

马海盐湖浮选法生产氯化钾排放尾盐中钾资源的强制浸取技术研究

边红利, 呼桂桂

(青海中航资源有限公司技术研发中心, 青海 德令哈 817000)

摘 要: 马海盐湖钾资源经过十几年的开发, 在生产氯化钾过程中排放了大量的含钾尾盐。随着盐湖钾资源持续的开发, 马海盐湖的钾资源已凸显日益枯竭的趋势, 为高效利用马海盐湖的钾盐资源, 近年来开展了对浮选法生产氯化钾过程所排放的含钾尾盐矿的开发利用技术研究。介绍了采用强制搅拌溶浸技术, 溶浸马海盐湖含钾尾矿中钾资源的试验情况及所取得的试验结果, 并对试验过程中出现的问题进行了讨论。

关键词: 氯化钾浮选尾盐矿; 强制搅拌溶浸

中图分类号: TQ443.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)01-0032-05

1 前 言

青海省马海盐湖钾矿区在过去十几年浮选法生产氯化钾过程中排放了大量的钾盐尾矿, 钾盐尾矿量初步估计在 1.5×10^7 t 以上, KCl 平均品位低于 5%。为了有效利用这部分钾资源, 在认真研究尾盐特性, 结合马海盐湖卤水滩晒经验的基础上, 提出对这部分矿进行强制搅拌溶浸, 以浸出这部分矿中的钾资源。含钾浸出液进入盐田蒸发, 晒制钾矿, 所晒制的钾矿再经过浮选法加工处理得到氯化钾, 由此浮选法生产氯化钾过程所排放的尾盐矿中的钾得到循环利用, 这对盐湖资源的可持续发展具有重要意义。

2 试 验

2.1 试验目的

以氯化钾浮选车间尾盐池中尾盐矿为原料, 采用机械强制搅拌溶浸的方法, 使尾盐中的钾快速溶解进入液相, 使溶解液中氯化钾含量达到 4% 左右, 以实现强制搅拌溶浸方式回收

尾盐矿中钾盐的目的。

2.2 试验条件

进行矿水比、搅拌时间、搅拌强度、溶浸温度等参数对钾溶浸效果的影响试验, 求取适宜的操作参数, 为工业化溶浸提供依据。

2.3 试验原料

尾盐矿取自原二车间尾盐池, 淡卤水为马海盐湖调节区的淡卤水。

2.4 主要试验设备及样品分析方法

1) 主要的试验设备 SHZ-III 型循环水真空泵(天津华鑫仪器厂); 6 孔恒温水浴锅 1 台; 恒温箱 1 台; 小型离心机; 温度计; 滤布和滤纸; 天平, 精度分别为 0.1 g 和 0.000 1 g。

2) 样品分析方法 K^+ 采用季铵盐法测定; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 用 EDTA 容量法; SO_4^{2-} 用重量法; Cl^- 、 $Hg(NO_3)_2$ 容量法; Na^+ 差减法计算。

2.5 试验结果及讨论

1) 矿水比试验 将称好的 6 份 800 g 尾盐矿样放进 2 000 mL 的烧杯中, 分别加入 480 g、

收稿日期: 2013-07-26; 修回日期: 2013-08-26

作者简介: 边红利(1974-), 女, 工程师, 主要从事盐湖资源开发管理工作。

640 g、720 g、760 g、800 g、960 g 淡卤水,以 300 r/min 转速搅拌溶浸 60 min 后,用真空泵抽滤固液分离,记录滤液、滤渣的质量,对滤液、滤渣进行主要化学组分分析。

不同矿水比对尾盐矿中氯化钾浸取试验结果见表 1。

表 1 不同矿水比对尾盐矿中氯化钾浸取试验结果

Table 1 Leaching test results of the different rates of mineral to water

矿水比	项 目	检查项	主要化合物组成 <i>w</i> / %					波美度	矿浆浓度 / %	回收率 K / %
			KCl	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	H ₂ O			
1:0.6	搅拌前	尾盐矿	4.36	80.054	1.608	2.313	—	—	—	84.92
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.896	79.012	1.504	0.848	3.59	17.07	—	
		液 样	4.747	25.479	0.601	1.953	—	—	26.5	
1:0.80	搅拌前	尾盐矿	4.36	80.054	1.608	2.313	—	—	—	87.79
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.667	76.462	1.572	0.911	4.28	18.37	—	
		液 样	3.613	25.823	0.482	1.499	—	—	26.1	
1:0.9	搅拌前	尾盐矿	4.36	80.054	1.608	2.313	—	—	—	89.1
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.601	75.732	1.666	1.169	3.85	19.38	—	
		液 样	3.222	25.711	0.526	1.307	—	—	26	
1:0.95	搅拌前	尾盐矿	4.105	77.415	1.579	2.484	—	—	—	94.8
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.553	71.442	1.466	1.348	—	—	—	
		液 样	3.07	25.124	0.501	1.249	—	—	未测	
1:1	搅拌前	尾盐矿	4.519	80.405	2.293	2.104	2.5	12.73	—	86.81
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.381	74.648	2.531	0.388	4.5	—	—	
		液 样	2.974	26.029	0.702	1.129	—	—	26	
1:1.2	搅拌前	尾盐矿	4.519	80.405	2.293	2.104	2.5	12.73	—	91.03
		淡卤水	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	
	搅拌后	固 样	0.379	72.085	2.619	0.495	3.36	22.92	—	
		液 样	2.555	26.046	0.677	0.914	—	—	25.7	

由表 1 可以看出,随着淡卤水量的增大,溶浸液相中氯化钾的含量逐渐降低,同时矿浆浓度也逐渐减小,而尾盐矿中氯化钾的浸出率表现出增大趋势。综合考虑浸出率和浸出液中氯化钾含量,在同样尾盐矿含量,由试验结果可知,当矿水比为 1:0.9 时,尾盐矿中氯化钾回收率的效果较好。

2) 搅拌时间试验 根据矿水比试验结果,当矿水比为 1:0.9 时,尾盐矿的综合浸取效果

较好,以此固定尾盐矿浸取的矿水比,进行搅拌时间试验。将称好的 6 份 800 g 尾盐矿样放入 2 000 mL 的烧杯中,分别加入 720 g 淡卤水,以 300 r/min 转速进行搅拌,进行 20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min 搅拌时间试验。试验完成后,用真空泵抽滤将固液分离,记录滤液、滤渣的质量,同时对滤液、滤渣进行主要化学组分分析。不同搅拌时间对尾盐矿中氯化钾的浸取试验结果见表 2。

表 2 不同搅拌时间对尾盐矿中氯化钾的浸取试验结果

Table 2 Leaching test results of different stirring times on potassium chloride tail mine

时间 /min	项 目	检查项	质量 /g	主要化合物组成 <i>w</i> /%						波美 度	温度 /℃	矿浆浓 度 /%	回收率 K /%
				KCl	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	H ₂ O	不溶物				
20	搅拌前	尾盐矿	800	4.442	77.501	1.303	2.965	0.39	12.24	—	—	—	87.8
		淡卤水	720	0.011	0.285	0.063	0.037	—	—	0.6	17.2	—	
	搅拌后	固 样	538.1	0.744	72.204	1.04	0.901	3.98	19.66	—	—	36	
		液 样	965.2	3.241	24.664	0.464	1.435	—	—	25.9	19	—	
30	搅拌前	尾盐矿	800	4.442	77.501	1.303	2.965	0.39	12.24	—	—	—	89.79
		淡卤水	720	0.011	0.285	0.063	0.037	—	—	0.6	18	—	
	搅拌后	固 样	542.2	0.627	71.287	0.871	1.191	4.66	18.61	—	—	36	
		液 样	964.4	3.317	24.897	0.482	1.42	—	—	—	19.1	—	
40	搅拌前	尾盐矿	800	4.5	75.264	1.359	2.901	—	13.49	—	—	—	88.01
		淡卤水	720	0.011	0.285	0.063	0.037	—	—	0.6	18	—	
	搅拌后	固 样	535.5	0.667	68.869	0.839	2.705	4.73	18.77	—	—	36	
		液 样	952	3.337	24.671	0.439	1.416	—	—	26	19.4	—	
50	搅拌前	尾盐矿	800	4.214	75.917	1.547	2.791	—	13.15	—	—	—	91.69
		淡卤水	720	0.011	0.286	0.064	0.036	—	—	0.6	19	—	
	搅拌后	固 样	533.1	0.61	42.953	1.491	24.634	—	—	—	—	36	
		液 样	958.9	3.232	25.067	0.507	1.342	—	—	—	—	—	
60	搅拌前	尾盐矿	800	4.36	80.054	1.608	2.313	—	—	—	—	—	89.1
		淡卤水	720	0.011	0.307	0.08	0.019	—	—	0.6	—	—	
	搅拌后	固 样	531	0.601	75.732	1.666	1.169	3.85	19.38	—	—	35	
		液 样	967.2	3.222	25.711	0.526	1.307	—	—	26	—	—	
70	搅拌前	尾盐矿	800	4.5	75.264	1.359	2.901	—	13.49	—	—	—	84.49
		淡卤水	720	0.011	0.284	0.061	0.038	—	—	0.6	18	—	
	搅拌后	固 样	531.6	0.782	69.314	1.071	2.678	3.91	21.67	—	—	36	
		液 样	963.5	3.165	24.971	0.482	1.42	—	—	25.8	19.2	—	

由以上试验结果可见,在相同矿水比的情况下,改变搅拌时间,对浸取液中钾离子的含量及矿浆浓度影响不大,而钾回收率在 30 min、50 min 时回收率较大,两者之间回收率相差 1.9%,液相中钾含量相差 0.085%。由于实际生产机械转动时间越长,其耗能越大,成本就越高;综合考虑各种因素,同样矿水比情况下,搅拌时间为 30 min 时,尾盐矿中氯化钾收率的效果较好。

3) 搅拌强度试验 固定矿水比为 1:0.9,浸取时间为 30 min,进行搅拌强度试验。取 6 份 800 g 已缩分好的尾盐矿放进 2 000 mL 的烧杯中,分别加入 720 g 淡卤水,进行不同搅拌速度试验。试验完成后,用真空泵抽滤固液分离,记录滤液、滤渣的质量,对滤液、滤渣进行主要化学组分分析。不同搅拌强度下尾盐矿的浸取试验结果见表 3。

表 3 不同搅拌强度下尾盐矿的浸取试验结果

Table 3 Leaching test results of different agitation intensity on potassium chloride tail mine

搅拌强度 ($r \cdot \min^{-1}$)	项目	检查项	主要化合物组成 $w/\%$					波美 度	矿浆浓度 /%	回收率 K/%
			KCl	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	H ₂ O			
350	搅拌前	尾盐矿	4.385	79.342	2.017	1.734	0.23	13.16	—	89.45
		淡卤水	0.013	0.29	0.063	0.033	—	—	0.6	
	搅拌后	固样	0.553	70.711	1.792	0.855	3.95	20.62	—	
		液样	3.26	25.278	0.501	1.405	—	—	26.1	
300	搅拌前	尾盐矿	4.423	78.01	1.504	2.375	0.59	13.53	—	91.28
		淡卤水	0.013	0.29	0.063	0.033	—	—	0.6	
	搅拌后	固样	0.553	71.498	1.052	1.087	3.97	20.33	—	
		液样	3.356	25.444	0.639	1.296	—	—	0.6	
250	搅拌前	尾盐矿	4.423	78.01	1.504	2.375	0.59	13.53	—	91.98
		淡卤水	0.013	0.29	0.063	0.033	—	—	0.6	
	搅拌后	固样	0.629	72.228	1.09	1.096	4.41	19.63	—	
		液样	3.394	24.807	0.526	1.386	—	—	0.6	
200	搅拌前	尾盐矿	4.385	79.342	2.017	1.734	0.23	13.16	—	90.57
		淡卤水	0.013	-3.697	0.063	3.28	—	—	0.6	
	搅拌后	固样	0.553	73.976	1.479	0.868	4.23	18.34	—	
		液样	3.323	25.249	0.539	1.415	—	—	26	
150	搅拌前	尾盐矿	4.366	79.155	1.98	1.725	0.28	12.67	—	90.71
		淡卤水	0.013	0.29	0.063	0.033	—	—	—	
	搅拌后	固样	0.515	70.489	1.504	0.848	3.18	31.5	—	
		液样	3.222	24.769	0.489	1.376	—	—	26.1	
100	搅拌前	尾盐矿	4.366	79.155	1.98	1.725	0.28	12.67	—	89.88
		淡卤水	0.013	0.29	0.063	0.033	—	—	0.6	
	搅拌后	固样	0.534	70.905	1.453	0.966	3.47	20.24	—	
		液样	3.26	24.823	0.476	1.386	—	—	25.9	

由试验结果可以看出,随着搅拌强度的增大,浸取液中氯化钾的含量和氯化钾收率逐渐提高,当搅拌速度达到 250 r/min 时,液相中氯化钾的含量为 3.394%,氯化钾收率为 91.98%;而当搅拌速度大于 250 r/min 时,氯化钾的含量逐渐降低,同时氯化钾收率也平缓下降。由此可见,在相同矿水比、搅拌时间、室温的条件下,搅拌强度为 250 r/min 时,尾盐矿中

氯化钾的回收率较高。

4) 搅拌温度试验 取 6 份 800 g 已缩分好的尾盐矿放进 2 000 mL 的烧杯中,分别加入 720 g 淡卤水,在 15、20、25、30、35、40 ℃ 的温度搅拌 30 min 后,用真空泵抽滤进行固液分离,记录滤液、滤渣的质量,同时对滤液、滤渣进行组分分析。搅拌温度对浸取液中氯化钾含量、回收率及矿浆浓度的影响试验结果如表 4。

表 4 搅拌温度对浸取液中氯化钾含量、回收率及矿浆浓度的影响试验结果

Table 4 Leaching test results of the different mixing temperature influence on the potassium content of potassium chloride leaching solution , recovery rate and ore pulp concentration

可变参 数 /℃	项目	检查项	主要化合物组成 w / %						波美度	矿浆浓度 / %	回收率 K / %
			KCl	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	H ₂ O	不溶物			
15	搅拌前	尾盐矿	4.385	79.092	1.754	2.099			—	—	91.23
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—			
	搅拌后	固 样	0.534	74.717	1.178	0.949			—	36	
		液 样	3.356	25.785	0.464	1.435	—	—			
20	搅拌前	尾盐矿	4.385	79.092	1.754	2.099			—	—	90.3
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—			
	搅拌后	固 样	0.496	74.05	1.253	0.928			—	36	
		液 样	3.317	25.483	0.476	1.386	—	—			
25	搅拌前	尾盐矿	4.385	77.815	1.767	2.481	0.48	13.75	—	—	89.47
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—	0.5		
	搅拌后	固 样	0.515	71.599	1.479	1.259			—	36	
		液 样	3.26	25.529	0.489	1.415	—	—	26.2		
30	搅拌前	尾盐矿	4.385	77.815	1.767	2.481	0.48	13.75	—	—	88.48
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—	0.5		
	搅拌后	固 样	0.534	69.665	1.479	1.103			—	36	
		液 样	3.279	25.249	0.489	1.415	—	—	25.9		
35	搅拌前	尾盐矿	4.366	78.205	1.767	2.324	0.36	13.01	—	—	88.96
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—	0.5		
	搅拌后	固 样	0.534	68.14	1.516	1.66			—	37	
		液 样	3.298	25.23	0.451	1.484	—	—	25.7		
40	搅拌前	尾盐矿	4.366	78.205	1.767	2.324	0.36	13.01	—	—	89.03
		淡卤水	0.011	0.288	0.064	0.047	—	—	0.5		
	搅拌后	固 样	0.496	73.554	1.529	-0.386			—	37	
		液 样	3.356	27.554	0.464	-0.167	—	—	26.2		

依表 4 的试验结果 ,从外部环境温度对强制搅拌试验结果的影响来考虑 ,随着温度的增加 ,钾离子收率逐渐降低 ,而对矿浆浓度影响很小。故在温度为 15 ℃ 的条件下 ,强制搅拌试验的氯化钾收率较佳 ,试验收率为 91.23% ,液相中氯化钾的含量为 3.356%。

3 结 论

为了充分利用马海盐湖氯化钾生产过程排

出尾盐中的氯化钾资源 ,对尾盐中氯化钾资源进行了强制搅拌浸取试验。通过试验确定了尾盐强制浸取的主要工艺条件:尾盐矿中氯化钾提取最佳矿水比为 1:0.9;搅拌时间为 30 min;搅拌强度为 250 r/min ,浸取温度为 15 ℃。在此条件下 ,对尾盐矿中的氯化钾进行强制浸取可取得较好的浸取效果。

参考文献(略)

(下转第 60 页)

Investigation on Extraction and Preparation of Potassium Sulfate in Carbonate-type Saline Lake

BAI Ni¹, ZHU Bin-yuan², JIN Yun-xue¹, CHEN Chun-yu¹,
XU Yu-song¹, WANG Shu-yan¹, ZHU Guo-cai³, HE Xiang-ming
(1. *Jiangsu university of Science and technology, Zhangjiagang, 215600, China;*
2. *Tibet Jinhao Investment Co., Ltd., Lhasa, 850001, China;*
3. *Institute of Nuclear and New Energy Technology of Tsinghua University, Beijing, 100084, China;*
4. *Jiangsu Huadong Institute of Li-ion Battery, Zhangjiagang, 215600, China)*

Abstract: Potassium sulfate is a kind of widely used industrial raw materials and agricultural fertilizer, it is mainly prepared by reaction of seawater or brine potassium sulfate and potassium chloride. Lake resources and salt reserve in China are very rich, which provide more routes for the production of potassium sulfate. But for different type of water chemistry of the Saline Lake, different technique routes should be considered and used for the extraction of potassium and preparation of potassium sulfate. At present, extraction routes of potassium of the chloride-type of Saline Lake as Qarhan Lake become more mature, while that of carbonate-type such as Zabuye Saline Lake is just the beginning. In this paper, methods of extraction of potassium and preparation of potassium sulfate for the aim of development of carbonate-type Saline Lake were discussed based on the technologies of some saline lake, and the feasibility and problems of several methods have also been pointed out.

Key words: Potassium extraction; Potassium sulfate; Carbonate-type Saline Lake; Methods

(上接第 36 页)

Technology Research of Mechanical Agitation Leaching Potassium Resources of Flotation Tailings from Production of Potassium Chloride of Mahai Saline Lake

BIAN Hong-li, HU Gui-gui
(*Technology Research center of qinghai resources branch limited Co. Aviation
Industry of China, Delingha, 817000, China)*

Abstract: Potassium resources of Mahai Saline Lake have been developed for decades, in the process of production of potassium chloride by the flotation way, a lot of flotation tail salt was discharged, with the continuous development of potassium resources on Saline Lake. Saline Lake potassium resources has been increasingly exhausted trend, for the efficient use of potash resources of Mahai Saline Lake, near these years to carry out the technology research of development and utilization of potassium salt of flotation tailings of production of potassium chloride by the flotation way. This paper introduces the forced stirring leaching technology, the test and test results on the potassium salt of flotation tailings, and the problems appeared in the experimental process are discussed.

Key words: Potassium chloride flotation tailings; Forced stirring leaching