

利用精钾母液制备氯化钾正浮选原矿的 试验研究

边红利*, 赵 龙

(青海中航资源有限公司技术研发中心, 青海 德令哈 817099)

摘要:在正浮选氯化钾的过程中,富含氯化钾的精钾母液大都被回用于调浆或冷分解环节,存在钾组分回收利用效率较低的问题。利用精钾母液配比适量水氯镁石,通过反应结晶方法来制备光卤石、钾石盐等原矿,并返回到浮选环节以提取其中的钾组分。试验结果表明,该方法能有效回收母液中的钾资源,制得的钾矿品位在14%~22%之间,氯化钾回收率为80%~95%,并得出制备原矿的最佳工艺条件:精钾母液与水氯镁石质量比为1:2,搅拌时间为30 min,搅拌速度为1 600 r/min,结晶时间为15 min,结晶温度为15℃。通过精钾母液的反应结晶,除能够向浮选生产线供应优质原矿之外,还能缓解母液排放引起的钾资源流失。

关键词:氯化钾;精钾母液;结晶;原矿

中图分类号:TD926

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.032

Experimental study on preparation of potassium chloride flotation ore by using potassium containing mother liquor

BIAN Hong-li*, ZHAO Long

(Technology Research Center, CATIC Resources Qinghai Co., Limited, Delingha 817099, China)

Abstract: In the positive flotation process of potassium chloride, the mother liquor with rich potassium chloride is mostly used for pulp or cold decomposition, which brings about problems such as low recycling efficiency of potassium component. In this study, the potassium containing mother liquor reacts with appropriate amount of bischofite to make carnallite, potassium stone salt and other ores via the reaction crystallization method. The prepared ores return back to the flotation section for the extraction of potassium component. The experimental results show that this method can effectively recover potassium resources from the mother liquor, the potassium content in the prepared ores is between 14% and 22%, and the recovery rate of potassium chloride can reach 80%–95%. The optimum process conditions for preparation of ores are as follows: the weight ratio between the mother liquor and bischofite is 1:2, the stirring time is 30 min, the stirring speed is 1 600 r·min⁻¹, the crystallization time is 15 min, and the crystallization temperature is at 15℃. High-quality ores prepared by reaction and crystallization of mother liquor can be supplied to the flotation section, and can also reduce the loss of potassium resources with discharge of mother liquor.

Key words: potassium chloride; mother liquor of fine potassium; crystallization; raw ore

马海盐湖冷分解-正浮选生产氯化钾的光卤石、钾石盐等原矿资源日益短缺,导致浮选生产线原料供应不足^[1-2],与此同时,浮选过程中排出大量的精钾母液,其中氯化钾质量分数高达8%~10%;此外,因离心机滤布空隙较大,母液中通常还含有5%~13%左右的细粒固体氯化钾^[3]。传统的冷分解-正浮选工艺中,精钾母液被用作一种调浆液,其中的钾资源未能得以充分利用^[4-6]。因此,有效地循环利用精钾母液中的钾组分对提高钾资源的利用率及保证钾盐生产的良性运行十分必要^[7]。

精钾母液回用到光卤石分解工序有利于提高浮选过程中氯化钾的收率。与淡水分解光卤石工艺相比,回用的精钾母液中钾质量分数越高,浮选过程中氯化钾收率就越高^[8-9]。工业实践也证明精钾母液和中矿回用到浮选工序中可以明显地提高氯化钾产率和回收率,使药剂耗用量由(100+20)g/t降低至(70+20)g/t,且尾矿中氯化钾质量分数有所降低^[10]。老挝钾盐矿以提钾后的高镁母液为原料,采用气氨直接沉淀法制取氢氧化镁和副产肥料级氯化铵,这给母液利用提供了另一种思路^[11]。类似地,

硫酸钾生产中也存在母液回用的问题,有研究以硫酸钾提钾母液均匀沉淀法获得的前驱物为原料,制备出了高活性亚微米级 MgO 粉体材料^[12]。综合来看,精钾母液的循环回用已经是钾盐生产的必备环节之一。

马海类型的盐湖生产所面临的一个主要瓶颈在于原矿的供应不足,因此将精钾母液中的钾组分转化为浮选原矿是符合当地生产实际的有效举措^[13]。由于利用精钾母液制备原矿的研究鲜有报道,笔者以精钾母液为原料,配比适量的水氯镁石制备浮选原矿,并进行工艺优化尝试。为解决氯化钾生产所面临的原矿供应瓶颈及钾资源的充分利用问题提供了一个新的途径。

1 试验部分

以马海盐湖冷分解-正浮选工艺排出的精钾母液和盐田中析出的水氯镁石为原料,根据相图理论,混合、结晶后进行过滤,得到的滤饼用作浮选的固体钾原矿,并优化影响钾矿质量的工艺参数。精钾母液和水氯镁石矿的化学成分如表 1 所示。待优化的参数包括精钾母液和水氯镁石的质量比、结晶时间、结晶温度、搅拌速度和搅拌时间等。

表 1 试验原料的化学组成 质量分数/%

名称	KCl	NaCl	MgCl ₂	H ₂ O
精钾母液	9.30	4.51	8.70	77.49
水氯镁石矿	6.16	25.03	22.78	14.23

试验装置包括控温磁力搅拌器、SHZ-Ⅲ循环水真空泵等。K⁺采用季铵盐法测定;Mg²⁺采用 EDTA 容量法测定;Cl⁻通过银量法分析;利用差减法求算 Na⁺的质量分数。试验过程中氯化钾的回收率按照滤饼中的氯化钾含量与精钾母液/水氯镁石的氯化钾总含量之比进行计算。

2 结果与讨论

2.1 原料质量比对原矿制备的影响

将不同质量比的水氯镁石与精钾母液在混合搅拌机中于 25℃、1 200 r/min 条件下搅拌 20 min,静置 30 min 后进行固液分离。对所得滤饼、滤液中的氯化钾质量分数进行分析,计算氯化钾回收率,结果如表 2 所示。

表 2 不同原料配比条件下的原矿组成和氯化钾收率

m(精钾母液)/g	m(水氯镁石)/g	产物质量/g	质量分数/%					KCl 收率/%	
			KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	H ₂ O		
600	200	滤液	733.70	7.51	9.73	3.55	8.56	70.65	—
		滤饼	66.30	21.79	5.10	5.65	33.65	33.81	21.21
400	200	滤液	469.32	5.82	12.87	2.43	5.61	73.28	—
		滤饼	130.68	18.76	5.09	2.16	36.88	40.66	49.51
300	300	滤液	434.23	5.45	14.82	3.76	4.58	71.38	—
		滤饼	165.77	16.31	12.87	2.43	34.98	36.84	58.29
200	400	滤液	363.65	5.51	19.18	2.60	0.21	72.50	—
		滤饼	236.35	15.74	12.14	3.55	52.69	23.88	86.03
200	600	滤液	181.52	3.98	20.24	5.26	2.20	68.32	—
		滤饼	618.48	8.26	11.88	6.67	36.10	38.08	91.95

(上接第 136 页)

α-羟基磺酸钠合成过程最优反应条件为:NaHSO₃ 用量为 n(紫罗兰酮):n(NaHSO₃)=1:1.75,助剂 A 用量为 n(紫罗兰酮):n(A)=1:1,水用量为 m(NaHSO₃):m(水)=3:7,反应温度为 110℃,反应时间为 8 h,此时紫罗兰酮的转化率达到 98%以上。

紫罗兰酮回收过程最优反应条件为:先利用萃取剂将未反应的原料及杂质除去,后调节水溶液 I 的 pH 至 11.9~12.3,用萃取剂回收 β-紫罗兰酮,β-紫罗兰酮的收率在 75%以上且纯度高于 95%;继续调节水溶液 II 的 pH 至 13.5 以回收 α-紫罗兰酮,经多次富集重复操作后可得到纯度高于 90%的 α-紫罗兰酮产品。

参考文献

[1] 胡铁,王焯,皮少锋,等.柠檬醛合成紫罗兰酮的工艺优化[J].食品与机械,2014,30(1):224-227.

[2] 谭新良,朱卓越,梨艳玲,等.过氧叔丁醇氧化合成 3-氧代-α-紫罗兰酮[J].香料香精化妆品,2010,(4):14-16.
 [3] 高茜,向能军,吴亿勤.卷烟中添加 α-紫罗兰酮对主流烟气挥发性成分影响的研究[J].香料香精化妆品,2010,(2):21-25.
 [4] Hu L, Du M, Zhang J, et al. Chemistry of the main component of essential oil of litsea cubeba and its derivatives[J]. Open Journal of Forestry, 2014, 4(5):457-466.
 [5] 于欣红.维生素 A 和普伦司特关键中间体的合成工艺研究[D].上海:华东理工大学,2011.
 [6] 徐寿昌.有机化学[M].第 2 版.北京:高等教育出版社,1993:280-281.
 [7] 袁联群,董瑾,孟建良,等.从生产 β-紫罗兰酮的精馏副产物中分离回收 β-紫罗兰酮[J].上海应用技术学院学报,2004,4(4):290-293.
 [8] Surrey U O, Studios S C. Le Chatelier's principle[J]. 化学教育, 2012, 21(5):287-290.
 [9] 米谷浩夫.α-おひβ-ヨノン混合物の分离方法,日本特许公报:JP,40-7183[P].1965-04-10.
 [10] 王培名,许乾慰.材料研究方法[M].北京:科学出版社,2005:269-272. ■

从表2可以看出,水氯镁石矿加入到母液中后,因各种盐溶解度不同而产生同离子效应和盐析效应,氯化镁在母液中大量溶解,而母液中氯化钾和氯化钠析出。随着水氯镁石矿质量分数的增大,析出的氯化钾固体越多。随着水氯镁石质量分数逐渐增大,氯化钾回收率也在逐渐增大,当 $m(\text{精钾母液}):m(\text{水氯镁石})$ 为 1:3(200:600) 时,氯化钾回收率最大为 91.95%。但是随着水氯镁石的加入也会导致滤饼(原矿)氯化钾品位下降,当 $m(\text{精钾母液}):m(\text{水氯镁石})$ 为 3:1(600:200) 时,滤饼品位最高为 21.79%,但是当 $m(\text{精钾母液}):m(\text{水氯镁石})$ 为 1:3(200:600) 时,滤饼品位则降至 8.26%。为了同时满足氯化钾的回收率和品位,选择 $m(\text{精钾母液}):m(\text{水氯镁石})$ 为 1:2(200:400) 为优化的质量比,此时氯化钾的回收率可达到 86.03%,滤饼品位为 15.74%。

2.2 搅拌时间和强度对原矿制备的影响

将 300 g 精钾母液和 600 g 水氯镁石矿置于搅拌器中,在 25℃、1 200 r/min 条件下搅拌不同的时间,静置 30 min 后进行固液分离,原矿品位和回收率如表 3 所示。实验结果表明,在搅拌 20 min 的条件下,氯化钾的回收率和品位相对较低。当搅拌时间从 30 min 逐渐增加到 60 min 时,氯化钾的回收率和滤饼品位都在增大,但氯化钾回收率大致徘徊在 85%~88%,品位维持在 14%~15% 之间,即从 30 min 之后搅拌时间对所得钾矿品位和氯化钾回收率影响都比较小。因此,综合考虑确定 30 min 为最佳搅拌时间。

表 3 不同搅拌时间条件下的原矿组成和氯化钾收率

搅拌 时间/ min	产物	质量/ g	质量分数/%					KCl 回收 率/%
			KCl	MgCl ₂	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
20	滤液	492.29	4.06	18.85	0.57	2.12	74.30	—
	滤饼	407.71	13.05	11.65	31.35	6.11	42.83	82.03
30	滤液	493.43	4.33	19.98	0.77	4.69	70.24	—
	滤饼	406.57	14.14	9.66	44.62	7.38	30.19	88.64
40	滤液	499.30	4.00	19.90	0.48	3.19	72.43	—
	滤饼	400.70	13.81	10.18	35.81	8.35	36.88	85.32
50	滤液	504.89	4.18	20.02	0.56	3.09	72.16	—
	滤饼	395.11	14.05	12.89	31.98	5.15	41.99	85.59
60	滤液	520.22	3.62	20.32	0.78	4.25	71.02	—
	滤饼	379.78	15.05	10.79	32.70	6.30	42.35	88.12

当搅拌时间为 30 min 时,不同搅拌速率下的原矿品位及回收率如表 4 所示。从表 4 可以看出,当搅拌速率从 800 r/min 逐渐增加到 2 400 r/min 的过程中,氯化钾回收率和滤饼品位均有不同程度的提高。这是因为当搅拌速率较低时,不能使精钾母液和水氯镁石矿充分接触混合而析出光卤石^[14],所以氯化钾的回收率和滤饼品位均较低;当搅拌速率超过 1 600 r/min 后,搅拌速率对氯化钾回收率和滤饼品位的影响也不再明显。因此,可选择 1 600 r/min 为优化的搅拌速率。

表 4 不同搅拌速率条件下的原矿组成和氯化钾收率

搅拌速 率/(r· min ⁻¹)	产物	质量/ g	质量分数/%					KCl 收率/ %
			KCl	MgCl ₂	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
800	滤液	480.02	4.06	20.43	1.45	2.21	71.48	—
	滤饼	419.98	8.05	11.65	31.35	6.11	42.83	52.13
1200	滤液	495.81	4.33	19.98	0.77	4.69	70.24	—
	滤饼	404.19	13.14	9.66	44.62	7.39	30.19	81.88
1600	滤液	491.14	4.00	20.26	0.65	3.19	71.90	—
	滤饼	408.86	14.41	10.18	35.81	8.33	36.88	90.83
2000	滤液	490.47	4.18	19.66	0.99	3.09	72.08	—
	滤饼	409.53	14.09	12.89	31.98	5.15	41.99	88.97
2400	滤液	491.52	3.62	20.32	0.78	4.25	71.02	—
	滤饼	408.48	14.06	10.79	32.70	6.30	42.35	88.55

2.3 结晶时间和温度对原矿制备的影响

300 g 精钾母液和 600 g 水氯镁石矿在 25℃、1 200 r/min 条件下搅拌 30 min,静置不同时间后进行固液分离,所得滤饼和滤液化学组成情况如表 5

表 5 不同结晶时间下的原矿组成和氯化钾收率

结晶 时间/ min	产物	质量/ g	质量分数/%					KCl 收率/ %
			KCl	MgCl ₂	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
15	滤液	498.96	4.06	21.62	0.17	2.21	71.93	—
	滤饼	401.04	14.05	11.65	31.35	6.11	42.83	86.87
20	滤液	490.37	4.37	19.60	1.30	5.26	69.47	—
	滤饼	409.63	14.01	8.15	43.75	9.80	29.99	88.48
25	滤液	499.35	4.10	18.08	3.33	6.84	67.65	—
	滤饼	400.65	14.41	12.22	3.80	5.00	40.57	89.01
30	滤液	495.02	4.08	20.94	0.35	2.93	71.70	—
	滤饼	404.98	14.03	12.86	31.33	4.89	42.59	87.60
35	滤液	499.86	4.04	20.33	0.55	3.59	71.49	—
	滤饼	400.14	14.15	12.27	33.27	4.94	41.59	87.30

所示。从表 5 可以看出,当结晶时间从 15 min 增加到 35 min 时,氯化钾回收率维持在 86%~90%之间,同时滤饼中氯化钾品位在 14%~15%之间,所以结晶时间对所析出滤饼的品位和氯化钾回收率影响不大。综合考虑,确定优化的结晶时间为 15 min。

在结晶时间为 15 min 时,考察了不同结晶温度下的滤饼和滤液组成情况,结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,随着温度的升高,盐的溶解度增加,导致氯化钾回收率和滤饼品位均逐渐下降。因此,原矿的制备适合在低温下进行。由于青海地区盐湖的全年平均温度为 15℃左右,所以制备原矿的结晶温度也应以 15℃为基准,此时,氯化钾收率能够达到 90%以上,原矿品位也在 14.05%的水平。

表 6 不同结晶温度下的原矿组成和氯化钾收率

结晶 温度/ ℃	产物	质量/ g	质量分数/%					KCl 收率/ %
			KCl	MgCl ₂	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
15	滤液	481.14	4.00	20.26	0.56	3.19	71.90	—
	滤饼	418.86	14.05	10.18	35.81	8.33	36.88	90.73
20	滤液	490.65	4.40	19.81	0.74	3.90	71.15	—
	滤饼	409.35	14.06	8.87	41.33	6.89	34.32	88.74
25	滤液	498.52	3.20	20.83	0.63	4.61	70.72	—
	滤饼	401.48	14.01	9.09	39.41	7.15	35.29	86.72
30	滤液	501.13	4.14	21.23	1.44	3.55	69.64	—
	滤饼	398.87	13.03	8.02	41.29	8.36	34.40	80.13
35	滤液	506.74	4.56	19.99	0.61	4.28	70.57	—
	滤饼	393.26	12.62	10.97	38.82	6.03	35.56	74.33

3 结论

为使冷分解-正浮选工艺排出的精钾母液得到更高效的利用,用精钾母液和水氯镁石配比制取高品质的钾盐原矿是可行的。考察了原料质量比、搅拌时间和搅拌速率、结晶时间和温度对原矿制备过程的影响,结果发现,原矿品位与精钾母液和水氯镁石矿的配比呈反比关系,而氯化钾回收率则与之呈正比关系。当搅拌时间少于 20 min 时,氯化钾回收率和原矿品位均随搅拌时间增加而增大;但搅拌时

间多于 30 min 以后,收率和原矿品位受搅拌时间的影响便不再明显。搅拌速率越大,氯化钾回收率和原矿品位越高。另外,结晶时间对原矿制备过程的影响不大,但较低的结晶温度对原矿品位和收率具有较好的促进效果。综合各操作参数对过程的影响规律,可以优化操作条件为:精钾母液与水氯镁石质量比为 1:2,搅拌时间为 30 min,搅拌速率为 1 600 r/min,结晶时间为 15 min,结晶温度为 15℃,此时可得到品位在 14%~22%之间的原矿,氯化钾回收率在 80%~95%之间。

参考文献

- [1] 边红利,呼桂桂.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[J].盐湖研究,2014,(1):32-36.
- [2] 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):p.17-20.
- [3] 李建国,黄姗姗,杨明山,等.“冷分解-正浮选-洗涤”法生产氯化钾物料衡算[J].盐业与化工,2011,40(6):35-37.
- [4] Wang X, Miller J D, Cheng F, et al. Potash flotation practice for carnallite resources in the Qinghai Province, PRC[J]. Minerals Engineering, 2014, s66-68:33-39.
- [5] 赵静,程文婷,曹沁波,等.正浮选过程中氯化钠随氯化钾浮出行为的研究[J].无机盐工业,2011,43(6):33-36.
- [6] 赵静,程芳琴.杂盐氯化钠对氯化钾正浮选过程的影响[J].青海大学学报,2010,28(6):34-37.
- [7] 李小红,展红全,江向平,等.低品位硼镁矿制备硼酸工艺中母液循环问题的研究[J].中国陶瓷,2013,(10):47-49.
- [8] 张洪满.提高正浮选生产过程氯化钾回收率研究[D].太原:山西大学,2010.
- [9] 朱翠琴.正浮选生产工艺中钾回收率的研究[D].太原:山西大学,2008.
- [10] 谢炳俊,纪律,陈高琪,等.大浪滩光卤石矿冷分解-正浮选工艺研究[J].化工生产与技术,2014,21(2):39-41.
- [11] 郭会仙,李法强,曾波,等.老挝钾盐矿提钾母液制备氢氧化镁的试验研究[J].盐业与化工,2015,44(5):20-25.
- [12] 袁博.提钾母液制备高活性亚微米氧化镁粉体材料(II)——超微细的氧化镁粉体制备及表征[J].盐业与化工,2006,35(4):10-12.
- [13] 季大庆.氯化钾生产中提高原矿使用率的研究[J].盐湖研究,2011,19(2):34-38.
- [14] 钱礼华,卢伯南,任成义.搅拌速度对氯化钾结晶影响的研究[J].盐业与化工,2006,35(6):15-17. ■