

文章编号:1674-2869(2017)06-0536-05

表面活性剂对磷钾伴生矿中钾浸出的影响

刘存成¹,马家玉^{1,2},覃远航^{1,2},吴再坤^{1,2},王存文^{1,2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘要:针对我国严重匮乏可溶性钾盐资源,而非可溶性钾资源却非常丰富,如磷钾伴生矿,因而探索从磷钾伴生矿中提取可溶性钾具有重要意义. 本文强化了磷钾伴生矿的酸浸过程,研究了在HCl-CaF₂体系下,表面活性剂对磷钾伴生矿中钾浸出的影响. 结果表明:阴离子表面活性剂可以强化钾的浸出,阳离子表面活性剂对钾的浸出未产生明显影响,非离子表面活性剂会抑制钾的浸出. 通过筛选得到较佳的表面活性剂为十二烷基硫酸钠(SDS),其添加量为1.25 g/L,与未添加SDS的相比,钾浸出率提高了约8.5%,达到了98.01%.

关键词:表面活性剂;磷钾伴生矿;钾;钾长石;浸出率

中图分类号:TF826.1;TQ443.5 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.003

Effect of Surfactants on Leaching of Potassium from Phosphorus-Potassium Associated Ore

LIU Cuncheng¹, MA Jiayu^{1,2}, QIN Yuanhang^{1,2}, WU Zaikun^{1,2}, WANG Cunwen^{1,2*}

1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

Abstract: China is rich in the insoluble potash ores such as phosphorus-potassium associated ore compared with the soluble hoevellite as a scarce resource in China. Thus, the extraction of soluble potassium from phosphorus-potassium associated ore has important significance. The intensification of the acid leaching process of phosphorus-potassium associated ore was investigated in this paper. The effect of surfactants on the leaching of potassium from phosphorus-potassium ore in HCl-CaF₂ media was studied. It was found that anion surfactants could enhance the dissolution fraction of potassium. Cationic surfactants has not obvious effect and nonionic surfactants could inhibit the leaching of potassium. Moreover, sodium dodecyl sulfate (SDS) has the best effect in the selected surfactants. The leaching rate of potassium increases by 8.5% compared with no SDS and reaches 98.01% by adding 1.25 g/L SDS.

Keywords: surfactant; phosphorus-potassium associated ore; potassium; K-feldspar; leaching rate

我国化肥营养元素比例严重失调,多氮少磷、钾的现象十分严重,因此急需发展磷钾复合肥. 湖北宜昌地区有丰富的磷钾伴生矿资源^[1],可考虑用来制备磷钾复合肥. 将矿中的磷、钾变成可溶性的

物质是制备磷钾复合肥的首要. 矿中的磷容易浸出,因为磷主要以氟磷酸钙的形式存在,而钾主要存在于钾长石中难以浸出,这是因为钾长石具有稳定的Al-Si-O四面体结构,常温常压下几乎不被

收稿日期:2017-04-16

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究计划青年人才项目(Q20151506)

作者简介:刘存成,硕士研究生. E-mail:1052127804@qq.com

*通讯作者:王存文,博士,教授,博士研究生导师. E-mail:wangcw0120@163.com

引文格式:刘存成,马家玉,覃远航,等. 表面活性剂对磷钾伴生矿中钾浸出的影响[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(6):536-540.

LIU C C, MA J Y, QIN Y H, et al. Effect of surfactants on the leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 536-540.

分解. 前期课题组用盐酸处理磷钾伴生矿, 在优化的工艺条件下, 钾浸出率高达 90% 以上^[2]. 但仍然存在酸用量及添加剂用量大, 反应时间过长等问题, 因此, 急需对磷钾伴生矿的酸浸过程进行强化.

近年来表面活性剂的乳化、分散、润湿、渗透等作用已经有效的应用于强化矿物浸出过程^[3-5]. 如陈宇研究结果表明: 阳离子表面活性剂可强化磷矿中磷的浸出, 而阴离子表面活性剂则有一定的抑制作用^[6]; 韩效钊^[7]采用阴离子表面活性剂及阴离子与非离子表面活性剂的复配剂成功的提高了钾长石粉中钾的浸出率; 吴爱祥^[8]研究了加十二烷基硫酸钠对铜浸出的影响, 其可显著提高铜的浸出率; Owusu^[9]研究了邻二胺以及间苯二胺对锌矿中锌的浸出的影响, 结果表明矿中超过 99% 的锌被浸出. 但是, 有关表面活性剂对磷钾伴生矿的强化浸出研究极其有限, 因此, 本文采用不同类型的表面活性剂, 研究其对磷钾伴生矿中钾浸出的影响, 寻求较佳的表面活性剂及其用量.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS)、油酸钠(sodium oleate)、十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)、三油酸甘油酯、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、聚乙二醇(6000, polyethylene glycol, PEG)、十六烷基三甲基溴化铵(cetrimonium bromide, CTMAB)、溴化十六烷基吡啶(bromohexadecyl pyridine, CPB)、六次甲基四胺(hexamethylen etetramine)均为化学纯; 氟化钙、盐酸、氯化钾等均为分析纯; 磷钾伴生矿(主要化学成分见表 1)来自湖北宜昌殷家坪矿区.

表 1 宜昌磷钾伴生矿化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of phosphorus-potassium associated ore from Yichang of China

%					
P ₂ O ₅	K ₂ O	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
5.85	9.33	51.46	7.85	13.85	3.32

1.2 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DS-101S), 循环式水式真空泵(SHZ-DIII), 原子吸收分光光度计(4530F), 电子天平(PL203), 量筒(100 mL)等.

1.3 实验方法

将一定质量分数的盐酸溶液 80 mL 加入到三口烧瓶中, 到达一定温度后, 将提前混合均匀的矿粉、表面活性剂及氟化钙加入瓶中. 在规定的时间内取样、过滤, 滤液定容在容量瓶中, 其浓度由火

焰原子吸收分光光度计法测定^[10], 同时计算钾的浸出率. 待反应一定时间结束后, 将酸浸液和反应残渣进行过滤分离, 滤渣用去离子水洗涤 3 次后放在干燥箱中烘干, 其物相组成由 XRD 确定.

2 结果与讨论

2.1 阴离子表面活性剂对钾浸出的影响

磺酸盐型与硫酸盐型是最具有代表性的阴离子表面活性剂, 实验中考察 SDBS、油酸钠、SDS 三种阴离子表面活性剂对钾浸出率的影响, 实验结果如图 1 所示.

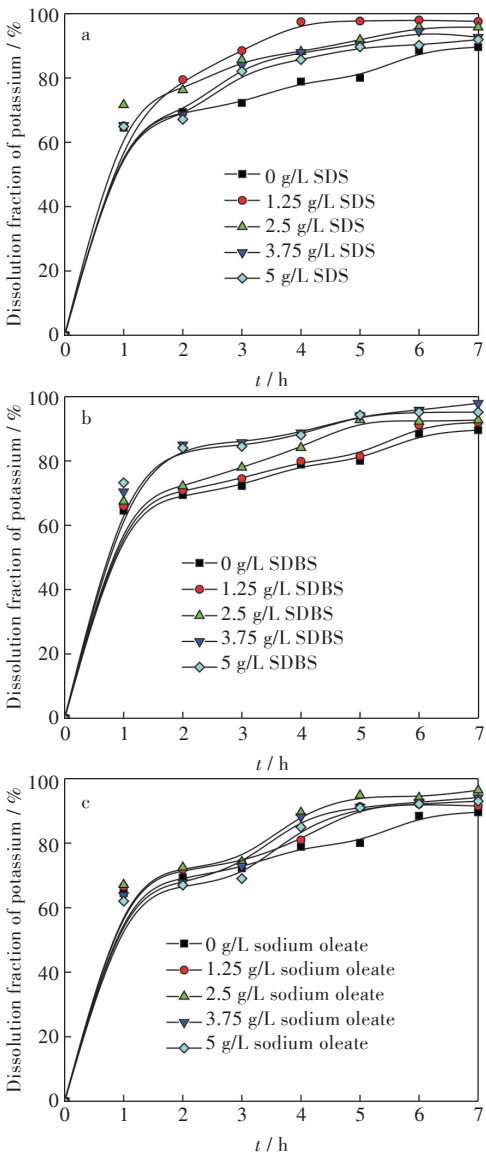


图 1 阴离子表面活性剂对钾浸出的影响(液固比 4:1; 盐酸质量分数 22.5%; 浸出温度 90 ℃; 氟化钙质量 4 g; 浸出时间 7 h): (a) SDBS, (b) 油酸钠, (c) SDS

Fig. 1 Effect of anionic surfactants on dissolution fraction of potassium. (L/S 4:1; HCl concentration 22.5%; leaching temperature 90 ℃; CaF₂ dosage 4 g; leaching time 7 h): (a) SDBS; (b) sodium oleate; (c) SDS

图1表明,阴离子表面活性剂可强化磷钾伴生矿的浸出过程,提高钾的浸出率和缩短反应达到平衡的时间.随着阴离子表面活性剂的浓度的增大,钾浸出率逐渐增大.不同浓度的阴离子表面活性剂对钾的浸出具有不同的促进作用,比如SDS、SDBS和油酸钠的较佳浓度分别为1.25 g/L、3.75 g/L和2.5 g/L.阴离子表面活性剂的这种强化浸出作用可解释如下:当阴离子表面活性剂溶解到酸浸液中,将会发生水解^[11],然后通过离子交换吸附到固液界面上,从而降低了酸浸液表面张力,增加了矿物接触表面润湿性能.另一方面,当阴离子表面活性剂发生水解后吸附到固液界面上,从而产生吸附膜,使得矿物颗粒的分散性和酸浸液中盐酸和氟化氢的渗透性增强,有利于钾的浸出^[12].但是当阴离子表面活性剂的浓度进一步增加,可能超过表面活性剂的临界胶束浓度,形成胶束,从而抑制了钾的浸出^[13].通过比较,可知较佳的阴离子表面活性剂为SDS,其添加量为1.25 g/L,与未添加SDS的相比,钾浸出率提高了约8.5%,达到了98.01%.

2.2 阳离子表面活性剂对钾浸出的影响

研究了CTMAB,CPB,六次甲基四胺三种常见阳离子表面活性剂对钾浸出率的影响,实验结果如图2所示.

由图2可知,阳离子表面活性剂能够加快反应速率,缩短反应达到平衡的时间,但是对钾的浸出率未产生明显影响.可能原因是强酸性溶液降低了阳离子的表面活性,导致阳离子表面活性剂不能够吸附到固液界面上^[14].因此,阳离子表面活性剂仅缩短反应达到平衡的时间,但不能提高钾的最终浸出率,并且不同浓度的阳离子表面活性剂对体系的影响作用也不同.

2.3 非离子表面活性剂对钾浸出的影响

由于非离子表面活性剂在水中不电离,有更强的乳化性能^[15],不同于阴离子及阳离子表面活性剂.选用三油酸甘油酯(glycerol trioleate)、PVA、PEG三种常见的非离子表面活性剂,考察阴离子表面活性剂对钾浸出的影响,结果如图3所示.

由图3可知,当非离子表面活性剂被加入到体系当中,钾的浸出受到了抑制,随着加入量的增加,钾的浸出率出现明显的下降.原因可能是可非离子表面活性剂在水中无法解离成离子状态,因而不能在固体表面产生强烈吸附,只有弱的静

电力作用于矿物表面,不可能使钾长石的表面性质发生显著变化,钾长石表面 Al^{3+} 区不会产生正电荷空洞^[16].另外,由于非离子表面活性剂容易形成大量泡沫,对矿表面产生包裹现象,阻碍了氢氟酸和盐酸^[17]与矿的反应.由此可知,非离子表面活性剂不利于钾的浸出.

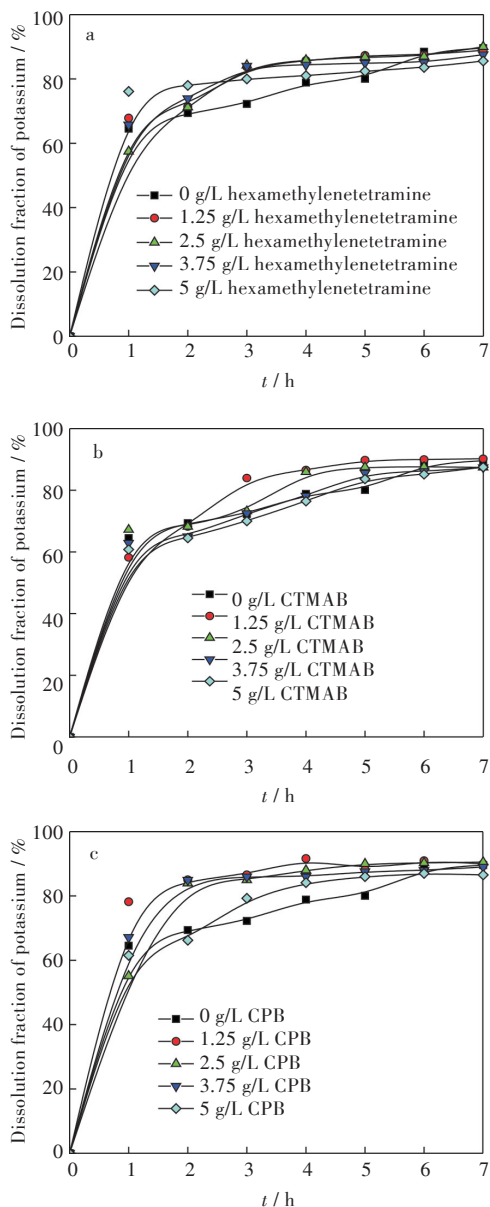


图2 阳离子表面活性剂对钾浸出的影响(液固比4:1;盐酸分数22.5%;浸出温度90℃;氟化钙质量4g;浸出时间7h):(a)CTMAB;(b)CPB;(c)六次甲基四胺

Fig. 2 Effect of cationic surfactants on dissolution fraction of potassium (L/S 4:1; HCl concentration 22.5%; leaching temperature 90℃; CaF_2 dosage 4 g; leaching time 7 h): (a)CTMAB;(b)CPB;(c)hexamethylenetetramine

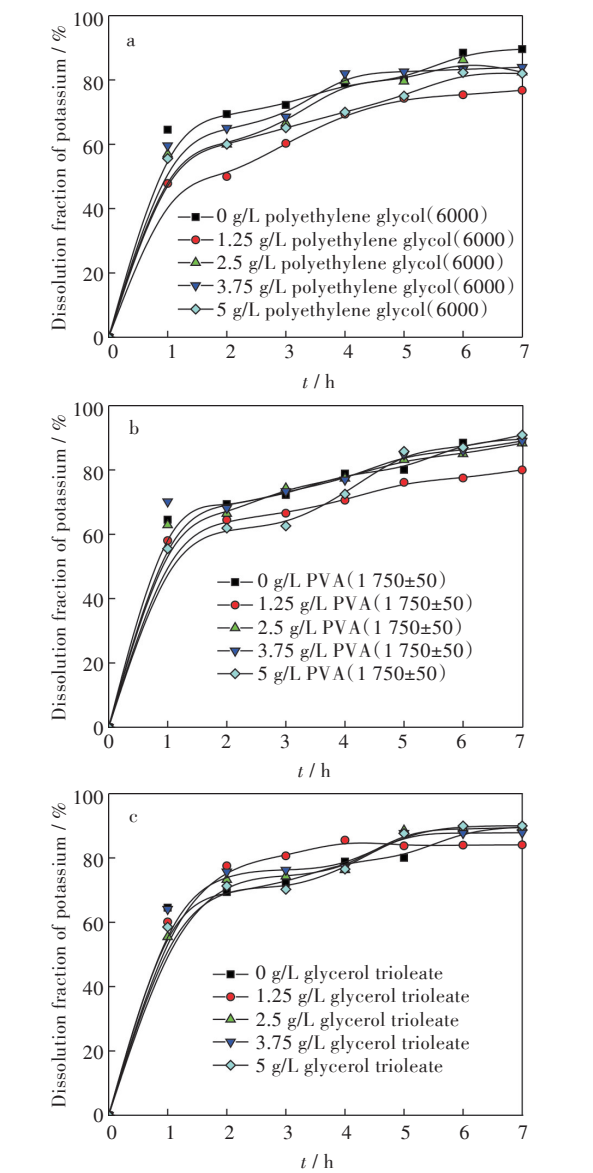


图3 非离子表面活性剂对钾浸出的影响(液固比 4:1;盐酸质量分数 22.5%;浸出温度 90℃;氟化钙质量 4g;浸出时间 7 h):(a)三油酸甘油酯;(b)聚乙烯醇;(c)聚乙二醇

Fig. 3 Effect of nonionic surfactants on dissolution fraction of potassium (L/S 4:1; HCl concentration 22.5%; leaching temperature 90℃; CaF₂ dosage 4 g; leaching time 7 h): (a) glycerol trioleate; (b) 1 750±50, polyvinyl alcohol (PVA); (c) PEG-6000, polyethylene glycol

3 矿渣物相分析

对分别加入 SDBS、SDS、PEG-6000、CTMAB、PVA 及未加表面活性剂的浸出渣进行了 XRD 分析,同时与原矿 XRD 做了对比,结果如图 4 所示。图 4 表明:钾长石、胶磷矿及石英是原矿的主要物相组成。加入阴离子表面活性剂后,钾长石的结构遭到破坏,因而其衍射峰基本消失;而阳离子表面活性剂 CTMAB 加入后,钾长石的衍射峰高度与未加表面活性剂的相当,说明 CTMAB 的添加未影响

钾的浸出率;与未加表面活性剂的相比,加入非离子表面活性剂(PEG-6000 与 PVA)后,钾长石的衍射峰增强,因此可以说,非离子表面活性剂对于钾的浸出具有抑制作用,与前述实验结果相一致。

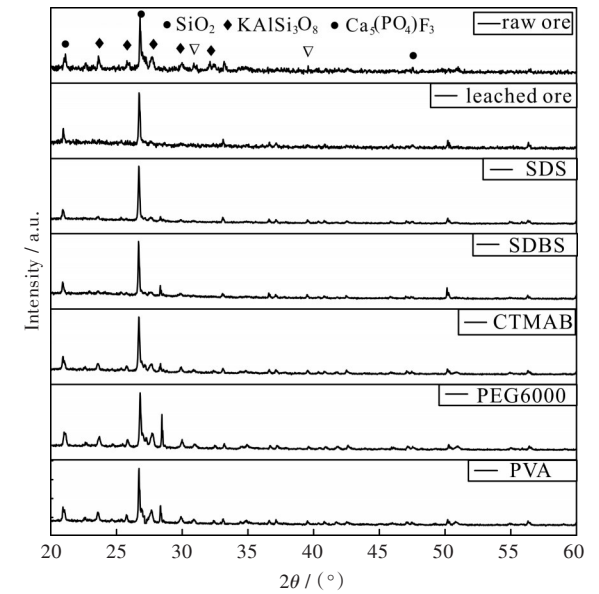


图4 采用不同表面活性剂的酸浸渣与原矿的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of raw ores and leaching residuals with different kinds of surfactants

4 结 语

用盐酸处理磷钾伴生矿,表面活性剂的加入影响了钾的浸出率。

1)阴离子表面活性剂(SDBS、SDS、油酸钠)有利于钾的浸出。而较佳的表面活性剂为 SDS,其添加量为 1.25 g/L,与未添加 SDS 的相比,钾浸出率提高了约 8.5%,可达 98.01%。

2)阳离子表面活性剂(CTMAB、CPB、六次甲基四胺)的加入未对钾的浸出率产生明显影响,但缩短了反应到达的平衡时间。

3)非离子表面活性剂(如三油酸甘油酯、PVA、PEG)可抑制钾的浸出,并且随着添加量的增加,钾浸出的抑制作用愈明显。

参考文献:

[1] ZHANG Y F, MA J Y, QIN Y H, et al. Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore [J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 237–242.

[2] MA J Y, ZHANG S, LÜ R L, et al. The leaching kinetics and mechanism of potassium from phosphorus-potassium associated ore in hydrochloric acid at low temperature [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52: 132–141.

- [3] SIS H, CHANDER S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants [J]. Minerals Engineering, 2003, 16 (7) : 587-595.
- [4] HUANG Z, HONG Z, SHUAI W, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant; Ethane-1, 2-bis(dimethyl-dodecyl- ammonium bromide) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257 (6):218-228.
- [5] SINGH B P, BESRA L. The effect of flocculants and surfactants on the filtration dewatering of iron ore fines [J]. Separation Science & Technology, 1997, 32 (13) : 2201-2219.
- [6] 陈宇,王琪,崔鹏. 表面活性剂对磷矿脱镁过程的影响 [J]. 应用化工, 2013, 42(4):644-646.
CHEN Y, WANG Q, CUI P. Effect of surfactants on the removal of magnesium impurities from phosphate ore [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42 (4) : 644-646.
- [7] 韩效钊,胡波,高新勤,等. 表面活性剂与钾长石提钾过程的相容性研究[J]. 矿产综合利用, 2005(6):3-7.
HAN X Z, HU B, GAO X Q, et al. Research on the compatibility of surfactants with extractive process of potassium from potash feldspar [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2005(6):3-7.
- [8] 吴爱祥,艾纯明,王贻明,等. 表面活性剂强化铜矿石浸出[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(6):709-713.
WU A X, AI C M, WANG Y M, et al. Surfactant accelerating leaching of copper ores [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35 (6):709-713.
- [9] OWUSU G, DREISINGER D B, PETERS E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite [J]. Hydrometallurgy, 1995, 38(3):315.
- [10] 段欢. 低温浸出提取磷钾伴生矿中钾的研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2014.
- [11] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2003: 450-455.
- [12] LIN I J, SOMASUNDARAN P. Free-energy changes on transfer of surface-active agents between various colloidal and interfacial states [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1971, 37(4):731-743.
- [13] I·古尔戈努力,张兴仁,李长根. 不同类型长石的表面与整体分析比较及其对浮选过程的重要意义[J]. 国外金属矿选矿, 2008(11):25-29.
I·GU ER GE NU LI, ZHANG X R, LI C G. Analysis on the surface and overall of different types of feldspar with its significance to the flotation process [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2008(11):25-29.
- [14] 赵莉,邓成龙,徐宝财. 表面活性剂的性能与应用(X)——表面活性剂的吸附作用及其应用[J]. 日用化学工业, 2014, 44(10):550-554.
ZHAO L, DENG C L, XU B C. Performance and applications of surfactants (X) adsorption effect of surfactants and applications [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2014, 44(10):550-554.
- [15] 肖进新,赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:550-555.
- [16] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J]. 皮革与化工, 2012, 29(2):20-26.
LIU H. Application and character of non-ionic surfactant [J]. Leather and Chemicals, 2012, 29 (2) : 20-26.
- [17] 张爽,吕仁亮,王为国,等. 低温酸浸磷钾伴生矿提钾工艺研究[J]. 现代化工, 2015(5):96-100.
ZHANG S, LÜ R L, WANG W G, et al. Potassium extraction from phosphorus-potassium associated ore at low temperature [J]. Modern Chemical Industry, 2015 (5):96-100.

本文编辑:张 瑞