

# 地下天然碱的溶采与其相图分析

华 克 刚

(化工系)

## 提 要

本文阐述天然碱在纯碱生产中的国内情况、地位及与合成碱的比较,重点提出了河南省桐柏县吴城公社地下天然碱矿的溶采,特别强调了烧碱助溶剂的溶采和现存值得讨论的问题。为了珍惜代代相传的资源,强调了不可破坏矿体,提出了烧碱液溶采的合理性及用量,供工业采矿参考。

## 一、我国纯碱生产及天然碱的地位

### 1. 我国使用纯碱的近况

近年文献统计中可见,纯碱在国民经济各部门中使用广泛,地位重要。例如:食品及发酵方面需占30%,化工产品方面占20%,制药占10%,肥皂洗涤剂占5%,农业占5%,制革造纸及纺织占5%,其他占10%左右。纯碱虽系早期化工产品之一,但迄今仍在许多化学工业中成为母体原料而不可缺少。在基本化工生产中,使用纯碱者包括玻璃工业等有18项以上,在有机化工生产中也达30多项,化肥农药中乃至合成氨(焦炉气深冷法,氧化法)也都不能缺少纯碱。<sup>〔1〕〔2〕〔4〕〔18〕</sup>在建筑材料、冶金工业以及医药工业中,也没有一种能够直接或间接完全脱离纯碱的。开发矿藏所需炸药乃至一切轻工生产更急需大量纯碱。当前研究碱的生产工艺显然是迫切的和及时的。

世界上纯碱的生产由六十年代到八十年代翻了一翻<sup>〔5〕</sup>。1977年世界总产量2900万吨中,天然碱占20%,而我国则刚刚开发地下矿藏。我们的产量不能满足自己日益增长的需要,因而开发地下天然碱矿显然是刻不容缓的。

### 2. 我国天然碱在总碱产量中的比重

我国长期以来天然碱以内蒙天然碱湖为来源,对全国所需不足甚多,因而以合成碱来供应。内蒙天然碱属于地表采矿加工,要受到季节的限制,据统计发表:1979年全国纯碱生产量138万吨中天然碱只占不足1%;再从天然碱成本与合成碱成本来比较显然经济甚多。例如,美国由于绿河地下天然碱的开发,关闭了不少合成碱生产厂,到1977年的统计,碱总产量730万吨中天然碱却占了80%,即600万吨左右,这也说明了一种工业品生产之趋向,当然这与某一国家自然资源条件有关。

地下天然碱与地区有关,与若干万年地壳历史变迁有关。据估计地球上三大天然碱区,一在北美西部,一在亚洲北部,一在非洲东部。我国除内蒙新疆外,河南是近年勘察出的地下碱储量颇大的地区。据初步勘察河南桐柏吴城公社地区,地下碱储量约达3700万吨,

本文曾于1981年在纯碱专业会议上宣读,现略有增删。

如以我国年产碱160万吨计,则相当于23年的全国总产量。现在我国初步考虑在那里建设年产50万吨的矿,这可使全国年产量达到约210万吨。最近有人对纯碱的需要作了预测与展望,现列表如下〔20〕。

表 1 纯碱增长及需用预测

项 目	1980		1985			1990		
	实用量 万 吨	占有量 %	需要量 万 吨	占总量 %	比80年平 均递增%	需要量 万 吨	占总量 %	比85年平 均递增%
总 计	188.24	100	264	100	7.0	358	100	6.28
化 工	49.1	26.08	60	22.73	4.1	73	20.39	4.00
轻 工	49.02	26.04	76.8	29.09	9.4	118	32.96	8.97
冶 金	15.45	8.2	23	8.7	8.28	35	9.78	8.76
建 材	27.7	14.72	40	15.15	7.6	57	15.92	7.34
民 用	19.55	10.38	25	9.47	5	30	8.38	3.71
其 它	27.44	14.58	39.2	14.85	7.39	45	12.57	2.8

注: 1980年全国产量161.3万吨

### 3.天然碱与合成碱的质量比较

一般说来天然碱如采矿及加工设计合理、恰当,不但成本比合成碱为低,而且质量也高,现比较列表2如下。

表 2 以轻质重质灰与天然碱成分对比〔6〕

成 分	天然碱(美)	轻质灰(苏)	重质灰(日本)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	98.81%	93.23	>99%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.09	0.27	—
$\text{NaCl}$	0.09	0.59	>0.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.0008	0.0047	<0.01
水不溶物	0.0008	0.019	<0.2

### 4.河南地下天然碱

我国内蒙新疆草原有许多碱湖〔3〕,储量可达数亿吨。内蒙查干诺尔碱湖、鄂尔多斯碱湖群已早被发现,还有干旱、半干旱草原、边陲西藏高原盐湖都是天然资源。河南省桐柏县安棚公社

2028米以下深埋了天然碱水,有待进一步研究开发。

现着重介绍吴城公社的地下碱层。该矿层属于下第三系为主的新生代地质矿藏,埋藏约在700米以下,位于吴城凹陷区域二部山东南向。此矿发育形成距今大约4000万年,盆地面积265平方公里。矿体中油质岩层、碱盐矿层、泥沙白云石相互层迭出现,上层含 $\text{NaCl}$ 较多,下层含盐极少,不同地区矿厚有所不同,总埋深642~973米之间。据河南省地质12队报告,见表3

表 3 吴城矿上下段代表成分

	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (包括 $\text{NaHCO}_3$ )	$\text{NaCl}$
上 段	20~40%	20~60%
下 段	40~60%	<1% 不溶物20%

## 二 地下碱矿的溶采

我国河南地下碱矿，采用干采还是水采已成定局，目前已在积极打井试采之中。现仅就值得讨论的溶采问题加以阐述。国外的水溶采矿是有过专利的。不言而喻，矿石在热水中溶解度比在冷水中为高，现暂不谈有关相图问题。由于地层泥沙、有机不溶物混于矿层，增添阻障，使矿层的利用回采必将下降。一般认为水采即使打有各种折扣，仍较干采节省投资，也能缩短建矿周期。

**1. 使用热水做溶剂的溶采** 一般说来，天然碱在地下由页岩分阶成层，通过钻井注入溶剂，由套管取出；也可井与井之间借足够压力破碎，形成通道而取出。井距可由600呎到1200呎或更远些，形成双井采碱。不论单井或双井，在构成溶洞和通道后，即可正常采矿。见图1

一般认为热溶剂最好在 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ （或更高），碱液乘热取出进一步去加工。显然，溶采中会出现各种热损，例如：天然碱溶解需热，溶洞中液温提高需热，溶洞及通道四周矿体也会有热传导损失。又有人认为地球为不良热导体，故这些损失微不足道，但无论如何只要用热溶剂就会有能量损失，若不是“微不足道”时，这种对广大地壳的加热必将花费大量能耗；从另一方面说，如用冷液溶采，当然溶解度较小，即使达到饱和，地面加工浓缩仍不免需要热源，但冷液溶采总不会因在地下流失跑漏、断层而造成热量的“不知名”的丢掉。冷液出井后再行加工，则显然是已到手之物，似乎较为可靠。文献〔7〕有推荐热母液循环溶采者，有的人也支持，认为地壳为不良热导体，并认为高温注入循环有其突出的优点，总之，看问题不可极端。

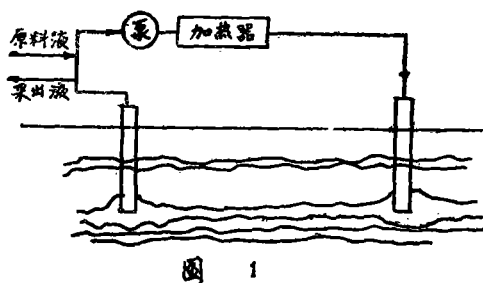


图1 双井示意（液流方向可以变换）

如采用热溶剂法，最初溶洞构成期中，矿体温度尚未升高，尤以“千层饼”形式者更难升温一致。此刻所注入液温应与矿体温度接近相等（约 $21^{\circ}\text{C}$ 左右），由一井注入，这样就不致在取出液中析出结晶。待畅通后可逐渐升温，直到 $95 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 即可尽快提高到操作的温度。

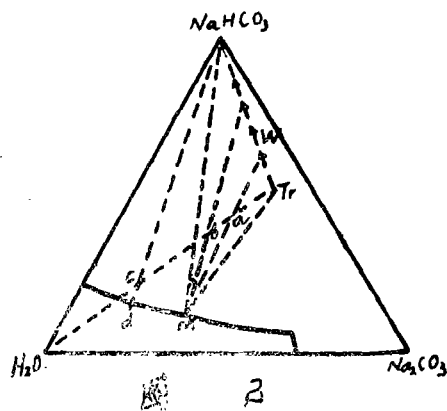
碳酸钠和碳酸氢钠溶于溶剂，其组成取决于溶剂、温度以及再循环液中二者的浓度。再循环的比率由0.1可达1.00，其变动则取决于生产速度及所要求的进出口液温，更重要的是热源能力。一般来讲，开始加温时可以完全循环用以增浓，当达到适宜浓度和渐提温后，可以加大取出量而减少循环量。

用水溶采，大致可分对矿层含有与不含有NaCl的两种情况〔8〕，因含NaCl非本文重点，故从略。

### 2. 天然碱矿烧碱助溶剂的溶采〔8〕

#### （1）纯水溶矿所提出的问题

采用清水溶采有限的矿Tr（或W矿）（见图2），系统点有可能落于 $\text{NaHCO}_3 - \text{M} - \text{Tr}$



三角形区内，如a点，它则以二盐共饱点M为液相组成恒定点，固相将随系统点的变动 $a \rightarrow b$ ，而从Tr随箭头方向渐变到 $\text{NaHCO}_3$ 顶点，此后加水溶解则固相点在 $\text{NaHCO}_3$ 不变。液相点组成必随系统的继续下斜走向C从 $M \rightarrow d$ ，这液相点说明是在该温下，饱和以 $\text{NaHCO}_3$ 的，继续溶解演变趋势就不必赘述了。

实际情况下, 地下埋藏量比液量大的多, 所以可视为固相点  $T_r$  基本未动而液相为  $M$ 。

M液中  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3)_M > (\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3)_{Tr}$ , 因此, 如无其它补救办法<sup>[8]</sup>,

势将地下 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 大量取出，而地下出现 $\text{NaHCO}_3$ 积累，全矿变成部分可采，目前虽能表面上解决了溶采，但必将遗患于后代。

### (2) 采用烧碱助溶剂的作用

为了避免“不相称”问题,须使过程线(包括图3中虚线的下部“反应线”和上部“溶解线”),穿过Tr点(或本矿W点)的饱和曲线见图3。使用烧碱可与部分矿中 $\text{NaHCO}_3$ 反应而溶解,这一步按热力学考虑(无复盐的物理溶解)应达到横底边上某点(如a),其次如条件许可,进一步的物理溶解将使复盐继续溶入液相。由于反应中有组分变化,故一条线的刻度在横轴上下不同,但这仍是符合直线法则的。

采用了一定浓度的烧碱，抛弃了纯水溶剂。从而纠正了过程线的方向，使固相组成成比例地进入液相。将来液相可去加工，这就等于使地下可溶矿藏（尽可能地）全部取出，而不致部分积累。上述烧碱当然可用采出的碱液苛化制取。

这样烧碱与 $\text{NaHCO}_3$ 反应较快，而溶解度大，对采矿实为有利。

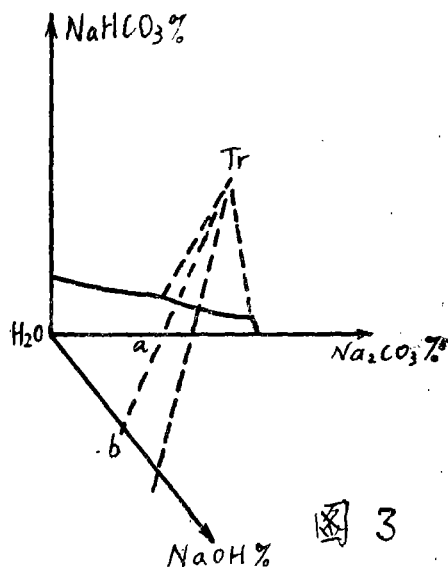
### (3) 烧碱液溶采过程线的绘制

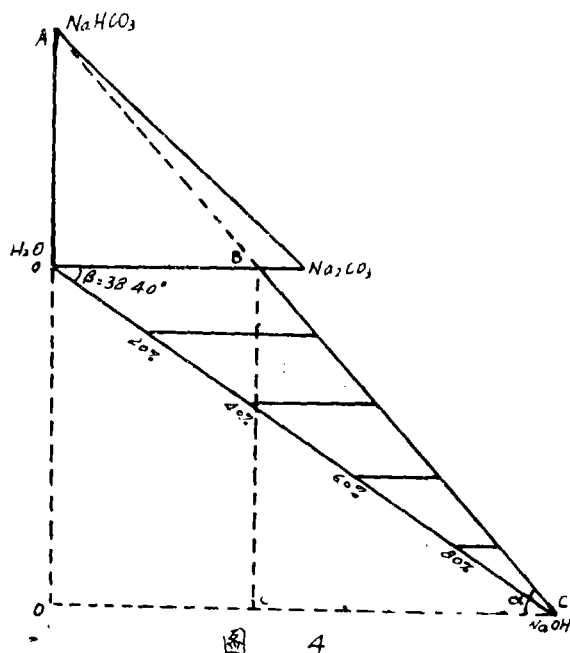
①.关于 $\text{NaOH}-\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 这种具有反应关系的体系相图,及其数值长度角度关系,常用图4所示。

略证明如下:〔19〕

现求  $\angle \beta = ?$

B点位置在直角三角形底边上的百分比长量 =  $\frac{106}{106+18} = 85.48\%$ 。





$$\because \overline{AB}^2 = 85.48^2 + 100^2 \quad \therefore \overline{AB} = 131.56 \quad \therefore \overline{BC} = 276.27$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos \alpha = \overline{cc'} / 276.27 \\ \cos \alpha = \frac{\overline{o'c'} + c'c}{131.56 + 276.27} = \frac{85.48 + c'c}{407.83} \end{array} \right\} \quad \therefore \overline{c'c} = 179.51$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tan \alpha = \frac{\overline{Bc'}}{179.51} \\ \tan \alpha = \frac{100 + \overline{Bc'}}{179.51 + 85.48} \end{array} \right\} \quad \therefore \overline{Bc'} = 210.00$$

$$\therefore \tan \beta = \frac{210}{85.48 + 179.51} = 0.79248 \quad \therefore \angle \beta = 38.40^\circ$$

FMC曾给出上述体系的溶采放大图，现绘如图5，供参考。

②算例 计算基准取1克分子 $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （克分子量226克），使用3.5%烧碱溶液溶采。

$$\left. \begin{array}{l} \text{需NaOH} \quad \frac{84}{84} \times 40 = 40 \text{克} \\ \text{形成} \quad \frac{84}{84} \times 106 = 106 \text{克Na}_2\text{CO}_3 \end{array} \right\} \text{形成H}_2\text{O 18克}$$

用3.5%NaOH溶液，其中：NaOH 40克， $\text{H}_2\text{O}$  1102.85克。反应后总和点位于横底线上。

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \quad 1102.58 + 18 + 36 = 1156.86 \text{克} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 106 + 106 = 212 \text{克} \end{array} \right\} 1368.86 \text{克} (15.49\%)$$

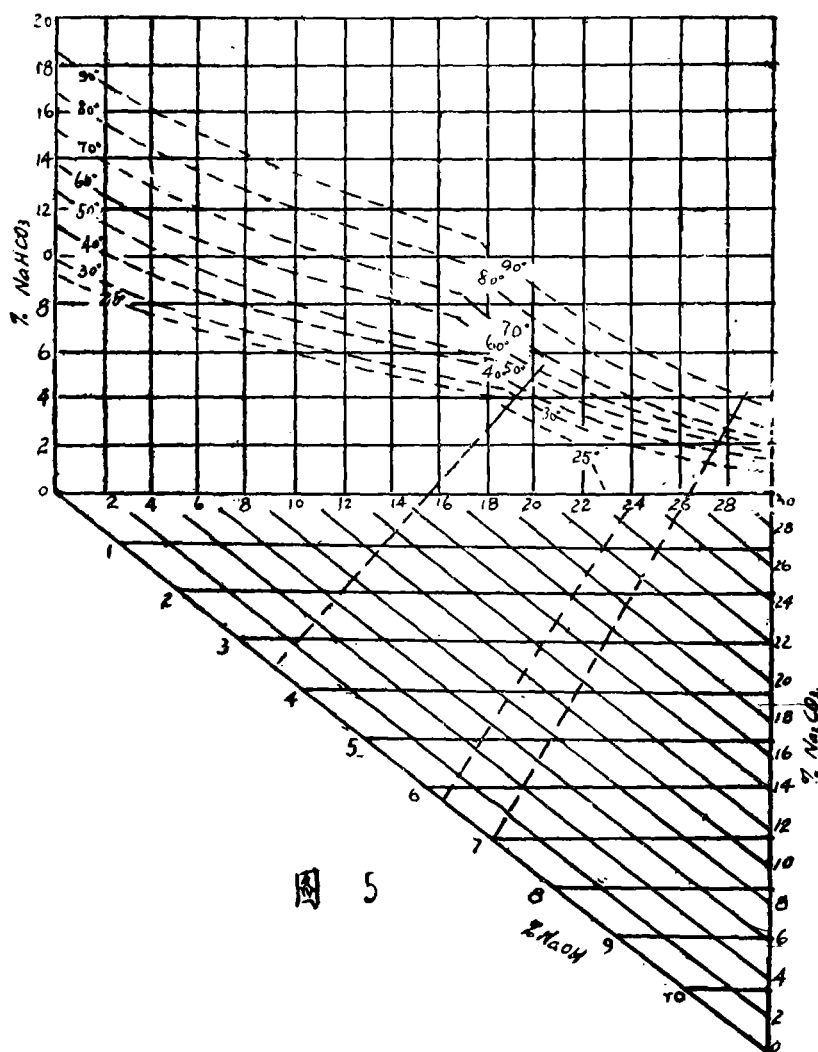


图 5

如使用7.0% NaOH溶液, 相似地得出:

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \quad 531.43 + 18 + 36 = 585.43 \text{克} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 106 + 106 = 212 \text{克} \end{array} \right\} 797.43 \text{克} (26.59\%)$$

由图6、图7, 可得前者 $\angle m = 31.73^\circ$ , 后者 $\angle n = 37.17^\circ$ 。

关于反应溶采用以转移过程线角度从而构成“相称”系统的问题, 早期 Riker (Pat. No. 2146140000) 曾提出不搞反应, 而只使用12%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液助溶水采, 其优点显然是对某温可获得相称液固关系, 但出现大量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  循环投入、获益不多。例如生产百万吨

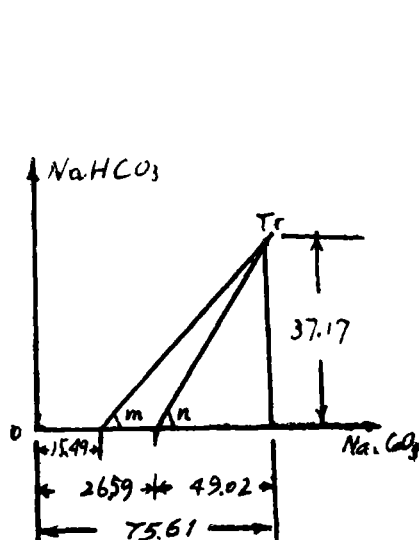


图 6

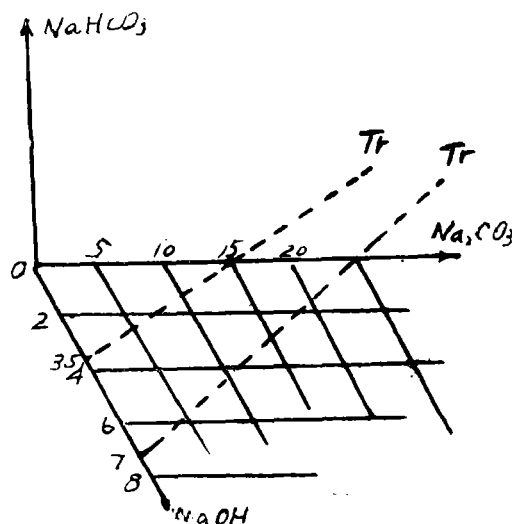


图 7

碱/年，用水300万吨/日，设备大，循环量大，同时吸附剂，助滤剂，也都很可观。

上述烧碱助溶似较Piker法有所提高，这是由于出现反应促使多溶。但从循环液来看量仍不小，动力需量和投资不小，还需要地面建苛化车间，致使成本提高，应当仔细核算。

#### (4) 河南桐柏吴城下层矿溶采问题〔9〕

根据文献资料，吴城矿组成代表值如下

表 4

	%倍半碱Tr	%过剩NaHCO <sub>3</sub>	%NaCl	%不溶物
上 层	23	10	56	11
下 层	77	16	0.5	6.5

经简化折算，考虑不溶物不出井，则代表组成推荐采用表5

表 5

	%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	%NaHCO <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O	%NaCl	%不溶物
上 层	12.12	20.83	4.11	62.92	—
下 层	38.63	47.72	13.12	0.53	—

现针对下层矿，进行分析研究。

①吴城矿固相点的绘制：对含有极微量NaCl的矿层下段暂可略去，而在三角坐标中首先点出倍半碱Tr，然后与纯NaHCO<sub>3</sub>点连线，将此线段按上述77：16的比例关系反比而得吴城点W。最后仍应以其在三角坐标中的位置对总水量再来验证一下。另一法是按三元组分（表5）38.63%，47.72%和13.12%三值在三角形中点出，见示意图8。

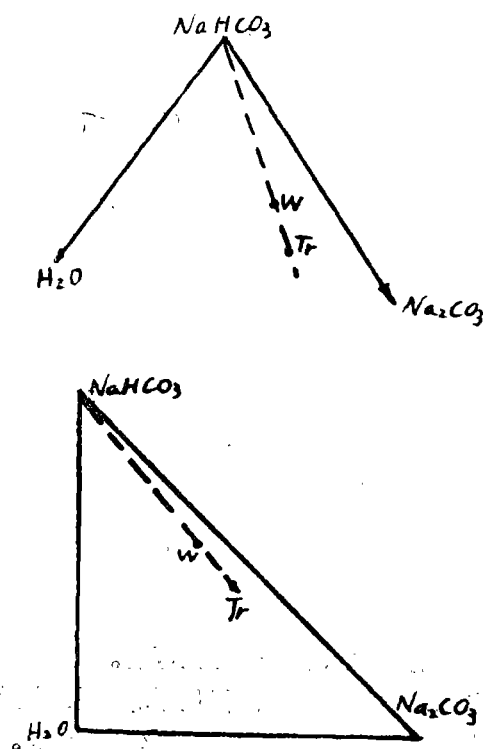


图 8

②加烧碱溶液对吴城下层矿的助溶。由于烧碱浓度不同，故讨论溶解中有固相点变动的两个情况：

第一种情况：使用的烧碱溶液与W相连，穿过Tr饱和线见图9，则固相点将逐渐转移到Tr，而液相一直保持两盐共饱点M，（饱和以 $\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），直至固相点到达Tr不动，溶液才开始沿其相称饱和线向右移动改变浓度。

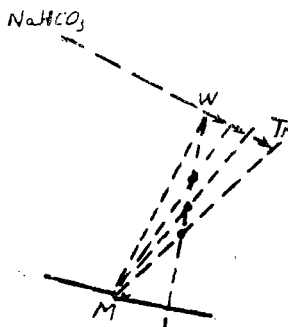


图 9

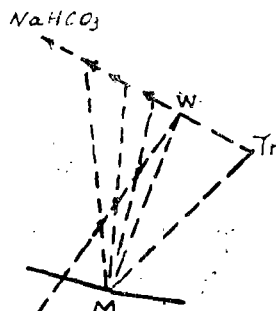


图 10

第二种情况：使用的烧碱溶液与W相连，（由于W的位置所决定），而不穿过Tr饱和线，却是穿过 $\text{NaHCO}_3$ 饱和线，如图10。溶液这时仍然是保持两盐共饱点的M，直到固相点因逐渐溶解而爬向 $\text{NaHCO}_3$ 顶点而不动，溶液点这才开始沿 $\text{NaHCO}_3$ 饱和线向左移动。

以上两种情况都存在一种液固成分都不转移的“临界”情况，它具有不损坏矿体，不改变固相组成，简化溶采的优点，这是很理想的。下面我们将用计算寻求一下，在怎样的烧碱溶液浓度情况下（对45℃矿溶采），才是适宜的“临界”烧碱溶采理想浓度。

③推算在45℃溶采吴城下层矿烧碱临界浓度：

现以吴城下层矿用45℃烧碱溶采，经查手册M点：

液相：16.90% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，5.9% $\text{NaHCO}_3$ ，77.2% $\text{H}_2\text{O}$ 。

固相：Tr +  $\text{NaHCO}_3$ 。

根据手册<sup>[17]</sup>知， $\text{NaHCO}_3$ 和Tr晶体都属于一斜晶体，即使不是伴生而是混晶，本节所示临界NaOH浓度也能溶入，不会导致地下积累。（参考图11图12）

$$\frac{5.9}{x} = \frac{47.72}{x + 21.73}, \quad x = 3.067$$

（见W与M座标）

故图12中N点横坐标 =  $16.9 - 3.067 = 13.83\%$ 。现求原始所用NaOH浓度C = ?

设基准100克矿，忽略NaCl，认为反应到横轴，需要NaOH  $\frac{47.72}{34} \times 40 = 22.72$ 克，)



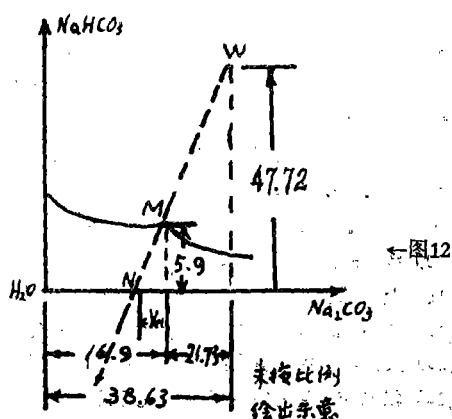
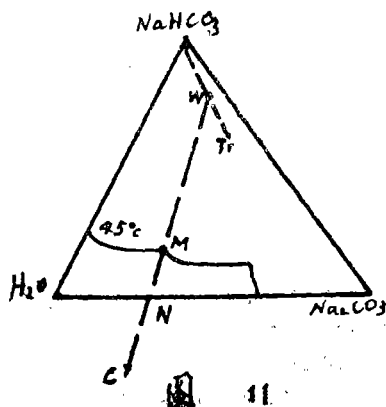


图12

(不考虑继续物理溶矿)。形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\frac{47.72}{84} \times 106 = 60.22$ 克, 形成 $\text{H}_2\text{O}$   $\frac{47.72}{84} \times 18$

$= 10.23$ 克, 使用 $C\%$ NaOH, 其中  $\begin{cases} \text{NaOH} 22.72 \text{克} \\ \text{H}_2\text{O} \left( \frac{22.72 \times 100}{C} - 22.72 \right) \text{克} \end{cases}$

结果反应后在横轴  $\begin{cases} \text{H}_2\text{O} 10.23 + 13.12 + \frac{22.72}{C} - 22.72 = 0.63 + \frac{2272}{C} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 38.63 + 60.22 = 98.85 \end{cases}$

N点处 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 16.9 - x = 16.9 - 3.067 = 13.833\%$   
 又  $\frac{98.85}{0.63 + \frac{2272}{C} + 98.85} = 0.13833$  } 求出 $C = 3.694\%$

故对此具体情况, NaOH临界浓度应取 $3.694\%$ 。这里应强调说明, 不同矿组成, 不同温度溶采, 要求的临界烧碱浓度自当不同, 即两盐共饱点M坐标与溶采温度有关, 应查手册, 从而影响所需烧碱浓度。

### 三、结束语

1. 本文对目前我国地下碱资源, 做了一些针对性的理论分析, 提供有关方面参考。
2. 文中对地下溶采提出了临界烧碱浓度, 供不损坏矿体, 能以完成百年大计, 简化溶采, 加工使用。
3. 我们应尽力从降低成本节约损耗, 不破坏矿体, 减少复杂加工, 少增加更大的容槽储池, 来考虑问题。当然取出液浓度欠高也是事实。
4. 本文中提出了有关相图及计算, 以期指导生产实践, 错误之处, 请予指正。

### 参 考 文 献

- [1] Chem. Purch 1980(1)
- [2] 张晨鼎, 世界天然碱工业发展概况 (1979)

- [3] 张晨鼎:我国天然碱工业的现状与发展 (1979)
- [4] 永利久大资料室, 化学工业技术经济参考资料
- [5] 国外纯碱工业技术水平及发展趋势 《纯碱工业》 1978.1.
- [6] 李鹤廷, 世界纯碱工业概况及1985年前展望《纯碱工业》 5, 41.1978.
- [7] 大连碱所, 纯碱译文集 1973, 11月.
- [8] Pat.No.3119655
- [9] FMC.Development of Trona Beds in Honan Province (Dec.1980)
- [10] 吕秉玲, 天然碱加工相图分析《纯碱工业》 6.40, 1981,
- [11] 大连碱所, 河南省吴城天然碱分离试验小结《纯碱工业》 3, 1, 1979.
- [12] 袁一, 国外天然碱生产概况《化工技术资料纯碱分册》 1, 19, 1964
- [13] 张大钧, 河南省吴城天然碱分离试验小结《碱所专题报告》1.48.1978.
- [14] 段志骥, 河南省柏桐县吴城安棚碱矿开采加工进展今后建议《纯碱工业》 6.1.1980
- [15] 张元虎, 美国绿河天然碱技术进展《纯碱工业》 6.32.1980
- [16] 刘镇琨, 天然碱的化验分析
- [17] Perry, C.E.Handbook
- [18] 魏云昌,《纯碱及苛化烧碱工业》中国工业出版社 1964
- [19] 综合张天江八位同学论文中的推导(1982年4~6月)
- [20] 周艾芬, 吴佩文, 关于建设纯碱工厂的几点看法  
——化工技术经济和管理现代化学会资料 11.1982.