

青海马海盐湖低品位固体钾矿室内溶矿实验研究

张宇萌^{1,2}, 赵艳军¹, 胡宇飞¹

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所 自然资源部深地资源成矿作用与矿产资源预测重点实验室, 北京 100037;
2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 柴达木盆地马海盐湖浅部赋存有储量可观的低品位固体钾盐资源,通过水溶开采即固液转化的方法为企业10万吨/年的钾肥生产提供了资源保障。随着水溶开采工作的持续进行,目前马海钾矿区北部浅部固体钾矿的品位进一步降低,给盐田和选矿工艺的调整带来极大挑战。为使这部分资源得以充分利用,本文以马海盐湖钻孔9-13和9-3附近埋深0~3 m的固体钾矿样品为研究对象,系统开展了室内溶矿模拟实验。实验结果表明:①在固体钾矿KCl品位较低时,适当提高溶剂的波美度,有利于K⁺的溶出,提高溶出液中K⁺的浓度。②溶剂中Na⁺的浓度太低会溶解盐层骨架,而Na⁺的浓度太高会导致结盐,生产中应根据钾矿层的实际情况,以满足溶出液K⁺浓度含量达标为准调整溶剂的波美度。③随着马海矿区固体钾矿品位持续降低,当K⁺的浓度达到盐田生产要求时,钠盐池卤水中Na⁺的浓度会明显增加,卤水中SO₄²⁻相对浓度也相应增加,钠盐池阶段析出的石盐将明显增加,进入成矿池中卤水的组分也会发生明显变化,这可能会对盐田生产产生较大的影响。上述实验结果可为盐田生产时溶剂的优化提供参考。

关键词: 低品位固体钾盐; KCl品位; 溶剂; 溶矿实验; 马海盐湖

中图分类号: P619.21⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)05-0745-12

Experimental study on indoor dissolution of low-grade solid potassium ore in the Mahai Salt Lake, Qinghai Province

ZHANG Yu-meng^{1,2}, ZHAO Yan-jun¹ and HU Yu-fei¹

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;
2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The shallow section of Mahai Salt Lake in the Qaidam Basin holds significant reserves of low-grade solid potassium salt resources, which provide resource security for the production of 100 000 tons/year of potassium fertilizer through water-soluble mining and solid-liquid conversion methods. With the continuous progress of water-soluble mining operations, the grade of solid potassium ore in the northern part of the Mahai mining area has further decreased, which brings great challenges to the adjustment of salt field and mineral processing. In order to make full use of this resource, this paper systematically carried out the indoor ore dissolution simulation experiment based on the low-grade solid potash ore samples near the shallow ore layers of boreholes 9-13 and 9-3 in Mahai Salt Lake, with burial depths of 0~3 m. The experimental results show that: ① When the KCl grade of solid potassium ore is

收稿日期: 2022-12-24; 接受日期: 2023-07-27; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0604801); 中国地质科学院矿产资源研究所基本科研业务费项目(KK2119); 青海中航资源有限公司委托科技攻关项目“青海马海矿区浅部固体钾矿水溶开采的关键问题研究”

作者简介: 张宇萌(1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事水溶法开采低品位固体钾盐分析的研究工作, E-mail: 1498908920@qq.com; 通讯作者: 赵艳军(1982-), 男, 博士, 研究员, 主要从事沉积岩石学和地质流体分析方面的研究工作, E-mail: zhaoyanjuan266@163.com。

low, the degree of the solvent should be appropriately increased, which is conducive to the dissolution of K^+ ions and the concentration of K^+ in the dissolution solution. ② The concentration of Na^+ in the solvent is too low to dissolve the salt layer skeleton, but the high concentration of Na^+ will lead to the salt concentration. In the production, the Baume degree of the solvent should be adjusted according to the actual situation of the K^+ content of the dissolution solution. ③ As the grade of solid potassium ore in the Mahai mining area continues to decrease, when the concentration of K^+ reaches the production requirement of the salt field, the concentration of Na^+ in the sodium brine pool will significantly increase. The relative concentration of SO_4^{2-} in brine also increase accordingly, the precipitation of rock salt from the sodium brine pool stage will significantly increase, and the composition of the brine entering the mineralization pool will also undergo significant changes. This may have a significant impact on salt field production. The above experimental results can provide reference for the optimization of solvents in salt field production.

Key words: low-grade solid potassium salt; KCl grade; solvent; dissolution experiment; Mahai Salt Lake

Fund support: National Key R&D Program(2018YFC0604801); Basic Research Fee Project of Institute of Mineral Resources of Chinese Academy of Geological Sciences(KK2119); Scientific and Technological Research Project Commissioned by Qinghai AVIC Resources Co., Ltd. "Research on Key Problems of Shallow Solid Potash Mining in Mahai Mining Area, Qinghai province"

钾盐是中国紧缺的重要战略资源之一,我国是农业大国,钾盐资源的相对储量和钾肥生产对保障我国粮食安全至关重要(刘成林等, 2006; 郑绵平等, 2015; 李欣萌等, 2019; 王朝旭等, 2022)。马海盐湖经 3 万年的成矿过程沉积了大量钾盐矿物,富集成固液矿床(魏新俊等, 1993),很大程度上为我国钾盐矿产资源的开发利用提供了保障。随着盐湖矿山持续高强度的开发,品位高、开采难度低的资源快速消耗,巨量的低品位和难开采固体钾盐资源的开发利用,已经成为钾盐企业生存和发展面临的一个机遇与挑战。经过近 10 年的固液转化开采,马海盐湖北部矿段全新统固体钾矿绝大部分区域 KCl 含量已经降低至 2%,成为典型的低品位固体钾矿(王朝旭等, 2022)。

由于溶解采矿在环境、矿物利用、经济战略方面都具有优越性,很多国家都在致力于溶解采矿的研究和实践。我国从 20 世纪 60 年代起开始岩盐溶解采矿方面的研究,进入 20 世纪 90 年代后,在盐湖矿产的开发中运用溶解采矿的方法取得了显著的成效(王有德等, 2005)。20 世纪 90 年代初,青海省盐湖勘查开发研究院在察尔汗盐湖开展了溶解低品位固体钾盐的课题研究,野外溶矿实验、室内动态溶矿实验和室内静态溶矿实验结果表明,溶矿时间长短与低品位固体钾盐的溶矿率无显著关系;溶剂中 NaCl、KCl、 $MgCl_2$ 含量越低,越有利于溶矿;溶剂浓度越低,溶矿效果越好,反之溶矿效果差(青海省盐湖勘查开

发研究院, 1990)。大量的研究表明,利用适当的溶解时间、溶剂量和温度,可以溶解和提取察尔汗盐湖中的低品位钾矿(李文鹏, 1991; 李文鹏等, 1994; 孙大鹏等, 1995; 郝爱兵, 1997; 郝爱兵等, 2003; 安莲英等, 2005; 王文祥等, 2013a, 2013b; 刘喜业等, 2014)。王有德(2006)对马海盐湖低品位固体钾盐的开发利用进行了探讨,通过与察尔汗盐湖的对比,分析了马海盐湖低品位固体钾盐的分布情况、品位、厚度和埋藏深度等,同时分析了溶矿的成本,最后认为可以运用水溶法开采马海盐湖的低品位固体钾盐,且提出了开采过程中需要注意的问题。据振闯等(2016)开展了马海盐湖低品位固体钾矿驱动溶解的正交实验,结果表明对溶矿效果影响显著的因素由强到弱依次为补卤量、补卤速度和采卤速度。青海盐湖集团针对别勒滩区段低品位固体钾矿开展了工业性溶采实验,对浅地层固体钾矿进行野外溶矿实验,探究低品位固体钾盐固液转化过程中的水动力学和水化学变化等问题(李瑞琴等, 2021)。

马海钾矿区经过多年对溶矿开采工作与实践经验的总结,作业方法也已经从最初的淡水直接进入溶采区的粗放式溶采,转变为利用调节区制备溶剂后小区块精细化溶采,提高了水溶开采的效率,也合理利用了宝贵的淡水资源。为了更好了解目前溶矿工程运行下溶出液中离子浓度的变化,本实验在前人研究基础上,根据当前马海钾盐矿开采的实际情况,参考马海矿区实际生产中配置的溶剂确定溶剂

成分,对目前钾盐矿区资源量最大、品位较低的具有代表性固体钾矿开展了较为系统的溶矿实验。笔者通过室内模拟溶矿实验的对比,研究了低品位固体钾矿在不同成分溶剂浸泡下的反应机制和溶出液的成分特征,揭示了实际生产过程中溶出液成分变化的主要原因,为固液转化机理研究和生产工艺的调整提供了依据。

1 研究区概况

柴达木盆地是重要的盐湖聚集区,具有独特的“高山深盆”地貌构造环境(袁见齐等,1983;姚佛军等,2021)。马海地处昆仑山、柴达木盆地、祁连

山、阿尔金山的特殊地理位置,形成了“三山一盆”格局(吴婵等,2013)。马海盐湖地处柴达木盆地中北缘断块带的赛什腾凹陷,是在青藏高原区域性隆升构造动力背景下,逐渐从统一的柴达木盆地中分离出来的近NW-SE方向的次级盆内闭流盆地,沉积和贮存了丰厚的蒸发岩(图1)(魏新俊等,1992;王弭力等,1997)。马海矿区是一个固液矿并存,贫富矿石并存,钾、镁、钠等多种组分共(伴)生的第四纪盐湖矿床(马金元等,2005),固、液体钾矿层埋藏深度分别达到120.30和314m,但具有工业经济价值的固、液体钾矿主要赋存在21.5m以上,即全新统(Qh)地层中,且集中分布于矿区北部。马海矿区总体上具有分布较集中、品位较高、埋藏浅、易开发等特点。

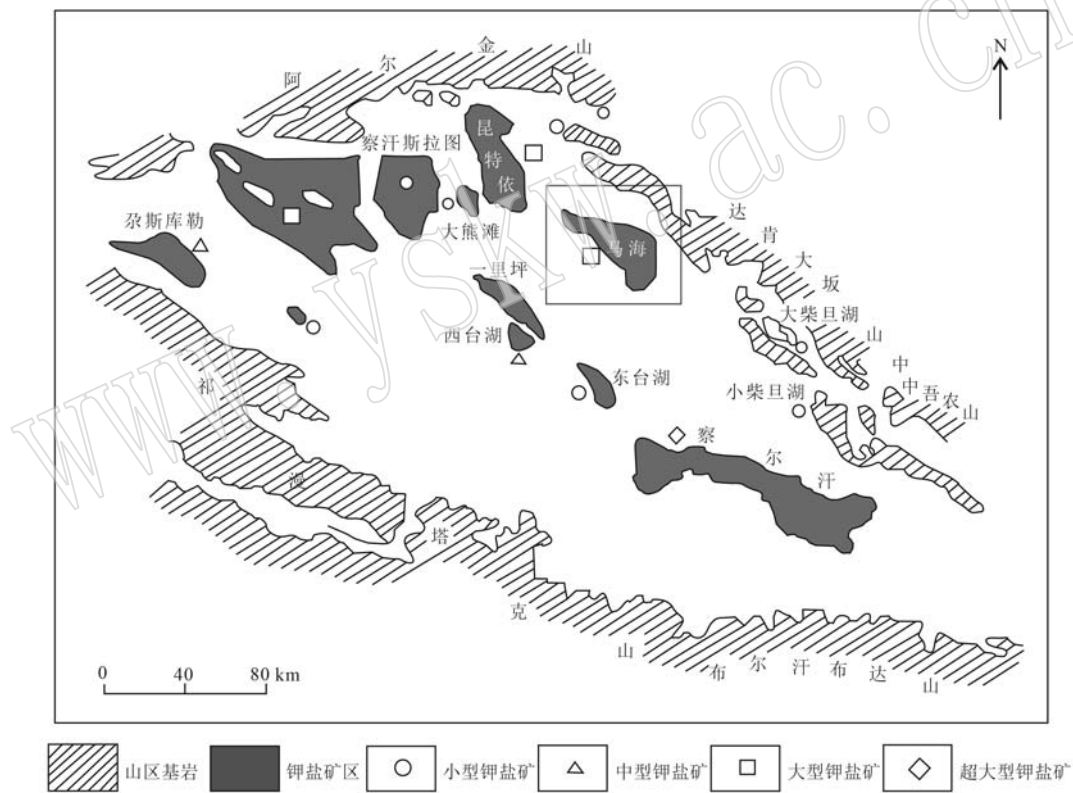


图1 马海盐湖地质简图[据王弭力等(1997)、Li等(2020)、龙鹏宇等(2022)修改]

Fig.1 Geological sketch map of Mahai Salt Lake (modified from Wang Mili *et al.*, 1997, Li *et al.*, 2020; Long Pengyu *et al.*, 2022)

由于采矿时追逐富矿、放弃贫矿和选矿工艺粗略的实际状况,经过20年无序和低水平开发后,矿床浅表部高品位的固体富钾矿石资源已经接近枯竭,剩下的地表固体贫钾矿石资源的KCl平均品位均在5%左右(马金元等,2010)。据初步统计资料:2010~2017年累计注入溶采区溶剂15383.7×

10^4 m^3 ,累计抽取溶出液 $13815.64 \times 10^4 \text{ m}^3$,溶出液回收率89.8%,固体钾矿固液转化量 $183.62 \times 10^4 \text{ t}$,为企业完成生产目标提供了重要的资源保障(李海民等,2021)。水溶法开采技术的应用延长了马海盐湖的钾资源服务年限,自2010年起至2020年底,通过低品位地表固体钾矿的水溶开采,有力地保障

了马海钾盐矿床平均年产 10 余万吨 KCl 的生产需求,也证实了马海盐湖地区低品位固体钾矿通过水溶法加以开采、利用是可行的。同时也认识到水溶法开采过程是一个动态的变化过程,经过多年的水溶开采,固体钾矿的品位明显降低,溶出液的成分也发生了明显变化。为使开采工作持续平稳运行,应查明低品位固体钾矿中钾盐矿物在固液转化过程中的变化规律,并制定科学的溶剂配置方案。

2 实验方法与过程

2.1 实验装置

实验基础装置包括使用有机玻璃(亚克力板)制成的长、宽、高分别为 500、200 和 300 mm 的 3 个箱体,箱体两侧分别加装了带滤水孔的隔板,用于模拟渗水渠和采卤渠。实验箱有盖板,可以开展开放和

封闭体系两种实验。同时配备有两个不同流量范围的蠕动泵,大泵流量范围为 0~70 mL/min,用于补充溶剂;小泵流量范围为 0~40 mL/min,用于实验过程中的取样(图 2)。

2.2 材料准备

本实验溶剂由 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 组成,其化学成分配置以两个溶剂配置区(A 和 C 调节区)实际卤水成分为主要依据。从两个调节区的分析结果来看,A 和 C 调节区中溶剂的 Cl^- 含量与波美度呈线性相关,此次溶矿实验溶剂的波美度分别为 17、20 和 23 较为合适,综合两个调节区的拟合结果,确定 Cl^- 含量分别为 8.55%、11.05% 和 13.55%,溶剂中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的含量依据表 1 综合确定。鉴于调节区中卤水 Mg^{2+} 含量较低, SO_4^{2-} 含量较高,因此配置实验溶剂的 Mg^{2+} 含量略低, SO_4^{2-} 含量略高。

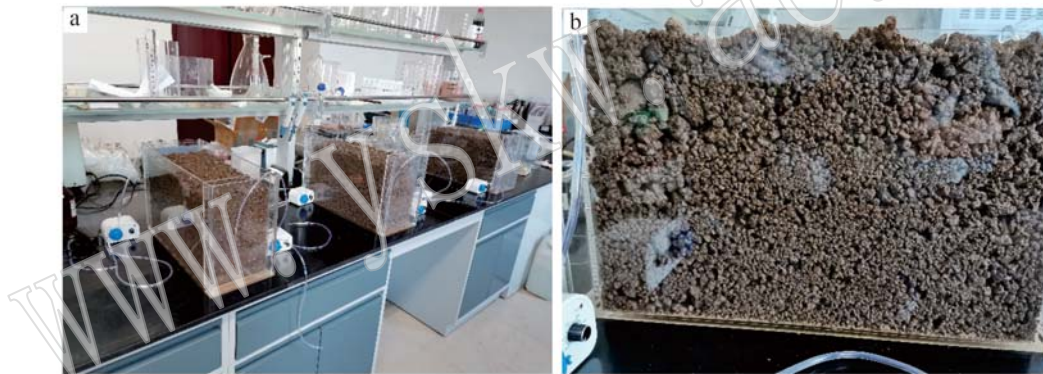


图 2 室内溶矿实验设备

Fig. 2 Indoor mineral dissolution experiment equipment

表 1 调节区配置溶剂波美度与 Cl^- 含量关系表

$w_B/\%$

Table 1 The relationship between Baume degree of solvent and Cl^- content in the regulatory zone

波美度	A 调节区 Cl^- 含量 ($w_B/\%$) = 波美度 $\times 0.8339 - 5.628$				C 调节区 Cl^- 含量 ($w_B/\%$) = 波美度 $\times 0.5716 + 0.7097$			
	Cl^-	K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
17	8.55	0.1706	0.4493	0.6455	10.43	0.0443	0.2571	0.5750
18	9.38	0.1822	0.4631	0.7094	11.00	0.0603	0.2866	0.6199
19	10.22	0.1938	0.4769	0.7733	11.57	0.0763	0.3161	0.6648
20	11.05	0.2054	0.4907	0.8372	12.14	0.0923	0.3456	0.7097
21	11.88	0.2170	0.5045	0.9011	12.71	0.1083	0.3751	0.7546
22	12.72	0.2286	0.5183	0.9650	13.28	0.1243	0.4046	0.7995
23	13.55	0.2402	0.5321	1.0289	13.86	0.1403	0.4341	0.8444
24	14.39	0.2518	0.5459	1.0928	14.43	0.1563	0.4636	0.8893
25	15.22	0.2634	0.5597	1.1567	15.00	0.1723	0.4931	0.9342

2.3 固体样制备

实验选取了钻孔 9-13 和 9-3 附近 0~3 m 浅矿层固体钾盐样品。其中,钻孔 9-3 样品 K^+ 含量为

0.02%~0.51%, K^+ 平均含量为 0.215%; 钻孔 9-13 样品 K^+ 含量为 0.04%~4.56%, K^+ 平均含量为 0.50%。开始实验前将从野外获得的固体样品运回

室内,使样品充分混匀,避免局部样品体积过大,影响实验效果。用体积法计算了样品的孔隙度,平均值为36.62%,发现室内样品的孔隙度明显较野外大。根据测算的孔隙度数据,计算出每次溶矿需要的溶剂量。

2.4 实验操作

(1) 钻孔9-13样品,采用开放系统,不用上盖封闭。

在准备注入溶剂开始实验的前一天,完成固体矿样的填装,样品填满且保持平整。

实验开始第1天8:00开始往实验箱中注入溶剂,用大泵补充溶剂,小泵取样。

实验开始第1天在注入溶剂1小时后开始取出液样,9:00~22:00间每小时取样一次,共计取样14次,每次取样10 mL,每次取水样后补充与取出水样相当量的溶剂。实验开始后第2天直至实验结束,每天8:00~18:00间每小时取样一次,每次取样10 mL。

每次注入溶剂之前取一次固样,且每间隔4个小时取固样一次,时间点约为8:00、12:00、16:00与20:00。每组实验结束后换用大泵抽取溶出液至结束。抽完溶出液后,在下次溶剂进入前再取固体样品一次。按照前述程序,连续取样3次。

钻孔9-13实验分两组进行,每组实验保持时间约为一周:第1组累计实验时间为152.7 h,在排(抽)空溶出液后加入新的溶剂开始第2组浸泡反应;第2组累计实验时间为168 h。两组实验累计获得实验液体样品189个,固体样品55个。

(2) 钻孔9-3实验样品,采用封闭系统,排除蒸发对室内溶矿实验的影响。

根据9-13样品的实验结果,由于实验用矿样孔隙度大,溶剂流动顺畅,约在浸泡48 h后接近平衡,因此,实验时间保持在一周以上,可以保证结果具有代表性。溶剂注入改为一次性由注水口加入,然后开始取样,取样间隔在第1天适当增加,然后保持在每天8:00和16:00各取样一次。每组实验开始前和结束后,各取固体样品一次。

2.5 测试分析仪器及测试方法

实验结束后,取烘干后的固体样品进行研磨,过筛,装入纸袋,放入鼓风干燥箱,105℃加热2 h进行干燥,之后取出放入干燥器备用。采用水溶法将样品加去离子水溶解、过滤,取滤液进行分析。同时对实验液样进行化学成分分析测试。测试实验液样、

溶解前的固体样及溶解后的固体样的测试项目包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量。

样品的化学成分分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所原子吸收实验室完成,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)进行分析,仪器型号为德国SPECTRO ARCOS SOP。仪器工作参数为等离子体功率1400 W,冷却气流量14 L/min,辅助气流量0.8 L/min,雾化气流量0.8 L/min,泵速30 r/min。

3 实验结果

3.1 钻孔9-13样品

实验结果表明,溶剂注入后24 h内,由于固体钾矿孔隙度高,溶剂与固体水岩反应剧烈(图3)。

(1) 波美度17的溶剂液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度波动较大,最低值分别为1245.88和4151.5 mg/L,最高值分别为3927.75和8662.5 mg/L。在水岩反应48 h后,固液相基本达到平衡,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度在2700 mg/L和6900 mg/L左右波动。 SO_4^{2-} 浓度与 K^+ 、 Mg^{2+} 相比,波动较小。

(2) 波美度20的溶剂与波美度17类似,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度波动较大,最低值分别为3553.38和7987.20 mg/L,最高值分别为5339.60和10292.0 mg/L。在水岩反应48 h后,固液相基本达到平衡,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度在3600 mg/L和8200 mg/L左右波动。之后由于受蒸发作用的影响,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Cl^- 浓度总体上呈稳步上升的趋势。

(3) 波美度23的溶剂液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度最低值分别为2351.15和5315.93 mg/L,最高值分别为6391.25和12541.88 mg/L。在水岩反应48 h后,固液相基本达到平衡,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度在4500 mg/L和9600 mg/L左右波动。由于受蒸发作用的影响,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 总体上呈稳步上升的趋势,至本轮次实验结束, SO_4^{2-} 浓度增加了1189.13 mg/L。

第1组实验结束后,在排(抽)空溶出液后加入新的溶剂开始第2组浸泡反应。本次开展了波美度20和23两个对比实验,结果如下(图5):

波美度20的溶剂,在水岩反应48 h液相中 K^+ 浓度由2072.80 mg/L增加到2260.15 mg/L,之后

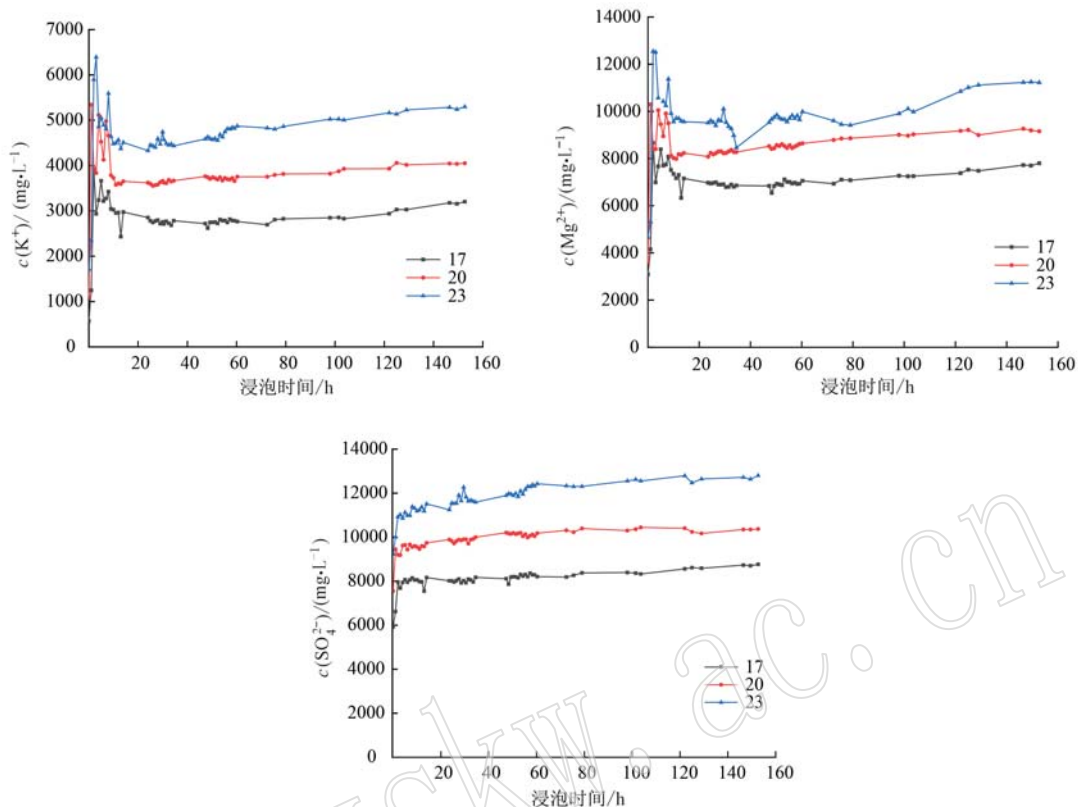


图3 钻孔9-13样品第1组溶矿实验溶出液 K^+ 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度结果折线图

Fig. 3 Line diagrams of the results of K^+ 、 Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentration in the first group of dissolution experiments on samples of drilling 9-13

受蒸发作用影响,至第7天水岩反应实验结束 K^+ 浓度为3 506.23 mg/L。在水岩反应48 h液相中 Mg^{2+} 浓度由5 461.88 mg/L增加到5 741.25 mg/L,之后受蒸发作用影响,至第7天水岩反应实验结束 Mg^{2+} 浓度为8 408.75 mg/L。

波美度23的溶剂,在水岩反应48 h液相中 K^+ 浓度由2 511.85 mg/L增加到3 253.78 mg/L,受蒸发作用影响,至第7天水岩反应实验结束 K^+ 浓度为4 010.53 mg/L。在水岩反应48 h液相中 Mg^{2+} 浓度由5 905.63 mg/L增加到7 599.38 mg/L,受蒸发作用影响,至第7天水岩反应实验结束 Mg^{2+} 浓度为8 896.88 mg/L。

3.2 钻孔9-3样品

钻孔9-3实验分两组进行。

在第1组实验中,溶剂注入后第1天,采样的间隔为1 h,之后改为每天上午下午两次取样,实验结束后第1组累计实验时间为152 h,取到实验液样66个,固体测试样品20个。实验结果(图4)表明:

(1) 从波美度17溶剂注入开始的8 h中,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度分别稳步增高。在水岩反应48 h后,固液相基本达到平衡,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度分别为5 037.50和9 006.88 mg/L,为本次溶矿实验最高值。 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度也基本达到最高值, Cl^- 和 Na^+ 的浓度相比反应24 h时有比较明显的下降。

(2) 从波美度20的溶剂注入开始的8 h中,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度分别为稳步增高。在水岩反应48 h后,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度分别为5 423.83和10 492.5 mg/L,为本次溶矿实验次高值。与此同时, SO_4^{2-} 的浓度为10 569 mg/L。

(3) 从波美度23的溶剂注入开始的8 h中,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度分别稳步增高。与此同时 SO_4^{2-} 的浓度为11 303.1 mg/L。在水岩反应48 h后,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度分别为5 490.3、10 443.13和12 027 mg/L。

在第2组实验中,从溶剂注入开始,采样的间隔为每天上午下午两次取样。

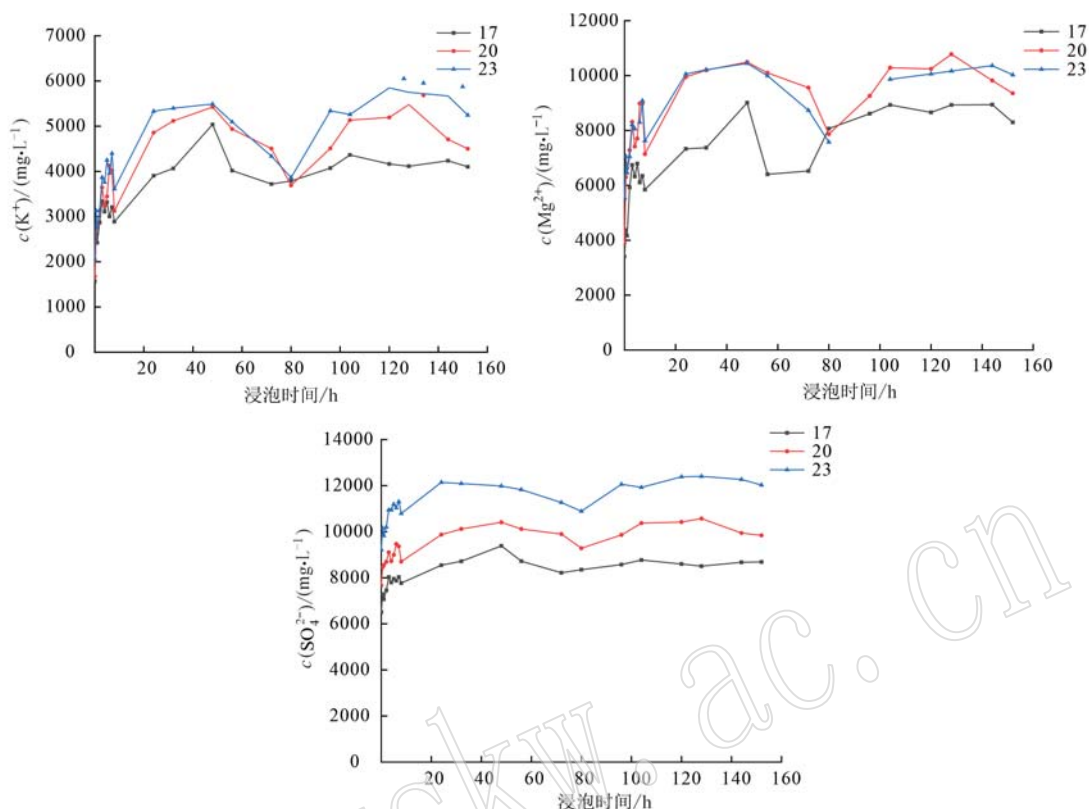


图4 钻孔9-3样品第1组溶矿实验溶出液 K^+ 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度结果折线图

Fig. 4 Line diagrams of the results of K^+ 、 Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentration in the first group of dissolution experiments on samples of drilling 9-3

波美度 17 的溶剂,从溶剂注入开始至 144 h,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度达到最高值,分别为 1 502.03、2 941.48 和 7 250.25 mg/L。波美度 20 的溶剂,从溶剂注入开始至 80 h,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度达到最高值,分别为 2 273.20 和 4 120.65 mg/L,同时 SO_4^{2-} 浓度也基本达到最高值 8 915.1 mg/L。波美度 23 的溶剂,从溶剂注入开始至 192 h,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度达到最高值,分别为 2 724.83 和 5 778.13 mg/L。与此同时, SO_4^{2-} 的浓度为 10 508.1 mg/L。

4 结果与讨论

4.1 液相中各离子浓度变化的影响因素分析

4.1.1 钻孔9-13样品液相中各离子浓度变化的影响因素分析

钻孔9-13实验结果表明,在开放体系下,第1组实验过程中,溶剂波美度 17、20、23 的溶剂在水岩反应发生 48 h 后,固液相基本达到平衡。在实验后期,由于受蒸发作用的影响,液相中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+

和 Cl^- 浓度总体上呈稳步上升的趋势。随着溶剂波美度的增加,液相中 Na^+ 和 Cl^- 浓度的增加量明显减少。这表明随着溶剂波美度的增加,对钾矿层石盐骨架的保护效果变得更好。比较特殊的是在波美度 23 的溶剂实验中, Na^+ 浓度多次出现降低的现象,这是由于实验溶剂波美度较高,实验反应过程中发生了石盐的结晶。

第2组开展了波美度 20 和 23 两个对比实验。波美度 20 和 23 溶剂,在水岩反应 48 h 后,液相中 K^+ 和 Mg^{2+} 的浓度有所增加。之后受蒸发作用影响,直至第 7 d 水岩反应实验结束 K^+ 和 Mg^{2+} 在溶出液中的浓度与第一次相比均发生明显下降。对比固液基本平衡的两天溶出液结果发现,在波美度 20 溶剂中 K^+ 浓度由 3 600 mg/L 降低至 2 260.15 mg/L, Mg^{2+} 浓度由 8 200 mg/L 降低至 5 741.25 mg/L;在波美度 23 溶剂中 K^+ 浓度由 4 500 mg/L 降低至 3 253.78 mg/L, Mg^{2+} 浓度由 9 600 mg/L 降低至 7 599.38 mg/L。 K^+ 和 Mg^{2+} 在溶出液中的浓度均发生明显下降, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度总体上呈不断增加的

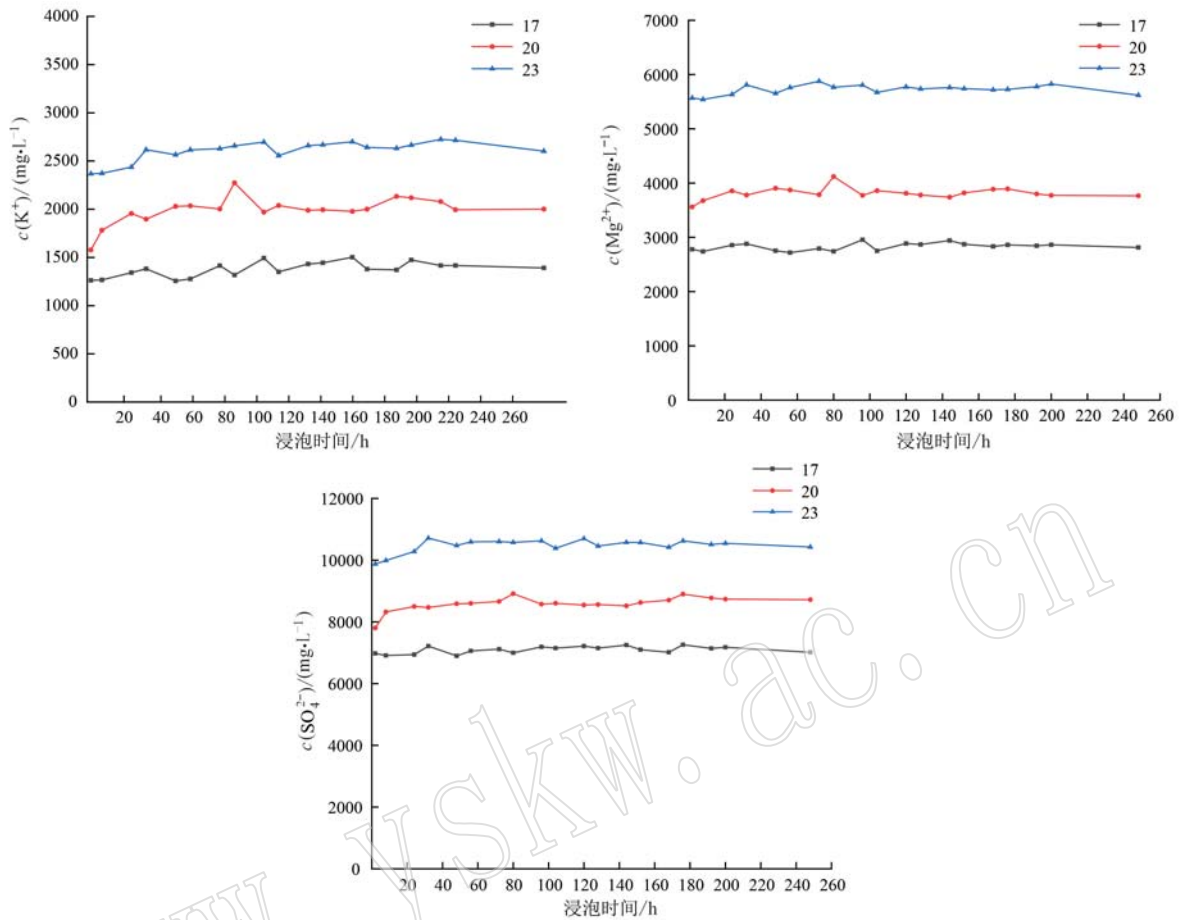


图5 钻孔9-3样品第2组溶矿实验溶出液 K^+ 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度结果折线图

Fig. 5 Line diagrams of the results of K^+ , Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentration in the second group of dissolution experiments on samples of drilling 9-13

表2 钻孔9-13样品室内溶矿实验结果对比(最高值)

Table 2 Comparison of the results of the interior mines of drilling 9-13 samples (maximum value)

实验组次	样品名称	溶剂波美度	$c_B/(mg \cdot L^{-1})$				$c_B/(g \cdot L^{-1})$	
			K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	Cl^-
1	1-17-2	17	3 927.75	8 662.5	543.9	7 966.73	114.26	195.15
	1-20-1	20	5 339.6	10 292	497.84	9451.5	108.66	196.59
	1-23-3	23	6 391.25	12 508.13	453.13	11 020.43	107.82	201.05
2	6-20-15	20	3 506.23	8 408.75	465.15	10 483.73	113.14	203.72
	6-23-14	23	4 151.05	9 188.75	384.03	15 573.6	110.13	207.03
变化幅度/%		20	65.66	81.70	93.43	110.92	104.12	103.63
		23	64.95	73.46	84.75	141.31	102.14	102.97

趋势。但与第1组溶矿结果相比, SO_4^{2-} 浓度相对下降幅度较低, Ca^{2+} 则相对下降幅度明显。

结合两组实验数据分析,发现溶矿溶剂波美度的提高可以减少溶矿过程中 Na^+ 和 Cl^- 的析出,对钾矿层石盐骨架可以起到的保护效果;随着固相中钾盐矿物含量的明显降低,溶出液中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度均

明显下降, SO_4^{2-} 浓度小幅下降,而从相对浓度含量来分析, SO_4^{2-} 的占比则明显增加。

对两组次水溶实验中溶出液中钾含量最高的数据进行对比结果表明,第2组实验中,波美度20和23的溶剂对应溶出液中 K^+ 的浓度为第1组实验的65.66%和64.95%, Mg^{2+} 的浓度为第1组实验的

81.70%和73.46%,随着固体钾矿中钾盐矿物含量的降低, K^+ 和 Mg^{2+} 的浓度明显降低。与此对应的是 Ca^{2+} 的浓度分别减少了6.57%和15.25%, SO_4^{2-} 的浓度分别增加了10.92%和41.31%。 SO_4^{2-} 的浓度相比 K^+ 和 Mg^{2+} 的变化浮动明显相对较小,而 Na^+ 和 Cl^- 的浓度则有相当幅度的增加(表2)。该结果表明在盐田生产中 K^+ 的浓度要达到生产要求,需要适当提高溶剂的波美度。

4.1.2 钻孔9-3样品液相中各离子浓度变化的影响因素分析

钻孔9-3实验表明,在封闭体系下,第1组次实验过程中,从溶剂注入开始的8h,波美度17、20、23溶剂液相中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度从最低值分别稳步增高,之后有一定范围的波动。波美度17溶剂在水岩反

应48h后,固液相基本达到平衡,液相中各离子浓度分别达到本次实验的最高值。实验结果表明水岩反应时间的延长并没有使更多的 K^+ 和 Mg^{2+} 迁移到溶出液中。与波美度17溶剂不同,波美度20溶剂在反应128h后溶出液中离子浓度相比48h略有升高。波美度23溶剂与波美度20溶剂相比,在反应48h时差别不大,但在反应120h后溶出液离子浓度相比48h有明显升高。

在第2组实验中,波美度17的溶剂,从溶剂注入开始至144h,液相中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度达到最高值。波美度20的溶剂,从溶剂注入开始至80h,液相中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度达到最高值。波美度23的溶剂,从溶剂注入开始至192h,液相中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度达到最高值(表3)。

表3 钻孔9-3样品室内溶矿实验结果对比(最高值)

Table 3 Comparison of the results of the interior mines of drilling 9-3 samples (maximum value)

实验组次	样品名称	溶剂波美度	$c_B/(mg \cdot L^{-1})$				$c_B/(g \cdot L^{-1})$	
			K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	Cl^-
1	3-17-1	17	5 037.5	9 006.88	499.45	9 385.275	102.85	186.88
	6-20-2	20	5 478.15	10 777.5	431.5	10 569	107.96	198.11
	6-23-1	23	5 847.78	10 061.88	391.6	12 384.15	101.14	187.22
2	7-17-1	17	1 502.025	2 941.48	576.725	7 250.25	118.641 3	195.432 5
	4-20-2	20	2 273.2	4 120.65	487.55	8 915.1	117.737 5	196.45
	9-23-1	23	2 724.825	5 778.13	419	10 508.1	117.402 5	195.152 5
变化幅度/%		17	29.82	32.66	115.47	77.25	115.35	104.57
		20	41.5	38.23	112.99	84.35	109.05	99.16
		23	46.6	57.43	107	84.85	116.08	104.24

将两组次水溶实验中溶出液中钾离子浓度最高的数据进行对比,发现第2组实验中,波美度17、20和23的溶剂对应溶出液中 K^+ 的浓度为第1组实验的29.82%、41.50%和46.60%, Mg^{2+} 的浓度为第1组实验的32.66%、38.23%和57.43%,随着固体钾矿中钾盐矿物含量的降低, K^+ 和 Mg^{2+} 的浓度明显降低。与此对应的是 Ca^{2+} 浓度分别增加了15.47%、12.99%和7.0%, SO_4^{2-} 浓度减少为第1组的77.25%、84.35%和84.85%。 SO_4^{2-} 浓度相比 K^+ 和 Mg^{2+} 的变化浮动明显相对较小,而 Na^+ 和 Cl^- 的浓度则有相当幅度的增加(表3)。结果表明在盐田生产中 K^+ 的浓度要达到生产要求, SO_4^{2-} 在钠盐池中的浓度显著增加,析出的石盐也明显增加。

4.2 溶矿实验中固体钾盐矿物溶解特征

同时,我们对钻孔9-13、9-3溶矿实验中取到的75个固体样品的化学成分进行了分析。钻孔9-13

固相溶矿实验前后化学分析结果显示,在水岩反应4h后,波美度17、20、23溶剂的实验,固体中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量均发生明显下降, Cl^- 和 Na^+ 含量增加。这与固体中黏土等不溶物发生沉淀导致浅部固体钾矿中不溶物含量明显下降有一定关系。此后,由于钾盐矿物在固体中分布不均匀,而固体样品主要在石盐箱的上部获取,因此各元素含量均出现一定的波动。波美度20溶剂与波美度17溶剂相比, K^+ 、 Mg^{2+} 含量的变化减小,但至40h固相中 K^+ 的含量减少到0.88mg/g。波美度23溶剂与波美度20溶剂相比, K^+ 、 Mg^{2+} 含量的变化减小,但至52h固相中 K^+ 的含量减少到0.89mg/g。

上述结果表明随着波美度的升高,钾溶出需要的反应时间有所增加。与液相中各离子浓度相比,显然,水岩反应在48h后主要受蒸发作用的影响,而固体中的钾元素已经很难再被置换到液相中。

5 结论

针对马海盐湖钻孔 9-13 和 9-3 附近埋深 0~3 m 的固体钾矿样品系统开展的室内溶矿模拟实验结果表明:

(1) 在固体钾矿 KCl 品位较低时,适当提高溶剂的波美度,有利于 K^+ 的溶出,提高溶出液中 K^+ 的浓度。

(2) 溶剂中 Na^+ 的浓度太低会溶解盐层骨架,但同时 Na^+ 的浓度太高会导致结盐,生产中应根据钾矿层的实际情况,以满足溶出液 K^+ 浓度含量达标为要求调整溶剂的波美度。

(3) 随着马海矿区固体钾矿品位持续降低,当 K^+ 的浓度达到盐田生产要求时,钠盐池卤水中 Na^+ 的浓度会明显增加,卤水中 SO_4^{2-} 相对浓度也相应增加,钠盐池阶段析出的石盐将明显增加,进入成矿池中卤水的组分也会发生明显变化,这可能会对盐田生产产生较大的影响。上述实验结果可为盐田生产时溶剂的选取提供优化参考。

致谢 感谢中国地质科学院矿产资源研究所龙鹏宇硕士、王朝旭硕士对野外地质调查、野外采样、室内取样工作的支持;对中国地质科学院矿产资源研究所沈立建博士、刘殿贺博士、陈文军硕士在实验开展期间对室内取样等方面给予的帮助,在此深表感谢。

References

- An Lianying, Yin Hui'an, Tang Minglin, *et al.* 2005. Study on transformation of potassium between minerals and brine from Qarhan Salt Lake, China[J]. Chengdu University of Technology (Sci. Technol. Ed.), 32(1): 75~77(in Chinese with English abstract).
- Hao Aibing. 1997. Laboratory Study Dissolving-driving Solid Potash Deposit in Qarhan Salt Lake[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Hao Aibing and Li Wenpeng. 2003. The application of piter theory in the geochemical equilibrium study of high concentration brine system with variable temperature[J]. Salt Lake Research, 1(3): 24~30(in Chinese with English abstract).
- Ju Zhenchuang, Wang Xiao and Zhang Cong. 2016. Orthogonal dissolving-driving test of low-grade solid potash[J]. Industrial Minerals and Processing, 45(5): 23~24, 36(in Chinese with English abstract).
- Li Haimin, He Jihui and Hu Shengzhong. 2021. Main methods of development and utilization of low-grade surface solid potassium ore in the north section of Mahai Salt Lake potassium mining area[J]. Journal of Salt lake Research, 29(3): 1~8(in Chinese with English abstract).
- Li R Q, Liu C L, Jiao P C, *et al.* 2020. The present situation, existing problems, and countermeasures for exploitation and utilization of lowgrade potash minerals in Qarhan Salt Lake, Qinghai Province, China[J]. Carbonates and Evaporites, 35: 1~11.
- Li Ruiqin, Liu Chenglin, Zhao Yanjun, *et al.* 2021. A study of the experimental liquefaction and exploitation of low-grade solid potassium resource in the Bieletan experimental area, Qinghai Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(1): 76~88(in Chinese with English abstract).
- Li Wenpeng. 1991. The Model of Dissolving and Driving Exploitation and the Software Development in Qarhan Salt Lake (PhD Dissertation) [D]. Graduate School of Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Li Wenpeng and Liu Zhenying. 1994. The model research of dissolving and driving exploitation in Qarhan Salt Lake[C]//Proceeding of the Sixth International Salt Lake Conference. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Li Xinmeng, Yin Shihui, Zhang Xuran, *et al.* 2019. Mineral facies analysis of low-grade potash ore in Dalangtan Qaidam Basin[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 48(22): 125~126(in Chinese with English abstract).
- Liu Xiye, Li Yonggang, Zhang Xingru, *et al.* 2014. Dissolution experiment and numerical simulation on surface salt of Qarhan Salt Lake [J]. Inorganic Chemicals Industry, 46(8): 18~20(in Chinese with English abstract).
- Long Pengyu, Zhao Yanjun, Hu Yufei, *et al.* 2022. Occurrence characteristics and genetic study of potassium salt minerals in low grade solid potassium ore in the north section of Mahai Salt Lake[J]. Acta Geoscientica Sinica, 43(3): 338~346(in Chinese with English abstract).
- Ma Jinyuan, Hu Shengzhong and Tian Xiangdong. 2010. Sedimentary environment and exploitation of Mahai Potash Deposits in Qaidam Basin [J]. Journal of Salt Lake Research, 18(3): 9~17(in Chinese with English abstract).
- Ma Jinyuan and Yang Ping. 2005. Analysis of resource superiority of Mahai potash deposit in Qinghai Province and its developing measures

- [J]. *Industrial Minerals and Processing*, (4): 35~37 (in Chinese with English abstract).
- Sun Dapeng and Lü Yaping. 1995. A preliminary investigation on carnalite-resolving experiment for intercrystal brines in the first exploitation area of Qarhan Salt Lake, Qinghai, China[J]. *Salt Lake Research*, 3(4): 40~43 (in Chinese with English abstract).
- Wang Mili, Yang Zhichen, Liu Chenglin, *et al.* 1997. Potash Deposites and Their Exploitation Prospects of Saline Lakes of the Northern Qaidam Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Wang Wenxiang, Li Wenpeng, Liu Zhenying, *et al.* 2013a. The amount of dissolving and driving exploitation of solid potassium by Seniehu Lake water[J]. *China Mining Magazine*, 22(4): 102~105 (in Chinese with English abstract).
- Wang Wenxiang, Li Wenpeng, Liu Zhenying, *et al.* 2013b. Hydro dynamic and hydro chemical condition analysis of low-grade solid potassium liquefy exploitation experiment [J]. *China Mining Magazine*, 22(7): 114~119 (in Chinese with English abstract).
- Wang Youde. 2006. Preliminary study on the method for dissolution mining of the low grade solid potassium deposit in Mahai Salt Lake[J]. *Salt Lake Research*, 14(1): 24~28 (in Chinese with English abstract).
- Wang Youde and Ma Jinyuan. 2005. Discussion on the hydraulic mining of solid potassium minerals in Mahai Salt Lake in Qinghai[J]. *Industrial Minerals and Processing*, (8): 32~34 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhaoxu, Zhao Yanjun, Zhao Xianfu, *et al.* 2022. Influence of sedimentary characteristics on water solution mining of low-grade potassium ore: A case study of holocene in the northern ore section of Mahai Salt Lake, Qaidam Basin[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(5): 929~940 (in Chinese with English abstract).
- Wei Xinjun, Jiang Jixue and Wang Mili. 1992. Sedimentary characteristics of quaternary and evolution of saline lake of Mahai potash deposit [J]. *Management & Strategy of Qinghai Land & Resources*, (1): 40~52 (in Chinese with English abstract).
- Wei Xinjun, Shao Changduo and Wang Mili. 1993. Study on Material Composition Sedimentary Characteristics and Formation Conditions of Potassium Rich Lake in Western Qaidam Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Wu Chan, Yan Cunfeng, Li Haibing, *et al.* 2013. Cenozoic tectonic evolution of the western Qaidam Basin and its constrain on the growth of the northern Tibetan Plateau[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(6): 2 211~2 222 (in Chinese with English abstract).
- Yao Fojun, Jiao Pengcheng, Zhao Yanjun, *et al.* 2021. Research of remote sensing recognition of concealed brine-controlling structures in dry salt lake area: A case study of Mahai Salt Lake[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(7): 2 205~2 237 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Jianqi, Huo Chengyu and Cai Keqin. 1983. The high mountain-deep basin saline environment: A new genetic model of salt deposits [J]. *Geological Review*, (2): 159~165 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping, Hou Xianhua, Yu Changqing, *et al.* 2015. The leading role of salt formation theory in the breakthrough and important progress in potash deposit prospecting[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 36(2): 129~139 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 安莲英,殷辉安,唐明林,等. 2005. 察尔汗盐湖固液矿转化实验研究[J]. *成都理工大学报(自然科学版)*, 32(1): 75~77.
- 郝爱兵. 1997. 溶解驱动开采察尔汗盐湖固体钾矿的室内试验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 郝爱兵,李文鹏. 2003. Pitzer理论在变温高浓卤水体系地球化学平衡研究中的应用[J]. *盐湖研究*, 11(3): 24~30.
- 据振闯,王 晓,张 聪. 2016. 低品位固体钾矿驱动溶解正交试验[J]. *化工矿物与加工*, 45(5): 23~24, 36.
- 李海民,何继辉,胡生忠. 2021. 马海盐湖钾矿区北部矿段低品位地表固体钾矿开发利用主要方法[J]. *盐湖研究*, 29(3): 1~8.
- 李瑞琴,刘成林,赵艳军,等. 2021. 青海别勒滩试验区低品位固体钾盐液化开采的野外实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 40(1): 76~88.
- 李文鹏. 1991. 察尔汗盐湖溶矿驱动开采模型及其软件开发[D]. 北京: 中国地质科学院.
- 李文鹏,刘振英. 1994. 察尔汗盐湖溶解驱动开采钾盐的数值模型研究——多组份地下水系统反应溶质运输和平衡化学耦合模型研究[C]//第六届国际盐湖会议论文集. 北京: 地质出版社.
- 李欣萌,尹诗惠,张旭冉,等. 2019. 柴达木盆地大浪滩低品位钾盐矿物相分析[J]. *山东化工*, 48(22): 125~126.
- 刘成林,王弼力,焦鹏程,等. 2006. 世界主要古代钾盐找矿实践与中国找钾对策[J]. *化工矿产地质*, (1): 1~8.
- 刘喜业,李勇刚,张兴儒,等. 2014. 察尔汗盐湖表层低品位钾矿溶矿实验及数值模拟分析[J]. *无机盐工业*, 46(8): 18~20.
- 龙鹏宇,赵艳军,胡宇飞,等. 2022. 马海盐湖北部矿段低品位固体钾矿中钾盐矿物的赋存特征及成因探讨[J]. *地球学报*, 43(3): 338~346.

- 马金元,胡生忠,田向东. 2010. 柴达木盆地马海钾盐矿床沉积环境与开发[J]. 盐湖研究,18(3): 9~17.
- 马金元,杨平. 2005. 浅论青海省马海钾矿的资源优势和开发对策[J]. 化工矿物与加工,(4): 35~37.
- 青海省盐湖勘查开发研究院. 1990. 青海省察尔汗盐湖卤水回灌溶解驱动试验报告[R].
- 孙大鹏,吕亚萍. 1995. 察尔汗盐湖首采区卤水溶解光卤石实验的初步研究[J]. 盐湖研究,3(4): 40~43.
- 王弭力,杨智琛,刘成林,等. 1997. 柴达木盆地北部盐湖钾矿床及其开发前景[M]. 北京:地质出版社.
- 王文祥,李文鹏,刘振英,等. 2013a. 涩聂湖湖水驱动溶解固体钾矿固液转化量计算[J]. 中国矿业,22(4): 102~105.
- 王文祥,李文鹏,刘振英,等. 2013b. 别勒滩低品位钾盐固液转化试验水动力与水化学条件分析[J]. 中国矿业,22(7): 114~119.
- 王有德. 2006. 马海盐湖低品位固体钾矿溶解开采方法初步探讨[J]. 盐湖研究,14(1): 24~28.
- 王有德,马金元. 2005. 青海马海盐湖低品位固体钾矿水溶开采探讨[J]. 化工矿物与加工,(8): 32~34.
- 王朝旭,赵艳军,赵宪福,等. 2022. 沉积特征对低品位钾矿水溶开采的影响——以柴达木盆地马海盐湖北部矿段全新统为例[J]. 岩石矿物学杂志,41(5): 929~940.
- 魏新俊,姜继学,王弭力. 1992. 马海钾矿第四纪沉积特征及盐湖演化[J]. 青海地质,1: 40~52.
- 魏新俊,邵长铎,王弭力. 1993. 柴达木盆地西部富钾盐湖物质组分、沉积特征及形成条件研究[M]. 北京:地质出版社.
- 吴婵,阎存凤,李海兵,等. 2013. 柴达木盆地西部新生代构造演化及其对青藏高原北部生长过程的制约[J]. 岩石学报,29(6): 2 211~2 222.
- 姚佛军,焦鹏程,赵艳军,等. 2021. 干盐湖区隐伏控卤构造遥感识别研究——以马海盐湖为例[J]. 地质学报,95(7): 2 225~2 237.
- 袁见齐,霍承禹,蔡克勤. 1983. 高山深盆的成盐环境——一种新的成盐模式的剖析[J]. 地质论评,(2): 159~165.
- 郑绵平,侯献华,于常青,等. 2015. 成盐理论引领我国找钾取得重要进展[J]. 地球学报,36(2): 129~139.

www.yskw.ac.cn