

氯化钠浮选剂概述

王爱丽, 张全有, 李海民
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 综述了各类氯化钠浮选剂对氯化钠的浮选。并对各类浮选剂的浮选性能进行了比较。

关键词: 氯化钠; 浮选剂; 浮选性能

中图分类号: TQ028.94 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)04-0042-05

0 前言

盐湖资源就其化学成分而言, 不论哪一种类型的盐湖, 在资源的储量中 NaCl 都是最主要的成分^[1]。因此, 在利用盐湖资源制备钾肥时, 反浮选脱除 NaCl 技术就占有很重要的地位。

世界上许多国家都对 NaCl 浮选进行过研究, 取得了一系列成果, 发表了大量文章并形成了许多专利。到目前为止, 有报道的浮选剂主要可分成三种类型: 羧酸类、酰胺类及吗啉类。

本文概述了上述各类浮选剂对 NaCl 浮选的优缺点, 并结合我国现在所用 NaCl 浮选剂的研究使用情况, 对未来 NaCl 浮选剂的发展使用进行了简单的预测。

1 不同类型浮选剂对 NaCl 的浮选情况比较

1.1 羧酸类浮选剂对 NaCl 的浮选

作为 NaCl 浮选剂的羧酸, 有饱和羧酸也有不饱和羧酸, 有长碳链羧酸也有短碳链羧酸。

美国的 Arthur J. Weining 以脂肪酸为浮选剂, 对 NaCl 浮选剂浮选了实验室研究。用长碳

链不饱和脂肪酸^[2]作浮选剂, 铅或铋盐存在下, 从钾石盐矿(主要成分是 NaCl 与 KCl, 还有铁和锰的氧化物及粘土)中浮选分离 NaCl 和脉石, 得到了纯度较高的 KCl。以环己烷甲酸^[3]作 NaCl 及脉石的浮选剂, 从钾石盐矿中浮选分离出 NaCl, 得到很好的浮选结果。

美国的 Philip A. Ray^[4]以枯酸(即对异丙基苯甲酸)为浮选剂, 铅或铋盐存在下, 从钾矿(含 KCl 45%, NaCl 54%, 不溶物 1%)中浮选 NaCl, 得到含 KCl 89.2%以上的产品。

美国的 James A. Barr Jr.^[5]在美国国际矿山与化学公司的钾肥加工厂生产 KCl 工艺中, 以脂肪酸(文献中未指明脂肪酸的具体类型)作为 NaCl 的浮选剂, 在金属盐存在下, 从 NaCl 与 KCl 的混合物中浮选 NaCl, 很容易得到含 KCl 95%的产品, 而且收率也高。

俄国的 E. A. Gurevich 及 V. F. Asmus^[6]用油酸作浮选剂, 焦油及绿皂存在下浮选 NaCl, 经过第二次浮选后, 得到的产品中包括 NaCl 98.5%~99.7%。

俄国的 S. A. Kuzin^[7]在实验室研究中, 以庚酸、亚油酸或蓖麻醇酸的 75%的异丁醇溶液为浮选剂, 或以环己烷甲酸或松香酸的 50%的异丁醇溶液为浮选剂, Pb(NO₃)₂、Na₂Si₄O₄ 存在下, 从钾石盐矿(主要包括 NaCl 与 KCl, 还有碱

收稿日期: 2003-04-22

作者简介: 王爱丽(1977-), 女, 硕士, 从事无机化学专业。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

土金属的碳酸盐,硅质粘土等)中浮选分离 NaCl。试验结果表明,以亚油酸、蓖麻醇酸、松香酸为浮选剂的浮选效果较好。经过浮选后,尾矿中 KCl 浓度由原来的 7.18%~3.41%提高到 80.00%~85.20%,KCl 的总收率为 90%。

此外,德国的 Manfred Winzer 和 Werner Schimmrich^[8]还研究了以苯氧基乙酸的衍生物作浮选剂对 NaCl 的浮选;俄国的 Krupenina A. P.^[9]研究了以(2,4-二氯)苯氧基乙酸的衍生物作浮选剂对 NaCl 的浮选。以苯氧基乙酸的衍生物作浮选剂对 NaCl 的浮选,只进行了实验室小试研究。

从上述数据可以看出,短碳链浮选剂的脱钠效果比长碳链不饱和浮选剂的脱钠效果要差。同时也可看出,以酸为浮选剂,铅或铋盐存在下,浮选脱钠技术在早期也曾有过工业化生产,曾推动了钾肥工业的发展。

1.2 吗啉类浮选剂对 NaCl 的浮选

美国的 James L. Keen and Joseph W. Opie^[10]首先研究了以烷基吗啉作 NaCl 浮选剂从钾盐矿、其它水溶性矿物或其它部分水溶性矿物中浮选 NaCl。以十二烷基吗啉为浮选剂,用很小的用量浮选后,KCl 的回收率达 88%~95%;以动物脂吗啉为浮选剂浮选后,KCl 的回收率达 77%~88%;以可可吗啉浮选后,KCl 的回收率达 87%;以氢化的动物脂吗啉浮选后,KCl 的回收率达 88%。在他们的研究中发现,烷基吗啉的烷基官能团最好含 12~18 个碳原子。他们只是进行了实验室研究,未进行工业化生产。

德国的许多工作者也相继对吗啉类浮选剂浮选脱钠进行了研究。H. Schubert 及 W. Haelbich^[11]以 N-十二烷基吗啉一盐酸为浮选剂,从浮选料浆(该料浆中含 NaCl 150g/L, KCl 101g/L, MgCl₂ 116g/L)中浮选分离 NaCl,几乎选出了全部的 NaCl。

Walter Hadlbich 及 Heinrich Schubert^[12]以 N-烷基吗啉类为浮选剂从含 NaCl 的镁盐溶液中浮选分离 NaCl,浮选过程中使用了浮选剂。他们在实验中发现,该浮选剂的用量相对来说很少,为 50~80 克浮选剂每吨矿物;该浮选剂的烷基中含 10~16 个碳原子时,浮选效果更

好。

Winzer Manfred、Koehler Helmut 及 Koehler Ruth^[13]在弱极性或非极性油存在下,用吗啉脂肪酸盐、长碳链烷基吗啉作为浮选剂,从含钾矿物中浮选分离 NaCl,在本国申请并获得专利权。

Moerstedi Dieter、Winzer Manfred 等^[14]用吗啉脂肪酸酯作为 NaCl 的浮选剂,从钾盐矿物或废料、碱土金属混合物或碱土金属-土族金属混合物中浮选 NaCl,得到很好的结果。在浮选过程中,同时使用了起泡剂(如醇的混合物)、粘土抑制剂(如淀粉、聚合酰胺)。

Mildner Siegfried、Winzer Manfred、Koehler Ruth^[15]在起泡剂和澄清剂的存在下,以吗啉脂肪酸酯或烷基吗啉为浮选剂,浮选分离 NaCl。他们用硬脂酰基吗啉一盐酸作浮选剂,从 NaCl-Na₂SO₄ 混合物中浮选分离出 NaCl,尾矿中 Na₂SO₄ 的含量由 65%提高到 97.5%~98%。同时,他们还研究了用长碳链烷基吗啉或吗啉脂肪酸酯^[16]从钾盐处理的剩余物(其主要成分是 NaCl,还有≤35%的硫镁矾)中有选择性的浮选 NaCl。

在我国,中国科学院青海盐湖研究所的马文展、田秀敏、王文桂等^[17]合成了两种碳链长度的烷基吗啉,并用于从察尔汗盐湖光卤石矿及大柴旦盐湖钾混矿中浮选 NaCl,得到较好的结果。他们只是进行了实验室小试,并未用于工业化生产。后来青海省化工设计研究院的王宝才、唐宏学等把马文展他们的研究进一步发展,实现了浮选剂合成的产业化。用自己合成的烷基吗啉类 NaCl 浮选剂^[18],进行反浮选法浮选分离盐湖光卤石矿,取得了理想的效果。该浮选剂曾在青海钾肥厂早期 20 万吨反浮选-冷结晶法生产 KCl 工艺中使用。

青海盐湖科技开发有限公司的徐勇^[19]通过试验研究,确定了在反浮选-冷结晶法工艺生产 KCl 中,烷基吗啉类 NaCl 浮选剂的最佳纯度范围、浮选浓度、使用量及浮选粒度。进一步完善了反浮选-冷结晶法生产 KCl 工艺。

综上所述,烷基吗啉浮选分离 NaCl 的效果比吗啉的其他衍生物要好,而且以烷基吗啉为浮选剂不需要加入其它辅助试剂。烷基吗啉的

烷基官能团最好含 10~18 个碳原子。

1.3 酰胺类浮选剂对 NaCl 的浮选

德国的 Arno Singewald^[20] 用脂肪酰胺类浮选剂从其它阳离子及其它钠盐中浮选分离 NaCl。经过 NaCl 浮选分离,从 NaCl—CaCO₃ 混合物中得到含 CaCO₃98% 的产品。同年,他还把脂肪酰胺类浮选剂用于从含钾矿物中^[21] 浮选分离 NaCl、用于从含钾盐镁矾矿物中^[22] 浮选 NaCl,并且都得到很好的浮选结果。

中国科学院青海盐湖研究所的马文展、田秀敏、王文桂等^[17] 分别用脂肪酸及工业合成脂肪酸为原料,合成了几种脂肪酰胺,并用于从察尔汗盐湖光卤石矿及大柴旦盐湖钾混矿中浮选 NaCl,得到较好的结果。他们只是进行了实验室小试,并未用于工业化生产。后来青海省化工设计研究院的王宝才,唐宏学等把马文展等人的研究进一步发展,实现了浮选剂合成的产业化。同时他们用自己合成的酰胺类 NaCl 浮选剂^[23],对察尔汗盐湖的光卤石矿进行了反浮选分离 NaCl 的研究,取得了良好的效果,为青海钾肥厂年产 1 万吨反浮选—冷结晶法生产 KCl 装置提供了合格的光卤石矿。该类浮选剂的产业化使用曾一度推动了我国钾肥工业的进程,减缓了我国钾肥供销不平衡的状况。

1.4 其它浮选剂对 NaCl 的浮选

德国的 Konrad Hoerig^[24] 研究发现,1—alkyl—4—triazone 的氯化物、硫酸盐、醋酸盐或甲酸盐是对 NaCl 选择性非常好的浮选剂,不需要其它的活化物质,而且对 0.2~1.4mm 粒度的 NaCl 都适用。该类浮选剂对 Na₂SO₄、NaNO₃、KCl、K₂SO₄、KNO₃、CaCl₂、Ca (NO₃)₂、CaSO₄、MgSO₄ 等没有浮选作用,NaCl 能从这些盐中很方便地分离出。

俄国的 Grushova E. I. ,Shastitko T. S. ,Polyakov A. E. 等^[25] 研究了 N—吗啉—2 丙晴作浮选剂从钾石盐矿中浮选分离 NaCl。

我国化工部连云港设计院的马小青^[26] 采用自行研制的 Y—042 型 NaCl 浮选剂对早采光卤石矿进行选别试验,试验表明 尾矿中 NaCl

含量为 4.13%,KCl 回收率为 96.79%,NaCl 的排除率达 84.70%。

上述各类浮选剂的研究只停留在实验室,并未进行过工业化生产试验。

2 各类浮选剂浮选性能的比较

虽然通过各类浮选剂对 NaCl 的浮选,都能达到分离 NaCl 与 KCl 的目的,而且产品中 KCl 或 NaCl 的含量都较高,但还是有其不足之处。

长碳链不饱和羧酸类浮选剂浮选 NaCl 后,尾矿中 有用矿物的回收率相对酰胺类浮选剂、吗啉类浮选剂来说要低,而且羧酸的消耗量相对来说要大。以羧酸为浮选剂,还要加入铅或铋的可溶性盐以提高浮选效果,因为铅或铋盐的存在,能防止 KCl 结晶。但金属盐的存在不利于环境保护,应尽量避免使用。

酰胺类浮选剂对 NaCl 来说是一种高效浮选剂,选择性非常好,但 Mg²⁺ 存在时,需要加消泡剂。相对吗啉类浮选剂来说,酰胺类浮选剂的消耗量要大,而且尾矿中 有用矿物的回收率要低。马文展、王宝才等的实验就能证明这一点。马文展等^[17] 以酰胺为浮选剂浮选大柴旦钾混盐矿,尾矿中 NaCl 含量平均在 4.77%,KCl 总收率为 88.28%。以烷基吗啉为浮选剂时,尾矿中 NaCl 含量平均在 3.29%,KCl 总收率为 91.45%。王宝才等^[18,23] 研究发现,酰胺作浮选剂时,浮选剂用量 200 g/t 最为理想,尾矿中 KCl 收率为 96.57%~98.22%;吗啉为浮选剂时,浮选剂用量 53g/t 为最优条件,尾矿中 KCl 收率为 97.05%~99.45%。

化工部连云港设计院新近研究的 Y—042 型浮选剂虽然使用成本低,试验结果理想。但对原矿细度要求较高,浮选给料粒度 60 目的应大于 80%,否则尾矿中 NaCl 含量高,无法满足反浮选—冷结晶的原料要求。

综上所述,在各类浮选剂中,以烷基吗啉类浮选剂为最佳。烷基吗啉类浮选剂选择性好,效果稳定,用量少,而且尾矿中 有用矿物含量高,回收率也高。烷基吗啉类浮选剂在浮选使用时,不需要任何有机溶剂,极易配制使用。而且以烷基吗啉为浮选剂浮选 NaCl 时,不需要加

入其它辅助试剂。我们在试验中发现,吗啉类浮选剂搭配起来使用,浮选效果更好。我们也曾进行过几种烷基吗啉的最佳配比研究。

4 结束语

近几年来,国外对 NaCl 浮选研究的报道已很少了。由于我国对其研究的较晚,所以我国还在不断的研究之中。我国的 NaCl 浮选剂实现工业化的是青海化工设计院研制的酰胺类(QHS-1)、烷基吗啉类(QHS-2)浮选剂,而且这两类浮选剂都曾对青海钾肥厂 KCl 的生产起过重要的推动作用。但就目前情况来看,QHS-2 型 NaCl 浮选剂将有广泛的使用前景,青海钾肥厂二期年产 100 万吨 KCl 生产项目,就是以 QHS-2 为浮选剂。而且一旦找到各种浮选剂的最佳配比,混合浮选剂将逐步取代单一浮选剂。

参考文献:

[1] 盐湖化学与化工现状及发展对策专题组.盐湖化学与化工现状及发展对策(附件)[J].盐湖研究,1994,2(4):71-80.

[2] Arthur J. Weining. Treating sylvinitic ores [P]. U.S. Patent: 2211396, 1945-08-13.

[3] Arthur J. Weining. Purification of ores containing mixed chlorides of sodium and potassium [P]. U.S. Patent: 2222330, 1945-11-19.

[4] Philip A. Ray (to Hercules Powder Co.). Flotation process for ores containing sodium chloride [P]. U.S. Patent: 2389080, 1945-11-13.

[5] James A. Barr Jr. Flotation Potash concentration VIII. Novel process used to separate water-soluble crystalline salts by froth flotation methods [J]. Rock Products, 1947, (50): 112-15.

[6] E. A. Gurevich, V. F. Asmus. The utilization of sylvinitic waste products in the Solikamsk potassium plants [J]. Byull. Tsentral. Nauch.-Issledovatel. Solyanoi Lab, 1939, (7): 1-28.

[7] S. A. Kuzin. Flotation of Solykamsk sylvinitic ores [J]. Kalii (U.S.S.R.), 1937, (1): 17-27.

[8] Manfred Winzer, Werner Sechimmrich. Flotation of sodium chloride with derivatives of phenoxyacetic acid [J]. Bergakademie, 1966, 18(8): 488-92 (Ger).

[9] Krupenina A. P. (USSR). Flotation of sodium chloride [J]. Tr. Vses. Nauchno-Issled. Proekn. Inst. Galurgii, 1972, (27): 141-144.

[10] James L. Keen, Joseph W. Opie. Flotation concentration of halite [P]. U.S. Patent: 3032198, 1962-05-01.

[11] H. Schubert, W. Haelbich. Flotation behavior of KCl and NaCl with N-alkylmorpholine and its theoretical interpretation [J]. Bergakademie, 1965, 17(7): 428-431.

[12] Walter Hadlbich, Heinrich Schbert. Flotation of halite in magnesium salt solutions [P]. Ger. (East) Patent: 44003 (Cl. B03d), 1965-12-15.

[13] Winzer Manfred, Koehler Helmut, Koehler Ruth. Flotation of sodium chloride [P]. Ger. (East) Patent: 62284 (Cl. B03d), 1968-06-20.

[14] Moerstet Dieter, Winzer Manfred, Koehler Ruth, Poeschel Fritz. Flotation of sodium chloride from salt mixtures [P]. Ger. (East) Patent: 64443 (Cl. Cold), 1968-11-05.

[15] Mildner Siegfried, Winzer Manfred, Koehler Ruth. Decaration of sodium sulfate-sodium chloride mixtures [P]. Ger. (East) Patent: 65899 (Cl. B03d), 1969-03-20.

[16] Mildner Siegfried, Winzer Manfred, Koehler Ruth. Purification of magnesium sulfate by flotation with 4-alkylmorpholines [P]. Ger. (East) Patent: 68226 (Cl. B03d), 1969-08-05.

[17] 马文展, 田秀敏, 王文桂, 朱阿颖, 杨思波, 高明瑜, 于伯杉. 两类氯化钠捕收剂的合成及浮选评价 [J]. 盐湖科技资料, 1980, (1, 2): 39-46.

[18] 王宝才, 唐宏学, 岳民, 薛芹, 张琳, 王明苍. QHS-2 型氯化钠浮选剂的研究 [J]. 化工矿物与加工, 2000, (6): 5-6.

[19] 徐勇. QHS-2 型氯化钠浮选药剂浮选性能研究 [J]. 盐湖盐与化工, 2002, 31(6): 1-3.

[20] Arno Singewald. Sodium chloride flotation from potassium-free minerals and salts [P]. Ger Patent: 1190895 (Cl. B03d), 1965-04-15.

[21] Arno Singewald. Sodium chloride flotation from potassium minerals and salts [P]. Ger Patent: 1191764 (Cl. B03d), 1965-04-28.

[22] Arno Singewald, Fritz Dambacher, Konrad Hoerig. Process for flotation of kainite-containing rock salt [P]. Ger Patent: 1193894 (Cl. B 03d), 1965-06-03.

[23] 王宝才. 反浮选法纯制光卤石矿的研究 [J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(2): 26-27.

[24] Konrad Hoerig. A new selective flotation agent for sodium chloride [P]. Ger. Patent: 1204155 (Cl. B03d), 1965-11-04.

[25] Grushova E. I., Shastitko T. S., Polyakov A. E., Volchek S. A., Naraevskaya N. M. (Bilorusian. Technological Institute; All-Union Scientific-research Institute of Halurgy, Minsk) U.S.S.R [P]. SU. Patent: 1634320 (Cl. B03d1/01), 1991-03-15.

[26] 马小青. 新型氯化钠浮选药剂的研制 [J]. 化工矿物与加工, 2002, (4): 23-24.

The Review of Sodium Chloride Flotation Agent

WANG Ai-li, ZHANG Quan-you, LI Hai-min

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract:The flotation of sodium chloride with various kinds of sodium chloride flotation agent was described, and the flotation performance of the flotation agents was compared.

Keywords:Sodium chloride; Flotation agent; Flotation performance

全国唯一的研究盐湖科学和技术的专业性学术期刊

欢迎订阅《盐湖研究》

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版。1993 年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》主要栏目:学术论文,综述与述评,科技动态,科技探索,技术介绍,学位论文简介,简讯等。

《盐湖研究》可供有关从事地学、无机化学、化工、盐化工、分析化学、采选矿技术等学科的科研、设计、生产人员和管理人员及相关专业的大中专院校师生阅读。也可供轻化工、冶金、建材系统的有关人员参阅。

《盐湖研究》为季刊,A4 开版,72 页,每季末月 5 日出版发行。单价:8.00 元/本,全年 32 元。刊号 CN63-1026/P,ISSN1008-858X。邮发代号:56-20,全国各地邮局均可订阅。联系电话:0971-6301683