http://www.hnstp.com>

湖南科学技术出版社天猫旗舰店网址:

<http://hnkjcs.tmall.com>

印 刷: 虎彩印艺股份有限公司

(印装质量问题请直接与本厂联系)

厂 址: 东莞市虎门镇北栅陈村工业区

邮 编: 523898

版 次: 2017 年 1 月第 1 版第 1 次

开 本: 880mm×1230mm 1/32

印 张: 6

字 数: 134000

书 号: ISBN 978-7-5357-8973-0

定 价: 38.00 元

(版权所有·翻印必究)

前言

相律理论和相图应用是物理化学相平衡范畴里的一个重要组成部分。在多种体系中，水盐体系本身相平衡情况及反映相平衡情况的相图都有着自身的特点，已成为独立的学科或成为相关学科的重要组成部分。

相图在水盐选矿中的应用为水盐选矿的研究、设计和生产提供了更科学便捷的工作方法，丰富了水盐选矿的内容和理论。依据相图理论提出了水盐溶解选矿理念。

我国拥有丰富的水盐资源，开展资源综合利用是国民经济和社会发展中一项长远的战略方针。合理开发利用，尤其是综合利用，是发展循环经济的重要内容，是重要新兴产业的组成部分，具有广阔的发展前景。

水盐相图是水盐选矿的重要工具，因此水盐选矿工作者应具有一定的相图知识。本书系统地总结了水盐选矿相图的相关知识和应用经验，适合从事水盐选矿的技术人员、技术管理人员以及与矿业相关的设计科研单位、企业、学校的专业人员学习、阅读和参考。

本书编写过程中参考了大量专著和相关资料，在此对这些著作的作者表示感谢！



由于作者水平有限，不妥疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

著 者

2016年6月

CONTENTS

目录

- 第一章 水盐相图的基本概念 /001
 - 1.1 水盐相平衡体系 /001
 - 1.2 相图应用中的几个基本规则 /003
- 第二章 水盐相图绘制 /011
 - 2.1 基本相图识别 /011
 - 2.2 水盐体系书写及相图绘制 /014
 - 2.2.1 水盐体系书写 /014
 - 2.2.2 水盐相图绘制 /015
- 第三章 水盐基本相图详解及应用 /024
 - 3.1 二元水盐体系相图 /024
 - 3.1.1 二元体系相图分析 /024
 - 3.1.2 二元体系的化工过程 /025
 - 3.1.3 有水合物生成的二元相图 /028
 - 3.2 三元水盐体系相图 /029
 - 3.2.1 三元相图基本概念 /029
 - 3.2.2 三元多温立体相图及投影图 /030
 - 3.2.3 三元相图在钾石盐加工中的应用 /031
 - 3.2.4 用三元相图分析母液蒸发过程 /033
 - 3.3 四元水盐系统相图 /034
 - 3.3.1 四元水盐体系相图概述 /034
 - 3.3.2 四元相图应用 /038
 - 3.4 五元水盐体系及五元相图应用 /042

3.4.1	五元水盐体系分类	/042
3.4.2	简单五元体系干基图	/043
3.4.3	五元相图应用(盐湖卤水蒸发过程)	/044
3.5	介稳相图	/049
3.5.1	介稳平衡相图	/049
3.5.2	化学药剂对卤水析盐的影响	/051
3.5.3	过饱和度概念	/051
第四章	水盐资源概况及水盐选矿工艺简述	/054
4.1	盐湖化学分类	/055
4.2	水盐选矿工艺简述	/057
4.3	水盐晶体概念(水盐即可溶盐)	/059
4.4	可溶性盐与捕收剂作用机理简述	/060
第五章	水盐选矿	/066
5.1	水盐正浮选及钾石盐浮选实例	/066
5.2	水盐反浮选简述	/068
5.3	溶解选矿的基本概念	/070
5.4	利用相图分析光卤石冷分解过程及计算	/070
5.5	利用相图分析含钠光卤石冷分解过程及计算	/076
5.5.1	含钠光卤石混盐冷分解及计算	/076
5.5.2	兑卤量与含钠光卤石分解的关系	/081
5.5.3	人造光卤石过程及计算	/084
第六章	影响水盐选矿的几个因素	/089
6.1	母液黏度对选矿的影响	/089
6.1.1	氯化钾和氯化镁溶液黏度的比较	/089
6.1.2	硫酸钾和硫酸镁溶液黏度的比较	/090
6.2	盐浓度与溶液表面张力的关系	/091
6.3	镁离子对十八胺分散性的影响	/092
6.4	镁离子对氯化钾吸附十八胺的影响	/093

- 6.5 镁离子对氯化钾浮选收率的影响 /095
- 6.6 NaCl 粒径对 KCl 浮选的影响 /096
- 第七章 复盐选矿与相图 /099
 - 7.1 不相称复盐与相称复盐 /099
 - 7.1.1 温度与相称性的关系 /100
 - 7.1.2 不相称单盐 /100
 - 7.1.3 不相称水盐的选矿条件 /101
 - 7.2 复盐转化的应用 /103
 - 7.2.1 从 Pic 与 M_7 生成 K_2SO_4 看复盐转化过程 /103
 - 7.2.2 影响复盐溶解度的因素 /106
 - 7.2.3 复盐转化的应用实例 /109
 - 7.2.3.1 转化法制取 K_2SO_4 (原料 KCl 和 Na_2SO_4) /109
 - 7.2.3.2 转化法制取 KNO_3 (原料 KCl、 $NaNO_3$) /111
 - 7.3 复盐选矿 /114
 - 7.3.1 复盐选矿的基本概念 /114
 - 7.3.2 钾盐镁矾浮选 /117
 - 7.3.3 软钾镁矾浮选 /120
 - 7.3.4 钾盐镁矾转化成软钾镁矾过程 /121
- 第八章 水盐选矿试验 /129
 - 8.1 水盐选矿试验内容概述 /129
 - 8.1.1 选矿试验内容 /129
 - 8.2 矿样的采取与制备 /130
 - 8.2.1 选矿试验对矿样的要求 /130
 - 8.2.2 水盐选矿试验采样点 /131
 - 8.3 选矿试验设备 /132

8.3.1	水盐选矿试验室试验设备	/132
8.3.2	半工业试验设备	/132
8.4	水盐选矿试验特点	/134
8.5	水盐选矿厂设计简述	/135
第九章	世界水溶盐资源及加工工艺简介	/136
9.1	几种水盐矿物的形成	/136
9.2	世界各国钾盐资源	/138
9.3	固态可溶盐的加工工艺	/142
9.4	液态可溶盐卤水加工工艺	/144
9.4.1	以色列死海卤水加工工艺	/144
9.4.2	美国大盐湖卤水日晒制取钾盐	/145
9.4.3	智利阿塔卡玛盐湖卤水加工工艺	/146
9.4.4	青海察尔汗盐湖卤水加工工艺	/148
9.4.5	新疆罗布泊盐湖卤水加工工艺	/151
附录		/154
附录1	离子、化合物间的换算关系	/154
附录2	水盐体系常温相平衡数据	/156
参考文献		/178



第一章 水盐相图的基本概念

相律理论和相图应用是物理化学相平衡范畴里的一个重要组成部分。在多种体系中，水盐体系本身相平衡情况及反映相平衡情况的相图都有着自身的特点，已成为独立的学科或成为相关学科的重要组成部分。

1.1 水盐相平衡体系

水盐体系中，把水和若干种盐类的组合物叫作体系，如 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系。而将体系中若干种物质特定量的组合物叫做系统，如含 NaCl 0.9% 的盐水称为 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的一个系统。相图则是多相系统变化规律的总结形式之一。它不仅把盐类溶解度用适当的几何形式表示出来，而且从中归纳出规律性，具有一定的理论指导性，用于分析和指导试验以及解决生产问题。

盐类的溶解度是重要的基本数据，也是绘制相图的依据。当溶液达到某一溶度时，溶解和析出速度相等。处于这种平衡状态下的溶液称为饱和溶液，这一饱和溶液的浓度称为给定温度下的溶解度。

水盐相平衡是有条件的，在水盐系统中，这种条件通常指的是温度，而压力对盐水在其溶液中的溶解度影响很小。当溶液中有两种以上的盐共溶时，每种盐的溶解度都受到其他种盐的影响，一般情况下受其他种盐的排挤，溶解度降低。相反的情况也有，但比较少见。在相图中，一目了然。

盐类的溶解度可用任何浓度单位来表示。无水盐的溶解度常用 100 克水中溶解多少克盐来表示。在绘制相图时又常用其他浓度来表示，如 % (wt) 表示重量百分数。作干基相图常用 g/100gS 表示 100 克干盐的百分数。mol/100mol 表示摩尔数的百分数，用 J 表示。

1. 相律

相律就是相平衡定律，它反映多相系统处于相平衡状态的规律性，是一项应用相当广泛的定律。

2. 相

相，这个名词是科学上的术语。它指的是固体、液体、气体可以分开的部分。相是系统中任何均匀部分，相与相之间有明显的分界面，可以用机械的方法把不同的相分开。

3. 组元数

组元数是指构成系统所需最基本的、也是不可再少的物质数。为了记忆方便，即在水盐系统中，将盐类的离子数（正负离子数之和）等于系统的组元数。组元数的多少，反映相图的复杂程度。

4. 自由度

决定系统中各个相的存在、消失和生存的内在因素是各种盐的浓度，外界条件是温度和压力。而且温度、压力和各种盐的浓度是可以独立改变的，称为“独立量变”。由于液体在受压时体积并不改变，因此对水盐系统影响小。但是水盐对液体表面上的空间饱和蒸汽压和湿度敏感。

自由度就是指在不引起相变的情况下，可以自由改变的独立变量的数目。常用 F 表示自由度：

$$F = C - P + K$$

等温体系中： $F = C - P$

水盐体系中： $F = C - P + 1$

其中： C 为独立组分数（又称为元数）；

P 为相数，平衡共存的相的数目；

K 为影响的外界变量，水盐体系只考虑温度（不考虑压力）故为 1。

1.2 相图应用中的几个基本规则

1. 向背规则

从某一混合物中不断析出某个组分时，剩余物质的组成改变方向，是沿着混合物组成点和析出物组成的连线向着背离析出物组分的方向运动。

2. 向量规则

两个向量的和是以两个向量为边的平行四边形对角线方向的向量，常用于判定卤水蒸发走向。

3. 杠杆规则

在一定温度下，系统分成两部分时，这两部分各自的量与它们的图形点至系统图形点间的距离成反比。

例如，图 1-1 中，相图中某系统点（ O 点）由液相 A 和固相 B 组成（这里所指的量，可以是质量也可以是摩尔量）则

$$m_a : m_b = L_{OB} : L_{OA}$$

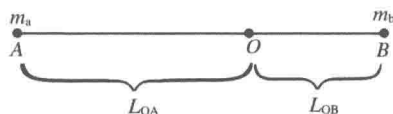


图 1-1 杠杆规则图示

4. 连线规则（直线规则）

在一定温度下，系统分成两部分时，这两部分的图形点与系统点处于同一直线上，系统点居中。例如相图中的液固相点与系

统点在同一直线上。

后面章节叙述具体相图时，将涉及一些矿物盐名称及符号和相关数据。见表 1-1、表 1-2、表 1-3（表 1-1、表 1-2、表 1-3 均引自《水盐体系相图及其应用》一书）。在绘制相图时，常用符号表示盐的名称，见表 1-1。

表 1-1 矿物盐名称表

化学式	中文名称	英文名称	符号	相对密度
LiCl	氯化锂	lithium chloride		
NaCl	石盐	halit rock salt	Ha	2.173
KCl	钾石盐	sylvite	Sy	1.984
MaCl ₂	氯镁石	chlomagnessit		
Na ₂ SO ₄	无水芒硝	thenanlite	T、Th	2.7
K ₂ SO ₄	硫钾石	arcanite	Ar	2.59~2.66
(NH ₄) ₂ SO ₄	硫酸铵	ammonium sulphate		1.77
CaSO ₄	硬石膏	anhydrite	An	
Na ₂ CO ₃	碳酸钠	soda		2.532
NaHCO ₃	小苏打	sodi		2.159
CaCO ₃	方解石	calcite		
NaNO ₃	钠硝石	natratime salite		2.267
KNO ₃	钾硝石	niter		2.1062
Li ₂ SO ₄	硫酸锂	lithium sulfate		2.06
H ₃ BO ₃	硼酸	sassolite	San	
NaCl · 2H ₂ O	水石盐	hydrohalite		1.6
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	芒硝	mirabilite	S ₁₀ 、Mir	1.48
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	水碱	thermonatryite	Tm	2.25
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	七水碳酸钠	hepta hydro natrite	He	1.51
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	苏打	sota, natron	Nat	1.46

续表 1

化学式	中文名称	英文名称	符号	相对密度
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	烧石膏	bassanite		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	硬石膏	gypsum	Gy, Gips	2.317
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	南极石	antarcticite	Ant	1.71
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	水氯镁石	bischofite	Bis	1.595
$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	氯镁石	chloromagnesite		
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	硫镁矾	kieserite	Kie, M	2.57
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水泻盐	sanderite	San, M	1.678
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	四水泻盐	tetrahydeite	Tet, M	
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	五水泻盐	pentahydrite	Pen, M	
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六水泻盐	hexahydrate	Hex, M	1.58~1.76
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水泻盐	epsomite	Eps, M	1.68~1.75
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	硼砂	borax		2.175
$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	碱芒硝	burkeite	Bur	2.57
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	钠矾硝	darapshite		
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$	钾芒硝	glasenite	Gla, AP	2.656
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	无水钠镁矾	vanthoffite	Van	2.69
$6\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{MgSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	钠镁矾	loeweite	Loe, Low	2.4
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	白钠镁矾	astrakhanite	Ast, Bl	2.25
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	钙芒硝	glauderite	Glit, Gl	2.77
$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	倍半碱	trona	Tro	2.17
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	碳酸钠钙石	shortite		2.692
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	钙水碱	pirssonite		
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	针碳酸钠钙石	gaylussite		2.037

续表 2

化学式	中文名称	英文名称	符号	相对密度
$Mg_2(OH)_2(CO)_3 \cdot 3H_2O$	纤水碳镁石	artinite		
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	光卤石	carnallite	Car	1.602
$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	钾盐镁矾	kainite	Kai	2.07~2.19
$KCl \cdot CaCl_2$	氯钾钙石	chlorocalcite	Chle	
$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	无水钾镁矾	leonite	Lan	2.86
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	钾镁矾	leonite	Leo	2.201
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	软钾镁矾	schoenite	Pic	2.034
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O$	七水钾镁矾	schvenite	Sehv	
$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 6H_2O$	钾石膏	syhgenite	Syn	2.58
$K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$	斜水钙钾矾	potasgium	Pc	2.77
$2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$	溢晶石	tachydyrite	Tac	1.66
$3NaCl \cdot 9Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$	盐镁芒硝	dansite	Dan	
$9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$	碳酸芒硝	hanksite	Han	2.8
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	杂卤石	polyhalite	Po	2.78
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4CaSO_4 \cdot 2H_2O$	镁钾钙矾	krugite	Kr	
$Na_7K_3Mg_2(SO_4)_6 \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	水硝碱镁矾	humberstonite		
$KNO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$	钾硝矾	nitemite		
$NaNO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$	钠硝矾	darapskite		
$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$	NS—B 盐			
$Na_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$	NS—A 盐			
$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	钠硼解石	ulexite		1.65
$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	柱硼镁石	pinnoite		1.88
$MgHBO_3$	硼镁石	szaibelyite		2.8
$NaBO_2 \cdot NaCl \cdot 2H_2O$	氯硼钠石	teepleite	Te	2.8

表 1-2 部分水合盐及复盐的组成

分子式	分子量	% (wt)	g/ 100gH ₂ O	mol/ 1000molH ₂ O	g/ 100g盐	mol/ 100mol盐		J			
						A	H ₂ O	K ₂ ²⁺	Mg ²⁺	Na ₂ ²⁺	H ₂ O
NaCl · 2H ₂ O	94.473	61.86	162.2	250	61.65	400					
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O	268.149	52.97	112.6	142.9	88.78	700	0	0	100	700	
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	322.194	44.09	78.84	100	126.8	1000	0	0	100	100	
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	124.021	85.47	588.3	1000	17.0	100					
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	232.111	45.67	84.05	142.9	119.0	700					
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	286.156	37.04	58.83	100	17.0	1000					
K ₂ SO ₄ · H ₂ O	192.275	90.63	967.3	1000	10.34	100	50	0	0	50	
MgCl ₂ · 2 H ₂ O	131.241	72.55	264.3	500	37.84	200	0	100	0	200	
MgCl ₂ · 4H ₂ O	167.271	56.92	132.1	250	75.69	400	0	100	0	400	
MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.301	46.83	88.08	166.7	113.5	600	0	100	0	600	
MgCl ₂ · 8H ₂ O	239.331	39.78	66.06	125	151.4	800	0	100	0	800	
MgCl ₂ · 12H ₂ O	311.391	30.58	44.04	83.33	227.6	1200	0	50	0	1200	
MgSO ₄ · H ₂ O	138.384	86.95	668.1	1000	14.97	100	0	50	0	50	

续表 1

分子式	分子量	% (wt)	g/ 100gH ₂ O	mol/ 1000molH ₂ O	g/ 100g 盐	mol/ 100mol 盐	J			
							A	H ₂ O	K ₂ ²⁺	Mg ²⁺
MgSO ₄ • 2H ₂ O	156.399	76.96	334.1	500	29.93	200	0	50	0	100
MgSO ₄ • 4H ₂ O	192.429	62.55	167.0	250	59.87	400	0	50	0	200
MgSO ₄ • 5H ₂ O	210.444	57.20	133.6	200	74.84	500	0	50	0	250
MgSO ₄ • 6H ₂ O	228.459	52.69	111.40	156.7	89.8	60	0	50	0	300
MgSO ₄ • 7H ₂ O	246.474	48.83	95.45	142.9	104.8	700	246.5	50	0	350
MgSO ₄ • 12H ₂ O	336.549	35.76	65.68	83.33	179.6	1200	0	50	0	600
CaCl ₂ • 2H ₂ O	147.016	75.49	308.0	500	32.96	200				
CaCl ₂ • 4H ₂ O	183.046	60.63	154.0	250	64.93	400				
CaCl ₂ • 6H ₂ O	219.076	50.66	102.7	166.7	97.30	600				
CaSO ₄ • 0.5H ₂ O	145.152	93.79	1511	2000	6.627	50				
CaSO ₄ • 2H ₂ O	172.174	79.07	377.8	500	26.47	200				