文章编号 10258-7106 (2010) 04-0697-07

察尔汗盐湖低品位固体钾矿液化开采的现场 试验研究探讨^{*}

王文祥¹ 李文鹏² ,刘振英³ 郝爱兵⁴ ,王石军⁵ ,焦鹏程⁶

 (1中国地质大学,北京 100083;2中国地质环境监测院,北京 100081;3石家庄经济学院,河北石家庄 050031;
 4中国地质调查局,北京 100037;5青海盐湖集团,青海格尔木 816000;6中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要 青海察尔汗干盐湖赋存有大量的低品位固体钾盐,最佳的开采方法应是使用低钾的溶剂去溶解盐层中的固体钾盐,使固相钾转化为液相钾,然后将富钾卤水抽取到盐田。作者在察尔汗盐湖别勒滩区段1 km²的研究 区上,通过100天的溶解驱动野外试验,获得大量的水动力和水化学数据,在此基础上,分析研究注入的卤水溶剂在 溶解驱动过程中,水动力场和水化学场的变化,并应用 Pitzer 理论计算了代表性样品中含钾矿物的活度积,以评价溶 矿效果。研究表明,涩聂湖湖水作为溶解驱动的溶剂,溶解钾矿物效果明显,值得进一步开展工程化研究。//

关键词 地质学 溶解驱动 液化开采 ;Pitzer 理论 察尔汗 中图分类号 :P619.21⁺1 文献标志码 :A

A tentative discussion on in-situ experimental liquefaction and exploitation of low grade solid potassium resources in Qarhan salt lake

WANG WenXiang¹, LI WenPeng², LIU ZhenYing³, HAO AiBing⁴, WANG ShiJun⁵ and JIAO PengCheng⁶ (1 China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 2 China Institute for Geo-Environmental Monitoring, Beijing 100081, China; 3 Sijiazhuang College of Economy, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 4 China Geological Survey, Beijing 100037, China; 5 Salt Lake Group of Qinghai, Golmud 816000, Qinghai, China; 6 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

The Qarhan Salt Lake contains large amounts of low grade potassium resources. The exploitation of potassium from the solid ore is not economical. The most suitable method for exploiting the low grade solid potassium is to find a reasonable solvent and dissolve the solid potassium in the salt bed. The solvent can make the solid potassium converted into liquid potassium. The authors obtained a lot of hydrodynamic and hydrochemical data after 100 days' experimentation. The experiment was carried out in an area of 1 km² in the Qarhan salt lake. Based on analyzing the variation of the hydrodynamic field and hydrochemical field in the process of dissolvingdriving experiment and calculating activity products of some samples with Pitzer theory, this paper estimated the effect of the solvent. It is shown that the solvent is very effective in the aspect of dissolving potassium. Nevertheless, the problem still exists that high concentration of sodium causes low penetrability of the media.

Key words: geology, dissolving-driving, liquefaction and exploitation, Pitzer theory, Qarhan

^{*} 本文得到国家 863 课题' 青海别勒滩低品位固体钾矿液化开发的关键技术 '资助

第一作者简介 王文祥,男,1985年生,在读硕士研究生,研究方向为地下水可持续利用与水岩(盐)相互作用。Email: hiwangwenxiang @126.com

收稿日期 2010-03-04;改回日期 2010-06-17。李德先编辑。

钾盐是农用钾肥的生产原料,中国是一个农业 大国,但钾肥的对外依存度却高达70%以上,因此, 改进现有生产工艺,充分利用现有的钾矿资源,提高 钾肥的年产量,迫在眉睫。察尔汗盐湖首采区的采 卤实践证明,随着抽卤的不断进行,晶间卤水的水位 不断下降,目前埋深已经下降到4~5m,如果继续发 展下去,上层的固体钾矿势必成为'呆矿",造成钾矿 资源的浪费。20世纪90年代,一些研究者曾对溶解 驱动进行了数值模拟和室内试验研究(李文鹏, 1993,都爱兵等,2003;Lietal.,2008),并得到了一 些重要认识。文章在察尔汗盐湖别勒滩区段固体钾 盐液化开发野外试验的基础上,进行了溶解驱动过 程中的水动力学和水化学等方面的研究,以便更大 限度、更有效地利用地层中钾资源。

1 区域水文地质特征

察尔汗盐湖位于青海省柴达木盆地中东部新生 代沉积区,南依昆仑山,北靠锡铁山、阿木尼克山。 该区降水稀少,蒸发强烈,对地下水的补给基本不起 作用。昆仑山前出山口河流径流量基本上代表了南 部山区补给盆地的水资源量,主要河流有东西格尔 木河、拖拉黑河等。河流流出山口后,在向下游径流 过程中于戈壁带大量渗失补给地下水,地下水向北 径流至扇缘地带受阻而溢出,形成泉集河,最后补给 盐湖周边湖泊(袁见齐等,1995)。

察尔汗盐湖按勘探线自东向西分为4个区段, 分别是霍布逊区段、察尔汗区段、达布逊区段和别勒 滩区段(李波涛等,2010;本期第670页图1)。别勒 滩区段主要为干盐湖,其晶间卤水的补给来源主要 是外围松散层孔隙水的侧向补给、来自下部的越流 补给和大别勒湖、涩聂湖湖水的补给。察尔汗盐湖 地表十分平坦,晶间卤水的潜水面也十分平缓,平均 水力坡度小于1‰,地下卤水径流缓慢。

2 研究区地质特征

察尔汗盐湖地面平坦,附近出露地层及地下与 岩层有关的地层均为第四系[●],包括上更新统察尔汗 组和全新统达布逊组,岩性特征见图 1。主要矿物为 石盐,也含有光卤石、钾石盐、石膏、芒硝、水氯镁石 等。 $\rho(K^+)$ 在 0.07%~6.12%之间,加权平均含量 为 0.88%。盐层中石盐晶体之间孔隙较均匀、连通性 较好,钻孔岩芯常见蜂窝状孔隙,盐层空隙度大者可 达 15%~35%,水平渗透系数为 390 m/d,埋深 30 m 以浅。盐层富含卤水,卤水密度 1.23~1.26 g/cm³,矿 化度 337.76~379.19 g/L $\rho(K^+)$ 可达 14.3 g/L 尼浓 缩演化为石盐结晶析出后的饱和卤水,属于石盐水及 富钾石盐水、富钾光卤石水,主要为氯化物型水。

3 试验场地的布设及试验过程

研究区选在涩聂湖与其东北侧的采卤渠之间, 只需要开挖一条不很长的供卤渠即可保证试验的顺

地层	深度 /m	柱状图	主要沉积特征	含钾盐段
全新统		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	褐黄色含粉砂石盐夹灰白色 石盐	\mathbf{S}_{6}
达布逊组	8.26 -	2 2 4 • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	褐黄色含粉砂光石石盐顶 部0.24 m中含石膏	
	—13.55 —	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		\mathbf{S}_{s}
上更新统察尔汗组	22.5 -	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	灰黄、灰褐色含粉砂卤石 石 盐	
			含石盐粉砂	
			深灰巴宮石盆粉砂 黄褐、灰褐色含粉砂石盐 及灰白色石盐	

图 1 别勒滩地层剖面示意图

Fig. 1 Stratigraphic section of the experimental area in the Qarhan Salt Lake

利进行,这样可以使试验所需的工程量达到最少。 该区固体钾矿富集,晶间卤水现水位深4.0~5.5m, 具备溶解驱动开采固体钾矿的流场条件。涩聂湖湖 水具有高钠低钾的特征,可作为试验溶剂。通过供 卤渠注入溶剂后改变原来的水动力场,溶剂在向水 头较低处流动的过程中溶解表层盐层中的钾矿。

为了较详细地模拟晶间卤水的渗流过程及固液 转化过程,在模拟范围内共布设与地下水流向基本 平行的4个纵向(北东-南西向)剖面和与地下水流 向垂直的5个横向(北西-南东向)剖面,共20个孔位 (图2),每个孔位有3个不同深度的监测孔组,孔深 分别为4m、8m、14m。随着距供卤渠的距离不同, 监测孔的密度也不同,离供卤渠距离越近监测孔越 密。在采卤渠与供卤渠上设立测流剖面,用以监测 渠水的水位与水质。

在监测工作于 2007 年 6 月 9 日开始 9 月 18 日 结束 历时 100 天。试验过程如下:

在涩聂湖处的渠首开始放水,湖水首先流到供 卤渠,然后向水头较低的两侧流动。试验过程分为 两个阶段,一是地下水流场非稳定变化阶段,二是地 下水流场稳定阶段。在非稳定阶段,水位观测时间 间隔小,每天观测2次,并同时取样,这个阶段大概 持续了14天。随着试验的进行,水动力场慢慢达到 稳定,逐步放大水位观测与取样的时间间隔,间隔控 制在2~5天/次。



图 2 试验区监测孔布置图

Fig. 2 Distribution of monitoring wells of in the experimental area in the Qarhan salt lake

4 溶解驱动试验过程

4.1 流场变化过程分析

在试验开始之前,试验区流场基本处于稳定状态(图 3a),平均水力坡度在 0.04% 左右,等水位线 分布比较平缓均匀(等水位线间距为 0.1m)。试验 开始后,供卤渠首开始放水,溶剂流入渠道中下渗, 导致供卤渠两侧水头不断升高,T1 排的水位从原来 的 2 673 m 左右上升到 2 675 m 左右(图 3b) 图 2b、 c、d 的等水位线距为 0.5 m)。试验 7 天后,供卤渠 处等水位线变密,水力坡度变大,表明水位变化较 大,而远离供卤渠的地方,等水位线变稀,水力坡度 变小,表明水位变化不大。

图 3a 与图 3b 相比较,水位高程为 2 673 m 的等 水位线,试验前在 T4 排附近,试验 7 天后,该等水位 线向采卤渠方向推动了一段距离。距离供卤渠 50 m 的 T1 排的水位上升了 1.7~2.2 m,水位上升较明 显,T2 排距离供卤渠的距离为 150 m 水位上升较明 显,T2 排距离供卤渠的距离为 150 m 水位上升值为 0.3 m 左右,T3、T4、T5 排的水位上升则小于 0.1 m。随着试验的进行,等水位线不断向前推进,试验 26 天后,2 673 m 等水位线已在 T5 排之后。试验初 期 水位的上升主要在前排,到试验中期,试验区的 中部也开始了水位的上升。试验进行到 70 天后,供 卤渠停止供卤,水位开始缓慢下降,到试验 86 天时, 供卤渠的水位已下降了 2 m 多,此时的等水位线相 对比较平缓 图 3d)。

4.2 化学场变化过程分析

试验开始前,即在天然状态下晶间卤水中, ρ(K⁺)分布无明显规律,但在 T3、T4 排附近(即研 究区中间部分)较高,靠近供卤渠和采卤渠处较低; ρ(Na⁺)的分布呈逐渐降低的趋势,即沿着从供卤渠 到采卤渠的方向,ρ(Na⁺)由 33 g/L 降低到15 g/L 左右(图 4b)。

试验初期,溶剂中,(K⁺)为2.5g/L,低于试验 区背景值;,(Na⁺)为120g/L高于试验区中的背景 值。当溶剂进入盐田后,首先充满没有卤水的表层 盐层骨架,造成水头升高,并且驱动卤水向水头较低 的地方流动,在溶剂流动的过程中,原地晶间卤水与 盐层骨架的化学平衡被破坏,从而发生新的溶解反 应;溶剂在水动力的驱动下继续向水头低的地方流 动继续打破原来的化学平衡并溶解矿物。因为 溶剂中的K⁺、Mg²⁺、Cl⁻的浓度低于晶间卤水,而







Na⁺浓度较高,经过溶解平衡反应后,K⁺、Mg²⁺、 Cl⁻浓度有了一定的升高,Na⁺的浓度有了一定的降 低(图 4c, d, e, f), (K⁺)在经过 50 m的溶解平衡反 应到达 T1 排时,其浓度由 2.5 g/L 升高为 12 g/L, ρ (Na⁺)由 120 g/L 降为 82~108 g/L,下降值为 12 ~38 g/L 析出 NaCl 较多,这一点从供卤渠渠壁的 结盐上也能看出来。

到试验结束时,溶剂明显地影响到 T2 排与 T3 排(图 5)。根据溶剂对晶间卤水的影响,可将驱动溶 解试验过程分为 3 个区段:第一个区段(0~150 m) 为完全影响带,晶间卤水的浓度变化很大,试验末期 的曲线明显偏离了初期浓度曲线;第二个区段(150 ~300 m)为部分影响带,只有前部的晶间卤水的浓 度发生了明显变化,后部变化不明显;第三个区段 (300~900 m)为微弱影响带,即后 3 排的位置,溶剂 对晶间卤水的影响比较微弱。

5 试验数据分析

利用适于描述高浓卤水的 Pitzer 理论的 SMW 模型(Harvie et al., 1980;1984;Felmy et al., 1986),计算出溶解驱动试验中卤水的代表性矿物活 度积(表1),并与其溶度积比较,即可判断出矿物的 饱和程度。

表1中样品标号所代表的意义为:R1代表供卤 渠的一个断面,R1后面的数字表示第几次取样。R1 断面样品的离子特征即可代表溶剂的特征,因为溶 剂使用的涩聂湖湖水,溶剂的离子特征在一定时间 内可以认为是保持不变的,所以可以用 R1-1和 R1-2 两个样品代表整个试验过程中的溶剂;S4T1表示第 4 个剖面第1排处的孔位,其后的数字表示第几次取 样。供卤渠中溶剂活度积:钾石盐(KCl)和光卤石



图 4 试验过程中 K^+ 和 Na^+ 浓度等值线图(单位 g/L) Fig. 4 Contour map of K^+ and Na^+ concentrations in the brine during the experiment





Fig. 5 Concentration changes of main cations in the inter-crystal brine along the S2 cross section at a depth of 7 m in the brine during the experiment

表 1 应用 Pitzer 理论计算的部分样品的钾石盐、钠石盐和光卤石的活度积和溶度积

 Table 1
 Activity products and solubility products of sylvite , rock salt and carnallite calculated by Pizer theory for some brine samples during the experiment

试验天数	样品号	t /℃	钾石盐(KCl)		钠石盐(NaCl)			光卤石(KMgCl ₃ ·6H ₂ O)			
			活度积	溶度积	比值	活度积	溶度积	比值	活度积	溶度积	比值
2	R1-1	18	0.37	6.53	0.06	42.3	36.2	1.17	4.54	15908	0.00
3	R1-2	14	0.32	5.86	0.06	39.9	35.2	1.13	3.53	13950	0.00
0	S4T1-1	8.5	7.16	4.98	1.44	46.6	33.8	1.38	3074.73	11345	0.27
3	S4T1-2	8	7.43	4.90	1.52	48.0	33.6	1.43	3309.26	11104	0.30
6	S4T1-5	10	3.46	5.22	0.66	40.4	34.2	1.18	129.23	11748	0.01
17	S4T1-10	13	1.33	5.72	0.23	37.4	34.9	1.07	21.21	10604	0.00
37	S4T1-13	15	2.40	6.05	0.40	38.7	35.5	1.09	68.67	13733	0.01
60	S4T1-15	13	4.74	5.71	0.83	53.2	35.0	1.52	589.38	13394	0.04
100	S4T1-20	15	2.65	6.05	0.44	40.6	35.5	1.14	117.79	14724	0.01

(KMgCl₃·6H₂O)的活度积为 0.3 和 4 左右,与溶度 积相差甚远,说明供卤渠的溶剂中 K⁺、Mg²⁺的含量 很低,钾石盐和光卤石处于不饱和状态,还可以溶解 固体中的钾;而石盐(NaCl)的活度积在 40 左右,高 于其溶度积,已有析出的趋势,所以在试验过程中不 会大规模破坏盐层骨架。从这两个方面来说选择的 溶剂是合适的。

试验前试验区盐层骨架中晶间卤水的状态可作 为研究区背景值,用试验前所取样品 S4T1-1 的离子 特征来表示,该样品代表了原始晶间卤水的状态。 从表1可以看出,S4T1-1 中 KCl 和 NaCl 的活度积 分别为7.16 和 46.6,已经超过 KCl 和 NaCl 的溶度 积,说明晶间卤水中这两种矿物处于饱和状态。而 KMgCl₃·6H₂O活度积远远低于溶度积,为不饱和状态,尚有溶解光卤石钾矿的能力。

溶矿试验前三天,溶液中各离子成分几乎没什 么变化,这从 S4T1-1 和 S4T1-2 中的活度积对比可 以看出来。试验进行到第6天,T1 排的离子浓度开 始发生了较明显的变化,S4T1-5 样品中,KCl 和 KMgCl₃·6H₂O 的活度积分别由原来的7.16 和 3074.73,下降到3.46 和 129.23,这主要是因为供 卤渠中溶剂的 KCl 和 KMgCl₃·6H₂O 的含量非常 低,其活度积只有0.37 和 4.54,当溶剂在盐层骨架 中流动时,首先取替盐层骨架中原来的晶间卤水,这 样就打破了原来卤水和骨架的化学平衡状态,发生 溶解反应,再次向新的平衡状态靠近,但溶剂是流动 的,溶剂与骨架接触后没有达到平衡时就流向了水 头更低的地方,然后继续化学反应。虽然溶剂与溶 质相对静止接触的时间很短,但却仍不断的发生溶 解反应,直到溶剂饱和为止,不能再继续溶出矿物。

从表1中KCl和KMgCl₃·6H₂O的活度积可以 看出,原始晶间卤水(S4T1-1)的活度积为7.16和 3074.73,试验开始直至结束,S4T1孔的KCl和 KMgCl₃·6H₂O的活度积均小于此值,说明溶剂与盐 层骨架一直没有达到平衡,一直都在进行着溶解反 应。相对于溶剂(R1-1)的KCl和KMgCl₃·6H₂O的 活度积0.37和4.54,S4T1孔的KCl和KMgCl₃· 6H₂O的活度积(分别为1.33~4.74和21.2~ 589.37)均有明显的提高,说明溶矿效果非常明显。

在整个试验过程中, NaCl 一直处于过饱和状态 (表1), NaCl 的活度积均大于其溶度积的,这也正说 明了供卤渠壁上结盐的原因。至于为什么 NaCl 的 活度积一直高于其溶度积而不是通过结盐析出 Na-Cl 使其活度积等于或趋于溶度积,尚需进一步研究。

6 结 论

(1)涩聂湖湖水作为溶解驱动的溶剂,湖水钾 含量比较低,从光卤石和钾石盐的活度积的明显变 化,说明溶剂已经有效地溶出地层中的钾,湖水中钠 离子含量较高,不会大规模破坏盐层骨架。因此,溶 解驱动法开采别勒滩地区的低品位钾盐,用涩聂湖 的湖水做溶剂是可行的。

(2)试验中石盐的活度积大于或等于其溶度 积,造成 NaCl的析出,从而影响了供卤渠附近地层 的渗透性,一定程度上影响溶矿效果。建议使用涩 聂湖湖水做溶剂时,可加入一定量的淡水

(3)野外试验表明,察尔汗盐湖固体钾盐通过 溶解驱动开采是可行。但还需要开展溶矿效果的定 量评价研究。

志 谢 该研究得到青海钾肥集团的赞助;野 外工作得到青海钾肥集团领导和同志们的大力支 持;撰写论文过程中得到中国地质科学院刘成林研 究员指导,在此一并表示衷心的感谢。

References

- Felmy A R and Weare J H. 1986. The prediction of borate mineral equilibria in natural water : Application to Searles Lake , California [J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 50 : 2771-2783.
- Hao A B and Li W P. 2003. The application of Pitzer theory in the geochemical equilibrium study of high concentration brine system with variable temperature[A]. Journal of Salt Lake Research ,11(3): 24-30 (in Chinese with English abstract).
- Harvie C E and Weare J H. 1980. The prediction of mineral solubilities in natural water : The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 44:981-997.
- Harvie C E , Moller N and Weare J H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural water : The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 48 :723-751.
- Li B T, Zhao Y Y, Qian Z H, Jiao P C, Liu C L and Wang S J. 2010. A comparative study of material composition of solid sylvite before and after liquefaction and it significance in Bieletan area of Qarhan salt lake, Qinghai, China J J. Mineral Deposits, 29(4):669-683 (in Chinese with English abstract).
- Li W P. 1993. A hydrogeochemical model of salt-birne and its application in the Qarhan Salt Lak [A]. Science papers on hydrogenlogy, Engineering geology and environmental geology [C]. Beijing : Seismological Press. 210-216 (in Chinese with English abstract).
- Li W P and Liu Z Y. 2008. The numerical modeling of dissoloving and driving exploitation of patash aslt in qarhan salt lake : A coupled model of reactive solute transport and chemical equilibrium in a multi component brine system[J]. Acta Geologica Sinica , 82(5): 1070-1082.
- Yuan J Q, Yang Q, Sun D P, Huo C Y, Cai K Q, Wang W D and Liu X J. 1995. The formation conditions of the potash deporsits in Charhan saline lake, Caidamu Basin, China[M]. Beijing: Geol. Pub. House(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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.
- 李波涛,赵元艺,钱作华,焦鹏程,刘成林,王石军.2010. 青海察尔汗 盐湖别勒滩区段固体钾盐液化前后物质组成对比及意义[J]. 矿 床地质,29(4):669-683.
- 李文鹏, 1993. 咸卤水水文地球化学模型及其在察尔汗盐湖的应用 [A].工程地质·水文地质·环境地质论文集[C].北京 地震出版 社, 210-216.
- 袁见齐 杨 谦,孙大鹏,霍承寓,蔡克勤,王文达,刘训健. 1995. 察 尔汗盐湖钾盐矿床的形成条件[M]. 北京 地质出版社.