

在低温时从盐的混合物中浮选硼砂的试剂

发明背景

复杂盐水像所发现的西尔斯湖含盐矿物那样,最难分离成为它们的畅销组份,在20℃到-20℃的低温时钠盐(包括硼砂在内),可以结晶析出而不含钾盐。主要的冷却产物在温度低于20℃左右时,是一种稳定的格老伯盐(芒硝)一天然碱一硼砂混合物。虽然分步结晶对于分离这种混合物成为畅销组份是一种可行的方法,但分步结晶是不经济和低效率的。浮选分离是比较经济的。然而,对于必须保持天然碱和芒硝盐的结晶结构不变的温度下的盐类浮选分离了解得很少。

说明

根据本发明,磺化脂肪酸,磺化脂肪酸盐,或二者的混合物是被用作低温时从盐的混合物中浮选分离硼砂的试剂。

本发明实践中使用的磺化脂肪酸和盐,是利用链上含有大约8到22个或更多碳原子的不饱和和直链脂肪酸经过磺化而得到的。例举的脂肪酸(决不能限于本发明实践中使用的,可以被磺化的脂肪酸)是:辛酸,桂酸,蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,油酸,亚油酸,亚麻酸,花生酸,山嵛酸,妥尔油和类似的酸类。最好是在它们链上具有大约18到22个碳原子的磺化脂肪酸和磺化脂肪酸盐。

本发明实践中使用的磺化脂肪酸易于用技术成熟的过程来制得。一般总要在适当条件下,使脂肪酸与普通的磺化剂(如浓硫酸、发烟硫酸,三氧化硫,碱金属酸式硫酸盐,焦硫酸盐,氯磺酸和类似物)反应。

磺化脂肪酸的盐类可用类似于习用的方法制得。该法用普通的碱性中和剂(如氢氧化钠和带有氢氧化钠的氢氧化钾,后者较好

一些)和磺化脂肪酸。相当习用的浮选设备如Denver和Wemco浮选系统,以及习用的技术和使用磺化脂肪酸,磺化脂肪酸盐,或二者的混合物作为一种在水溶液介质中,从盐的混合物中浮选硼砂的试剂配合使用时是方便的。如上面指出的,含有天然碱和芒硝的混盐的浮选分离,必须在以前的浮选技术上还没有经历过的温度下来进行。因此使用的浮选设备必须具备这样的手段,诸如用习用的致冷装置来保持系统的温度。在这个温度下,天然碱和芒硝将基本上保持它们各自结晶的同一性。特别是这种冷却装置必须能保持系统在20℃左右,或更低一些。最好能从15℃左右降到-15℃左右,或更低一些。

根据本发明,硼砂的浮选分离,虽然固体盐含量大约在20%和30%(重量)之间时,能更有效地进行浮选,但在固体盐含量大约40%(重量)或更多的料浆中也能有效地进行。浮选时固体盐的粒度是-30 Tyler筛孔或更小一些。

从盐的混合物中浮选硼砂时所需要的试剂量是不严格的。已经发现,每吨盐结晶混合物,用小到200克的试剂就能够有效地分离出80%以上的硼砂,这在技术上是作为第一次粗选分离。这是一种经济的可沥滤的盐体系。精选分离就能得到比较纯的浮出物。

本发明实践中所使用的试剂的数量,部分地决定于加入的每吨固体盐混合物中估计硼砂含量,一般的试剂用量是75克到500克,最好是100克到300克。

虽然磺化脂肪酸和脂肪酸盐可作为浮选分离硼砂的有效低温试剂,显然,为了从温度灵敏度较低的盐系统中分离硼砂,它们在比较高的温度时将具有同样或更高的效果。

因此，打算在本发明的范围内使用磺化脂肪酸和它的盐类，作为在比较高的温度时从其它盐系统中分离硼砂的浮选剂。

下面是根据本发明的实践所完成的浮选分离的例子。

例 1

把西尔斯湖盐水冷却到 - 15℃，并将盐水保持在这个温度直到盐水中含有的大量硼

砂结晶出来，得到了一种芒硝，天然碱和硼砂的产物。然后将磺化妥尔油酸加到含25%固体盐(在不含氯化物的盐水中)的料浆中，其量相当于 100 克/吨盐结晶。料浆在 Derver 槽中在 - 15℃时被搅拌和充气。在硼砂的粗选中，浮出物里硼的效率是60%，硼砂纯度是41.5%，相当于硼砂的富集率接近40%。

这个系统浮选前后的分析示于表 1。

表 1

物 料 类 别	分 析 (%)			
	Cl	SO ₄	CO ₂	B ₄ O ₇
给料—固体[含夹带物(entrainment)]	9.49	5.20	10.26	3.67
液 体	—	8.00	8.28	0.99
浮出物(不含夹带物)	—	0.42	12.05	16.85
残留物(不含夹带物)	—	11.40	12.50	1.58
最后液体	2.95	6.40	7.55	1.05

不含夹带物固相的组成(%)

物 料 类 别	石 盐	芒 硝	天 然 碱	硼 砂
给料—固体(含夹带物)	14.0	20.2	56.5	10.3
液 体	—	—	—	—
浮出物(不含夹带物)	—	1.4	57.5	41.5
残留物(不含夹带物)	—	38.3	59.5	3.84
最后液体	—	—	—	—

例 2

按例 1 中的方法得到的芒硝、天然碱和硼砂产物，按每吨盐结晶加入磺化油酸 250 克。料浆在 Derver 槽中在 - 15℃ 时搅拌和

充气，在粗选中硼的收率是75%，硼砂纯度是43.5%，相当于硼砂的富集率接近600%，浮选前后的分析示于表 2。

表 2

物 料 类 别	分 析 结 果 (%)			
	Cl	SO ₄	CO ₂	B ₄ O ₇
给料—固体(含夹带物)	10.75	5.0	8.05	2.4

液 体	—	7.2	9.26	1.44
浮出物(不含夹带物)	—	—	12.7	17.7
残留物(不含夹带物)	—	10.55	15.6	0.97
最后液体	2.18	6.88	8.85	1.57

不含夹带物固体的组成(%)

物 料 类 别	石 盐	芒 硝	天 然 碱	硼 砂
给料—固体(含夹带物)	14.2	18.2	60.2	7.6
液 体	—	—	—	—
浮出物(不含夹带物)	—	—	60.5	43.5
残留物	—	33.6	66.5	2.6
最后液体	—	—	—	—

例 3

除了磺化油酸浓度降低到相当于200克/吨盐结晶外，其他重复例2的过程。粗选硼

的收率是82.5%，硼砂纯度61.2%，相当于硼砂的富集率接近 450%，浮选前后盐系统的分析示于表 3。

表 3

物 料 类 别	分 析 (%)				不含夹带物的固体组成(%)			
	Cl	SO ₄	CO ₂	B ₄ O ₇	食盐	芒硝	Na ₂ CO ₃ ·4H ₂ O	硼砂
给料—固体(含夹带物)	8.25	6.8	10.75	3.88	9.5	31.5	43.5	13.2
液 体	—	6.8	8.58	1.88	—	—	—	—
浮出物(不含夹带物)	—	—	14.95	25.1	—	—	44.3	61.2
残留物(不含夹带物)	—	15.8	10.2	6.0	—	53.1	30.2	14.8
最后液体	1.75	6.7	8.45	1.21	—	—	—	—

例 4

除每吨结晶使用 300 克磺化油酸外，其他重复例 2 的过程。粗选得到的收率是73%，硼砂纯度40.8%，相当于富集率接近400%。浮选前后盐系统的分析示于表 4。

例 5

除了磺化妥尔油酸的浓度增加到相当于400克/吨盐结晶外，其他重复例 4 的过程。粗选结果硼的收率是64%，硼砂纯度是63%，硼砂富集率大约是 400%，浮选前后盐系统

表 4

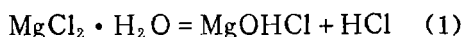
物料类别	盐 类			
	硼砂	天然碱	芒硝	食盐
给 料	10.3	56.5	20.2	14.0
浮 出 物	40.8	56.9	2.4	—
残 留 物	3.2	46.2	50.6	—

的分析示于表 5。

MgCl₂·6H₂O 的热分解

在马福炉中不同加热条件下研究了 MgCl₂·6H₂O 的热分解。得出的结论是，温度上升到 450℃ 时，形成 MgOHCl；该化合物虽然在此温度下是稳定的，但在 550℃ 时不稳定。已经发现 MgCl₂·6H₂O 热分解形成 MgO 和 HCl 的最好温度范围是在 700—750℃，加热时间是 90—120 分钟。

关于 MgCl₂·6H₂O 热分解产生 MgO 和 HCl 的反应是众所周知的。当加热时，MgCl₂·6H₂O 分解为 MgOHCl 和 HCl，或 MgO 和 HCl，可用下面的反应来表示。在开始加热时，MgCl₂·6H₂O 有 5 克分子结晶水脱去。



反应(1)约在 200℃ 开始，但是在此温度下反应很慢。随着温度升高反应速度加快，在 450—500℃ 之间反应很快；在适当的条件下，该反应在短时间内能进行完全。反应(2)在近 500℃ 时开始，并在 650℃ 或更高温度下很快进行，在适当条件下可以在短时间内进行完全。对这些反应平衡条件的研究表明，在高于 600℃ 温度时可以得到相当浓的 HCl 气体，这一分解过程只需要比较少量的

热；在 600℃^[1]时反应(1)是微量放热的(+5100 卡)，而反应(2)则是吸热的(−20700 卡)。另一些类似于碱式氯化镁的副反应也会发生，这取决于分解时盐酸，水蒸汽和氧的分压。

Sapre 和 Bhalt^[2]指出，在约 700℃ 时几乎完全分解为 HCl 和 MgO。Moldenhaue^[3]指出，MgCl₂ 和 H₂O 的反应在 800°K (527℃) 以上产生的是 MgO 而不是 MgOHCl。Kelly^[4]提出，在 828°K (555℃) 时 HCl 的平衡压力达到 1 大气压，在此温度以上，MgOHCl 在 1 个大气压的 HCl 存在下是不稳定的。

实验装置——开始阶段的实验装置是由带有联在抽气泵上的排气管路的马福炉组成，这样可将分解产生的气体抽去。使用这个装置进行温度在 250—650℃ 范围内的各项实验。在 700—1000℃ 温度范围的实验是在煤油火加热的坩埚炉中进行的。

方法：——本实验是在石英坩埚中装入定量的 MgCl₂·6H₂O (20 克)，在不同温度不同时间下，在马福炉中分解。经过所需的时间间隔后，将坩埚从马福炉中取出，然后放在干燥器中冷却。物料在冷却后，称重，求出分解失重，并进行必要的分析工

表 5

物料类别 \ 盐 类	硼砂	天然碱	芒硝	石盐
给 料	13.2	43.5	31.5	9.5
浮 出 物	53.0	47.0	微量	—
残 留 物	12.1	40.0	44.8	—

本发明申请范围：

1. 从含有天然碱—芒硝—硼砂的矿盐中浮选硼砂的过程，包括使用选矿用量的捕收剂在水溶液介质中，温度从 −15℃ 左右到 20℃ 左右，用浮选法处理盐系统，把大部分的硼砂从该混合物中浮选出来。该捕收剂选

作。

温度改变范围是250—650℃，分解时间达225分。

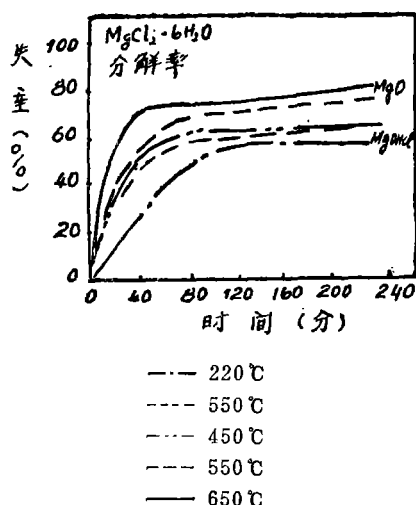


图1 在不同的温度条件下 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解与时间的关系

在煤油火加热的坩埚中进行实验时，每批用料量是1公斤。温度范围在700—1000℃之间，分解时间的变化是1.5—2小时。

讨论——用失重百分率对时间所绘制的图1中看出，在350℃和450℃时失重的百分率随着时间的长短有点保持不变。这就表明，形成的 MgOHCl 在这些温度下似乎是

自含有大约8到22个碳原子的磺化直链脂肪酸组成的基团，和含有大约8到22个碳原子的磺化直链脂肪酸的盐类。

2.在应用1的过程中的捕收剂是含有18到22个碳原子的脂肪酸链。

3.在应用1的过程中，处理每吨固体盐，捕收剂用量约从75克到500克。

4.在应用3的过程中，捕收剂是磺化油酸。

5.在应用4的过程中，捕收剂是磺化妥尔油酸。

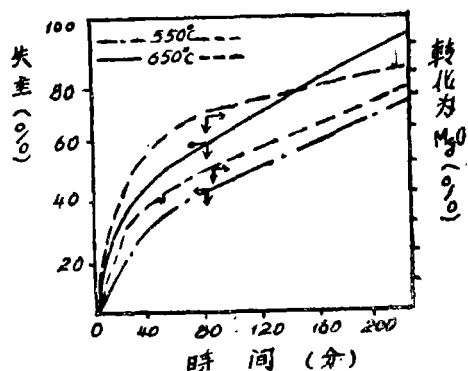


图2 在550℃和650℃下 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解和 MgO 的形成与时间的关系

相当稳定的。这一推论是根据以下事实：如果全部 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 转化为 MgOHCl ，则失重的百分率应该是62.8%（理论值），而在350—450℃时，失重的百分率应该是时间的曲线位于62.0—63.5%失重范围以内，这个范围就非常接近实验误差限度内的理论值。在失重为80.2%（理论上）和温度在550℃或更高的情况下，转化为 MgO 的反应是完全的。在图2中作出了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在550℃和650℃时分解百分率对时间的关系图形。

在煤油火加热的坩埚电炉中进行实验所得到的数据表明，在700—1000℃温度范围内， MgO 的回收率变化为82—89%，产品

参 考 资 料

美国专利：

2,333,334 1943.11.

3,405,802 1968.10.

其他刊物：

Sep. of salt mixtures by flot,
Kusin, Pgs. 1-8

注：译文略有删节

译自美国专利3,635,338(1972年)