

硫酸盐型钾盐浮选尾矿的矿质分析及浸取实验研究

谢绍雷¹, 吕 颖¹, 汪小涵¹, 纪 律², 陈高琪², 贾永忠¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 茫崖兴元钾肥有限责任公司, 青海 格尔木 816000)

摘要:针对青海大浪滩盐湖地区钾盐浮选尾矿,研究了尾矿中钾盐的赋存形式,并探索了以稀释老卤为溶剂浸取尾矿中钾的优化条件。结果表明,钾主要以钾石盐矿的形式存在于尾矿中,该矿样属于典型的硫酸镁亚型矿质。同时,考察了不同稀释倍数的老卤的物理性质变化,得到了室温条件下该钾盐浮选尾矿最适宜的浸取条件,老卤/淡水的比例为1:4,固/液比为3:2,搅拌反应1 h。在优化条件下,得到了钾离子含量为3.93%的富钾卤水,此时K⁺浸取率达到86.9%,该卤水进一步蒸发结晶可得到软钾镁矾。本研究为低品位硫酸盐型钾矿的综合开发利用提供了数据支持和参考。

关键词:硫酸盐型;低品位钾;尾矿;浸取

中图分类号:TD923

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2015)03-0052-06

1 前 言

大浪滩干盐湖位于柴达木盆地西北部的阿尔金山麓,是柴达木盆地第2大盐湖,也是中国最为干旱的地区之一^[1]。大浪滩地区钾镁盐矿田是一个以钾盐、镁盐、石盐为主,固、液并存的大型盐类矿田,卤水矿产十分丰富,主要有KCl、MgCl₂、MgSO₄、NaCl、LiCl、B₂O₃、Br⁻、I⁻等有用组分,固体矿产主要为石盐和芒硝,少量的钾盐与镁盐。其中梁中矿床(包括梁西、大浪滩、梁南、梁东等凹地)是大浪滩钾镁盐矿田中规模最大的矿床^[2]。

一直以来对钾矿资源的无序开采和采富弃贫的粗放模式,使高品位固体钾矿所剩无几,许多矿区被“架空”在新的潜水位置上,丧失了在原始状态下固液之间的相互转化,成为脱离地

下潜水而搁置于包气带中的大量固体贫钾“呆矿”^[3];同时浮选法等工艺生产的尾矿资源大量堆放,长期无法利用,出现了大量的低品位钾矿,不仅造成了极大的资源浪费,而且大大减少了矿山的服务年限。因此,依据相图理论为指导^[4-5],以低品位盐湖卤水为研究对象,寻求适宜的固液转化工艺,已成为研究低品位钾资源综合开采利用的重点^[6-7]。

目前,在大浪滩盐湖地区有500×10⁴t以上浮选法生产氯化钾后的尾盐矿,其组分中K⁺百分含量为3.60%,属于低品位的硫酸镁亚型钾尾盐矿,针对该矿寻求一种综合开发利用生产硫酸钾的工艺,可以增加矿山的服务年限,缓解钾肥的对外依存,保证国家粮食安全,同时为硫酸镁亚型卤水提取硫酸钾的工艺条件提供技术支持和参考^[8-10]。

收稿日期:2014-09-30;修回日期:2015-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目“Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O体系低温介稳态相化学关系及冷冻结晶规律研究”(21373252)

作者简介:谢绍雷(1985-),男,主要从事盐湖矿产开发研究工作。Email: xsl2013@isl.ac.cn。

通信作者:贾永忠。Email:jiayzh@isl.ac.cn。

2 实验部分

2.1 实验原料

低品位钾矿采集于青海大浪滩盐湖梁

东地区钾盐浮选尾矿,老卤取自该区域盐田老卤池,二者归属青海茫崖兴元钾肥有限责任公司精钾公司辖区。原料中各离子的组成见表1~表2。

表1 老卤的化学分析结果

Table 1 The concentration of bittern after dissolving

老卤组成	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	%
质量分数	-	0.05	9.2	24.84	2.52	

表2 低品位钾盐尾矿的化学分析结果

Table 2 The concentration of low grade potassium tailing

低品位钾盐尾矿	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	不溶物	%
质量分数	27.46	3.60	2.69	45.79	8.06	3.66	

2.2 实验设备

荷兰帕纳科公司 X' Pert Pro 型号全自动 X - 射线衍射仪进行各粒径矿样的组成分析;滴定分析装置;pH 测定采用 OHAUS - Starter 3C 型酸度计;卤水密度由 MH - 124S 型固液两用视密度测定仪来完成;美国 YSI 3200 型测定电导率;上海精密科学仪器有限公司 DNJ - 1 型旋转粘度计测定粘度。

2.3 实验方法

首先,将采集的低品位钾盐尾矿进行研磨,过 40 目的标准筛($\phi 200 \times 50\text{mm}$, GB/T003.1 - 1997),筛分得到颗粒大小均匀的固矿;老卤与淡水按不同的质量比进行调配,得到不同稀释比例的淡化老卤。将固矿和淡化老卤按不同的

固液比装入三颈烧瓶中,机械搅拌反应 1 h,静止沉淀 2 h 后,取上清液待分析。

2.4 分析方法

采用四苯硼钠 - 季铵盐反滴定法测定溶液中 K^+ 的含量^[11-12];EDTA 滴定法测定镁离子含量;汞量法^[11]测定 Cl^- 离子含量; BaCl_2 浊度容量法测定 SO_4^{2-} 离子;用上述测得的离子含量通过物料守恒计算 Na^+ 离子含量。

3 实验结果与讨论

3.1 低品位钾盐尾矿分析结果

对其组分及含量进行 XRD 鉴定并进行化学分析,如图 1 及表 3 所示。

表3 大浪滩地区低品位尾盐矿组成及其含量

Table 3 Contents of low grade solid potassium from Dalangtan area

离子含量					赋存形式及含量				% 不溶物
Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NaCl	KCl	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
27.49	3.60	2.69	45.79	8.06	69.88	6.86	19.17	3.66	

3.2 不溶物的矿质分析结果

对不溶物进行 XRD 和 X - 射线荧光光谱

分析,分析结果如表 4 和图 2 所示,取含量较高的 10 种主要元素分析数据进行计算,可以获得该低品位钾矿矿泥的化学式为 ($\text{K}_{0.04}\text{Na}_{0.22}$

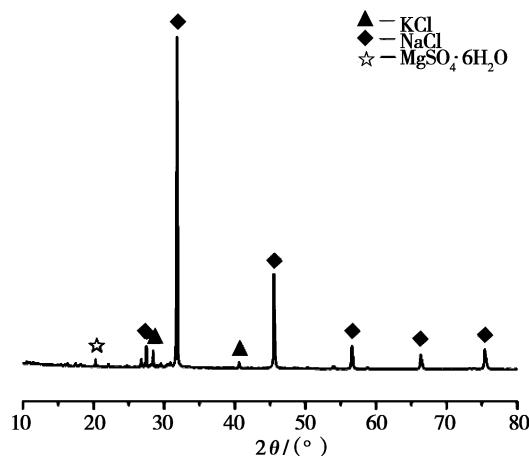
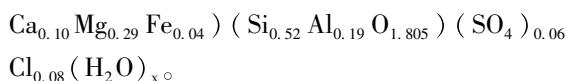


图1 大浪滩地区低品位尾盐矿 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of low grade solid potassium from Dalangtan area

表4 不溶物的 XRF 分析结果
Table 4 The X-ray fluorescence (XRF)
of insoluble substance %

元素	含量	元素	含量
O	54.369	Ti	0.292
Na	5.023	Mn	0.039
Mg	6.956	Fe	2.401
Al	5.11	Cu	0.012
Si	14.501	Zn	0.014
P	0.01	Sr	0.022
S	2.036	Zr	0.017
Cl	2.981	Ba	0.092
K	1.526	Ce	0.021
Ca	3.8		

由 XRD 图样中分析结果显示,大浪滩盐湖地区低品位固体钾盐不溶物矿中含有石英 (SiO_2)、白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、长石(钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$)、白云母 ($\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) 等物质。

3.3 不同稀释倍数老卤的物理性质

将大浪滩地区提钾后的老卤采用淡水稀释后,对其溶剂的基础物理性质进行了测定。得

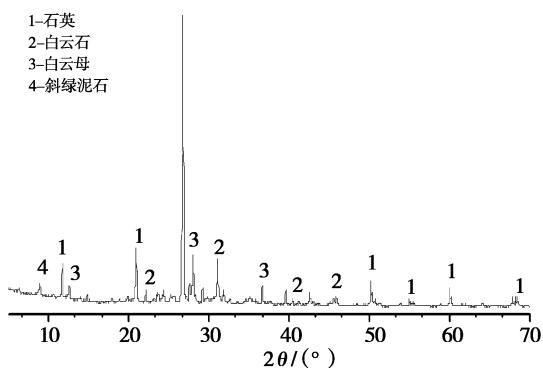


图2 低品位钾盐尾矿中不溶物的 XRD 图
Fig. 2 X-ray diffraction of insoluble substance formlow grade solid potassium

到了密度、pH 值、粘度、电导率等物理参数随稀释比例不同的变化曲线。这些物理参数的测量可为实际调配老卤用来溶矿的过程提供基础数据,有利于选择合适的溶浸条件(图3~图6)。

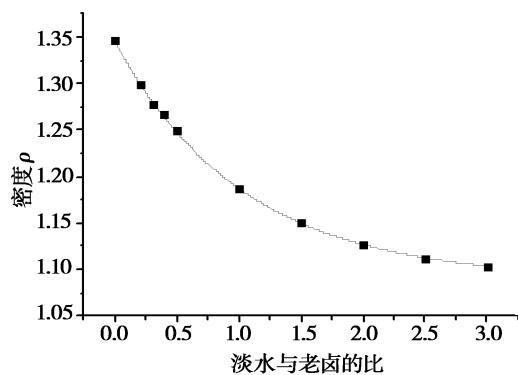


图3 密度随老卤淡化比例的变化
Fig. 3 Density of brine at different dilution ratio

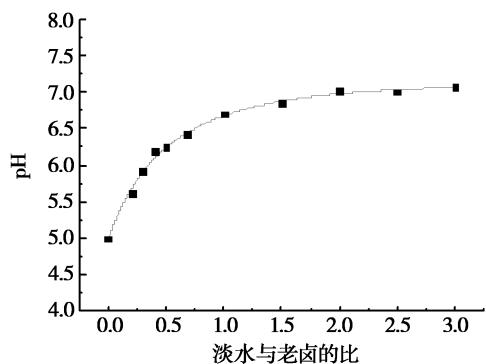


图4 pH 值随老卤淡化比例的变化
Fig. 4 pH of brine at different dilution ratio

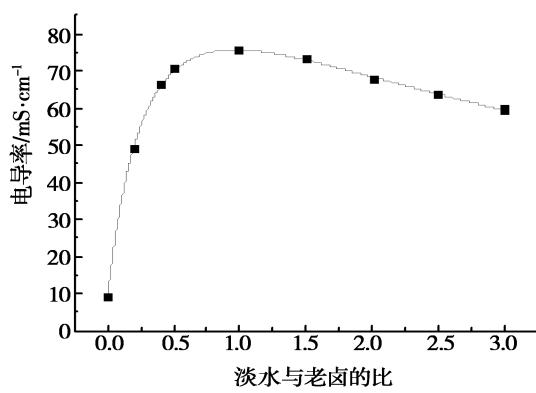


图5 电导率随老卤淡化比例的变化

Fig.5 Electrical conductivity of brine at different dilution ratio

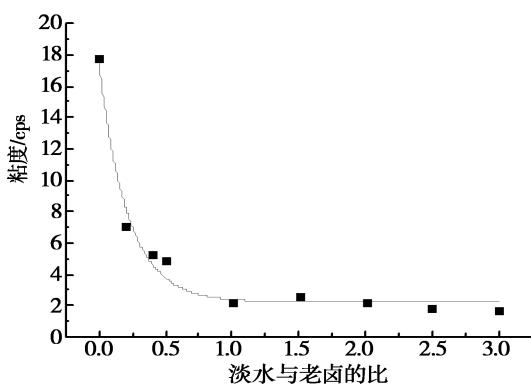


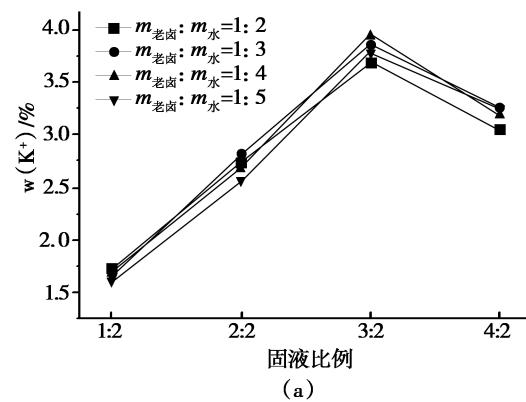
图6 粘度随老卤淡化比例的变化

Fig.6 Viscosity of brine at different dilution ratio

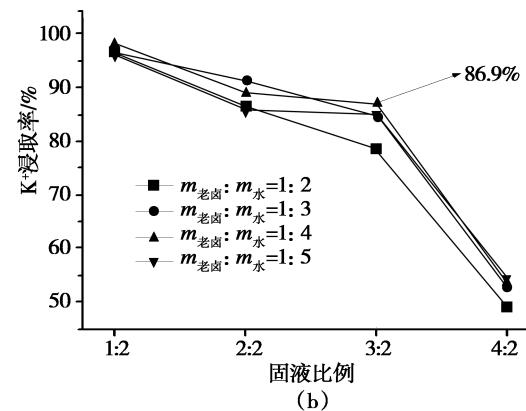
3.4 稀释老卤溶解低品位钾矿的实验

随后,利用大浪滩盐湖地区提钾后的老卤为溶剂,经过淡水调配后,溶浸该地区浮选后的尾矿。不同老卤稀释比例及溶浸时的固液比下,

浸取后液相中 K^+ 质量分数数据见表 5, 相对应的变化曲线如图 7(a) 所示。



(a)



(b)

图7 (a) 不同淡化老卤及固液比下浸取液中 K^+ 含量的变化;(b) 不同淡化老卤及固液比下 K^+ 浸取率的变化

Fig.7 (a) The concentration of K^+ in brine at different solvents and solid-to-liquid ratios; (b) The leaching rate of K^+ in brine at different solvents and solid-to-liquid ratios

表5 不同稀释比例老卤及固液比下浸取液中 K^+ 含量Table 5 The concentration of K^+ in brine at different solvents and solid-to-liquid ratios %

固液比	老卤:淡水			
	1:2	1:3	1:4	1:5
1:2	1.72	1.67	1.67	1.62
2:2	2.73	2.81	2.67	2.56
3:2	3.69	3.85	3.93	3.78
4:2	3.07	3.24	3.18	3.21

观察图 7(a) 可见, 淡化老卤随固液比的增加浸取液中 K^+ 含量呈先增加后降低趋势, 当固

液比为 3:2 时钾离子含量达到最高; 相比较老卤的淡化比例, 当 $m_{\text{老卤}}:m_{\text{水}} = 1:4$ 时, K^+ 含量达到

最大值为3.93%。如图7(b)所示,不同淡化老卤及固液比下相对应的K⁺浸取率随着固液比例的增大呈降低趋势;当m_{老卤}:m_水=1:4时,K⁺浸取率为86.9%。此时K⁺浸取率虽不是最大值,但浸取液中K⁺含量已达到最大值,因此,综合考虑开发此浮选尾矿生产氯化钾,选择固液比例为固:液=3:2,老卤与淡水的调配比例为m_{老卤}:m_水=1:4时,可达到最佳效果。

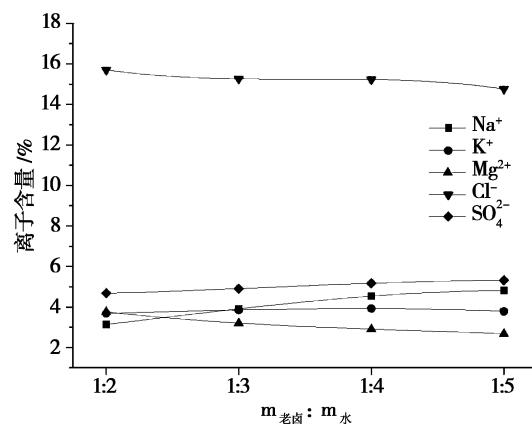


图8 固:液=3:2,不同淡化老卤得到的浸取液中各离子含量变化

Fig. 8 When the solid-to-liquid ratio was 3:2, the concentration of the ions in brine at different solvents

图8是在固液比例为固:液=3:2时,浸取后的液相中Na⁺、K⁺、Cl⁻、Mg²⁺和SO₄²⁻质量分数的变化曲线。可以发现随着稀释倍数的增加,Na⁺和SO₄²⁻离子含量呈现增加趋势,Cl⁻和Mg²⁺呈降低趋势,而K⁺随着稀释倍数的增加呈先升高后降低的变化,在1:4时达到最大值。这可能是溶浸尾矿时随着进入溶液中的离子增多,离子之间的盐析作用增强导致NaCl析出,同时生成的老卤可近似认为是MgCl₂浓溶液,用其溶解含NaCl、KCl、MgSO₄·6H₂O的固矿时,初始阶段大量溶浸的Mg²⁺及Cl⁻对其

它盐存在着强烈的盐析作用,因此呈现图8所示的变化曲线。

在不同的固液比下,得到的浸取液系统点均落在25℃ Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O五元介稳相图中Pic和KCl共饱线附近。以1:4淡化老卤浸取低品位固体钾矿为例,在不同固液比下溶解固矿得到的浸取液,将此时液相组成标于25℃ Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O五元介稳相图中,如图9所示。

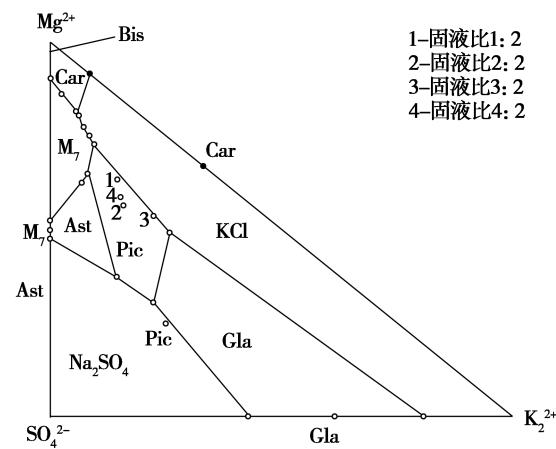


图9 淡化老卤(1:4)为溶浸剂不同固液比下得到的浸取液组成

Fig. 9 1:4 diluted old brine as solvent, the concentration of the brine at different solid-to-liquid ratios

以1:4淡化老卤为溶浸剂时,由不同固液比下得到的浸取液的组成可以看出,固液转化达到平衡时,浸取液组成均位于软钾镁矾(K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O)相区,此时氯化钠与软钾镁矾(K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O)共饱,即固相与液相在溶解的过程中发生了如下的转化,MgCl₂(液)+NaCl(固)+KCl(固)+MgSO₄·6H₂O(固)→X(液)+NaCl(固)+软钾镁矾(K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O)(固)。

表6 最佳条件下浸取得到的富钾卤水组成

Table 6 The concentration of rich potassium brine under optimal leaching condition

离子种类	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	%
离子含量	4.54	3.93	2.91	15.23	5.17	

综上所述,以现有老卤及固矿为原料,在室

温(20℃)下充分接触溶解,最适宜的老卤稀释

比例为 1:4, 固液比为 3:2, 搅拌转化 1 h 得到钾离子含量为 3.93% 的富钾卤水, 此时 K⁺ 浸取率达到 86.9%, 其浸取液组成如表 6 所示。

4 结 论

对大浪滩盐湖地区的硫酸盐型低品位浮选尾矿进行矿质分析, 通过 XRD 表征, 发现该钾盐尾矿中钾盐主要以钾石盐矿的形式存在于该尾矿中。同时, 完善了该地区老卤在不同稀释倍数下的物理性质; 并以稀释老卤为溶剂对该尾矿进行溶浸实验探索, 考察了室温(25℃)下以不同比例淡化的老卤为浸取剂时, 在不同固液比下的最优浸取条件。通过不同淡化老卤及固液比下得到的浸取液中各离子的含量分析, 最终得到以 1:4 淡化老卤为浸取剂时, 在固液比为 3:2 下, 经充分溶解得到的浸取液卤水中 K⁺ 百分含量达到 3.93%, 此时低品位固矿中 K⁺ 的浸取率高达 86.9%, 使得之前无法直接利用的低品位固体钾矿中的 K⁺ 得到有效的溶浸, 为低品位硫酸盐型钾矿的综合开发利用提供了参考。

参考文献:

- [1] 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 等. 中国盐湖志 [M]. 北京: 科学出版社. 2002.
- [2] 曹文虎, 吴蝉. 卤水资源及其综合利用技术 [M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [3] 王有德. 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, 2006, 14(1): 24–28.
- [4] 牛自得, 程芳琴, 李宝存, 等. 水盐体系相图及应用 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [5] 李建国, 关云山, 戴杰, 等. 马海盐湖低品位钾矿溶采卤水蒸发过程相图分析及计算 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(12): 17–20.
- [6] 郭剑锋, 边红利, 成怀刚, 等. 低品位含钾卤水蒸发结晶制备光卤石工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 18–20.
- [7] 付振海, 张志宏, 马艳芳, 等. 硫酸盐型卤水低温处理及其液相蒸发析盐规律的理论研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(2): 29–32.
- [8] 韩军. 大盐滩硫酸镁亚型卤水制取优质氯化钾的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2011, 3, 7–11.
- [9] 赵仲鹤. 低品位含泥钾矿资源化利用技术研究 [D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [10] 王石军, 王兴富. 盐湖固体钾矿溶解转化溶剂组成对资源开发的影响 [J]. 化工矿物与加工, 2013, 4, 20–24.
- [11] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988: 47, 64.
- [12] 冉广芬, 马海州, 孟瑞英. 四苯硼钠–季铵盐容量法快速测钾 [J]. 盐湖研究, 2009, 17(2): 39–42.

Study on the Leaching of Sulfate-type Potash Flotation Tailing

XIE Shao-lei¹, LV Ying¹, WANG Xiao-han¹, JI Lv², CHEN Gao-qi², JIA Yong-zhong¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Mangai Xingyuan Potash Co., Ltd, Golmud, 816000, China)

Abstract: In this paper, the authors reported that the occurrence form of sulfate-type potash flotation tailing in Qinghai Dalangtan salt lake region and explored the optimal leaching condition of potash flotation tailing by dilute bittern for solvent. The results showed that the sylvite mine is potassium mainly existence form in tailings, belongs to the typical magnesium sulfate subtype mineral. Meanwhile, the physical properties of different diluted multiples bittern were investigated and the optimum leaching conditions of potash flotation tailings at room temperature were obtained. When the old brine/water ratio of 1:4, solid/liquid ratio of 3:2, mixing stirring reaction time 1 h, the potassium ion content of the rich potassium brine is 3.93%, and the leaching rate is 86.9%. By further evaporation crystallization the rich potassium brine, the picromerite products could be gained. This study can provide a theoretical and technical references based on comprehensive exploitation and utilization of low grade potassium sulfate-type mine.

Key words: Magnesium sulfate brine; Low grade potassium; Tailing; Leaching