

钾肥生产中副产尾盐梯级利用试验研究

王石军^{1,2}, 侯元昇^{1,2}, 李中华³, 屈小荣^{1,2}, 曹海燕¹, 莫旭功¹

(1. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海省盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 格尔木 816000;
2. 国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 青海 格尔木 816000)

摘 要:柴达木盆地是我国重要的钾肥基地, 年产氯化钾超过 700×10^4 t, 副产尾盐超过 $1\,000 \times 10^4$ t, 尾盐的主要组分是氯化钠, 并夹带少量的氯化钾。通过精制试验研究, 进一步回收氯化钾, 氯化钠则作为纯碱原料, 实现了尾盐的梯级综合利用, 对促进盐湖循环经济发展具有重要意义。试验表明, 采用二段洗涤工艺, 结合喷淋和搅拌两种洗涤方式处理钾肥生产浮选尾盐, 浮选尾盐经二段洗涤所得产品中氯化钠含量达到 92.54%, 符合纯碱所需原盐指标要求; 母液中的氯化钾富集到一定程度后, 回收可作为钾肥生产原料。

关键词:钾肥; 浮选尾盐; 二段洗涤; 梯级利用

中图分类号: TQ443

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)03-0046-05

柴达木盆地是我国重要的钾肥基地, 年产氯化钾超过 700×10^4 t, 副产尾盐超过 $1\,000 \times 10^4$ t, 尾盐的主要组分是氯化钠, 并夹带少量的氯化钾。青海盐湖工业股份有限公司(以下简称“盐湖股份”)两套百万吨钾肥装置在提钾过程中每年需排放 500×10^4 t 尾盐, 为贯彻国家资源节约与循环再利用政策, 提高我国宝贵的钾资源利用率, 盐湖股份开发了“浮选尾盐料浆—固液分离—溶钾洗盐—干燥”工艺进行浮选尾盐溶钾和精制工业氯化钠, 该技术可实现尾盐的梯级综合利用。

为节约用水, 达到节能降耗的目的, 试验开发二段洗涤工艺, 并结合喷淋和搅拌洗涤两种方式处理浮选尾盐; 洗涤过程中分别对总物料、氯化钠、氯化钾、氯化镁等主要成分进行全流程

物料衡算, 为优化工艺路线提供依据; 不但为纯碱装置提供更优良、成本更低的工业氯化钠原料, 显著提升纯碱项目的市场竞争力, 还可提高钾资源的综合回收率。

1 试验原料

盐湖股份于 2000 年建设了 100×10^4 t 钾肥项目, 2011 年建设了新增 100×10^4 t 钾肥项目, 新老装置工艺存在一定的差异。为此我们取盐湖股份 100×10^4 t 钾肥项目以及新增 100×10^4 t 钾肥项目两套装置钾肥生产浮选尾盐分别进行试验, 经沉降浓缩、固液分离后, 对固体原样进行组分分析, 典型分析结果见表 1。

表 1 尾盐原样主要组分含量

Table 1 The main component for tail salt sample

%

组 分	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	水不溶物	水 分
含 量	3.51	81.30	5.50	0.55	0.13	0.10	5.53

收稿日期: 2016-09-29; 修回日期: 2016-10-28

作者简介: 王石军(1968-), 男, 高级工程师, 主要从事盐湖资源开发与综合利用研究。Email: 448904@163.com。

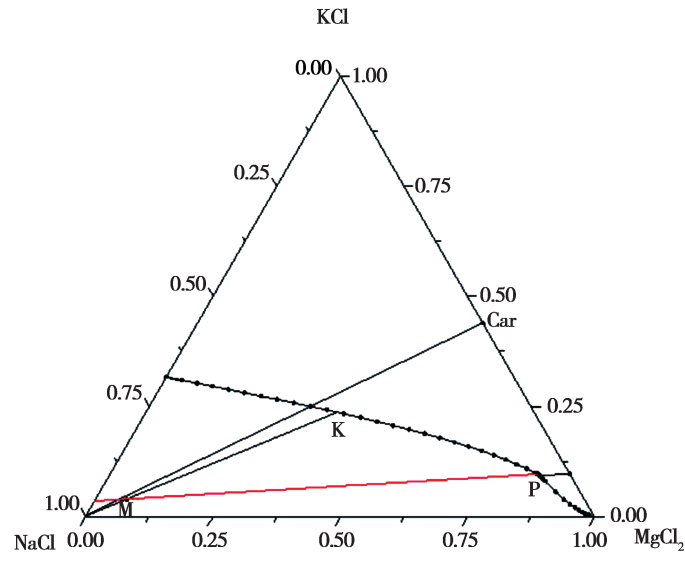


图 1 15 °C $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图

Fig. 1 Phase diagram of $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 15 °C

2 试验原理及方法

2.1 试验原理

依据 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图,进行理论分析。相图如图 1 所示。

由图 1 可以看出,系统点位于 M 点,当加水洗涤至液相点到达 P 点时,原样中 MgCl_2 恰好能完全溶解,此时对应的固相为 NaCl 和 KCl 混合物。若继续加水洗涤至液相到达 K 点,理论上虽然可以使 KCl 也全部溶解,得到纯 NaCl 固体,但这样会造成洗涤淡水用量过大,固体大量溶解,NaCl 收率低等问题,实用价值不大。由此实验采用二段洗涤的工艺流程,先加淡水

洗涤至液相到达 P 点,洗净 MgCl_2 ,待固液分离后,再用二段洗涤水洗涤固相,以进一步溶解回收 KCl,并获得较高纯度的 NaCl。

2.2 试验方法

- 1)原料处理
- i. 一次洗涤液为淡水,目的是洗涤泥沙等水不溶物杂质,溶解氯化镁。
- ii. 配制二次洗涤水,由于试验开始没有循环母液,故配置二次洗涤水,固体原盐经洗涤除泥砂后加入计算量的淡水,经搅拌溶解成为二次洗涤水。二次洗涤的目的是溶解氯化钾及其它可溶杂质离子,二次洗涤经过收集可在后续洗涤步骤中循环利用,待钾、钠含量富集到一定程度后外排晒制钾石盐。

表 2 二段洗涤水主要组分含量

Table 2 The main component of second wash water

组 成	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
二次洗涤水	2.51	5.97	0.10	2.06	17.40	0.35

2)试验流程

通过相图理论计算,加水比为尾盐固体质量的 30% 时,氯化钾可以充分溶解;但为了实

际生产中减轻过滤机的负荷,提高处理量,考虑结合两种洗涤方式,最终确定第一段洗涤流程为,按照尾盐:总淡水量 = 1:0.4 的质量比进行

洗涤。先用占总淡水量 75% 的淡水淋洗以溶解部分固体,收集淋洗液再向其中加入剩余的 15% 的淡水后继续搅拌洗涤剩余固体 5 min。进行固液分离,采用预先配置的二段洗涤水对

固相进行再次喷淋洗涤,完成后分析其固、液相主要组分含量。

具体流程如图 2 所示。

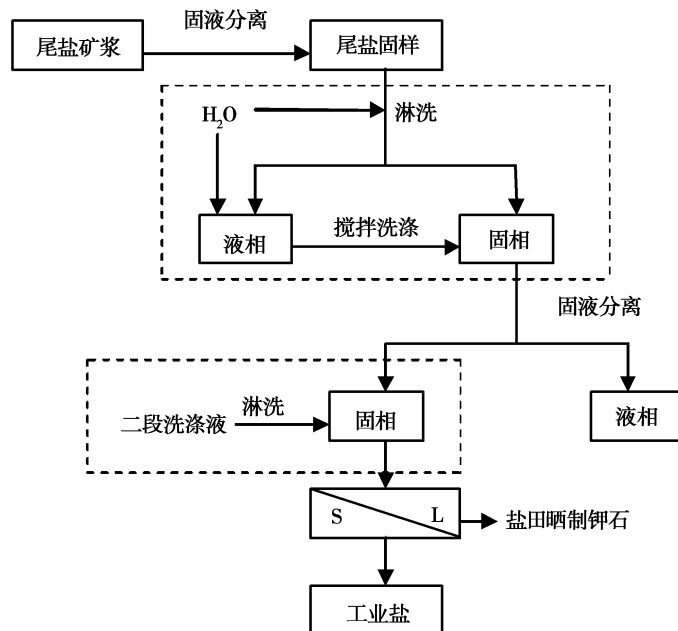


图 2 试验流程图

Fig. 2 The test flow diagram

3 试验结果与讨论

表 3 一段、二段洗涤固、液相组分含量分析结果

Table 3 The component of solid phase and liquid phase for the first and the second step washing								%
洗涤方式	样品	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	水不溶物	水分
一段洗涤	固相	0.62	90.90	0.81	0.42	0.05	0.09	5.57
	液相	4.81	14.93	7.92	0.34	0.14	—	—
二段洗涤	固相	0.58	92.54	0.69	0.42	0.07	0.11	6.02
	液相	4.93	14.32	8.16	0.35	0.12	—	—

1) 由表 3 可知,经一段洗涤法得到的固相氯化钠含量达到 90.9%,而经二段洗涤法得到的固相氯化钠含量达到 92.54%。

2) 试验固相产品与工业盐标准对比结果见表 4。由表 4 可知,溶解洗涤后所得固相产品氯化钠含量为 92.54%,符合纯碱工艺所需原料要求。

3) 由图 3 可知,尾盐中氯化钾 17.55 g,经二段洗涤后,液相中可回收氯化钾 14.74 g,试验得到氯化钾的溶解转化率为 $(14.74/17.55) \times 100 = 84.99\%$ 。柴达木盆地每年副产 $1\,000 \times 10^4$ t 以上尾盐,如果通过溶解回收,可回收 29.5×10^4 t 氯化钾,对提升我国钾盐资源利用率、缓解钾矿紧缺局面具有重大意义。

表 4 试验固相产品指标与纯碱原料指标对比

Table 4 Index comparison of test solid product and soda ash material %

序 号	检测项目	工业盐二级 ¹	纯碱实际生产原料要求 ²	试验结果
1	氯化钠	92.00	>80.5	92.54
2	水分	6.00	<14	6.02
3	水不溶物	0.40	<0.45	0.11
4	钙镁离子	0.60	<0.70	0.31
5	硫酸根离子	1.00	<0.55	0.34

¹工业盐二级指国家标准《工业盐》(GB/T 5462 - 2003)标准指标

²来自《金属镁一体化项目可行性研究报告》纯碱分册指标

4) 工艺物料衡算结果见表 5。从表 5 看出,试验前后各组分质量平衡,符合质量守恒定律,试验结果可靠。

试验过程物料衡算结果如下。

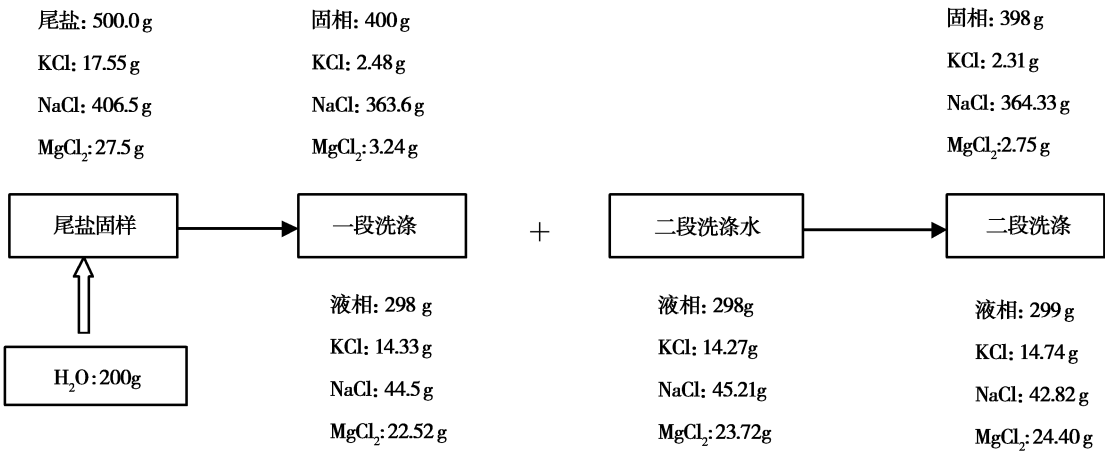


图 3 二段洗涤试验数据物料衡算图

Fig. 3 The diagram for material balance of the second step washing process

表 5 洗涤过程物料衡算误差分析

Table 5 The error analysis of tail salt washing process

	试验	总物料	KCl	NaCl	MgCl ₂
绝对误差/g	一段洗涤	2	0.74	-1.6	1.72
	二段洗涤	1	-0.30	1.66	0.19
相对误差/%	一段洗涤	0.29	4.22	-0.40	6.33
	二段洗涤	0.14	-1.76	0.41	0.71

4 结 论

1) 通过试验获得的浮选尾盐溶钾洗盐工艺流程为:尾盐矿浆经浓密,提高料浆浓度;然后将浓缩料放到过滤机进行过滤,滤饼加水进

行淋洗,再利用二段洗涤水进行搅拌洗涤,依次循环,节约用水;得到的产品盐送往纯碱装置,含钾饱和卤水送到盐田蒸发提取氯化钾。

2) 浮选尾盐经过溶钾洗涤后,浮选尾盐精制效果明显,产品盐中氯化钠含量达 92.54%,符合纯碱所需的工业氯化钠标准。

3) 浮选尾盐经溶解洗涤,进一步回收氯化钾近 30×10^4 t,相当于新增一座大型钾矿,提高钾资源利用率;而且氯化钠作为纯碱原料,实现了尾盐的梯级综合利用,促进盐湖循环经济发展具有重要意义。

4) 浮选尾盐经二段洗涤精制氯化钠,钾盐综合回收率达到 84.99%。

参考文献:

- [1] 祝寿琨. 一种全新的盐水精制工艺[J]. 中国氯碱, 2000, (7): 6-8.
- [2] 孙勤, 曾少行. 精盐水质量对氯碱生产的影响及对策[J]. 氯碱工业, 2000, (12): 7-10.
- [3] 费红丽, 刘云凤. 国内盐水精制工艺的技术进展及应用[J]. 氯碱工业, 2003, (12): 8-14.
- [4] 姜革, 潘杰, 张坚. 化盐的淡盐水配制[J]. 中国氯碱, 2001, (4): 7-8.
- [5] 王玉康. 原盐洗涤工艺在精盐制备中的应用[J]. 氯碱工业, 2004, (3): 6-7.
- [6] 何冠平, 杨森. 一次盐水系统工艺设计改进[J]. 中国氯碱, 2006, (10): 10-11.
- [7] 刘够生, 张莉娜, 刘心纯, 等. 三种不同原料尾盐的氯化钠一次精制过程比较[J]. 盐业与化工, 2009, (5): 33-37.

The Experimental Research on Cascade Utilization of Flotation Salt in the Potash Fertilizer Production

WANG Shi-jun^{1,2}, HOU Yuan-sheng^{1,2}, LI Zhong-hua¹,

QU Xiao-rong^{1,2}, CAO Hai-yan¹, MO Xu-gong¹

(1. *The Key Laboratory of Salt Lake Resources Comprehensive Utilization of Qinghai Province, Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd., Golmud, 816000, China*; 2. *National Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Golmud, 816000, China*)

Abstract: Qaidam basin is an important potash fertilizer base in China. The annual output of more than 7 million tons of potassium chloride, and more than 10 million tons of tail salt as the by-product of which the main component being sodium chloride mixed with small number of potassium chloride. By researching the refinement process, potassium chloride and sodium chloride can be further recycled as the raw materials of soda ash, which realizing the cascade utilization of tail salt and promoting the development of salt lake circular economy significantly. The experiments show that the secondary cleaning process of potash flotation salt, in combination with spray and mixing washing processing, sodium chloride content of the product reached 92.54% (wet basis), which conformed to the requirements of the ammonia soda index through soda ash purifying. The more, potassium chloride is enriched to a certain degree concentration in the mother liquor after recycling which can be used as the raw material of potash production.

Key words: Potash; Flotation tail salt; Two steps washing; Cascade utilization