

# 地下天然碱溶采面组成的判断

## ——对吴城下层矿的研究

江振西执笔

(纯碱科研室)

### 提 要

本文提出一个判断地下天然碱矿溶采面组成的方法,为确定 NaOH 溶液的最佳溶筒便容采浓度,提供了矿组成依据。该方法易掌握,且不需增添任何仪器设备,因而对于吴城天然碱矿的 NaOH 溶液溶采具有实际的意义,可以解决生产中入井 NaOH 溶液的浓度控制问题。

### 一、引言与原理

在河南省桐柏县吴城地区发现了储量颇大的天然碱矿,埋藏深度为700余米。储量约达3700万吨。具有工业开采价值。吴城下层矿体组成,见表 I [1]。地下天然碱矿的开采,有旱采和溶采两种方法。溶液开采法为天然碱矿开采新技术,目前正处于新技术开发的工业试验阶段。在有关部门的领导下,吴城碱矿进行了 NaOH 水溶液溶采的工业试验。现在正在建5000T/Y的纯碱加工系统,以进一步进行溶采的工业试验。当然,如果采用 NaOH 水溶液溶采法,则矿中的水不溶物自然是不被采掘出来的,它将作为残渣而继续留存于地下。考虑到这一点,那么上表所列矿体组成应扣除水不溶物。经折算后的组成列于表 II 中。

由此我们看到,矿中共有四个组份,而 NaCl 这一组份含量又甚微少,为便于讨论和理论处理,略去微量 NaCl 不作考虑,这样共有三个组分。这三个相互独立的组分可以用三元相图表示并研究其液固平衡。

天然晶碱石在水中是非对称溶解,溶解速度慢,溶解度低。加入 NaOH 作助溶剂可以加快天然晶碱石在水中的溶解速度,提高溶解度。助溶的机理 NaOH 与天然晶碱石中的  $\text{NaHCO}_3$  发生化学反应,生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$ 。因而加入一定量 NaOH 作助溶剂还可避免天然晶碱石的非对称溶解。对于吴城下层矿,溶采用多大浓度的 NaOH 溶液溶采为适宜呢?文献 [1] 提出,针对一定的溶采温度和一个具体的矿层,存在一个最适宜 NaOH 浓度,当使用这样浓度的 NaOH

表 I、吴城下层矿体组成(平均)

Tr	$\text{NaHCO}_3$	NaCl	水不溶物
77 %	16 %	0.5 %	6.5 %

表 II、吴城下层矿体组折算组成

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	NaCl
38.63 %	47.72 %	13.12 %	0.53 %

溶液溶解矿时,它将把矿中的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 按原比例溶于液相采出,也就是说,用这样浓度的 $\text{NaOH}$ 溶解采矿时,可以避免矿的非对称溶解而造成 $\text{NaHCO}_3$ 积累。从图1可以更直观地看出。如果以W表示具体矿组成点,M表示在溶采温度下 $\text{NaHCO}_3$ 与Trona的共饱点,则WM连线的延长线CM与 $\text{NaOH}$ 轴的交点C即为最适宜的 $\text{NaOH}$ 溶液组成点。用此最佳浓度 $\text{NaOH}$ 溶液溶采可以保证溶采始终不改变地下矿藏组成[4],或者造成 $\text{NaOH}$ 的浪费。并且还可以使取出液浓度稳定,有利于卤水加工过程的生产连续。依照上述最佳 $\text{NaOH}$ 浓度的定义,由物料守恒可以推出求最佳 $\text{NaOH}$ 浓度C的公式如下:

$$C = \frac{Ya - Xb}{\frac{106}{40}(Y - b) + \frac{84.01}{40}(X - a)}$$

式中X代表矿中碳酸钠含量,Y代表矿中碳酸氢钠含量;a代表溶采温度下共饱液中碳酸钠含量,b代表该温度下共饱液中碳酸氢钠的含量;C为最佳氢氧化钠浓度,均以重量百分数表示。由上式看出,在一定温度下溶采,a、b是定值,但随溶采面不断扩展溶采面组成将有所变异,因而最佳式度是不一样的。在开采中,要根据溶采面组成的变化来调整溶采液的 $\text{NaOH}$ 浓度则必须首先掌握溶采面组成方面的信息。但是我们现在掌握的矿修体成知识,即上列表中提供的组成数据,是由地质勘探得到的,它是整个矿各部分组成的平均值。而对于每一局部,组成未必相同,差别可能较大。为保持入井 $\text{NaOH}$ 溶液浓度为最适,就要设法确定溶采面,即溶腔中溶液溶蚀的矿表面的组成[5]。为此目的,本文从相图知识出发,试图寻求一个判断溶采面组成的方法。

我们现在考虑从取出液的组成与注井的 $\text{NaOH}$ 溶液的浓度来判断溶采面的组成。根据相图,如图2所示,M点为Trona与 $\text{NaHCO}_3$ 的共饱点,W为溶采面组成点。C为最佳 $\text{NaOH}$ 溶液组成点,如果我们现在并不知道溶采面组成点W。但我们可以假设溶采面组成点为 $W'$ 。由 $W'$ 和M可以按前述公式计算出对应于 $W'$ 的最佳浓度,记为 $C'$ 。用浓度为 $C'$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液去溶采,它将与W点表示的实际组成的矿作用,溶解过程线为 $C'W$ 。而不是 $C'W'$ ,因而取出液组成点将落在 $C'M$ 线右方。也就是说,如果取出液组成点落 $C'M$ 线右方,即表明 $W'$ 不是溶采面的实际组成,实际组成点在 $W'$ 右方朝向W方向。相应地最佳 $\text{NaOH}$ 溶液浓度要比 $C'$ 低。应继续设溶采面组成点。用对应的最佳浓度的 $\text{NaOH}$ 溶液去溶采,再由取出液组成点的位置来判断,逐次逼近,直到 $C' = C$ 时,取出液组成点落在CM线上。则溶采面的实际组成在CM连线的延长线上。同理如果设溶采面组成点为 $W''$ 则相应的最佳浓度应为 $C''$ 。用 $C''$ 浓度为 $C''$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液去溶采,它将与W点代表的实际组成的矿相作用。溶解过程线是 $C''W$ ,而不是 $C''W''$ 。取出液的组成点将落在 $C''M$

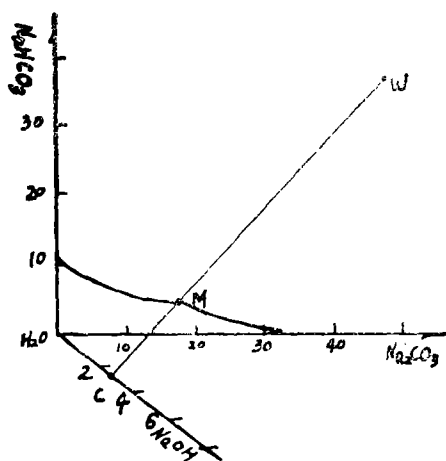


图1 最佳溶采浓度示意图

线左方,也就是说。如果取出液组成点落在 $C''M$ 线左方,即表明所假设的 $W''$ 偏离实际组成,应向 $W$ 方向改正。相应地 $C''$ 应向 $C$ 改正,逐次假设,逐次逼近。直到 $C'' = C$ 时取出液组成点落在 $CM$ 线上。则溶采面实际组成点在 $CM$ 连线的延长线上。虽然这样还不足以准确确定溶采面矿的组成,但只要知道了 $Na_2CO_3$ 与 $NaHCO_3$ 的相对含量就可以确定 $NaOH$ 溶液的最佳浓度。其实我们也无须知道溶采面的准确组成,我们的目的在于确定最适宜的 $NaOH$ 溶液浓度。

我们也可以这样来考虑,图3中 $M$ 点为共饱点, $W$ 点代表溶采面矿组成,显然最佳浓度为 $C$ 点。因为现在不知道 $W$ 点,所以也就无法确定 $C$ 点。但可以试用 $C'$ 点溶液去溶采。这样 $C'$ 点溶液去溶解 $W$ 点矿,取出液组成点将落在 $C'M$ 线右方。亦即,若取出液组成点在 $C'M$ 线右方,则表明点 $C$ 溶液的 $NaOH$ 浓度设高了,应降低当逐步减低至 $C$ 点时,取出液组成点将落在 $C$ 。 $M$ 连线上。或者说,若取出液组成点落在 $CM$ 连线上,则表明所用 $C$ 点的 $NaOH$ 溶液浓度为最适浓度。同理若试用 $C''$ 点溶液溶采,取出液组成点将落在 $C''M$ 连线左方。表明 $C''$ 点溶液的 $NaOH$ 浓度选低了,应予提高。逐步提高 $NaOH$ 浓度,使得 $C'' = C$ ,取出液组成点位置在 $CM$ 连线上时,则 $C$ 即为最适宜 $NaOH$ 浓度。

总之,虽然不知道溶采面的组成,但根据注井 $NaOH$ 溶液的浓度和取出液的组成。可以找出所需要的最佳浓度。

## 二、实验与结果

为了验证以上论述,我们在实验室进行了如下模拟溶采实验。取一块晶碱石,分析其组成(扣除水不溶物)。然后悬挂于盛有已知浓度的 $NaOH$ 溶液的广口瓶中。广口瓶置于恒温水浴中恒温 $35^\circ C$ ,用磁力加热搅拌仪搅拌加热。实验装置见图4。晶碱石在 $NaOH$ 溶液中溶解,隔一段时间取液样分析组成一次。

第一组实验,晶碱石试样组成为 $Na_2CO_3$ : 47.6%,  $NaHCO_3$ : 36.7%。而在 $35.0^\circ C$ 下, Trona与 $NaHCO_3$ 共饱溶液组成为 $Na_2CO_3$ : 17.3%;  $NaHCO_3$ : 4.9% [2]。则由公式可以求得相应的最佳浓度 $C = 2.72\%$ 。现在先用比 $2.72\%$ 稀的 $1\%$ 的 $NaOH$ 溶液来溶解,隔一段时间取液样分析,得到一系列结果,见表I。把这些数据描绘于图5上,显然这些组成点均落在 $CM$ 线左方。图中 $C' = 1\%$ ;  $C = 2.72\%$ 。这表明用 $1\%$ 的 $NaOH$ 溶液溶采不是最佳浓

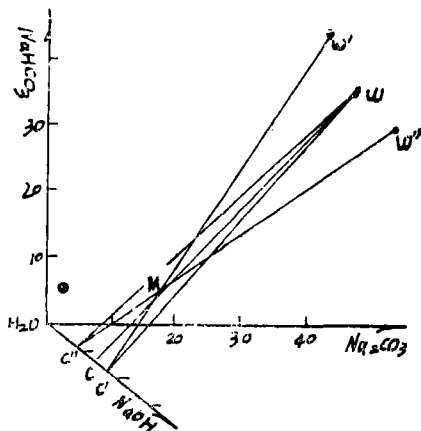


图2、判断矿组成示意图

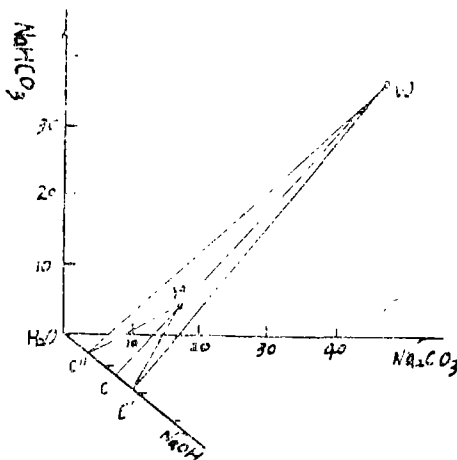


图3、判断 $NaOH$ 溶液浓度是否最佳示意图

度。它比最佳浓度低,应改用较高浓度的NaOH溶液。可见与我们的理论判断相一致。第二组实验所用晶碱石试样与第一组相同,但改用浓度比2.72%高的2.92%的NaOH溶液去溶解,隔一段时间取液样分析,得到以下结果,见表Ⅳ。把这些数据点在图6中表示出来。我们看到,这些点全落在C'M线右方。图中C=2.72为最佳的NaOH浓度, C'=2.92%为实际采用的NaOH浓度, C'>C,按上所述取出液组成点应位于线C M右方。实验结果表明确实落在C'M线右方。表Ⅲ、第一组模拟实验数据35℃

试样组成	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	47.6%
	NaHCO <sub>3</sub>	36.7%
NaOH溶液浓度		1%

溶解时间 (min)	溶液组成 W%	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
30	6.03	0.67
55	7.87	2.41
75	9.06	3.46
130	10.09	3.86
165	9.35	3.63
540	9.57	3.43

表Ⅳ、第二组模拟实验数据35℃

试样组成	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	47.6%
	NaHCO <sub>3</sub>	36.7%
NaOH溶液浓度		2.92%
溶解时间 (min)	溶液组成 W%	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
70	14.59	1.02
110	15.93	2.35
160	16.94	3.26
220	17.26	3.93
300	17.62	4.15
360	17.94	4.14
440	17.94	4.43

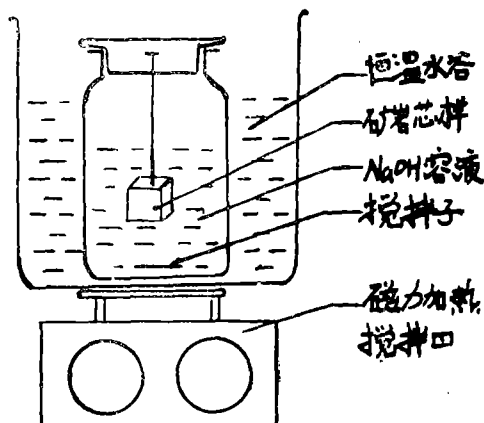


图4: 实验装置示意图

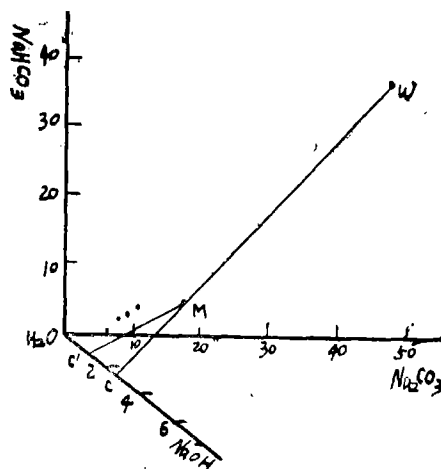


图5: 第一组实验结果示意图

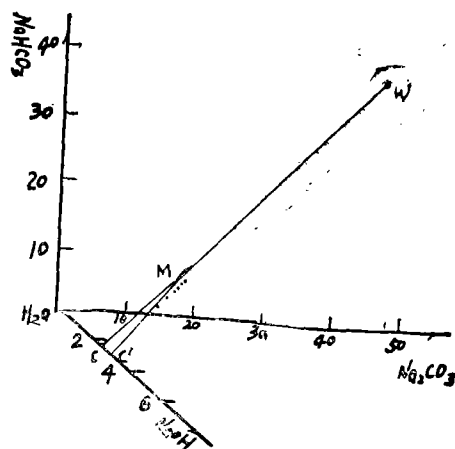


图6: 第二组实验结果示意图

类似地还做了另外四组实验，矿样组成各不相同，其中有两组矿样含  $\text{NaHCO}_3$  高达 96.9%，均得到了与予期相同的结果。这些数据与图分别见表 V，图 7；表 VI，图 8；表 VII、图 9 和表 VIII，图 10。第三组实验所用矿样含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  36.18%， $\text{NaHCO}_3$  为 46.95%，据此最佳浓度为  $C = 4.20\%$ ，而我们用  $C' = 0$  的  $\text{NaOH}$  溶液去溶解，结果取出液组成点位于  $C'M$  线右方，与判断相一致，第四组实验所用矿样含  $\text{NaHCO}_3$  为 46.8%， $\text{NaHCO}_3$  为 37.3%。相应的最佳浓度为  $C = 2.81\%$ ，而用  $C' = 4.16\%$  的  $\text{NaOH}$  溶液去溶解，由于  $C' > C$ ，所以取出液组成点落在  $C'M$  线右方。第五组实验与第六组实验所用矿样为同一矿样，组成为  $\text{Na}_2\text{CO}_3 2.3\%$ ， $\text{NaHCO}_3 96.9\%$ ，相应的最佳浓度  $C = 7.84\%$ 。前一组用  $C' = 4.16\%$  的  $\text{NaOH}$  溶液溶解，结果取出液组成点落在  $C'M$  线左方，而后一组用  $C' = 9.0\%$  的  $\text{NaOH}$  溶液溶解，结果取出液组成点落在线  $C'M$  右方。实验结果完全与理论判断相吻合。

表 V 第三组模拟实验数据 35℃

试样组成	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	36.18%
	$\text{NaHCO}_3$	46.95%
NaOH 溶液浓度 0%		
溶解时间	溶液组成 W%	
(h)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
24	7.78	4.53
36	11.42	5.36
49	11.46	5.30
78	13.05	5.52
102	14.67	5.72
130	15.37	5.58

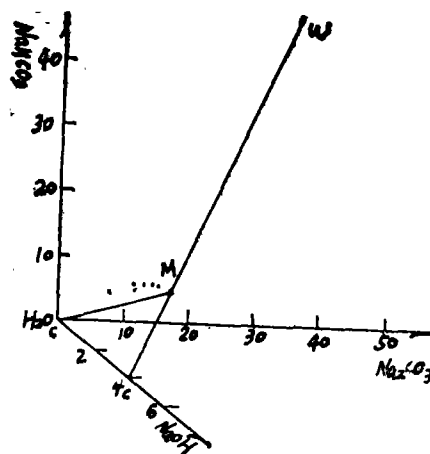


图 7、第三组实验结果示意图

表 VI 第四组模拟实验数据 35℃

试样组成	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	46.80%
	$\text{NaHCO}_3$	37.30%
NaOH 溶液浓度 4.16%		
溶解时间	溶液组成 W%	
(min)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
190	18.98	0.525
250	19.84	1.215
340	19.49	1.415
390	19.63	1.41
420	21.97	1.93

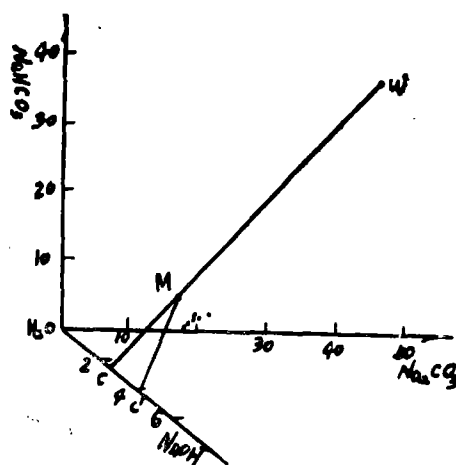


图 8、第四组实验结果示意图

表Ⅶ 第五组模拟实验数据35℃

试样组成	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2.3%
	$\text{NaHCO}_3$	96.9%
NaOH溶液浓度		4.16%
时 间 (min)	溶 液 组 成W%	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{HCO}_3$
50	10.30	2.48
100	10.20	4.60
190	10.15	5.86
250	10.04	6.37

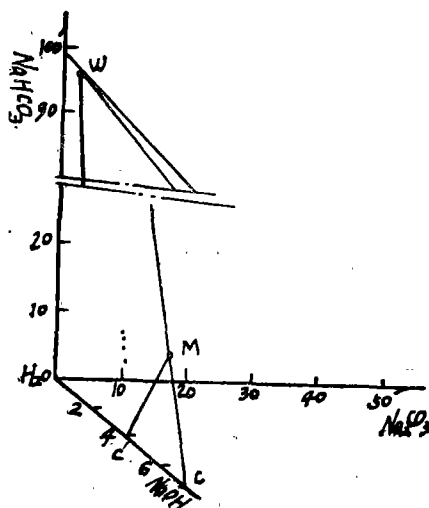


图9、第五组实验结果示意图

表Ⅷ 第六组模拟实验数据35℃

试样组成	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2.3%
	$\text{NaHCO}_3$	96.9%
NaOH溶液浓度		9.0%
时 间 (min)	溶 液 组 成W%	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
200	20.44	0.84
280	20.86	1.09
360	19.75	3.51
460	19.67	3.97

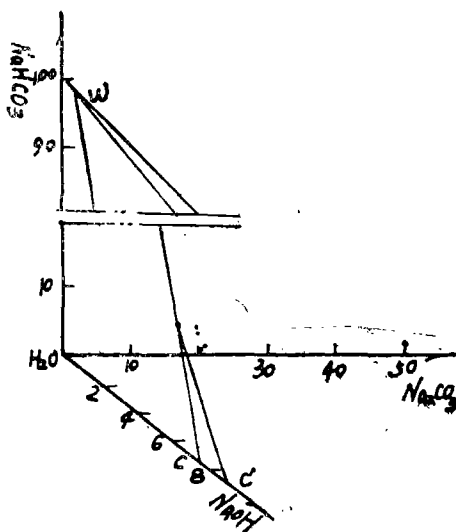


图10、第六组实验结果示意图

总之,在一定的温度下,用浓度为 $C'$ 的NaOH溶液去溶采,若取出液组成点在 $C'M$ 线左方,则表示 $C' < C$ ;若取出液组成点在 $C'M$ 线右方,则表示 $C' > C$ 若取出液组成点在 $C'M$ 连线上则表示 $C' = C$ 此时所用 $C'$ 即为最佳浓度,溶采面矿组成在 $CM$ 连线的延长线上。这样即使不知道溶采面矿的组成,也可以调整进井NaOH溶液使其达到最佳的浓度。

### 三、问 题 与 讨 论

以上讨论和实验均已表明,根据共饱点溶液组成,取出液组成和所用NaOH溶液的浓度,可以调整入井氢氧化钠溶液到最佳浓度。如果入井的NaOH溶液中还有 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,此法是否失

真?对于这种情况,此法仍不失真。此时用 $C'$ 代表入井液组成,(入井液由 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ 和水三种物质组成),则同理可作出 $C'M$ 连线,再由取出液组成点的位置可判断入井液中的 $\text{NaOH}$ 浓度是否为最适宜。对于吴城下层矿,若在 $35^\circ\text{C}$ 下溶采,则 $\text{NaOH}$ 溶液浓度的调整范围一般地说应为 $2.8\%\sim 8.0\%$ 。

我们知道,如果溶采面组成位于由 $M$ 点, $\text{NaHCO}_3$ 点和 $\text{Trona}$ 点围成的三角区域内,当在某一浓度下达到热力学平衡时,其对应的液相必应为 $M$ 点共饱液。因而如果取出液是达到平衡的共饱液,则上述判断方法失真。实际上由于晶碱石是逐层溶解的,并且工业开采不具备使取出液达到热力学平衡的条件,所以取出液不会是共饱液。

溶采区的温度应综合考虑地下工作面的本身温度及注入液温度,从而决定溶解时的温度。建议今后研究用测定技术实测地中状态,(现尚未能实现测出)。本文仅以较为合理的 $35^\circ\text{C}$ 进行研究。

此外,为了溶出较浓的取出液,从而节约蒸发投资提高经济效益,还底提高 $\text{NaOH}$ 浓度。在这方面,也有人有所倡议,今后应做全面衡算。

#### 四、结 论

本文从吴城天然碱矿烧碱溶采的实际出发,提出依据入井 $\text{NaOH}$ 溶液的浓度,取出液的组成以及文献提供的共饱点数据来判断溶采面矿组成的方法。从而可以调整入井 $\text{NaOH}$ 溶液的浓度达到最佳。该法可指导生产中 $\text{NaOH}$ 溶液的浓度控制,从而使取出液组成稳定,有利于加工过程的连续稳定。

#### 五、参 考 文 献

- 〔1〕华克刚,“地下天然碱的溶采与相图分析”,河南化工,〔3〕,(1981)
- 〔2〕吕秉玲,“碱类生产的相图分析”,纯采工业,〔2〕,48(1980)
- 〔3〕华克刚,“地下天然碱的最适烧碱溶采浓度问题”,1981年学会年会上宣读。
- 〔4〕同〔1〕
- 〔5〕华克刚,81年对溶采未知组成矿“火”字型过程线相图报品。