

含粘土热溶尾渣中钾组分的判断及处理

张柏顺¹, 郑少春¹, 陈 洪²
(1. 青海地矿有限公司, 青海 西宁 810001;
2. 青海柴达木地质综合勘查大队, 青海 西宁 810001)

摘 要:通过对含粘土热溶尾渣构成组分的分析, 提出判断钾在热溶尾渣中附存状态的方法, 为生产氯化钾的热溶——冷结晶工艺优化提供依据, 并估计添加过滤设备经济效益。
关键词:粘土; 热溶尾渣; 钾组分
中图分类号: TQ443.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2004)03—0041—05

0 序 言

氯化钾生产的热溶——冷结晶工艺以产品颗粒粗大、氯化钾含量高, 而倍受消费者欢迎。但因氯化钾回收率较低, 导致生产成本较高, 资源浪费严重, 此工艺一直没有得到长足发展。

对于热溶——冷结晶尾矿氯化钾成分判定, 通常采用的方法是直接化验热溶尾渣的氯化钾含量, 近似地获得尾矿未溶解氯化钾含量。但随着原矿粘土含量的增高, 热溶尾渣中的固形物颗粒粒度变细, 热母液夹带更加严重, 直接化验判断未溶解氯化钾含量的误差将随之增大。这样, 对于一个热溶尾渣样品来说, 未溶解氯化钾含量偏高、母液夹带严重都将引起尾矿氯化钾含量的增高。

尾矿氯化钾含量较高, 原矿浪费严重, 回收率低下。对于氯化钾的回收率的提高, 若未溶解的氯化钾, 可采用增强搅拌效果或适量增加溶剂(水)来实现; 若溶解氯化钾含量较高(母液夹带严重), 可增加过滤形式来实现。因此, 如何判定尾渣中氯化钾的赋存状态就极为重要。

这里, 我们将通过对热溶尾渣形成机理的分析, 初步探讨热溶尾渣的取样及分析方法, 并对热溶——冷结晶工艺提高氯化钾回收率方法进行分析。

1 样品的采集、测试方法探讨

1.1 热溶尾渣样品

热溶尾渣是热溶——冷结晶生产氯化钾的废弃尾渣, 是上述工艺中的热溶体系分离出母液后, 将要废弃的未被冲洗的固体渣料。

湿尾渣中粘土含量较高, 颗粒较细, 母液夹带严重。正常状况下, 杂质氯化镁、氯化钙的量不超过 4%(一般生产热溶尾渣), 其组成见下表。

表 1 热溶——冷结晶湿尾渣组成表

Table 1 Composition of damp residues of the “Heated Dissolution and Cooled Crystallization” process

项目	CaCl ₂ +MgCl ₂	水不溶物
百分含量/%	4	20

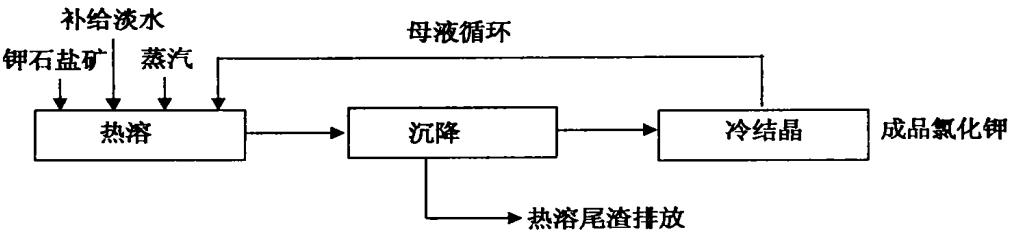


图 1 钾石盐矿热溶——冷结晶钾肥生产工艺流程简图

Fig.1 Flow for production of potassium fertilizer by “Heated Dissolution and Cooled Crystallization” of sylvite

1.2 原理介绍

热溶——冷结晶的湿尾渣由粘土、干尾渣、残留热母液构成，烘干湿尾渣，分析样品中的氯化钾含量，是指上述干尾渣中未溶解氯化钾含量和夹带热母液的溶解氯化钾含量之和。由于残留在热母液中氯化钾的量和样品水分有着——对应关系，化验同期热母液组成可以获得样品溶解氯化钾含量和未溶解氯化钾含量。

1.3 样品干燥温度确定

热溶——冷结晶湿尾渣中热母液经冷却后，可以转化为氯化钾和冷母液，所以，湿尾渣也可看成是由氯化钠、氯化钾、粘土、母液组成。根据蒙脱石、伊利石(主要的粘土矿物)的热稳定性质，烘干温度控制在 170℃ 以内，粘土矿物中的结构水不脱除^[1]；根据国标 GB5461—85 食用盐的干燥条件(110℃ 烘干)，氯化钠可以在 110℃ 烘干水分^[4]；根据国标 GB6549—86 中氯化钾干燥条件(105℃ 烘干)以及冷分解——浮选法氯化钾质量特点(氯化钾和母液)氯化钾、冷母液在 110℃ 可以进行烘干干燥^[3]。

从上述分析可以看出，热溶尾渣的干燥温度设立在 110℃，可以测量湿尾渣中水分，进而判断湿尾渣中溶解氯化钾含量和未溶解氯化钾含量。

1.4 测试方法

1. 试验仪器

称量瓶，可盛装 100g 尾渣样品；

烘箱；可控制在 110±5℃；
火焰光度计以及其它一般化验室仪器。

2. 操作步骤

取湿尾渣样及同期的热母液样适量，湿尾渣样经 110℃ 干燥，用恒温器皿盛装称重，再经 110±2℃ 干燥至恒温，称重，重复操作至衡重。固体烘干样取样，随同热母液一同化验。

溶解氯化钾含量：

$$[(W1 - W2) \div Z_{\text{水}}\% \times Z_{\text{L氯化钾}}\%] / (W2 \times Z_{\text{S氯化钾}}\%)$$

未溶解氯化钾含量：

$$Z_{\text{S氯化钾}}\% - [(W1 - W2) \div Z_{\text{L水}}\% \times Z_{\text{L氯化钾}}\%] / (W2 \times Z_{\text{S氯化钾}}\%)$$

上式中，W1——干燥前称重瓶加样品，单位为克；

W2——干燥后称重瓶加样品，单位为克；

Z_{L水}%——热母液中水分含量；

Z_{L氯化钾}%——热母液氯化钾含量；

Z_{S氯化钾}%——烘干尾渣氯化钾含量。

2 结果与讨论

2.1 方法误差分析

湿尾渣干燥过程中，钙镁离子容易产生含有结晶水的盐类，使溶解氯化钾测量产生误差^{[6][7]}。

分析这种误差，具有以下特点：①误差具有单纯性。误差仅与钙镁离子含量有关，钙镁离子含量越大，误差越大；②误差具有固定性。钙镁离子含量固定，误差固定；③误差具有单一性，造成测量溶解氯化钾含量始终偏高，未溶解

氯化钾含量始终偏低。

产过程细粒湿尾渣中未溶解氯化钾含量为零，

根据湿尾渣误差特点，近似地认为实际生

获得测试结果如下：

表 2 细粒尾渣组成状况表
Table 2 Composition of fine residue

样品号	溶解氯化钾 含量/%	未溶解氯化钾 含量/%	氯化钾总 含量/%	氯化镁 含量/%	氯化钙 含量/%
细粒 尾渣	9.67	0.94	10.61	2.61	1.83

这说明，对于正常细粒湿尾渣(氯化钙、氯化镁总含量不超过 4%范围内)，即便其中未溶解氯化钾都是误差，其误差也不会超过 1%。

此外，从上述未溶解氯化钾含量计算式可以算出，对于正常湿尾渣，未溶解氯化钾含量最多是水分误差的两倍，所以，本文未溶解氯化钾含量测量误差基本可以消除。

表 3 湿尾渣、氯化钾体系对比表

Table 3 Comparison of the compositions of damp residue and potassium chloride

样品	氯化镁 含量/%	氯化钙 含量/%	水分测量 方法
湿尾渣	2.61	1.83	105±2℃烘干
冷分解—— 浮选氯化钾	4	0	110±2℃烘干

若粘土含量更高，母液钙镁离子含量更大，需要对未溶解氯化钾含量进行精确校正，可用

母液(未溶解氯化钾含量为零)直接经 110℃烘干，测量不同钙镁离子含量时样品中未溶解氯化钾含量。

2.2 湿尾渣的组成

从沉降槽中可以清楚地看到，热溶——冷结晶湿尾渣分为两种成分：粗粒湿尾渣和细粒湿尾渣。测量粗粒湿尾渣相关参数如下：

粗粒尾渣：

原矿成分(%)：KCl：22.28、NaCl：55.65、Ca-Cl₂：2.34、MgCl₂：4.21、水不溶物：14.52；湿尾渣重量：151g，烘干重量：112.5g

热母液组成(%)：KCl：16.35、NaCl：15.44、MgCl₂：4.93、CaCl₂：0.31。

烘干湿尾渣组成(%)：KCl：12.51、NaCl：62.55、MgCl₂：2.81、CaCl₂：1.06、水不溶物 21.07。

计算得湿尾渣溶解氯化钾含量为 8.89%，未溶解氯化钾含量为 3.62%。

实际测量某厂生产尾渣数据如下表。

表 4 几种典型湿尾渣组成状况表
Table 4 Compositions of several typical damp residues

湿尾渣 样品号	溶解氯化钾 含量/%	未溶解氯化钾 含量/%	尾渣氯化钾 总量/%	备 注
1	8.89	3.62	12.51	粗粒尾渣
2	8.49	6.37	14.86	粗粒尾渣
3	8.74	1.79	10.53	细粒尾渣
4	9.67	0.94	10.61	细粒尾渣

2.3 热溶——冷结晶氯化钾回收率较低的原因

把烘干尾渣看成废渣,根据离子平衡可以把氯化钾热溶——冷结晶的工艺流程图简化如下:

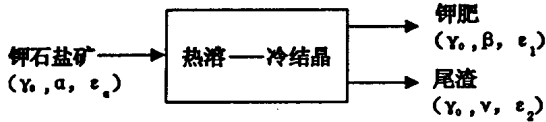


表 5 几种典型湿尾渣回收率状况表

Table 5 Recovery statistics with respect to several typical damp residues

测量 次数	原矿 KCl/%	湿尾渣 KCl 含量/%			钾肥品 级/%	氯化钾分布率/%		
		溶解	未溶解	合计		产品钾肥	尾矿溶解 损失	尾矿未溶 解损失
1	22.28	8.74	1.79	10.53	90	59.73	33.43	6.85
2	22.28	8.89	3.62	12.51		50.93	34.87	14.20
3	21.05	8.49	6.37	14.85		35.22	37.01	27.77
4	21.05	9.67	0.94	10.61		56.22	39.90	3.88

上述结果表明,回收率的损失主要是热母液夹带损失,损失高达 34%,热溶——冷结晶回收率最高可达 62%左右。对于现行热溶——冷结晶工艺,由于没有母液回收装置,热母液夹带损失不可避免。

对于尾矿的未溶解氯化钾含量,主要是由搅拌强度(时间)不够、母液添加量不足、热溶温度偏低等这些操作因素引起。从上述测量数据

上图中 α 、 β 、 ν 分别是相应成分的氯化钾干基含量, γ 为相应产率。根据重量平衡和金属量平衡,选矿工可以得到氯化钾回收率为^[5]:

$$\epsilon_{(理论)} = \frac{\gamma_1 \beta}{\gamma_0 \alpha} \times 100 = \frac{\beta(\alpha - \nu)}{\alpha(\beta - \nu)} \times 100(\%)$$

根据上述粗粒、细粒湿尾渣的取样分析,计算回收率如下表。

可以看出,这方面因素引起回收率下降也极为明显。粗略地看,尾渣每降低 1 个百分点,回收率至少提高 3.5 个百分点。注意操作,能提高 16%的回收率。

2.4 提高回收率措施以及投资价值预测

把上述湿尾渣经过抽滤机过滤,烘干化验得到结果如下:

表 6 湿尾渣抽干、烘干组成变化状况表

Table 6 Comparison of the process characteristics of direct drying and draining-drying of the residues

样品	原矿 KCl/%	尾矿 KCl/%		产品品位 /%	回收率损失/%		回收率 提高/%
		直接 烘干	抽滤滤饼 烘干		直接 烘干	抽滤滤饼 烘干	
1	22.28	10.53	5.58	90	43.40	20.01	23.39
2	22.28	12.51	6.01		49.07	21.75	27.32
3	21.05	14.85	8.96		60.06	36.22	23.84
4	21.05	10.61			43.78		

可以预计,添加过滤设备,回收率可以提高 20%左右。

另一种方法,假定湿尾渣经过滤的母液含量与冷分解——浮选的氯化钾产品相同(实际上,湿尾渣颗粒较大,母液夹带量更少),粗算热溶——冷结晶添加过滤机回收率的提高,也将大于 20%。

由此可以看出,现行热溶——冷结晶工艺回收率较低的原因,是因热溶尾渣(湿尾渣)中氯化钾夹带损失较大引起的,粗估这部分损失至少在 34%以上。工业上可以添加过滤机对湿尾渣进行过滤,通过回收湿尾渣过滤母液形式,减少尾渣的氯化钾排放量,达到提高钾肥回收率目的。通过初步试验估算,使用过滤设备,

可以使热溶——冷结晶回收率提高 20% 以上。

从调研上看, 现在热溶——冷结晶回收率一般在 40% 左右, 所以, 通过过滤改造, 由于回收率提高, 对于现在年产 1×10^4 t 钾肥厂, 每年钾肥产量净增加 5 000 t, 净增加利润达 300×10^4 元以上。而粗估改造费用, 不会超过 200×10^4 元, 所以, 热溶——冷结晶过滤设备的改造有着广阔的前景。

对于目前热溶——冷结晶湿尾渣, 可以通过烘干水分的方法测量其中的溶解氯化钾含量和未溶解氯化钾含量; 通过对湿尾渣回收率损失的分析发现, 母液夹带是主要因素; 若添加过

滤设施回收热母液, 投资收益状况良好。

参考文献:

[1] 刘宝 . 沉积岩石学[M]. 北京:地质出版社出版, 1980.

[2] GB6549—96, 氯化钾国标[S].

[3] GB6549—86, 氯化钾国标[S].

[4] GB5461—85, 食用盐国标[S].

[5] 张卯均 . 选矿手册第一卷[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991.

[6] 何法明, 等著 . 盐类矿物鉴定工作方法手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.

[7] 黄伯龄 . 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京:科学出版社, 1987.

Determination and Treatment of Potassium Component in Clay-containing Residues of Heated Dissolution

ZHANG Bai-shun¹, ZHENG Shao-chun¹, CHEN Hong²

(1. Qinghai Geology and Mineral Co. Ltd, Xining 810001, China;
2. Qinghai Qaidam Geological Comprehensive Exploration Group, Xining 810001, China)

Abstract: Based on analysis of the components of clay—containing residues of heated dissolution, the authors put forward a method for determining the forms of potassium in the residues, which provided the basis for the optimization of the “Heated Dissolution and Cooled Crystallization” process. The economical prospects of adding filtration equipments were also discussed.

Key words: Clay; Residue of heated dissolution; Potassium component