

含钠光卤石分解—浮选过程中氯化钠对氯化钾的影响

朱 磊 (青海盐湖工业股份有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘 要: 本文以察尔汗盐湖为例, 介绍了一种适合于钾资源开采的卤水回用方法。通过相图的计算与实验, 对其天然蒸馏结晶过程及其机理进行了初步研究。结果表明, 常用的直涂方法具有较大的损失, 钾肥产物中的氯化钾和光卤石的比例分别为 59% 和 41%。因此, 我们建议采用掺卤盐的方法, 将所有的 K 元素以光卤石的方式沉淀出来, 并减少氯化钠含量, 采用降低蒸发过程中卤水钾的含量, 减少因母液夹带而造成的钾损失。

关键词: 含钠光卤石; 浮选; 氯化钠; 氯化钾

0 前言

盐湖钾是以盐湖矿物为主体的结晶型卤水为赋存载体, 其利用一般分为结晶型卤水、盐地蒸发析盐、滩地晾晒制光卤石和光卤石采收、钾肥等环节。在此基础上, 将已被开发出来的晶间卤水运移至钾盐滩上进行晾干, 将其转化成光卤石, 并将其转化成钾资源。因晒盐过程中的母溶液是已达到含钾饱和程度的盐水, 其浓缩程度及回收情况直接影响到钾盐滩光卤石的品质, 从而影响到钾素的生产工艺选择、产品品质及生产费用。所以, 盐田的开采工艺是盐湖钾肥开采的一个重要步骤。

本项目以察尔汗盐湖地区的盐碱地为对象, 以提升其在盐碱地中的钾元素含量和滩晒钾制品品质为目的, 采用实验与理论相结合的方法, 系统地开展了盐碱地中盐水的析盐机理、运行中的钾元素损失特征等方面的研究, 并在此基础上, 给出了相应的技术方案与运行方法。

1 研究背景及理论分析

我国属于农业国家, 钾肥是当前我国农业生产过程中应用最普遍的基础肥料之一, 对我国农业经济的发展具有十分重要支撑和保障作用, 国内钾盐矿储量远低于世界平均水平, 但钾肥消费量却占世界钾肥总产能的 20%, 为促进我国农业经济发展, 有必要对当前国内钾肥生产的生产工艺进行改进和优化。目前国内在氯化钾生产过程中普遍使用冷分解—浮选法工艺, 其实际应用表明, 采用该工艺进行生产的氯化钾回收率只有 40–50%, 其最大的含钾量只有 90–92%。但由于近年来我国盐湖钾盐资源的大量使用, 导致盐湖钾盐资源异常消耗, 加之气候、自然等因素的作用, 导致盐湖钾矿品质下降, 进而影响氯化钾浮选产品质量, 相应的 Na^+ 等和其他杂质粒子的浓度增加, 这将极大地影响其流程和运行的稳定性, 进而导致其回收

效率下降; 同时, 由于受到环境和环境等因素的制约, 所形成的浮选捕收药剂的作用也会变得不稳定。

察尔汗盐湖一处采石场的结晶性卤水, 密度测定为 1.203g/L, 构成元素主要为: K^+ : 0.48%; Cl^- : 16.31%; Na^+ : 8.69%; Mg^{2+} : 0.74%; SO_4^{2-} : 0.19%; Ca^{2+} : 0.11%。由于 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 的含量非常低, 所以可以使用 K^+ 、 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 H_2O 四元体系的相图来表示, 就像图 1 所示的是 25℃ 的平衡相图。结果表明, 卤水为 A_0 , 氯化钠、氯化钾和光卤石的饱和度为 A_2 , 氯化钠、光卤石和水氯镁石的饱和度为 A_3 。将生卤的温度控制在 25℃ 以下, 将生卤分成三个期: $A_0 \sim A_1$ 期, 即盐酸盐沉淀; $A_1 \sim A_2$ 期, 即 NaCl 和 NaCl 的共析。 $A_2 \sim A_3$ 为 NaCl 和 CaCl 的共沉淀反应。在处理方式上, 前期为滩晒石、后二期合为滩晒钾。

以 25℃ 的相图为基础, 对 100kg 的生卤水的等温气化过程进行了分析, 得出了在以上各个步骤中的卤水量、固相等, 如表 1 所示。

从表 1 可以看出:

在第一步中, 将盐水以初始浓度 16.65% 的比例进行了浓缩, 并以总量 95.90% 的比例沉淀出了 20.98kg 的氯化钠。

在第二步中, 盐水比原始浓度高出 11.22%, 在此步中沉淀出 0.69kg 的氯化钠, 累积沉淀量为 98.65%。沉淀得到 0.54kg 的氯化钾, 总产率 59.01%。

在第三步中, 盐度达到了 6.87%, 沉淀出了 0.18kg 的盐分, 累积沉淀出了 99.46%。在此条件下, 共沉淀出 1.38kg 的光卤石, 累积沉淀量为 99.25%。

在此过程中, 100kg 的生卤可制得产物钾盐 2.788kg, 由 31.26% 的氯化钠、19.4% 的氯化钾和 49.33% 的光卤石组成。旧卤水的释放总量为每 100kg 生卤水 6.87kg。

2 蒸发实验

实验目标: 为探明在矿井中天然蒸腾状态下, 原

卤的真实沉淀工艺。

实验方式：用一个常见的塑料盆作为蒸发器，准确地称量出 30kg 的原始卤水，在户外的天然环境下展开蒸发，每日定期观察卤温、温度、卤水密度以及蒸发率，同时根据蒸发状态，采集卤水样品来测量各种元素的含量，对卤水的蒸发途径和沉淀的盐类进行研究。当盐水达到饱和时，盐水中出现了盐类的沉淀。分层法仿真了实际的工艺流程，并使用了天然堆积控制技术。在此过程中，沉淀母溶液不断地挥发，直至水氯化镁达到饱和为止，即可将其提取出来。

在不同的汽化工艺中，物质的质量及成分被列于表格 2 中，并且在不同的汽化工艺中，物质在相图中的分布也被列于表 2 中。

3 实验结论

沉淀期的汽化终点 B，其汽化点为 25℃，其汽化点为 NaCl 和 K_2Cl 的共饱线，而其汽化点在 10℃ 左右，其汽化点主要在共饱线附近，这与本地气温日间差异很大有关。从而提高了钾饱和溶液中的 NaCl 的浓度。

将表格 2 与表格 1 相比较，在试验中，在钾饱和的卤中，仅有 69.65% 的钾能在氯化物中保留下来，而在氯化物中，有 23.80% 的钾能保留下来。表明在岩盐的选矿中，在选矿时会携带有很多的母液，由表格所示的资料估计，母液携带率在 21.34% 左右，从而导致了 K 的损失。

由钾挥发期获得的粗钾（光卤矿石）具有 E_{s5} 的固体温度，而 T_{s4} 的固体温度与 T_{s4} 的固体温度相差很大。从这个固体的生成步骤来看，从图表中可以看出，第一步为：用氯代盐和氯代盐进行共析制得固体 E_{s2} ；在此过程中，在其沉淀过程中，以 E_{s2} 、 E_{s3} 两种固相态为 E_{s4} ；因不完全的固-液分离，被混入了母液体，导致固体 E_{s4} 向 E_{s5} 移动。据此推断， E_{s5} （KCl 20.27%，NaCl 37.03%， $MgCl$ 42.70%）的盐类组成为 24.89%、8.12%、20.62%、46.37%。含有大量杂质的盐类，如氯化钠和水氯化镁石。

4 盐田改进工艺

通过上述的理论和试验研究，得出了以下结论：

- ①在盐矿气化阶段，K 损失较大；
- ②在钾的汽化工序中，所获得的产物有较高的盐分浓度；
- ③在浮选法中，钾素以两种形态赋存，不适合从水溶性矿物中提取出钾素。因此，采取了换卤的方法，对盐田的制盐技术进行了改良。在表 3 中提供了改善

的生产流程参数，并在图 1 中给出了生产流程的分析。

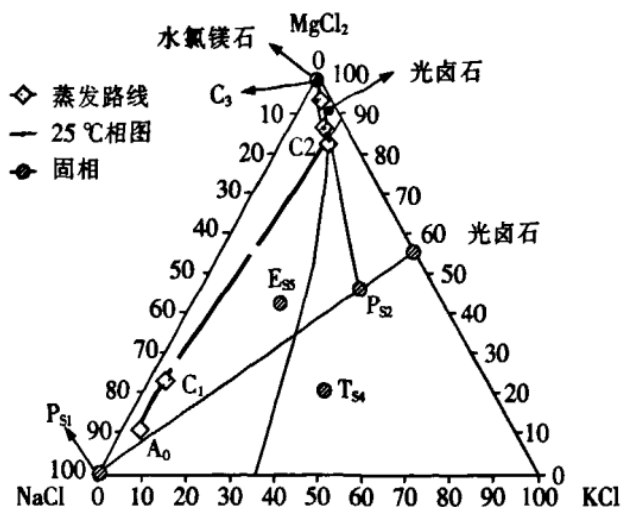


图 1 盐田改进工艺分析

由表 3 和图 1 可以看出：

①在石盐气化工段，其盐水中的最大钾素浓度为 1.75%，远远小于在直接气化法中的 2.88%，而在固液分离中，即便在该工艺中携带了同样数量的母液，其钾素的损耗也可以减少 40%；

②所有的钾素都是以光卤石的形态出现，这样就可以防止由于钾素与石素和盐类混合而导致的无法再提取的问题；

③在钾气化工序中，制得的产物 P 中，含 11.44% 的 NaCl；

④所述的老卤在所述的排放物中比在所述的蒸发物中所述的要少 71.4% 左右。通过对该方法的改造，可以使钾的品质得到明显的改善，同时降低了生产中的损耗。

5 结束语

通过对直接滩晾晒法生产盐田产酸的机理进行了深入的探讨，得出以下结论：

- ①在盐田产酸中，由于在固-液分提中存在着大量的含硫物质，造成了大量的钾素损失；
- ②在钾的汽化过程中，所获得的产物 NaCl 的浓度在实验中达到了 37.03%，在理论计算值为 31.3%；
- ③在浮选生产过程中，钾素以两种形态赋存，一种是氯酸钾，另一种是光卤石，这对钾素的提取不利。通过对兑盐水的技术改造，使所有的钾元素都以光卤石的形态沉淀出来，得到了高品质的钾盐；由于生产工艺中的盐水中含有较少的钾盐，大大减少了由于

固—液母液的混入所引起的钾盐流失。

参考文献:

- [1] 俞学山,付振海,等.含钠光卤石分解-浮选过程中氯化钠对氯化钾的影响[J].科学技术与工程,2023,23(01):40-45.
- [2] 沈芳存,李龙,等.氯化钠对氯化钾浮选的影响试验及浮选动力学模拟研究[J].当代化工,2021,50(09):2140-2144.
- [3] 陈奇,李海朝.氯化钠、氯化钾、氯化镁对卤水蒸发效率的影响[J].盐科学与化工,2021,50(09):21-23+

27.

- [4] 刘峥,王琦,等.氯化钾部分替代氯化钠对风干金鲷鱼品质的影响[J].武汉轻工大学学报,2021,40(04):8-13.

作者简介:

朱磊(1982-),男,汉族,河南商丘人,2002年毕业于青海省建筑工程学校,专科,青海盐湖工业股份有限公司钾肥分公司供给车间主任,助理工程师,研究方向:盐湖钾肥生产工艺。

表1 25℃等温蒸发过程数据

蒸发阶段	名称	重量/kg	K收率	组分含量/%					
				K ⁺	Na ⁺	Cl ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	SO ₄ ²⁻
第一阶段	原卤 A ₀	100.00	100.00	0.48	8.69	16.31	0.74	0.11	0.19
	蒸发量	62.37							
	固相 T _{S1}	20.98			39.73	60.27			
	钾饱和液 A ₁	16.65	99.98	2.88	2.14	12.36	4.44		
	蒸发量	4.20							
第二阶段	光卤石饱和液 A ₂	11.22	40.99	1.75	0.71	12.31	6.59		
	固相 T _{S2}	1.24	59.01	22.93	22.32	54.74			
	其中氯化钾	0.54	59.01	52.35	60.27	47.65			
	其中石盐	0.69			39.73	60.27			
	蒸发量	2.80							
第三阶段	老卤 A ₃	6.87	0.75	0.05	0.14	26.63	9.02		
	固相 T _{S3}	1.55	40.23	12.43	4.54	40.85	7.75		
	其中光卤石	1.38	40.23	14.04		38.34	8.75		
	其中石盐	0.18			39.73	60.27			
	二、三阶段总固相量	2.79	99.25	17.08	12.42	84.37	4.32		

表2 常温室外蒸发实验数据

名称	密度/g·L ⁻¹	重量/kg	产率/%	K收率/%	组分含量					
					K ⁺	Na ⁺	Cl ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	SO ₄ ²⁻
原卤 A ₀	1.203	30.00	100.00	100.00	0.48	8.69	16.31	0.74	0.11	0.19
石盐 E _{S1}		7.45	24.83	23.80	0.46	37.19	56.36	0.67	0.30	0.43
钾饱和卤 B ₁	1.232	4.38	14.60	69.64	2.29	2.84	17.32	4.14	1.36	0.11
老卤 B ₃	1.330	0.625	2.08	0.17	0.04	0.12	25.08	8.09	0.66	0.03
粗钾盐 E _{S5}		1.395	4.65	66.36	6.85	9.50	40.83	7.03	0.38	0.45

表3 盐田工艺改进后数据

蒸发阶段	名称	重量/kg	K收率	组分含量/%					
				K ⁺	Na ⁺	Cl ⁺	Mg ²⁺	Ca ⁺	SO ₄ ²⁻
第一阶段	原卤 A ₀	100	100	0.48	8.69	16.31	0.74	0.11	0.19
	兑老卤 C ₃	12.07	1.32	0.05	0.14	26.63	9.02		
	混合液 C ₁	112.07	101.32	0.43	7.77	17.42	1.63		
	蒸发量	62.91							
第二阶段	光卤石饱和液	27.74	101.32	1.75	0.71	12.31	6.59		
	析出石盐 PS ₁₂	21.42			39.73	60.27			
	蒸发量	6.93							
	老卤 C ₃	16.98	1.86	0.05	0.14	26.63	9.02		
第三阶段	粗钾盐 P _{S2}	3.84	99.46	12.43	4.54	40.85	7.75		
	其中光卤石	3.40	99.46	14.04		38.34	8.75		
	其中石盐	0.44			39.73	60.27			
	排出老卤	4.90	0.54	0.05	0.14	25、6.63	9.02		