

# 浮选钾盐时 12 烷基硫酸钠的吸附和 浮选活性的研究

众所周知,用于钾盐浮选的最有效和最通用的捕收剂,在目前是阳离子活化剂——脂肪伯胺盐类。它们在实际应用中,将引起一系列的困难,这是由于价值高、稀缺,由于强烈的形成胶束作用而提高耗量以及从饱和的盐溶液中产生凝聚和盐析作用。因此寻找新的、更易得和廉价的捕收剂是强化生产工艺和降低钾肥成本的重要问题。

最近,对用于可溶性盐浮选的阴离子活性捕收剂的应用和研究工作做得不多<sup>[1,2]</sup>。

用于钾盐浮选的、更易得和廉价的阴离子捕收剂的作用规律性和应用的研究,从进一步发展可溶性矿物浮选理论的观点来说,不仅有着实际的意义而且有着理论的意义。

钾盐浮选时12烷基硫酸钠阴离子活化剂捕收作用的研究以及影响它吸附和浮选活性的某些因素的研究是当前的工作目标。

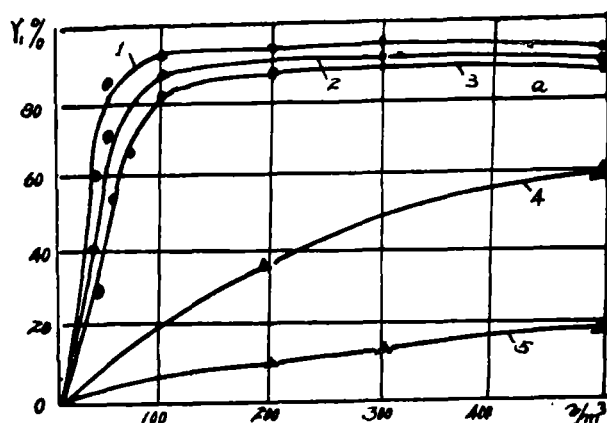
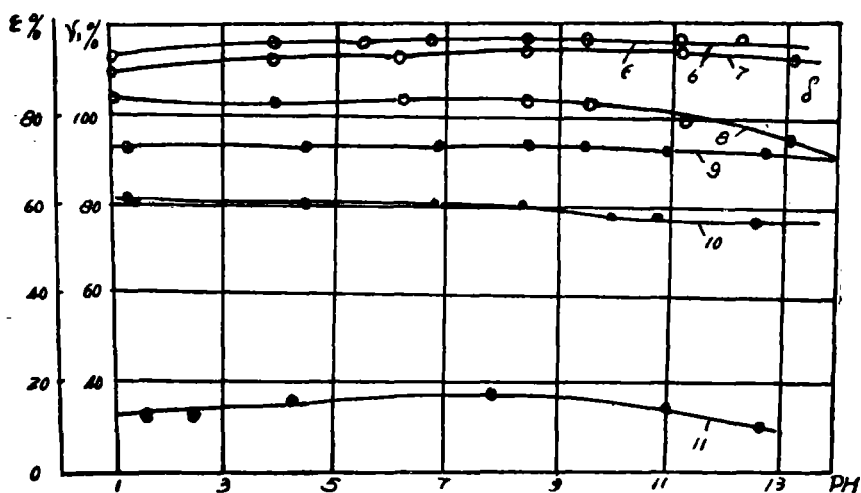
用化学纯的 KCl 和 NaCl 的混合物(含 KCl 25%)在实验室的容量为 150 厘米<sup>3</sup>的浮选机中进行浮选实验。利用饱和的 KCl 和 NaCl 溶液作为液相。固液比为 1:3。加入 0.5%浓度的 12 烷基硫酸钠试剂后,搅拌 1 分钟。

用 12 烷基硫酸钠浮选分离不同粒度的 KCl 和 NaCl 混合物的主要结果和它的耗量的依赖关系列于表中。可以看出,应用 12 烷基硫酸钠作为捕收剂,可保证高的浮选指标。在捕收剂耗量为 100—200 g/T 时,在高质量的精矿(大约含 83% KCl)中, KCl 的提取率可达 95~97%。进一步增加捕收剂的耗量,实际上对精矿产品中 KCl 提取率的提高影

响很小。随着浮选粒度的减小,精矿产率急剧上升,和浮选过程中选择性显著恶化,特别是当捕收剂消耗量增加时。当浮选粒子小于 0.1 毫米的情况下,虽然仍保持最大的 KCl 提取率(97.5%),但在泡沫产品中 KCl 含量却降低到 40~50%。颗粒度对精矿中 KCl 提取率影响的研究表明,在药剂的消耗量为 50~100 克/吨的情况下,随着粒度减小到  $0.25 + 0.1$  毫米时,提取率将增长。以后在浮选粒级小于 0.1 毫米时由于 KCl 和 NaCl 细颗粒盐的絮凝作用,提取率将降低。(图 1, 表)

在浮选细颗粒( $< 0.25$  毫米,特别是  $< 0.1$  毫米)过程中,选择性的急剧恶化是由以下情况所决定的[象在研究中所指出的那样(图 1, 曲线 4.5)],虽然在只对 NaCl 饱和的溶液中 NaCl 粒子不能被 12 烷基硫酸钠所浮选,在 KCl 和 NaCl 的饱和溶液中, NaCl 粒子具有共同的可浮性。

因为浮选过程中主要的和决定性的阶段是在可浮矿物表面上捕收剂的吸附作用,从而就必须研究 12 烷基硫酸钠在 KCl 和 NaCl 矿物上的吸附作用与药剂消耗和介质 pH 之间的相互关系。为了研究浮选精矿的硫酸烷酯的吸附作用,在水和盐的溶液中应有灵敏的测定方法。我们曾试用光电比色法进行测定。同时亦采用阳离子活性物质(十六烷基甲基铵溴化物)的滴定法<sup>[3]</sup>, 滴定法是不适用的,因为硫酸烷酯操作时,在盐溶液中难观测到转变点。光电比色法是基于硫酸烷酯的阴离子与亚甲青的阳离子发生反应同时



图—12 烷基硫酸钠耗量(1—5)和介质的 pH 值(6—11) 对不同粒度 KCl 和 NaCl 浮选的影响: KCl:  $-0.25 + 0.1$ (1);  $0.5 + 0.25$ (2);  $0.1$  毫米(3); NaCl:  $-0.1$ (4);  $-0.25 + 0.1$ 毫米(5)

在(200、100、50 克/吨)不同的捕收剂消耗量时,从 KCl 和 NaCl (6、7、8)混合物中浮选 KCl 以及为相应的消耗量 100、50、25 克/吨时,单独 KCl 中浮选 KCl。

形成有色的络合物。后者溶解在氯仿里,经一定时间振动后,从水中分离出氯仿层,并在波长 630 毫微米下进行光密度测定。

用化学纯的 KCl 和 NaCl 盐在 20℃ 的情况下,于吸附的小烧杯里进行吸附实验。称量 5 克盐加到相应盐的饱和的溶液中,固液比是 1:4,然后加必要量的硫酸烷基酯并将含

有物搅拌 10 分钟。用测光密度法确定在溶液中和用倾析法分离出并溶于水后的盐结晶上所 含的 12 烷基硫酸钠。用具有一定 pH 值的饱和盐溶液洗涤盐并用上述方法测定溶液中的 12 烷基硫酸钠的量来研究解吸作用。

12 烷基硫酸钠在 KCl 和 NaCl 晶体上的吸附作用和解吸作用的依赖关系表示在图

二里。可以看出,捕收剂的吸附量与它在溶液中的浓度成比例,同时在其它条件相同时,KCl上吸附12烷基硫酸钠的量要比NaCl大。从吸附的形式可以断定,它们具有复杂的性质,而且未达到极限。很明显,在高浓度的12烷基硫酸钠存在的情况下发生多层的吸附作用,也就是不同形状和分散度(物理的固着形式)的胶粒与各别离子一起同时参加到吸附层的形成中。物理的固着是不牢固的并易从晶体的表面上用饱和的盐溶液洗掉。KCl的表面上不稳定形式的物理固着的捕收剂的量,经洗涤2~4次后为~30%,然而固着在NaCl上的12烷基硫酸钠结合得并不牢固,并在这些条件下实际上完全可以从晶体的表面上去掉。对有成效的盐浮选来说,需要盐的表面上能牢固的固着捕收剂。这就说明,用12烷基硫酸钠不会浮选颗粒大于0.25毫米的NaCl。

细粒级NaCl粒子(-0.25+0.1和特别是-0.1毫米)的浮选性是不大的,这说明,对于细粒来说(如文献4中指出那样),捕收剂吸附层的坚实度必须是小的。此外,在浮选时,矿物盐细粒部分地有可能被泡沫机械地

带出。

溶液的pH值与可溶性盐浮选的依赖关系的研究,对于确定最适宜的药剂作用条件具有重大的意义。通过我们在不同pH(图1,6)条件下用12烷基硫酸钠浮选KCl的实验证明,浮选指标实际上与氢离子浓度无关,这同捕收剂在KCl粒子表面的吸附和解吸作用的研究结果是一致的。

所以,在KCl和NaCl的饱和溶液中,强烈地抑制了硫酸烷基酯钠盐的解离作用,KCl表面疏水性和吸附作用中离子化基团作用不是决定性的。

所得结果指出,硫酸烷基酯钠型的阴离子

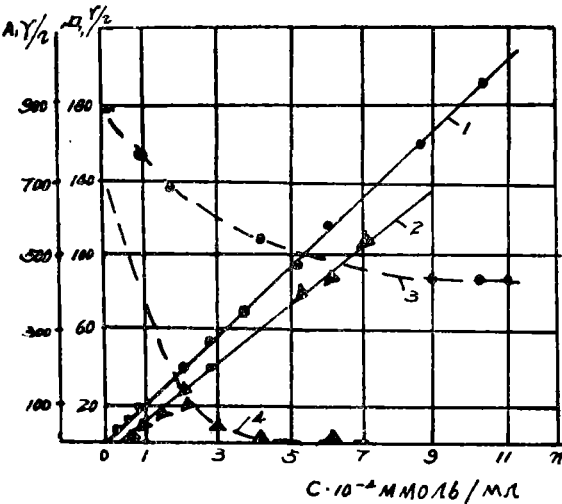
12烷基硫酸钠的耗量和矿物盐粒度

对KCl浮选的影响

(原料混合物:25%KCl+75%NaCl)

| 粒 度<br>(毫米) | 捕收剂的消耗<br>量/吨 | 浓 度 %     |           |            | 在尾矿<br>中KCl<br>的含量<br>% |
|-------------|---------------|-----------|-----------|------------|-------------------------|
|             |               | KCl<br>产率 | KCl<br>含量 | KCl<br>提取率 |                         |
| -0.5        | 50            | 22.2      | 90.8      | 81.3       | 6.1                     |
| -0.5        | 75            | 27.0      | 87.2      | 92.4       | 2.6                     |
| -0.5        | 100           | 27.5      | 85.5      | 94.2       | 2.0                     |
| -0.5        | 200           | 28.2      | 83.3      | 95.5       | 1.65                    |
| -0.5+0.25   | 50            | 18.5      | 98.8      | 73.0       | 8.19                    |
| -0.5+0.25   | 100           | 23.6      | 96.8      | 90.0       | 3.4                     |
| -0.5+0.25   | 200           | 24.7      | 97.5      | 95.4       | 1.69                    |
| -0.5+0.25   | 300           | 25.5      | 95.9      | 97.2       | 0.75                    |
| -0.25+0.1   | 50            | 26.0      | 93.0      | 93.1       | 2.42                    |
| -0.25+0.1   | 100           | 28.6      | 84.2      | 94.7       | 2.0                     |
| -0.25+0.1   | 200           | 33.4      | 72.6      | 97.3       | 0.95                    |
| -0.1        | 50            | 29.9      | 57.6      | 70.0       | 11.46                   |
| -0.1        | 75            | 32.0      | 60.8      | 81.4       | 6.2                     |
| -0.1        | 100           | 49.3      | 46.1      | 89.5       | 4.3                     |
| -0.1        | 200           | 61.9      | 40.3      | 97.0       | 1.5                     |

(下转32页)



图二 捕收剂的消耗量和12烷基硫酸钠在KCl(1)和NaCl(2)晶体上吸附作用(A)的依赖关系。虚线(3、4)——KCl和NaCl的解吸作用(D)与洗涤次数的依赖关系。

定,证明体系  $\text{Li}^+/\text{Al}^{+3}/\text{Cl}^-/\text{OH}^-/-\text{H}_2\text{O}$  的平衡固相同无定形氢氧化铝和卤水中氯化锂反应达平衡后产物组成相近。X—射线衍射图和热分析结果相同。看来,后者也生成了  $\text{Al/Li} = 2$  的化合物。

反应时硼被富集,钙、镁也进入了氢氧化铝中。硼、钙和镁进入氢氧化铝的机制,以及对氢氧化铝同氯化锂反应的影响尚不清楚。有待进一步工作。

4.氯化锂同无定形氢氧化铝在溶液中的相互作用,是一个固液异相反应。反应开始在氢氧化铝表面进行,符合一级反应规律。当表面形成铝锂化合物层外壳后,氯化锂必须扩散通过产物层外壳,才能同无定形氢氧化铝继续反应。这时反应动力学规律可以用自阻滞反应方程式  $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \beta \frac{x}{t} = M$  来描述。反应的本质不受杂质变化的影响。

5.卤水中氢氧化铝同氯化锂一级反应常数  $k_{90} = 1.42 \times 10^{-1}$ ,  $k_{60} = 4.17 \times 10^{-3}$ 。90°C 反应速度为 60°C 时 34 倍。为缩短反应时间。要求工艺中沉淀锂应在 90°C 下进行。

## 参 考 文 献

- [1] J. T. Dobbins等, J. Amer. Soc., 54, 178, (1932).
- [2] В. П. Данилов 等, Ж. Неорган. Химии Том 13(5), 1464 (1968).
- [3] В. П. Данилов 等, Ж. Неорган. Химии Том 12(1), 184 (1967).

- [4] Редкие Щелочные Элементы. РР89, Изд «НАУКА». Новосибирск (1967).
- [5] Proc. Collection der Travaux Chiniguo de Tchecoslovaguie, 1, 95 (1929).
- [6] 胡克源、陈祖良等, “自卤水中直接提取锂盐的新工艺方法”。中华人民共和国科学技术委员会出版 (1965)
- [7] Н. П. Коцупало 等, Ж. Неорган. Химии, Том. 16 (2). 483, (1971).
- [8] R. D. Goodenough, U. S. 2964381 (1960); 2977185 (1961); 2980497 (1961); 2980498 (1961).
- [9] D. Kaplan. Israel. J. Chem, 1, 115 (1963).
- [10] 铝酸钙法从自贡井卤制溴母液提取锂盐试验报告摘要。冶金工业部有色金属研究院 (1966.5)
- [11] 铝酸钠碳化法从自贡井卤制溴母液直接提取锂盐扩大实验报告。科学院盐湖研究所 (1970)
- [12] 《卤水和盐的分析方法》, 中国科学院盐湖研究所, 科学出版社 (1973)
- [13] А. Л. Ротинян 等, Ж. общ. Химии, Том. XIX 1843 (1949).

(上接第74页)

活性捕收剂对钾盐浮选是有前途的, 而且可认为它们能代替脂肪胺。

## 引 证 文 献

- [1] С. А. Кузин 钾 № 8, 18, 1936.
- [2] H. Winklev freiberger forschungshefte, A № 383, 103, 1966.

- [3] 在油脂工业中生产核算和工艺检查研究方法指导 Т. 4, Л, 1963.
- [4] С. И. Митрофанов “选择浮选” М, 1967.

译自《Доклады Академии наук БССР》ТОМ XIX № 2, 153-156, 1975.