

示剂。溶液由蓝紫色转为无色即为终点。

(三)结果计算：溴酸盐的含量可由次溴酸盐、亚溴酸盐、溴酸盐的总量减去次溴酸盐、亚溴酸盐总量而获得。

四、次氯酸盐的浓度和残碱的测定：

(一)次氯酸盐浓度的测定：

于 250 毫升碘量瓶中加入 10 毫升 3 N H_2SO_4 和 5 毫升 20% KI 溶液，迅速加入适量的样品于碘量瓶中，摇匀，用水稀释至 150 毫升左右，即用 0.05 N 标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，近终点时加入 0.5% 淀粉溶液 3 毫升，继续滴定至蓝色消失为止。

结果计算：

$$N_{NaClO} = \frac{N_1 V_1}{V_s}$$

$N_1 V_1$ ——为标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度(N)与滴定消耗体积(ml)。

V_s ——试样体积(ml)。

(二)次氯酸钠溶液中残碱测定(过氧化氢法)：

取 30% H_2O_2 溶液 5 毫升于 100 毫升烧杯内，加水 25 毫升，以甲基橙作指示剂，用 0.1 N 盐酸中和，然后加入 2 毫升 0.5 M 已中和的 $BaCl_2$ 溶液。将这种混合液倒入已取好样品的碘量瓶中，用 0.1 N 标准盐酸滴定至甲基橙由黄色转橙色即为终点。

结果计算：

$$N_{OH^-} = \frac{N_1 V_1}{V_s}$$

NV——标准盐酸溶液的浓度(N)与滴定消耗体积(ml)。

V_s ——试样体积(ml)。

氯化钾(来自盐田光卤石矿)在高镁母液中可浮性的研究

本 所 四 室

引 言

1958年以来，上海化工研究院和化工矿山设计研究院，先后曾对察尔汉地区进行过沟槽日晒光卤石矿和天然沉积光卤石矿经淡水分解后得到的粗钾用浮选法加工成精钾的试验研究。浮选过程基本上是在含 $MgCl_2$ 量很低的氯化钾和氯化钠饱和母液中进行的(通称低镁母液浮选)。在化工矿山设计研究

院进行该项工作的同时，我所于1966年进行了冷分解和浮选法加工天然沉积光卤石矿制取精钾的小试验，这是在含 $MgCl_2$ 量很高($MgCl_2$ 24~25%)的饱和母液中进行的(称高镁母液浮选)，并获得了较好的技术指标^[1]。

1967年的中间试验证实了小试验的结果^[2]。本试验的目的是，以盐田日晒光卤石矿为原料，经加水分解，所得粗钾在高镁母液中浮选后能达到如下的技术指标：精钾中KCl

含量为 88%，氯化钾总收率在 70% 以上。

一、原矿、设备和药剂

本试验用的原矿有两种：一种为 1966 年我所盐田组用试验盐田附近的晶间卤水经夏季日晒而得的盐田光卤石矿。由于该矿堆放于露天过久，经雨淋、日晒、风吹，因而部

分光卤石被分解，导致其中 $MgCl_2$ 含量的降低和 KCl 与 $NaCl$ 等含量的提高〔该矿代号为盐田矿（Ⅰ），也称之为老盐矿）。另一种是 1967 年同一地点的晶间卤水经夏季日晒而得的盐田光卤石矿，采出后堆放在盐田附近时间不长即用作试验原料〔该矿代号为盐田矿（Ⅱ），也称之为新盐矿〕。

原矿组成见表 1。

表 1 原 矿 的 化 学 组 成

含 量 (%) 组 成 矿 石	KCl	MgCl ₂	NaCl	CaSO ₄	酸 不 溶 物	总 水 分 ^注
盐 田 矿（Ⅰ）	22.14	26.39	18.02	1.53	0.71	31.21
盐 田 矿（Ⅱ）	19.52	28.23	16.63	1.23	0.64	33.75

注：总水分（包括表面水及结晶水）是按原矿重以 100% 计减去总干盐量和酸不溶物而得，因此，还包括有含量极少的其他成分，故实际数值比表内要略为低些。

原矿破碎至 5 毫米以下，经混匀，缩分，留出备样并分出试验样品，每包试验用样品重 1 公斤。

主要设备和药剂

浮选机：XFG—63 型，规格 500 克，有效容积 1450 毫升，叶轮直径 64 毫米，叶轮转数采用 2000 转/分及 1800 转/分。

离心机：T—15 型（东德制），转鼓直径 220 毫米，具可变转数（0~5000 转/分），使用时分离因数约 1030。

十八胺：大连油脂化学厂和上海吴泾化工厂出产的两种。

混合胺：含碳原子 10~20 的胺盐，是石油副产品加工的，沈阳冶金选矿药剂厂出产。

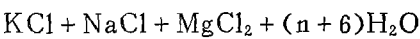
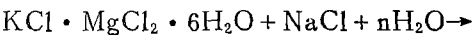
羧甲基纤维素：四平产品。

二、试验及结果

由于可溶性盐在水中的溶解度大，因此与一般水不溶性矿石浮选过程所需的介质条

件不一样^[3,4]。水溶性盐类的浮选必须在它们的共饱和溶液中进行，并循环使用介质，否则会使有用成分遭到很大损失，使总收率大幅度降低。

用浮选法加工光卤石的过程中，首先应加水分解光卤石，利用其中氯化镁的溶解度远大于氯化钾和氯化钠的规律，加入适量淡水后，可使其中的氯化镁全部进入溶液，而绝大部分（80% 以上）的氯化钾和氯化钠以固相形式存留于分解后的料浆中，形成了相似于钾石盐组成的混合物，然后用浮选法分离出其中的氯化钾。光卤石矿加水分解的反应可以下式表示：



分解时理论加水量是按一定温度下的 K、Na、Mg//Cl—H₂O 水盐体系的溶解度数据^[5]计算而得的。而加工过程由于要使光卤石在较短时间内分解完全，因此，实际加水量一般都要高于理论值，但加水量过多，将

引起氯化钾收率的降低，因此，应通过试验来确定不同原料的合适加水量。

分解光卤石后所得的料浆（简称粗钾料浆），其中的固相除氯化钾和氯化钠外，还有少量石膏和矿泥等不溶物；液相中含有氯化钾、氯化钠和氯化镁（25℃时理论加水量所得分解后母液的组成是：3.35%KCl, 1.8% NaCl 和 25.85% MgCl₂），其中氯化镁含量一般在24%左右。高镁母液浮选即是直接在

这种粗钾料浆中加入适当的药剂进行的，而低镁母液浮选，则是先将粗钾料浆进行液固分离，所得氯化钾和石盐湿固体在氯化镁含量低的氯化钾和氯化钠共饱和溶液中进行浮选。分离出的高镁母液送回盐田日晒。

本试验采用高镁母液作为浮选介质。

在图 1 的浮选流程下，盐田矿（Ⅰ）及盐田矿（Ⅱ）的浮选结果列于表 2 中。

表 2 盐田光卤石矿的浮选结果

技术指标 矿名	精钾中KCl (干)含量(%)	KCl的浮选 收率(%)	KCl总收率 (%)	尾矿中KCl (干)含量(%)	尾矿中KCl的 损失率(%)
盐田矿(Ⅰ)	87.11	87.30	73.42	11.95	10.68
盐田矿(Ⅱ)	91.16	98.63	75.42	1.35	1.05

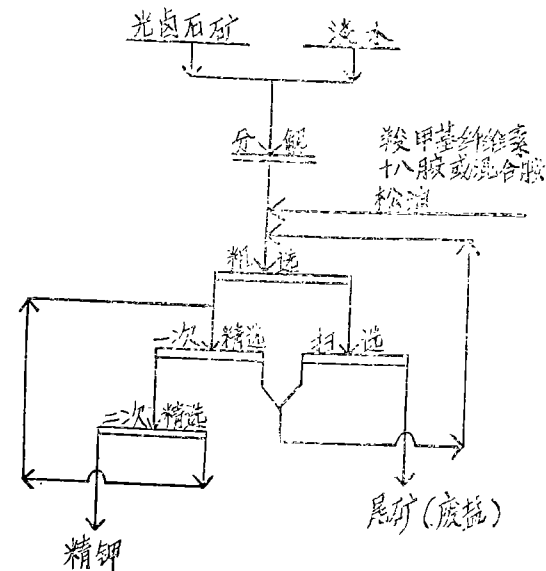


图 1 试验的浮选流程

分钟，二次精选 5 分钟；矿浆浓度：粗选作业 20%，一次精选及二次精选作业分别为 11.8%和 9 %左右。

盐田矿（Ⅱ）浮选的优惠条件——药剂用量是：羧甲基纤维素 100 克/吨原矿，十八胺 30 克/吨原矿，松油 10 克/吨原矿；浮选时间：粗选作业 5 分钟，扫选作业 1 分钟，一次精选及二次精选作业分别为 5.5 分钟和 5 分钟；矿浆浓度：粗选作业16%，一次精选及二次精选作业分别为 9.3%和 7.7%。

三、讨 论

本试验对盐田矿（Ⅰ）做了比较多的试验，而对盐田矿（Ⅱ）只针对盐田矿（Ⅰ）得到的优惠条件进行了简单的复证试验。试验结果指出，影响浮选结果的主要条件是：

（一）分解作业：

影响分解作业效果的主要因素是加水量、原矿粒度、分解时间和温度，其中最主要的是加水量。如前所述，分解时加水量过少，将使光卤石分解不完全，增加尾矿中带

盐田矿（Ⅰ）浮选的优惠条件——药剂用量是：羧甲基纤维素 100 克/吨原矿，十八胺 35 克/吨原矿，松油 10 克/吨原矿；浮选时间：粗选 7 分钟，扫选 1 分钟，一次精选5.5

失的氯化钾；过多，使氯化钾过多地进入溶液，降低精钾中氯化钾的收率。一般说来，盐田光卤石矿的适宜加水量是理论加水量的105~110%^[6]。原矿的粒度过大，将延长分解时间，从而降低设备的生产能力和增加动力的消耗；过细，将增加精矿中夹带的细粒石盐，降低精钾的质量。一般盐田光卤石矿的粒度是不会过大的，只要不是堆放过久而结块，则无须经过磨矿工序。分解时间的长短以达到光卤石完全分解为度，过长徒然消耗动力而且由于搅拌，将使细粒石盐增多；过短时间使分解不完全。一定的温度，对一定组成的光卤石有一定的适宜加水量，增高温度将减少加水量。因此，在不同温度下，应相应地改变分解时的加水量，否则将引起分解不完全或氯化钾过多地进入溶液。

从选矿角度来看，光卤石矿分解的目的与一般矿石浮选前磨矿解离相似，所不同的是前者为物理化学过程，而后者为物理过程。

(二) 药剂种类：

这里主要是指浮选时采用石膏的抑制剂羧甲基纤维素和KCl的捕收剂胺盐的影响。

胺盐对石膏虽也有一定的捕收作用，但如不预先加以抑制，则将影响最终产品精钾的质量。图2是表示粗选时不同羧甲基纤维素用量对石膏的作用和浮选指标的影响。

胺盐是KCl的良好捕收剂。长碳链的胺盐较难溶，通常用醋酸或盐酸溶液配制，本试验采用盐酸，使用1:1(盐酸:胺盐)的重量比并在50±5℃的温度下溶解。图3表示粗选时，不同用量的盐酸十八胺和盐酸混合胺与浮选指标的关系。由图3看出，用石油副产品加工的混合胺(C₁₀~C₂₀)获得的浮选指标与硬脂酸加工的十八胺相比虽相差不多，但混合胺的用量要大一倍以上。

可以看到，KCl能用胺盐加以良好地回收。但是，精钾中KCl的质量常受到NaCl的污染，即使在多次精选之后也如此。精钾中含较高NaCl的原因是^[7]：

- 1. 在高镁母液中浮选时，胺盐捕收剂的选择性有所降低。
- 2. 细粒NaCl机械地夹杂在泡沫中。
- 2. 胺捕收剂在很细NaCl粒子上吸附。
- 4. 其他一些影响KCl—NaCl分离的机理。

弗尔斯特诺等人研究后，认为高镁母液

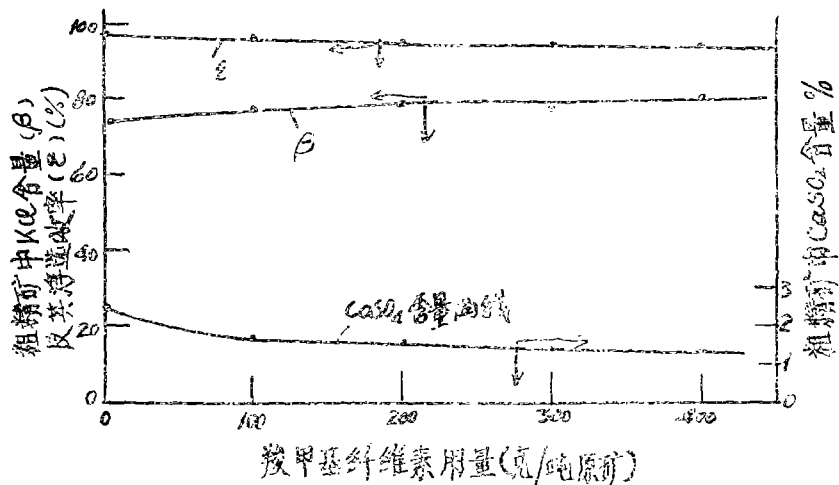


图2 粗选时不同羧甲基纤维素用量对粗精矿中石膏含量的影响

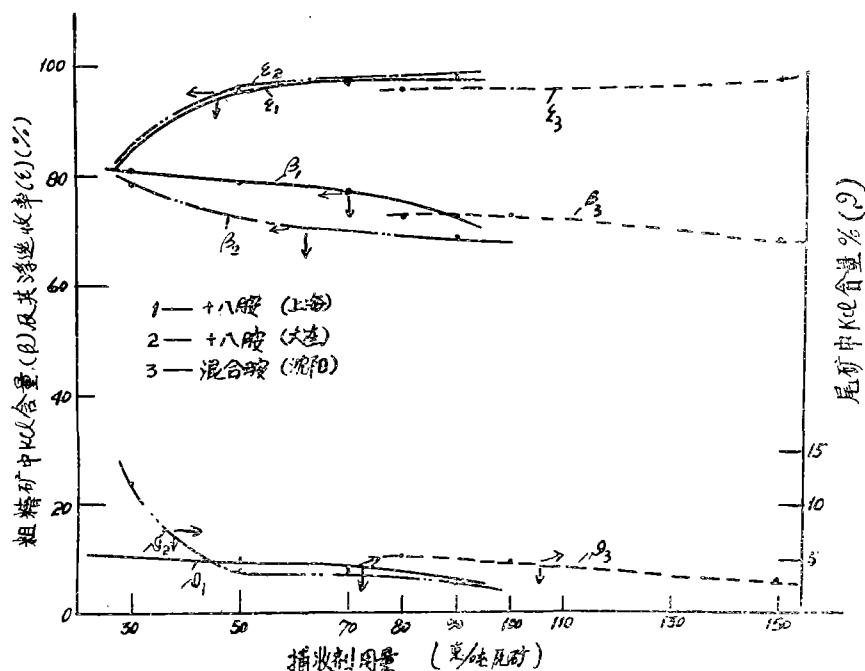


图3 粗选时,不同量捕收剂对浮选指标的关系。(抑制剂用量100克/吨原矿)

对胺捕收剂的选择性影响不显著。细粒 NaCl 就其本身而言,用胺盐作捕收剂,其可浮选性很差,但是在含有 KCl 和细粒 NaCl 的混合料浆中,浮选所得的精钾却有许多细粒 NaCl,这是因为细粒 NaCl 和 KCl 结晶之间由电吸引而产生的絮凝作用而引起,并认为这些细粒 NaCl 是在分解过程中出现的“盐析”反应所形成,同样也有可能在浮选过程中出现“盐析”。他们的试验指出,如在分解过程中有加速细粒 NaCl 的“盐析”条件存在,则浮选精钾中的 NaCl 污染显著地

增加。因此认为应在全部 KCl 回收过程中减少细粒 NaCl 的再结晶和盐析。

盐田矿(I)浮选得的精钾质量低,可采用淡水洗涤方法加以提高。在合适的加水范围内, KCl 的收率降低 1%,精钾中 KCl 含量可提高 3%,而洗涤水中损失的 KCl 可以通过返回分解作业加以回收。

盐田矿(I)的尾矿(废盐)中 KCl 含量高,可以采用二次扫选的方法予以降低(表 3)。

表 3

产品名称	重量(克)	KCl含量(%)	KCl重量(克)	KCl分布率(%)	备注
二次扫选精矿	23.3	36.98	8.60	64.03	二次扫选作业中加入十八胺10克/吨浮选时间1分钟
二次扫选尾矿	113.7	4.24	4.82	35.92	
一次扫选尾矿	137.0	9.80	13.42	100.00	

(三)浮选介质粘度:

浮选介质的粘度随着饱和溶液中 $MgCl_2$ 量的增大而增大。表 4 数据是用毛细管粘度计在温度 $10^{\circ}C$ 时的测定结果。介质粘度的增大会直接影响捕收剂的选择性和效果。当采

用 $MgCl_2$ 含量低 ($< 14\%$) 的饱和母液作浮选介质时,可使用十二烷基硫酸钠作 KCl 的捕收剂^[8],而在高镁母液介质中浮选时,使用十二烷基硫酸钠浮选效果将大幅度地降低,从而影响了它的使用价值。

表 4

母液中 $MgCl_2$ 含量 (%)	5.72	8.94	11.88	14.23	24.87	备 注 温度 $10^{\circ}C$ 时水的粘 度为 1.3 厘泊
介质粘度(厘泊)	2.766	3.021	3.309	3.627	6.53	
介质比重	1.232	1.232	1.234	1.238	1.270	

(四)矿石的性质:

在高镁母液介质中,盐田矿(Ⅰ)的浮选结果要比盐田矿(Ⅱ)差得多。而在低镁母液介质中,两种矿的浮选结果差别就不是很显著^[8]。这除了浮选介质的粘度所带来的影响之外,说明相隔一年的盐田矿由于经历日晒、雨淋、风吹造成光卤石矿中氯化钾可浮性的变化。

返回分解作业继续分解光卤石矿加以回收。

6.如原矿性质发生变化,尾矿中 KCl 损失较大时可增加扫选次数。

参 考 文 献

1.盐田日晒光卤石矿中的氯化钾能在高镁母液介质中良好地进行浮选。

2.盐田日晒光卤石矿堆放时间不宜过长,以防止原矿性质的改变。

3.羧甲基纤维素是石膏的较好抑制剂,长碳链胺盐是 KCl 的良好捕收剂。

4.在粗选、两次精选和一次扫选的简单浮选流程下,盐田矿(Ⅱ)所获得的浮选指标是:精钾中 KCl 含量在 91% 以上;浮选收率在 98% 以上;氯化钾的总收率在 75% 以上。

5.可采用淡水洗涤的方法提高精钾中的 KCl 含量,洗涤水中的 KCl 可通过洗涤水

[1] 中国科学院盐湖研究所,达布逊湖东北湾近期沉积光卤石制取氯化钾的小试验报告(1967年1月)。

[2] 中国科学院盐湖研究所,达布湖东北湾近期沉积光卤石制取精钾浮选工艺的研究(中间试验), (1967年12月)。

[3] 中南矿冶学院、东北工学院选矿教研组合编《浮选》,冶金工业出版社, (1960年)。

[4] Gaudin A. M., Flotation, (1956年)。

[5] Злановский. А. Б. 等, Справочник по растворимости солевых Систем, том II, (1956年)。

[6] 上海化工研究院,冷分解法加工光卤石矿制取钾肥试验的工作总结, (1967年1月)。

[7] M. C. Fuerstenau, R. J. Roman

and D. C. Seidel, Mechanisms of salt flotation Part(II), AIME, Transactions, March. 1968, vol. 241, P. 64-70.

[8] 中国科学院盐湖研究所, 氯化钾(来自盐田光卤石矿)浮选小试验报告(低镁母液部分), (1969年)。

化学光谱法测定氯化钾等盐类中的少量金属杂质

本所三室光谱组

摘 要

用 8-羟基喹啉, 丹宁酸和巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 铜作载体, 共沉淀法富集氯化钾等四种盐中的少量锰、钼、铬、锡、镍、铝、钒、钛、铜和钴 10 种元素。沉淀物灼烧后的灰分与碳粉混合, 以直流电弧激发。标准曲线是以金属氧化物与碳粉的混合试样作标准系列绘制, 内标用铜。同一套标准可用于四种盐的测定。测定范围 2.5—50 微克。氯化钾中杂质含量 20 微克时, 单次测定, 相对标准偏差在 $\pm 25\%$ 之内。

一、绪 言

氯化钾、碳酸锂、氯化镁和氯化钠是盐湖卤水综合利用的重要产品。这些盐中的一些可溶性的少量金属杂质, 对于以这些盐作原料的进一步化学加工常常是有影响的。例如, 电解氯化钾等工艺中, 原料含有限量以上的杂质会使电解槽的生产效率显著下降。碳酸锂作为国防和尖端技术的材料亦要一定的纯度。因此, 较确切地提供这些盐中含有的少量金属杂质的量是有意义的。

通常, 用发射光谱法测定这些盐中的少量金属杂质, 是需要以化学法预先富集的。富集的方法常用的有溶剂萃取法和载体共沉

淀法等。如, Бабоко^[1] 利用 8-羟基喹啉和铜试剂作络合剂, 将苛性钠、苛性钾、硝酸钠和硝酸钾中的 14 种杂质元素萃取到氯仿—异戊醇中, 萃取物与石墨粉混合后进行光谱测定。Farguhar^[2], Silvey^[3] 以 8-羟基喹啉、丹宁酸、巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 用载体共沉淀法富集了氯化钾、天然水中的微量金属杂质。

本法采用 8-巯基喹啉、丹宁酸和巯乙酰替萘胺作沉淀剂, 铜作载体, 共沉淀法富集了氯化钾、碳酸锂、氯化钠和氯化镁中 Mn、Mo、Cr、Ni、Al、V、Ti、Cu、Co、10 种金属杂质。铜作内标, 光谱法测定。测定范围 2.5—50 微克。