



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103787372 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201410057552. 6

(22) 申请日 2014. 02. 19

(71) 申请人 中国科学院青海盐湖研究所

地址 810008 青海省西宁市新宁路 18 号

(72) 发明人 聂锋 李丽娟 宋富根 刘志启

曾忠民 姬连敏 时东 田泽黎

刘大伟 赖培明

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318

代理人 杨小蓉

(51) Int. Cl.

C01D 3/08 (2006. 01)

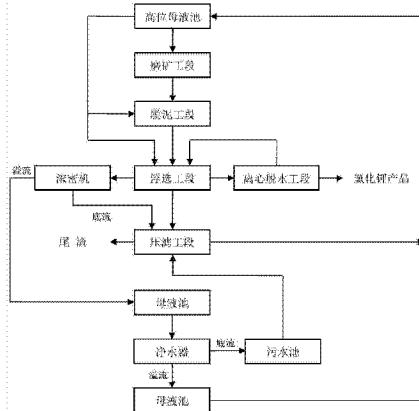
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

从高含泥低品位钾石盐矿提取氯化钾的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从高含泥、低品位钾石盐矿提取氯化钾的方法，包括如下步骤：1) 将钾石盐矿经破碎、研磨得到矿石颗粒；2) 将矿石颗粒和溶剂混合配制成质量浓度为 25 ~ 40% 的料浆，经脱泥得到脱泥后的精矿；3) 将脱泥后的精矿用氯化钾和氯化钠的共饱和母液配制成为浓度为 20 ~ 30% 的矿浆，同时加入矿泥抑制剂、捕收剂，对得到的矿浆进行粗选，得到粗精选矿和待扫选矿；所述粗精选矿经两级以上的精选得到精选泡沫，所述精选泡沫经脱水得到氯化钾产品。本发明不仅解决了废矿堆积的问题，而且解决了环保问题，充分利用了资源，变废为宝，其经济效益和社会效益较显著。



1. 一种从高含泥、低品位钾石盐矿提取氯化钾的方法,包括如下步骤:

1) 将钾石盐矿经破碎、研磨得到矿石颗粒;所述钾石盐矿中含泥量为20~40wt%,氯化钾含量为10~19wt%;

2) 将矿石颗粒和溶剂混合配制质量浓度为25~40%的料浆,经脱泥脱除不少于30%的泥,得到脱泥后的精矿;

3) 将脱泥后的精矿用氯化钾和氯化钠的共饱和母液配制浓度为20~30%的浮选矿浆,加入矿泥抑制剂和捕收剂,然后进行粗选,得到粗精选矿和待扫选矿;所述粗精选矿经一级以上的精选得到精选泡沫,所述精选泡沫经脱水得到氯化钾产品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤3)还包括将待扫选矿经一次以上的扫选得到扫选尾矿,所述扫选尾矿经脱水得到废盐和扫选液,所述扫选液用于步骤1)研磨的液体介质。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述研磨为球磨或棒磨,研磨的液体介质为氯化钾和氯化钠的饱和溶液。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述脱泥包括不少于两级的水力旋流脱泥。

5. 根据权利要求4或2所述的方法,其特征在于,所述脱泥包括一级水力旋流脱泥和二级水力旋流脱泥,所述一级水力旋流脱泥后得到的溢流经二次水力旋流脱泥后得到二次溢流和二次底流;所述二次底流和一级水力旋流脱泥产生的底流,经二级水力旋流脱泥,得到脱泥后的精矿。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述矿泥抑制剂为羧甲基纤维素,所述羧甲基纤维素的用量为300~1200g/t原矿。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤3)还包括向浮选矿浆中加入分散剂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述分散剂为水玻璃,用量为1200~4800g/t原矿。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述捕收剂为十八胺,用量为200~500g/t原矿。

10. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述精选泡沫和扫选泡沫脱除的水用于浮选浆料的配制。

11. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述二次溢流经浓密机处理得到浓密机溢流和浓密机底流;所述浓密机底流经过滤得到滤液,该滤液用于步骤1)研磨的液体介质;

所述浓密机溢流经絮凝剂处理后进入净水器,得到底流和溢流;得到的底流经过滤得到滤液,该滤液用于步骤1)研磨的液体介质;得到的溢流用于步骤1)研磨的液体介质。

从高含泥低品位钾石盐矿提取氯化钾的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及盐湖化学领域,具体涉及一种从高含泥、低品位钾石盐矿提取氯化钾的产业化生产。

背景技术

[0002] 世界钾资源极为丰富,绝大部分为地下固体钾盐矿,少部分为含钾卤水,资源分布主要集中在加拿大、俄罗斯、白俄罗斯和德国,四国钾盐储量占世界总量的93%。我国钾盐资源匮乏,主要以盐湖型钾盐矿为主,集中分布在青海、新疆、西藏等省区,已探明的钾资源主要分布在青海柴达木盆地的察尔汗和新疆的罗布泊;而盐湖型钾盐矿床固体钾盐少,并且其开采存在技术上的困难。

[0003] 云南省思茅地区勐野井钾盐矿,与国际富含钾石盐矿资源相比较,具有氯化钾含量低和杂质种类多等特点。其从外观可划分为两种类型的钾石盐矿:一种是青灰色钾石盐矿,氯化钾含量13%~19%,水不溶物一般在5%以下,个别达10%;另一种是灰绿色钾石盐矿,氯化钾含量10%~16%,水不溶物一般在30%~40%左右,个别达45%,该矿的水不溶物中含有大量粘土成份,特别是结构复杂,给采矿和加工带来很大困难。

[0004] 迄今为止,对高含泥、低品位钾盐矿的加工技术相关的研究和工业化报道比较鲜见。灰绿色钾石盐矿含粘土类水不溶物量高,必须通过脱除细泥才能用于生产钾肥,灰绿色钾石盐矿的脱泥是一项关键技术。采用简单的传统水力旋流器机械脱泥方法,所得精矿水不溶物总含量中,细泥状不溶物含量占总量的55%左右,极细泥与母液混合为一体,极难分离。灰绿色钾石盐含有大量的水不溶物,在磨矿和浮选作业过程解离得到很细的泥状分散物,这些泥状分散物具有很强的活性,会吸附钾盐的捕收剂,成为钾盐的抑制剂,降低钾盐的浮选收率。尽管在脱泥过程可以除去的部分细泥,但在浮选作业中,经过多次高强度擦洗,含在盐类及粗粒物料的细泥又会被解离出来而对浮选造成不良影响。在脱泥过程和浮选过程中,料浆中的母液含有极细微粒级的水不溶物,与母液混为一体难于分离,造成循环母液中杂质的积累,给钾石盐加工造成极大的困难。

[0005] 专利文献CN102976364A中公开了一种高含泥钾石盐矿的加工方法,通过对高含泥钾石盐矿进行高温焙烧,改变泥砾质的物理、化学性质,然后再进行浮选的提取氯化钾。胡秀元介绍了上海化工设计院采用溶解结晶法对云南钾石盐矿的一些研究工作。徐勤堂采用水溶法采卤、热泵蒸发制盐和真空冷结晶技术回收氯化钾的工艺流程进行云南江城钾石盐矿床的开发。上述方法均存在工艺技术复杂、能源消耗大、成本高等缺陷,从而导致其在工业上无法应用。

[0006] 中国专利文献CN102008999B、CN101982412B、CN103145152A公开的方法主要研究对象是高品位氯化钾(35%~50%),水不溶物含量低的(2%~8%)钾石盐矿的加工,而我国云南江城勐野井的灰绿色钾盐矿属于低品位($KCl \leq 13\%$)、高粘土(水不溶物 $\geq 30\%$)钾盐矿。多年来,采富矿弃贫矿,使现有采矿井内积存了大量的灰绿色贫矿,严重影响了生产的正常进行及企业的生存和发展。按地质报告总储量计,灰绿色钾石盐矿占60%左右,而使用

现有的技术无法对这些钾盐矿进行处理,造成了资源的浪费。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术中难以提取高含泥(水不溶物:20%~45%)、低品位(KCl:10%~19%)钾石盐矿中氯化钾困难的问题,提供一种从高含泥低品位钾石盐矿中提取氯化钾的方法。

[0008] 本发明提供的从高含泥、低品位钾石盐矿提取氯化钾的方法,包括如下步骤:

[0009] 1) 钾石盐矿经破碎、研磨得到矿石颗粒。所述钾盐矿石中含泥量为20~40wt%,氯化钾含量为10~19wt%。

[0010] 所述矿石可以为灰绿色钾石盐原矿或其与青灰色钾石盐矿的混合矿,或者任何其他含有氯化钾以及泥的矿石组合物,只要其含泥量在一定范围内,其均可以适用于本发明的方法。

[0011] 优选的,所述破碎将钾石盐矿粉碎至小于40mm的矿石颗粒,然后再进行研磨。

[0012] 本领域技术人员可以根据需要自行选择破碎后矿石颗粒的粒度,比如将矿石盐矿粉碎至30mm,然后再研磨至1~2mm,并根据欲研磨的粒度大小设定相应的破碎和研磨参数。优选的,选择2mm作为最终矿石颗粒的粒径,过小的粒径虽然有利于后续的处理,但是无疑会带来成本的提升;而过大的粒径则不利于后续过程中氯化钾的提取。

[0013] 优选的,所述研磨为球磨或者棒磨,研磨液体介质为氯化钾和氯化钠的共饱和溶液。球磨时,破碎后的钾石盐矿可经摆式给料机、皮带秤进入棒磨机或球磨机,同时在磨机入口处加入从高位槽自流下来的氯化钾和氯化钠的共饱和溶液,磨机出口矿浆经过水旋分级机或螺旋分级机进行矿物的粒度筛选,使粒度控制小于一定范围的矿物颗粒进入下一工艺流程,而粒度大于此范围的矿物返回棒磨机或球磨机,继续进行研磨。

[0014] 2) 将矿浆和溶剂混合配制成质量浓度为25~40%的料浆,经脱泥得到脱泥后的精矿。

[0015] 优选的,所述脱泥包括不少于两级的水力旋流脱泥,每一级的水力旋流脱泥均得到相应的溢流和底流,其中底流用于下一级水力旋流脱泥,所述脱泥后的精矿为末级水力旋流脱泥得到的底流。

[0016] 更优选的,所述水力旋流脱泥得到的溢流经二次水力旋流脱泥得到二次溢流和二次底流;所述二次底流和所述水力旋流脱泥得到的底流,经下一级水力旋流进一步脱泥。前述的溢流中也含有氯化钾,如果不对其进行处理必然带来产品的浪费和收率的降低,本发明通过对前述溢流进行二次水力旋流脱泥,进而将溢流中含有的氯化钾与不溶物或者泥进一步分离,得到相应的二次溢流和二次底流;其中,二次溢流中由于包含了较多的不溶物或者泥,对其进行再次提钾已经没有太多的意义;二次底流中由于其中含有的不溶物或者泥已经进一步脱除,将其进行下一级的水力旋流脱泥,进而得到不溶物含量进一步降低的料浆。进行多级水力旋流脱泥,可以得到脱除40~51%不溶物或泥的精矿。

[0017] 脱泥的级数应当根据实际情况确定,过高的脱泥级数会带来能源的浪费和潜在产品损失。优选的,所述脱泥包括两级水力旋流脱泥。所述脱泥包括两级水力旋流脱泥,其中一级水力旋流脱泥后得到的溢流经过二次水力旋流脱泥后得到二次溢流和二次底流;所述二次底流和一级水力旋流脱泥产生的底流,经二级水力旋流器脱泥,得到脱泥后的精矿。更

优选的，二级水力旋流脱泥形成的溢流被返回经一级水力旋流再次脱泥，或与料浆混合后再进行脱泥。

[0018] 优选的，经过二级水力旋流器脱泥，脱泥率为40—51%，氯化钾的回收率为57—72%。

[0019] 优选的，所述溶剂为氯化钾和氯化钠的共饱和母液。

[0020] 3) 将脱泥后的精矿用溶剂配制成浓度为20～30%的矿浆，同时加入矿泥抑制剂和捕收剂，对得到的料浆进行粗选，得到粗精选矿和待扫选矿；所述粗精选矿经一级以上的精选得到精选泡沫，所述精选泡沫经脱水得到精选滤液和氯化钾产品。

[0021] 本浮选工艺与国内生产氯化钾的对应的浮选工艺相比，原料的水不溶物的含量要高很多，别的工艺对于水不溶物的含量在10%左右的料浆浮选已经存在效率以及后处理的问题，而本工艺经过脱泥后的原料，水不溶物的含量仍在28～32%之间，使用传统方法根本无法处理，而通过加入矿泥抑制剂，可以使大部分的泥或者不溶物的亲水性进一步的提高，防止其上浮，进入浮选后的泡沫。

[0022] 更优选的，步骤3)还包括向矿浆中加入分散剂。加入分散剂后，可以使的料浆中的各组分更好的分散，防止泥不溶物等的聚集，进一步的提高浮选的效率。对于具体的分散剂，本领域技术人员可以根据实际的需要从常见的分散剂中选择。在本发明的一个实施例中，在添加一般的抑制剂羧甲基纤维素之外，还加入了一定的水玻璃做为分散剂。将抑制剂和分散剂混合使用，这在本工艺是一个创新。本工艺适应范围更宽。

[0023] 优选的，所述步骤3)的溶剂为氯化钾和氯化钠的共饱和溶液。

[0024] 优选的，矿泥抑制剂作用时间为3～5分钟，捕收剂的作用时间为2～5分钟。

[0025] 优选的，粗选时浮选时间为5～10分钟。

[0026] 优选的，步骤3)还包括将待扫选矿经两次以上的扫选得到扫选尾矿，所述扫选尾矿经过滤得到废盐和扫选滤液，所述扫选滤液用于脱泥后的精矿矿浆的配制。

[0027] 优选的，所述步骤3)还包括将所述精选滤液和脱泥后的精矿混合，并配制料浆。

[0028] 优选的，所述矿泥抑制剂为羧甲基纤维素和水玻璃，其用量为羧甲基纤维素300—1200g/t原矿，水玻璃1200—4800g/t原矿。

[0029] 优选的，所述捕收剂为十八胺，用量为200—500g/t原矿。

[0030] 对于粗选、扫选和精选的过程而言，本领域技术人员可以根据需要灵活选择。优选的，所述步骤3)包括一次粗选，两次扫选和三次精选；所述两次扫选包括一次扫选和二次扫选；所述一次扫选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，浮选时间为3—7分钟；二次扫选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，浮选时间为3—7分钟；所述三次精选中，第一次精选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，羧甲基纤维素为50—70g/t原矿，浮选时间为4—8分钟，第二次精选浮选时间为3—6分钟，第三次精选浮选时间为3—6分钟。上述浮选工艺参数，比如浮选时间和药剂，是可以根据实际需要进行变更的，本领域技术人员可以根据需要进行相应的更改，比如适当的调节初选、精选以及扫选的时间，以使的浮选过程更加有效率和更加经济。

[0031] 在本发明的一个实施例中，料浆进入浮选槽进行粗选作业，浮选时间为5—10分钟。浮选工艺流程为一次粗选、二次扫选、三次精选。一次扫选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，浮选时间为3—7分钟；二次扫选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，浮选时间为3—7分钟；一次精选加药用量：十八胺为30—80g/t原矿，羧甲基纤维素为50—70g/t原矿，浮选

时间为 4-8 分钟。二次精选浮选时间为 3-6 分钟，三次精选浮选时间为 3-6 分钟。经过二次扫选后的尾矿进入压滤机，滤渣排入堆渣场，滤液进入母液池。而经过三次精选泡沫进入水力旋流器进行初步脱水。浮选工艺段的浮选收率 45-60%，尾矿的氯化钾含量为 3-9%。

[0032] 优选的，二次溢流经浓密机处理得到浓密机溢流和浓密机底流；所述浓密机底流经过滤得到滤液，该滤液用于步骤 1) 研磨的液体介质；

[0033] 所述浓密机溢流经絮凝剂处理后，然后经净水器处理得到到底流和溢流；得到的底流经过滤得到滤液，该滤液用于步骤 1) 研磨的液体介质；得到的溢流用于步骤 1) 研磨的液体介质。

[0034] 优选的，所述絮凝剂为聚丙烯酰胺或聚氯化铝，或其组合物。

[0035] 优选的，所述方法还包括将浓密池溢流、精选泡沫经水力旋流分离脱除的水、离心机脱除的水，浮选尾矿脱除的水混合，并加入净水剂，得到的溢流进入高位母液池，底流进入压滤机。

[0036] 本发明采用二级水旋脱泥工艺流程，既提高了精矿质量，又提高氯化钾的收率，脱泥效果满足了浮选工艺的要求。这种脱泥工艺在国内外钾石盐矿加工中是一个创新。

[0037] 本发明在浮选作业中采用分批加药方式、有机和无机的矿泥抑制剂消除和防止细泥的活性，使长期弃置不用高含粘土、低品级灰绿色钾石盐废矿得以更好的开发与利用。

[0038] 本发明通过添加凝聚剂，不仅可以有效的使胶体状细泥凝聚，提高沉降速度，直接回收大部分母液，而且获得了高质量的循环母液，为脱泥和浮选作业奠定了成功的基础。

[0039] 本发明与现有技术相比，由于使用的原料为固体钾石盐矿中的废矿，不仅解决了废矿堆积在坑道中，对企业生产的影响问题，而且解决了环保问题，充分利用了资源，变废为宝，其经济效益和社会效益较显著。同时本发明工艺过程简单，设备投资少，能耗低，无污染，得到的氯化钾产品纯度达到 86-93%，尾矿氯化钾控制小于 3-9%，二级脱泥率 40-51%，脱泥工艺氯化钾收率 57-72%，浮选工艺氯化钾收率 45-60%，全流程氯化钾总收率 30-42%。

附图说明

[0040] 图 1、脱泥工艺流程图。

[0041] 图 2、浮选工艺流程图。

[0042] 图 3、母液回收工艺流程图。

具体实施方式

[0043] 以下为本发明的一个优选实施例，其仅用作对本申请的解释而不是限制。

[0044] 将含泥量为 20%-40%、氯化钾含量为 10%-19% 的灰绿色钾石盐原矿或者其与青灰色钾石盐矿的混合矿，用破碎机破碎，得到粒度小于 40 毫米的矿石。破碎后的矿石经摆式给料机，通过皮带秤进入棒磨机或球磨机，同时在磨机入口处加入从高位槽自流下来的氯化钾和氯化钠饱和母液，磨机出口矿浆经过水旋分级机或螺旋分级机进行矿物的粒度筛选，使粒度控制小于 1 毫米矿物进入下一工艺流程，而粒度大于 1 毫米的矿物返回棒磨机或球磨机，继续进行研磨。

[0045] 如图 1 所示，将上述粒度小于 1 毫米矿物投入到混料槽，加入氯化钾和氯化钠的共饱和母液，配成料浆后经料浆槽、电磁流量计进入一级水力旋流器，料浆浓度为 25 ~ 40%，

经过一级水力旋流器脱泥，脱泥后的分为一级溢流和一级底流，一级底流进入底流槽，一级溢流经过溢流槽进入溢流二级水力旋流器，进行二次水力旋流分离，得到的溢流进入浓密机；底流则返回底流槽。溢流和底流分别进行二级水力旋流器脱泥。底流槽内的底流经电磁流量计进入底流二级水力旋流器，得到二级底流和二级溢流（或水旋精矿）。其中二级底流即为脱泥后的精矿，其可以用于下一步的浮选，而二次溢流回到混料槽。经过二级水力旋流器脱泥，脱泥率为40-51%，氯化钾的回收率为57-72%。

[0046] 浓密池的经处理到底流和溢流，其中溢流进入混合母液池，与后续产生的滤液等合并处理，底流则进入压滤机，得到滤液和尾渣，其中得到的滤液可以用于矿石研磨时的溶剂。

[0047] 如图2所示，脱泥后的精矿为进入一级混料槽，用氯化钾和氯化钠的共饱和母液调浆至浓度为20~30%，同时加入矿泥抑制剂羧甲基纤维素和水玻璃，药剂用量为：羧甲基纤维素300-1200g/t原矿，水玻璃1200-4800g/t原矿，药剂作用时间为3-5分钟。随后料浆进入二级混料槽，加入捕收剂十八胺，药剂用量为200-500g/t原矿，药剂作用时间2-5分钟。随后料浆进入浮选槽进行粗选作业，浮选时间为5-10分钟。浮选工艺流程包括一次粗选、二次扫选、三次精选。一次扫选加药用量：十八胺为30-80g/t原矿，浮选时间为3-7分钟；二次扫选加药用量：十八胺为30-80g/t原矿，浮选时间为3-7分钟。一次精选加药用量：十八胺为30-80g/t原矿，羧甲基纤维素为50-70g/t原矿，浮选时间为4-8分钟。二次精选浮选时间为3-6分钟，三次精选浮选时间为3-6分钟。经过二次扫选后的尾矿进入压滤机，滤渣排入堆渣场，滤液进入母液池。而经过三次精选泡沫进入水力旋流器进行初步脱水。

[0048] 浮选工艺段的浮选收率45-60%，尾矿的氯化钾含量为3-9%。

[0049] 将浮选出的三次精选泡沫经水力旋流器初步脱水，然后离心机干燥，得到固态氯化钾产品。

[0050] 附图3为本发明的母液回收工艺流程图。高位母液池中的氯化钠和氯化钾的共饱和溶液可以用于磨矿工段的研磨溶剂以及脱泥过程中矿浆的配制以及浮选工段中待浮选矿浆的配制。浮选工段中精选泡沫经离心脱水得到的滤液可以用于浮选矿浆的配制。浮选工段以及脱泥工段中产生的溢流（包括二次溢流）进入浓密机，经处理后得到浓密机溢流和底流。上述浓密机溢流进入母液池，然后进入净水器，加入絮凝剂（聚丙烯酰胺和聚氯化铝，或者其他类似的净水剂）进行处理，该过程类似于沉降或者污水处理过程中的净化步骤，净化后得到的低密度和高密度的液体分开，其中溢流自流入澄清母液池，并进入高位母液池；而底流则经压滤回收其中的溶剂，并排出不溶物的尾渣。

[0051] 本步骤通过将精选泡沫经水力旋流器脱除的水、离心机脱除的水、浮选尾矿经压滤机脱除的水以及浓密池的溢流进入混合母液池，然后用泵打入一体化净水池，加入净水剂聚丙烯酰胺和聚氯化铝，净水池的溢流自流到澄清母液池，用泵打到高位槽；净水池的底流则进入压滤机，实现了母液的循环利用。

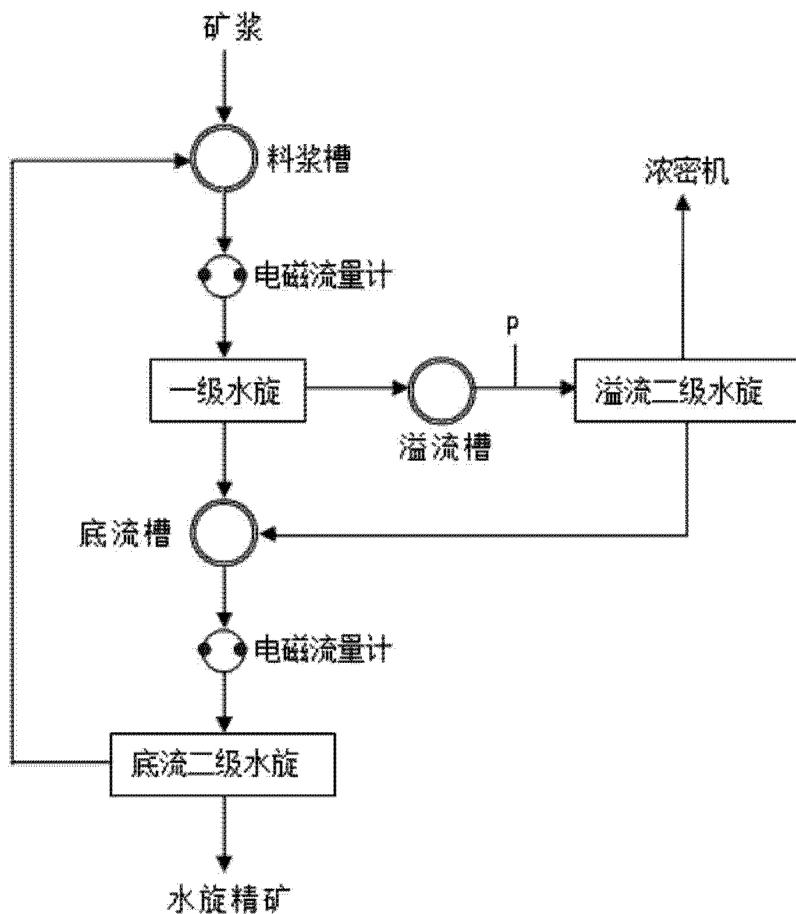


图 1

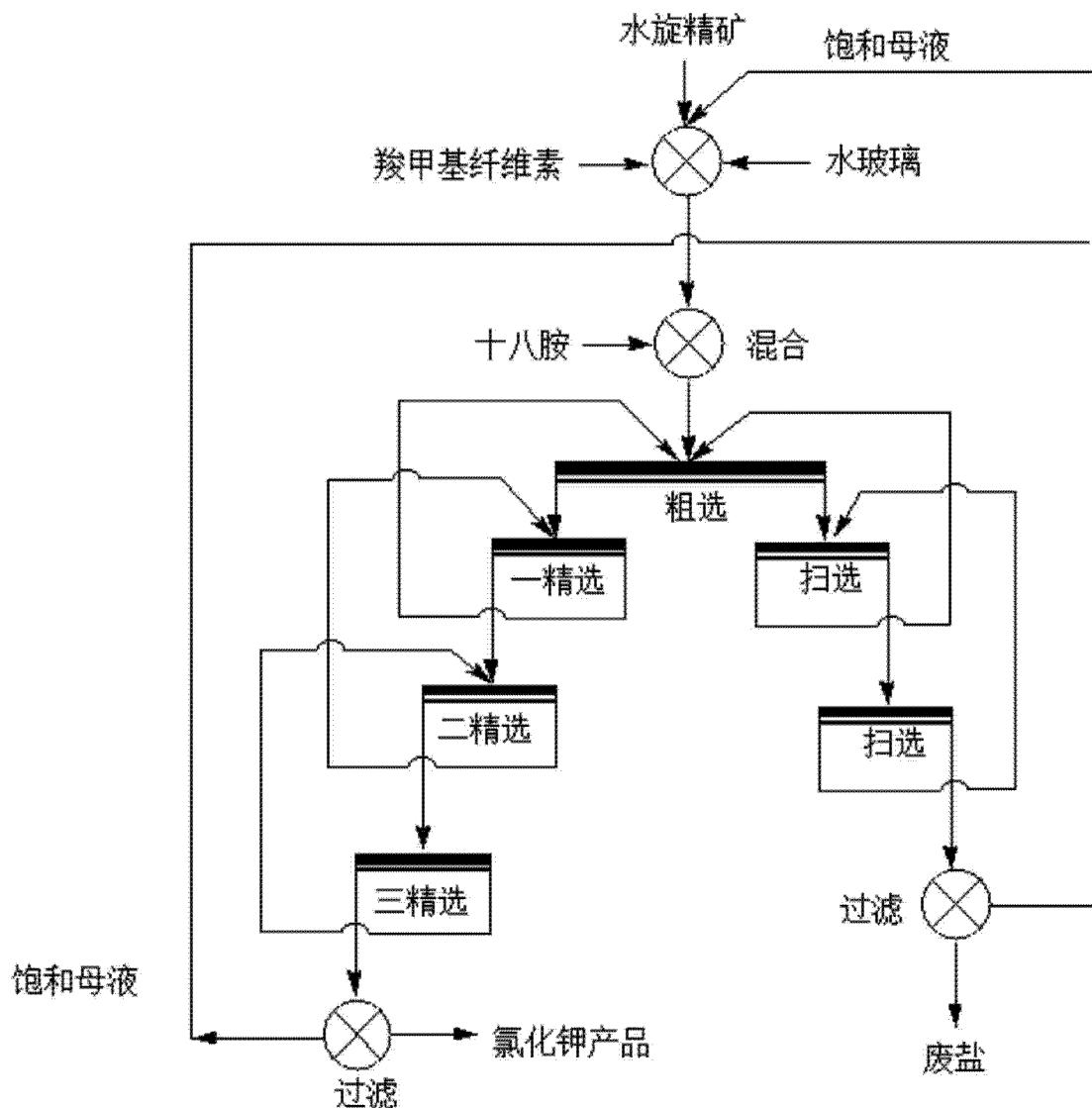


图 2

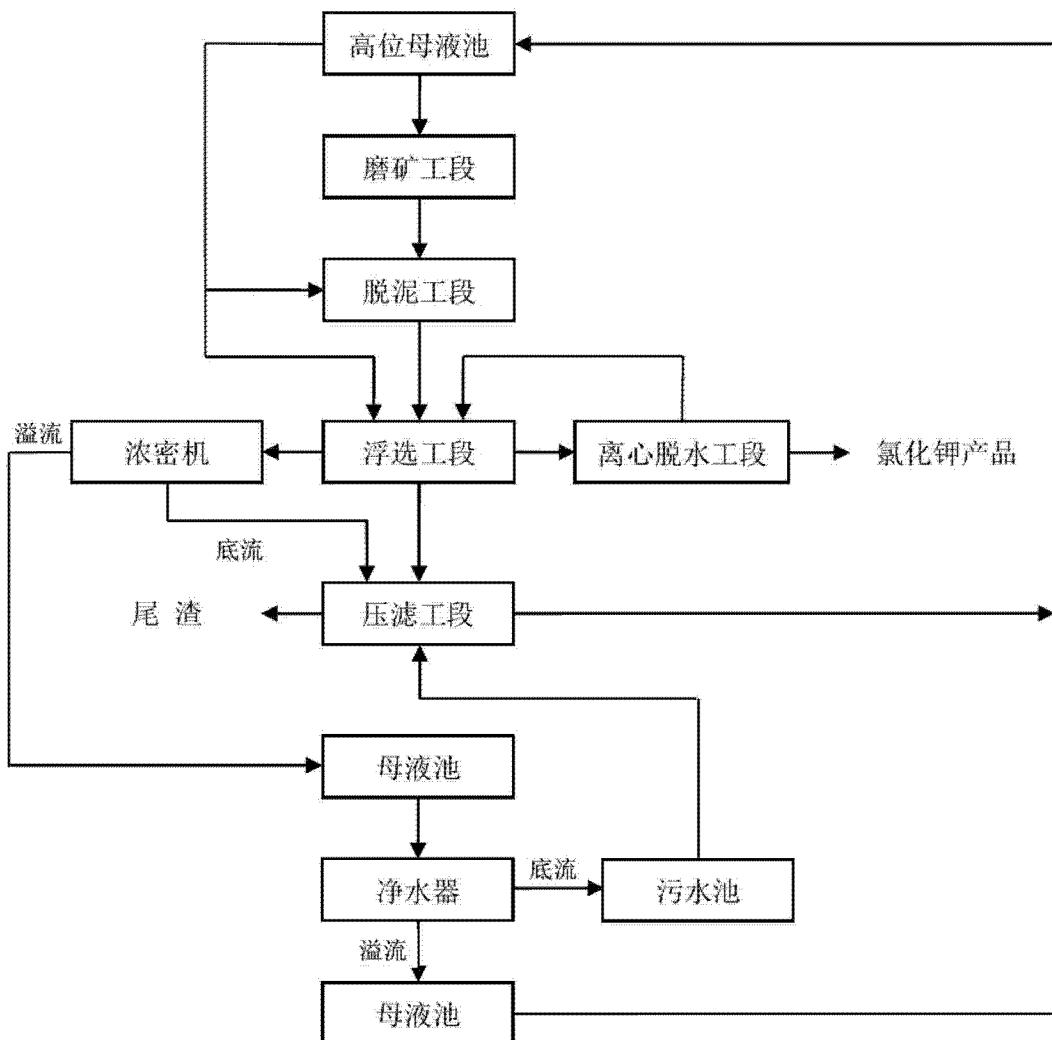


图 3