

DOI:10.12119/j.yhyj.202003007

柴达木低品位固体钾矿溶解转化率与品位关系

王兴富,王石军,王罗海,田红斌,刘万平,刘斌山

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

摘要:我国是缺钾大国,探明的可溶性钾盐十分有限,柴达木盆地是我国盐湖钾盐的聚集地,含水层骨架中含有数亿吨低品位固体钾矿,开发出这些低品位固体钾盐对增加国内钾肥供给,保障粮食安全具有重大意义。青海盐湖工业股份有限公司历经十年开发出低品位固体钾盐的浸泡式溶解转化方法,试验表明,固体钾盐的溶解转化率随固体钾品位的增加而增加,累计溶解转化率为 56%~98%。该技术在柴达木多个盐湖得到推广应用,察尔汗盐湖保有固体钾盐达 2.96×10^8 t,平均品位 KCl 为 1.24%,根据试验数据回归分析溶解转化率 77%,可溶解转化出钾盐(KCl)约 2.28×10^8 t,柴达木盆地盐湖保有 3.43×10^8 t 固体钾盐,平均品位 KCl 为 1.25%,溶解转化率 78%,可溶解转化出钾盐(KCl) 2.68×10^8 t,大幅度增加了钾盐储备量。

关键词:钾盐;浸泡式溶解转化方法;水盐体系;相图;溶解度;溶解转化率

中图分类号:TQ 028.8

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)03-0061-05

我国是一个农业大国、贫钾大国,截止 2013 年底我国保有钾盐基础储量仅 3.4×10^8 t K_2O (折氯化钾 5.4×10^8 t,国土资源部信息中心编著,世界矿产资源年评 2014)。柴达木盆地盐湖是我国钾镁盐矿的聚集地,探明钾盐储量占全国的 80%,其中察尔汗盐湖、马海盐湖、西台吉乃尔探明低品位固体钾矿($0.5\% \leq KCl < 3.0\%$)资源量 3.43×10^8 t,平均品位为 1.25%,远低于我国采用的《盐湖和盐类矿产地质勘查规范》(DZ/T0212-2002)中推荐的工业品位 8.0%,也远低于世界标准 15.0%~18.0%;但我国低品位固体钾矿主要以钾石盐、光卤石等形式存在,具有可溶性,项目组在国家十一五科技支撑计划的支持下,开展了一系列试验,突破了浸泡式溶解转化技术,并在多个矿区开展了工程化实施和应用,因此研究固体钾品位与溶解转化率相互关系,对指导低品位固体钾盐矿开采、增加钾盐战略储备,保障我国钾工业可持续发展具有重大意义。

1 试验方法

溶解转化试验在一定的单元容器(2.8 m^3 铸铁槽)进行。固体溶质重量采用称量法,加入溶剂及放出溶液采用容积与比重计相结合计量法。

试验方法:1. 选择好固体溶质,在选定容器中置入称量好的溶质,并确定其组成。2. 制作好溶剂,测量比重、分析化学组成。3. 通过溶剂槽阀门缓慢向容器溶质中注入溶剂,直到完全淹没固体溶质。4. 定期从溶质容器或底部阀门采集溶解过程液,测量卤水比重、分析化学组成,当卤水比重接近理论计算饱和液比重时,分析其化学组成,检验 KCl、NaCl、 $MgCl_2$ 三者关系是否共饱和(KCl、NaCl、 $MgCl_2$ 共饱和是指在某一 $MgCl_2$ 浓度下,溶液中 KCl、NaCl 接近上限,固体中 KCl、NaCl 不再溶解,依据相图理论和溶解度数据,常温下共饱和点三者百分含量之和为 $27\% \pm 0.5\%$),以确认本次试验是否终止、继而进入下一次试验。5. 当确

收稿日期:2017-07-19;修回日期:2019-03-31

基金项目:国家十一五科技支撑重点计划项目(2006BAB09B01)

作者简介:王兴富(1962-),男,高级工程师,长期从事盐湖钾盐采矿研究。Email:fxw8448013@sina.com。

通信作者:王石军(1968-),男,高级工程师,长期从事钾盐开采及综合利用研究。Email:448904@163.com。

认卤水组成达到饱和时,通过阀门自流出溶解完成液,结束本次试验。6. 进行物料平衡计算和固体钾矿品位推算,如果溶解完成液 KCl 品位介于 0.5% ~ 1%,且固体钾接近理论上计算的溶解开采临界品位(理论计算的溶解开采临界品位是

指最后一次溶出液 KCl 含量维持在 0.50% 时的固体钾矿品位,它不随溶质品位、温度或溶解时间的变化而变化,理论和实验证明,固体钾溶解开采临界品位约 0.30%),结束本样品全部试验,否则进入本样的下一次溶解试验。试验流程见图 1。

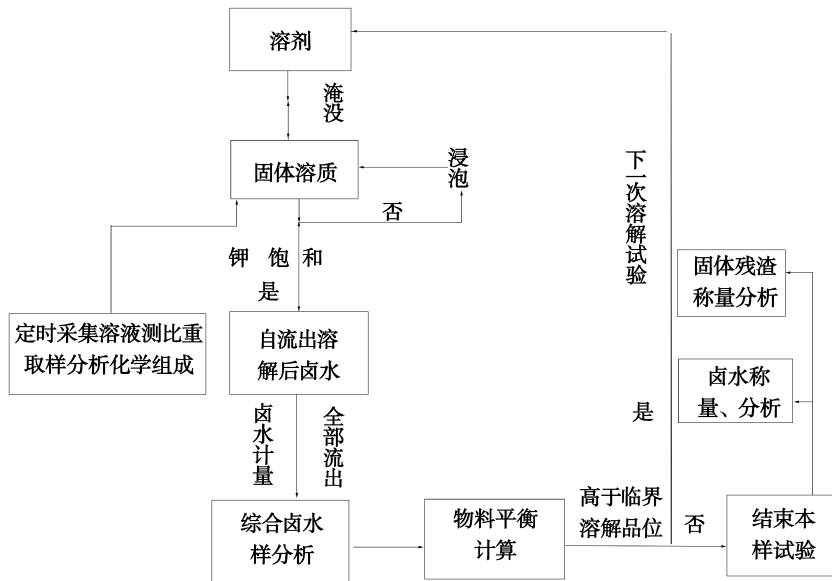


图 1 固体钾矿溶解转化试验流程图

Fig. 1 The test flow chart of dissolution-transformation of solid potassium ore

2 试验结果

项目组共选取了七组不同 KCl 品位固体矿样作为溶质样品,进行了溶解转化试验,分别编号为 K_I、K_{II}、K_{III}、K_{IV}、K_V、K_{VI}、K_{VII}。选取的固体溶质样品中最低 KCl 品位为 0.44%,最高 KCl 品位为 9.23%。制作的溶剂卤水平均比重 1.175 ~ 1.228 g/cm³,KCl 含量 0.10% ~ 0.44%,具体组分数据见表 1。

固体溶质的基本情况如下:从察尔汗盐湖各个采卤渠道断面直接采集,全部为干矿样,视试验容器大小采集相应数量样品。采集后进行简分

析,主要组份为 NaCl、MgCl₂、KCl (见表 1),多样分析显示伴生微量元素 Li、B、Br、I 平均含量分别为 58.48 × 10⁻⁶、158.46 × 10⁻⁶、6.62 × 10⁻⁶、2.34 × 10⁻⁶,其它为水不溶物,对固体钾的溶解效率无影响。

溶矿溶剂的选择原则:为便于工业化操作,溶矿溶剂分为镁溶剂(采用老卤水直接混制)、钠溶剂(采用石盐溶解制取)、镁钠综合溶剂(通过老卤、尾盐水与石盐制取),七组试验中确定了 3 组镁钠综合溶剂、2 组镁溶剂和 2 组钠溶剂。相图理论显示三种溶剂均具有溶解固体钾矿的良好效果,考虑到不破坏地层结构的稳定性,防止次生地质灾害发生,生产宜采用镁钠综合溶剂。

表 1 固体溶质与溶剂卤水主要组分含量表

Table 1 Main components content in solid solute and solvent brine

实验编号	固体溶质重量及主要组分含量				溶剂卤水比重及主要平均组分含量			
	重量/kg	KCl/%	NaCl/%	MgCl ₂ /%	比重/(g·cm ⁻³)	KCl/%	NaCl/%	MgCl ₂ /%
K _I	1 193.3	0.44	82.75	0.86	1.224	0.35	8.25	16.60
K _{II}	2 050.0	0.85	60.86	1.58	1.201	0.20	0.64	20.70

续表 1:

实验编号	固体溶质重量及主要组分含量				溶剂卤水比重及主要平均组分含量			
	重量/kg	KCl/%	NaCl/%	MgCl ₂ /%	比重/(g·cm ⁻³)	KCl/%	NaCl/%	MgCl ₂ /%
K _{III}	5 170.0	1.47	69.8	3.63	1.225	0.35	8.25	16.60
K _{IV}	4 725.0	1.73	69.31	3.75	1.175	0.42	18.50	2.51
K _V	4 500.0	2.56	61.73	4.58	1.180	0.44	18.72	2.73
K _{VI}	1 193.3	4.56	81.6	1.82	1.228	0.35	7.72	17.18
K _{VII}	140.5	9.23	39.02	15.02	1.190	0.10	0.97	19.18

根据试验流程和水盐体系相图理论,对七组不同 KCl 品位固体溶质样品进行溶解转化试验, K_I、K_{II}、K_{III}、K_{IV}、K_V、K_{VI}、K_{VII} 样品分别累计进行了 2、5、4、6、10、6 和 8 次重复溶解过程;累计溶解转化固体 KCl 重量分别为 2.98 Kg、12.72 Kg、60.17 Kg、69.80 Kg、105.40 Kg、50.58 Kg 和 12.71 Kg; 固体 KCl 累计溶解转化率分别为 56.76%、73.00%、79.17%、85.39%、91.49%、92.95% 和 98.01%。具体数据见表 2。

需要说明的是,由表 2 可知,固体钾在溶解转化过程中,部分溶质 MgCl₂、NaCl 累计溶解转化率

为负数。MgCl₂ 累计溶解转化率为负数,实质上 K_I、K_{VI} 两组溶质中的钾为钾石盐,或 MgCl₂ 含量低,浸泡溶解后固体吸附了部分溶剂母液(变为持水度卤水),从而使 MgCl₂ 损失。NaCl 累计溶解转化率为负数,实质上 K_I、K_{III}、K_{IV}、K_V、K_{VI} 四组溶剂为镁钠溶剂或钠溶剂,溶剂中 NaCl 含量高,与固体钾矿溶解过程中,KCl 溶解度大把 NaCl 置换出来,导致 NaCl 在盐层中结晶析出,从而导致溶出液中 NaCl 损失大。为避免地层中结盐堵塞孔隙,生产中应力求降低溶剂中 NaCl 含量,尽可能采用镁含量较高的镁钠溶剂。

表 2 溶解转化试验结果表

Table 2 The results of dissolution-transformation test

试验标号	试验累计			固体溶质主要组分 累计溶解量/kg			累计溶解转化率/%		
	溶剂注入量/m ³	次数	总时间/h	KCl	NaCl	MgCl ₂	KCl	NaCl	MgCl ₂
K _I	0.55	2	364.5	2.98	-14.35	-16.37	56.76	-1.45	-159.51
K _{II}	1.35	5	344.8	12.72	35.76	9.41	73.00	2.87	29.05
K _{III}	3.28	4	577.0	60.17	-130.75	57.17	79.17	-3.62	28.33
K _{IV}	3.25	6	366.5	69.80	-254.20	138.70	85.39	-7.76	78.28
K _V	4.14	10	638.0	105.40	-311.10	145.60	91.49	-11.20	70.65
K _{VI}	1.89	6	813.0	50.58	-45.47	-43.43	92.95	-4.67	-199.97
K _{VII}	0.72	8	1088.0	12.71	11.38	14.15	98.01	20.76	67.05

3 结果分析

根据试验结果分析数据,进行回归分析,固体

钾溶解转化率与固体钾矿品位关系如图 2 所示,当固体中钾盐逐步溶解,剩余残渣 KCl 含量(剩余残渣 KCl 含量是指固体钾矿经溶剂浸泡溶解完成后,最终固体中 KCl 的含量)至理论溶解开采

临界品位 0.30% 左右时, 固体 KCl 的溶解转化率随着固体矿中 KCl 品位增加而升高。当固体 KCl 品位为 0.44% 时, 溶解转化率为 56.76%; 当固体 KCl 品位为 9.23% 时, 溶解转化率达到 98.01%。

另外从图 2 所示, 固体钾矿 KCl 品位从 0.44% 增加到约 1.00% 时, 溶解转化率从 56.75% 提升至约 75.00%, 提升了约 18.25%, 提升效果相对明显。固体 KCl 品位为 1.50% 时, 溶

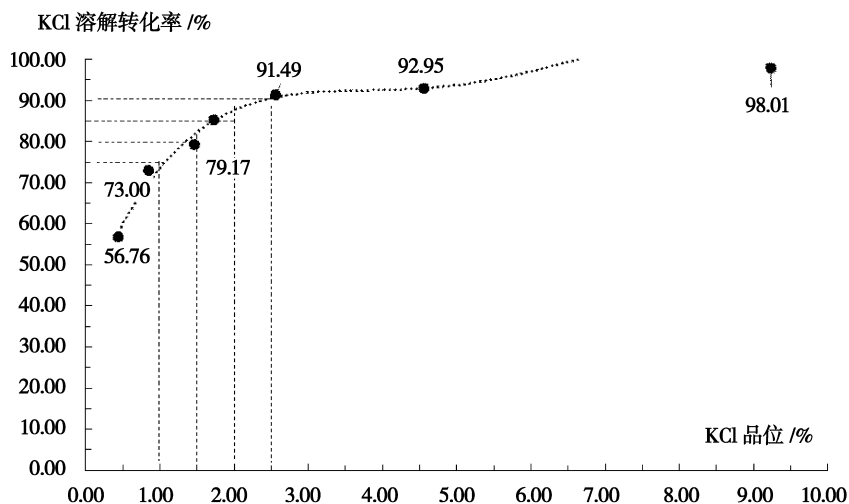


图 2 固体钾矿溶解转化率与固体钾矿品位(KCl%)关系图

Fig. 2 Diagram of the conversion rate with solid potassium ore grade

4 结 论

1) 项目组开发的固体钾矿的浸泡式溶解转化技术主要流程为固体钾盐溶解转化区划分、溶剂制取、溶剂输送、溶剂浸泡、动态监测、卤水开采等环节, 对低品位固体钾矿具有良好的选择性溶解转化效果, 试验与实践表明, 不破坏地层骨架, 无次生地质灾害, 是一种完全绿色的高效开采工艺。

2) 当固体 KCl 溶解至理论溶解开采临界品位时, 固体 KCl 的溶解转化率随着固体矿中 KCl 品位增加而升高。当固体 KCl 品位在 0.44% ~ 1.00% 之间时, 溶解转化率约在 56.00% ~ 75.00%。当固体 KCl 品位在 1.00% ~ 2.50% 之间时, 溶解转化率约在 75.00% ~ 90.00%, 固体 KCl 品位每增加约 0.50%, 溶解转化率相应提高约 5.00%。当固体 KCl 品位大于 2.50% 之间时,

溶解转化率超过 80.00%; 固体 KCl 品位为 2.00% 时, 溶解转化率超过 85.00%; 固体 KCl 品位为 2.50% 时, 溶解转化率超过 90.00%; 在固体 KCl 品位在 1.00 ~ 2.50% 之间, 当固体 KCl 品位每增加 0.50%, 溶解转化率相应约提高 5.00%。当 KCl 品位大于 2.50% 时, 随着 KCl 品位的逐渐增加, 溶解转化率由 90.00% 逐渐提升至 98.00%, 但提高幅度相对逐渐减少。

溶解转化率超过 90.00%。

3) 察尔汗盐湖现保有低品位固体钾矿约 2.96×10^8 t, 平均品位为 1.24%, 根据试验结果内插溶解转化率按 77.00% 计算, 可溶解转化出钾矿约 2.28×10^8 t。

4) 柴达木盆地察尔汗盐湖、马海盐湖、西台吉乃尔盐湖等共有 3.43×10^8 t 未上表低品位固体钾矿, 平均品位为 1.25%, 根据试验数据内插溶解转化率按 78.00% 计算, 可溶解转化出钾(KCl)约 2.68×10^8 t, 使我国可采钾盐储量较五十多年勘查保有储量增加 1/3, 是我国钾盐开发技术的重大突破, 可保障我国钾肥现有规模较长时期的持续发展。

参考文献:

- [1] 国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评(2014)[M]. 北京:地质出版社, 2014:11.
- [2] 青海省国土资源厅, 青海省财政厅. 青海柴达木盆地盐湖矿产资源综合利用示范基地建设总体规划[A]. 西宁:青海省

- 国土资源厅,2011:12.
- [3] DZ/T 0212-2002. 盐湖和盐类矿产地质勘查规范[S].
- [4] 青海盐湖工业股份有限公司,柴达木难开发钾矿高效开采技术研究报告[R]. 格尔木:青海盐湖工业股份有限公司,2012:10.
- [5] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社,2002:5.
- [6] 青海省地质局第一地质队. 察尔汗盐湖钾镁盐矿床储量报告[R]. 格尔木:青海省第一地质队,1967:12.
- [7] 青海钾肥厂. 青海省格尔木市察尔汗盐湖钾镁盐矿床地质综合报告[R]. 格尔木:青海钾肥厂,1988:9.

Relationship of Conversion Rate with Solid Potash Content for Qaidam Low-grade Solid Potash

WANG Xing-fu ,WANG Shi-jun ,WANG Luo-hai ,TIAN Hong-bin ,LIU Wan-ping ,LIU Bin-shan
 (The Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources of Qinghai Province ,
 National Engineering Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources ,
 Qinghai Salt Lake Industry Co. ,Ltd. ,Golmud ,816000 ,China)

Abstract: China is a large potassium-deficient country, and the proven soluble potassium salt are very limited. The Qaidam Basin is a gathering place of Salt Lake potassium salt in China. The aquifer skeleton contains hundreds of millions of tons of low-grade solid potassium mines. Developing these low-grade solid potassium salt is of great significance to increase the supply of domestic potassium fertilizer and ensure food security. For this reason, Qinghai Salt Lake Industry Co. , Ltd. has developed the immersion dissolution and transformation method of low-grade solid potassium salt over ten years. The test shows that the dissolution and transformation rate of solid potassium salt increases with the increase of solid potassium grade, and the cumulative dissolution and transformation rate is 56% ~ 98%. This technology has been popularized and applied in many Salt Lakes in Qaidam, and the retention of solid potassium salt in Qarhan Salt Lake reaches 2.96×10^8 t. The average grade of KCl is 1.24%. According to the regression analysis of test data, the dissolution conversion rate is 77%. The soluble converted potassium salt (KCl) is about 2.28×10^8 t. The Qaidam Basin Salt Lake has 3.43×10^8 t solid potassium salt, the average grade of KCl is 1.25%, the dissolution conversion rate is 78%. The soluble converted potassium salt (KCl) is 2.68×10^8 t, which greatly increases the potassium salt reserves.

Key words: Potash ore; Immersion dissolved transformation method; Salt-water system; Phase diagram; Solubility; Conversion rate of dissolution