

钙芒硝矿石的水浸工艺研究^{*}

张秀峰^{1,2}, 谭秀民^{1,2}, 张利珍^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要: 硐室水溶法开采钙芒硝矿过程中外排矿石压覆土地, 易造成水土污染和次生地质灾害。为此, 进行钙芒硝矿石的高效水浸研究, 试验确定了最优浸出参数: 矿石粒度为 -0.9 mm , 液固比为 $1.5:1$, 浸出温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸出时间为 1 h 。进而提出了二段逆流浸出工艺, 浸出率为 98% 以上, 浸出液中 Na_2SO_4 浓度提高了 26% , 达 262 g/L , 浸出液可以直接进入制硝系统生产元明粉, 浸出渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 70.34% , 碱含量 ($\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{ K}_2\text{O}$) 为 0.51% , 满足标准《GB 175—2007 通用硅酸盐水泥》对碱含量不大于 0.60% 的要求, 浸出渣可作为水泥的原料。提出的高效浸出工艺既可回收硫酸钠, 亦利用了浸出渣, 为外排钙芒硝矿石的综合利用奠定了基础。

关键词: 钙芒硝; 水浸; 二段逆流浸出; 元明粉

中图分类号: TF826⁺.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2017)04-0069-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.015

Research on Water Leaching Process of Glauberite Ore

ZHANG Xiufeng^{1,2}, TAN Xiumin^{1,2}, ZHANG Lizhen^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: A considerable amount of glauberite ore was discharged and piled on the land when it was mined by solution mining in tunnel cavern, which might gave rise to water-soil pollution and secondary geological disaster. Therefore, water leaching research on glauberite ore was implemented. The optimum leaching parameters were determined as follows: the ore grain size was -0.9 mm , the ratio of liquid to solid was $1.5:1$, the leaching temperature was $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the leaching time was 1 h . Furthermore, a two-stage countercurrent leaching process was proposed. The concentration of Na_2SO_4 in the leaching solution was increased by 26% to 262 g/L with the leaching efficiency of more than 98% , and the leaching solution could be directly exported to produce sodium sulfate. The content of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the leaching slag was 70.34% , and the alkali content ($\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{ K}_2\text{O}$) was 0.51% , meeting the requirements of the alkali content no more than 0.60% of GB 175—2007 General Portland cement. The leaching slag could be used as raw material for cement. The leaching process proposed in this paper could recover sodium sulfate and also utilize the leaching residue, which lay the foundation for the comprehensive utilization of the glauberite ore.

Key words: glauberite; water leaching; two stage countercurrent leaching; sodium sulfate

* 收稿日期: 2017-04-09

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160073)

作者简介: 张秀峰 (1986-), 男, 在读博士, 助理研究员, 主要从事矿产资源综合利用研究。

钙芒硝矿是以复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ 为有用矿物的一种硫酸钠矿产^[1,2], 主要用于生产元明粉 (Na_2SO_4)。我国拥有丰富的钙芒硝资源, 主要分布于四川、青海、云南、湖南、江苏、湖北及广东等七省, 其中四川储量第一^[3]。钙芒硝矿的开采先后经历了原地钻井水溶法、房柱法、硐室水溶法等技术历程^[4]。20 世纪 90 年代以来, 硐室水溶法成为四川元明粉企业的主流开采技术, 爆破形成溶区后从地表注水将矿石就地溶浸, 得到的粗硝水输送至加工厂生产元明粉, 矿渣则残留在井下硐室中, 是常规采矿工艺与化工浸出操作相结合的一种综合采矿方法。但是, 在爆破形成溶区的过程中, 需要从矿井外运大量钙芒硝矿石至堆场, 一个年产 50 万 t 元明粉的企业每年外排钙芒硝矿石 40 万 t。外运矿石及其形成的废渣累计近 1 000 万 t, 形成一座座“人工矿山”, 不但压覆土地, 更重要的是造成泥石流、滑坡等次生地质灾害风险以及水土污染问题^[5]。对于这部分外排矿石, 有些企业采用露天堆浸工艺回收硫酸钠^[6], 浸出率不高, 浸渣中残留的钠含量较高, 浸渣难以利用, 遗留的矿渣堆形成的矿山地质环境问题未能消除。为此, 本文作者研究了钙芒硝矿石整体资源化利用的方法: 通过高效的浸出工艺, 获得高浓度的浸出液和碱含量低的浸出渣, 浸出液用于生产元明粉, 浸出渣用作水泥的原料, 实现钙芒硝矿石的“吃干榨尽”。该方法已经在四川企业得到应用, 消除了外排矿石带来的环境问题, 具有经济效益和环境效益。本文介绍钙芒硝的高效浸出工艺。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为四川某矿山的钙芒硝矿石, 其化学多项分析结果见表 1。图 1 所示为矿石的 X 射线衍射图谱。从图 1 来看, 矿石中矿物主要为钙芒硝, 并含有少量的白云石、石英和伊利石。

表 1 钙芒硝矿石化学多项分析结果

成分	Na_2O	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3
含量/%	15.66	16.88	1.97	0.29	2.77
成分	SiO_2	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	水不溶物	酸不溶物
含量/%	50.04	50.04	3.71	46.03	12.35

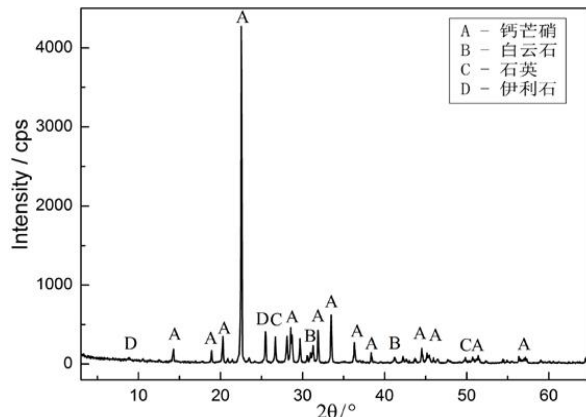
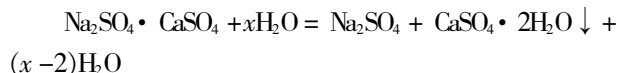


图 1 原矿的 X 射线衍射图谱

1.2 试验方案的确定

根据前期矿石性质研究结果可知, 矿石品质较好, 钙芒硝矿物含量约 70%, 脉石矿物简单。加之钙芒硝的较易溶解特性, 由此确定采用水浸出该矿石的方案, 浸出液生产硫酸钠, 浸出渣作为水泥的原料。为了综合利用浸出渣, 浸出工艺必须确保浸出率尽可能高以使浸出渣中钠含量最低、硫酸钙含量最高。

钙芒硝浸出原理是基于下列反应:



即钙芒硝矿在水中溶解生成二水硫酸钙沉淀和硫酸钠水溶液。

1.3 试验方法

将钙芒硝矿石破碎、球磨至某一粒度, 按照一定的液固比往烧杯中加入自来水, 用水浴锅将其升温至所需温度, 并保持恒温, 开启 300 r/min 的搅拌, 将称取好的钙芒硝矿加入烧杯中, 搅拌反应一定时间后过滤, 固液分离得浸出液和滤饼, 滤饼经洗涤后、105 °C 干燥至恒重, 即为浸出渣, 采用 ICP-AES 来测试浸出液和浸出渣中 Na 含量, 计算浸出率, 通过比较浸出率来确定最优的浸出工艺参数。本文采用渣计浸出率, 即为 $(1 - \text{浸出渣中 Na 质量} / \text{投入原料中 Na 质量}) \times 100\%$ 。在此基础上, 进行二段逆流浸出试验, 二段逆流浸出工艺流程见图 2。

2 结果与讨论

2.1 浸出温度的影响

在给矿粒度为 -2 mm、搅拌转速为 300 r/min、液固比为 2 : 1、浸出时间为 75 min 的固定条件下, 考察温度对浸出的影响, 结果见表 2。

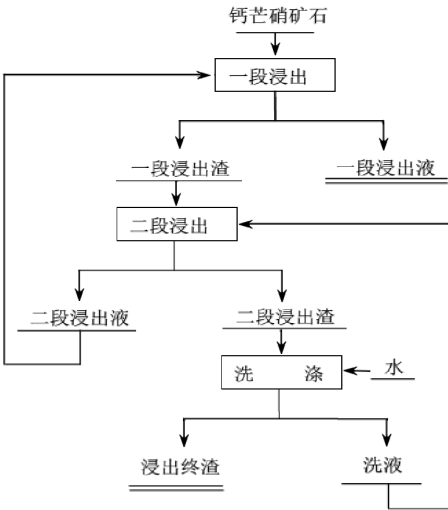


图2 二段逆流浸出工艺流程

表2 浸出温度的影响

浸出温度/℃	30	40	50	60	70	80
浸出渣中 Na/%	2.23	1.37	1.02	1.02	0.96	0.83
浸出率/%	86.95	92.21	94.59	94.55	94.83	95.56

钙芒硝在水中的浸出即是其溶解过程。与其他盐类不同的是,钙芒硝属难溶性盐,其溶解过程包括硫酸钠的溶解和硫酸钙的结晶过程,在常温下其溶解速度缓慢^[7],温度影响明显。从表2来看,温度小于50℃时,浸出率随温度的升高而增大,浸出率由30℃时的86.95%增加到50℃时的94.59%,对应的浸出渣中钠含量由2.23%降低为1.02%;温度增加到50℃后,浸出率随温度的变化不大。选择合适的浸出温度为50℃。

2.2 液固比的影响

在给矿粒度为-2 mm、搅拌转速为300 r/min、浸出温度为50℃、浸出时间为75 min的固定条件下,考察液固比对浸出的影响,结果见表3。

表3 液固比对浸出的影响

液固比	1.0:1	1.3:1	1.5:1	1.8:1	2.0:1	2.5:1
浸出液中 Na/(g·L ⁻¹)	77.76	73.62	65.20	58.98	54.82	44.22
浸出渣中 Na/%	2.40	1.44	0.85	0.76	0.71	0.66
浸出率/%	86.31	92.02	95.11	95.74	96.17	96.45

注:液固比指浸出剂体积(mL)与矿石质量(g)的比。

从表3可以看出,在其他条件固定不变的情况下,随着液固比的增加,浸出率不断增加,浸出率由

86.31%增加到96.45%,液固比大于1.5:1后浸出率变化不大;随着液固比的增加,浸出液中钠浓度逐渐降低,液固比从1.0:1增加到2.5:1,Na浓度从77.76 g/L降低至44.22 g/L。液固比过大会导致浸出液中Na₂SO₄浓度降低,不利于后续真空制硝。综合考虑浸出液和浸出渣中Na含量,选择液固比为1.5:1。

2.3 矿石粒度的影响

在浸出温度为50℃、搅拌转速为300 r/min、液固比1.5:1的固定条件下,考察矿石粒度对浸出的影响,结果见图3。

从图3可以看出:对于某个固定的粒度,随着浸出时间的增加,浸出率不断增大,逐渐趋近于99%;达到相同的浸出率,粒度越细,所需的浸出时间越短;粒度越粗,所需的浸出时间越长;粒度越细,浸出率越高。但过细的矿石粒度必然导致磨矿费用的增加。综合考虑能耗和生产效率,选择粒度为-0.9 mm,浸出时间为1 h。

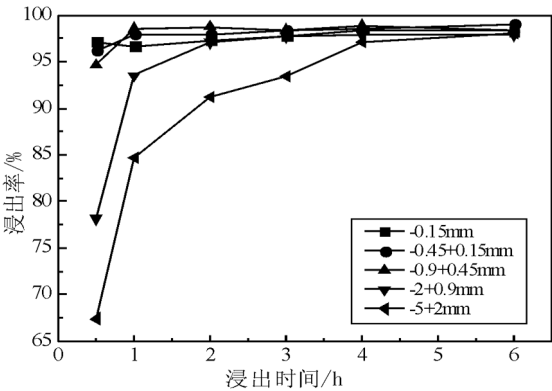


图3 粒度对浸出率的影响

2.4 二段逆流浸出试验

通过单因素条件试验确定了最优浸出参数:矿石粒度为-0.9 mm,液固比为1.5:1,浸出温度为50℃,浸出时间为1 h。在此操作条件下,浸出率约98.5%,浸出液中Na₂SO₄浓度约200 g/L。然而,工业上真空制硝系统要求硝水中Na₂SO₄浓度为270 g/L左右,所以浸出液不能直接进入制硝系统。因此,提出了二段逆流浸出工艺来提高浸出液中Na₂SO₄浓度。

在最优浸出工艺条件的基础上,进行了7次二段逆流循环浸出试验,每次浸出给矿500 g,试验结果见表4,浸出渣的化学组成见表5。

表 4 二段逆流浸出试验结果

浸出循环次数	原矿 Na/%	一段浸出液 Na/(g L ⁻¹)	浸出终渣		浸出率 /%
			质量/g	Na/%	
1	10.97	67.20	322.69	0.27	98.41
2	11.42	82.90	321.50	0.26	98.53
3	11.17	85.20	321.80	0.38	97.81
4	11.74	84.70	329.84	0.37	97.92
5	11.10	85.00	317.84	0.33	98.11
6	10.91	86.60	319.49	0.41	97.60
7	10.95	84.70	320.39	0.26	98.48

从表 4 来看,二段逆流循环浸出试验结果稳定,7 次循环试验的平均浸出率为 98.12%;浸出终渣中钠含量最低为 0.26%,最高为 0.41%,平均为 0.33%;浸出液中 Na 浓度显著提高,由 67.20 g/L 增加到 84.85 g/L(平均值),相应的硫酸钠浓度由 207 g/L 提高至 262 g/L,提高幅度为 26%,可以直接进入制硝系统。

表 5 浸出渣的化学组成 /%

成分	Na	K	Ca	Mg	TFe
含量	0.26	0.20	18.32	1.88	1.26
成分	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	
含量	32.72	20.76	4.41	70.34	

由表 5 结果可知,浸出渣中含 70.34% 的 CaSO₄·2H₂O,Na、K 含量分别为 0.26% 和 0.20%,碱含量(Na₂O + 0.658 K₂O)为 0.51%,满足标准《GB 175—2007 通用硅酸盐水泥》对碱含量不大于 0.60% 的要求。因而,浸出渣可应用于水泥行业。关于该浸出渣应用于水泥的可行性已经通过了试验验证,并且已应用于水泥厂,本文不再细述。

3 结论

(1)对于四川硃室水溶法开采钙芒硝矿过程中

外排的矿石,研究确定了最优的浸出工艺参数:矿石粒度为 -0.9 mm,液固比为 1.5 : 1,浸出温度为 50 ℃,浸出时间为 1 h。在此条件下,浸出率约 98.5%,浸出液中 Na₂SO₄ 浓度约 200 g/L。

(2)提出了适合于处理该矿石的二段逆流浸出工艺,显著提高浸出液中 Na₂SO₄ 浓度至 262 g/L,提高幅度为 26%,浸出液可以直接进入制硝系统生产元明粉;浸出渣含 70.34% 的 CaSO₄·2H₂O,Na、K 含量分别为 0.26% 和 0.20%,碱含量(Na₂O + 0.658 K₂O)为 0.51%,满足标准《GB 175—2007 通用硅酸盐水泥》对碱含量不大于 0.60% 的要求,经试验验证,浸出渣可作为水泥的原料。

(3)研究提出的高效浸出工艺回收了硫酸钠,也综合利用了浸出渣于水泥行业,整体消化了硃室水溶法外排的钙芒硝矿石,解决了外排矿石压覆土地、水土污染以及次生地质灾害等矿山环境问题,已经在四川企业得到应用。

参考文献:

[1] 汪维恭. 国内外硫酸钠矿产及其开发利用现状[J]. 矿产保护与利用,1999(2):44-47.

[2] 魏东岩. 论中国钙芒硝矿床[J]. 化工矿产地质,2001,23(2):75-82.

[3] 申军. 我国芒硝矿产资源及其加工业的现状与发展[J]. 化工矿物与加工,2003,32(2):1-4.

[4] 戎宽伟,徐素国. 钙芒硝矿溶浸开采技术进展与展望[J]. 矿业研究与开发,2014(3):1-3.

[5] 刘民生,张丰述,钟东,等. 四川钙芒硝矿地质环境保护与治理恢复建议[J]. 四川地质学报,2015(1):95-98.

[6] 刘庆忠. 钙芒硝矿露天堆浸溶工艺[J]. 化工矿物与加工,1998(1):52-55.

[7] 徐素国,梁卫国,赵阳升. 钙芒硝盐岩溶解的温度效应[J]. 矿业研究与开发,2010(3):42-44.

引用格式:张秀峰,谭秀民,张利珍. 钙芒硝矿石的水浸工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2017(4):69-72.

ZHANG X F, TAN X M, ZHANG L Z, et al. Research on water leaching process of glauberite ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 69-72.

(上接第 68 页)

[11] 李彩. 科研与实践同行争创铜钼分离前沿技术[J]. 世界有色金属,2015(s1):121-123.

引用格式:刘文宝,张尧,刘文刚,等. 选矿回水对西藏某铜钼混合精矿浮选分离影响研究[J]. 矿产保护与利用,2017(4):64-68.

LIU W B, ZHANG Y, LIU W G, et al. Effect of beneficiation backwater on flotation separation of copper-molybdenum bulk concentrate in Tibet[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 64-68.