

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕСХЛОРНОГО КАЛИЙНОГО
УДОБРЕНИЯ -- ГЛАЗЕРИТА

Одним из методов получения бесхлорных калийных удобрений является конверсия KCl сульфатсодержащими солями. Ранее нами было показано [1], что такие калийные удобрения можно получить путем конверсии KCl сульфатом натрия с последующим разделением конечных продуктов реакции (глазерита и $NaCl$) методом флотации с применением в качестве реагента-собирателя лаурилсульфата натрия.

Несмотря на широкое использование в различных областях народного хозяйства, алкилсульфаты натрия пока не нашли применения при флотационном разделении растворимых солей [2--3]. Ограничено также число работ по изучению адсорбционной и флотационной активности алкилсульфатов натрия с точки зрения их обоснованного применения для флотации различных растворимых минералов. Выпускаемые промышленностью технические алкилсульфаты натрия представляют собой смеси различного химического строения. Поэтому установление взаимосвязи между длиной цепи алкилсульфатов - Na и их адсорбционными и флотационными свойствами имеет важное

значение для разделения конечных продуктов конверсии — глазерита и NaCl. Изучение данного вопроса представляет также практический и теоретический интерес с точки зрения дальнейшего развития теории и практики флотации растворимых солей.

Исследования проводились с применением первичных алкилсульфатов - Na реактивной квалификации с длиной углеводородной цепи $C_8 - C_{18}$, которые при флотации глазерита и NaCl использовались в виде растворов 0,5%-ной концентрации. Флотационные опыты проводили на искусственной смеси глазерита и NaCl в лабораторной флотомашине емкостью 150 см³ при соотношении Ж:Т = 5:1. Глазерит получали по методике [4]. В качестве жидкой фазы использовали насыщенный в отношении глазерита, хлористого и сернокислого натрия солевой раствор состава: $K_2 - 2,89$; $Na_2 - 10,2$; $Cl_2 - 14,48$; $SO_4^{--} - 5,15$; $H_2O - 67,28\%$.

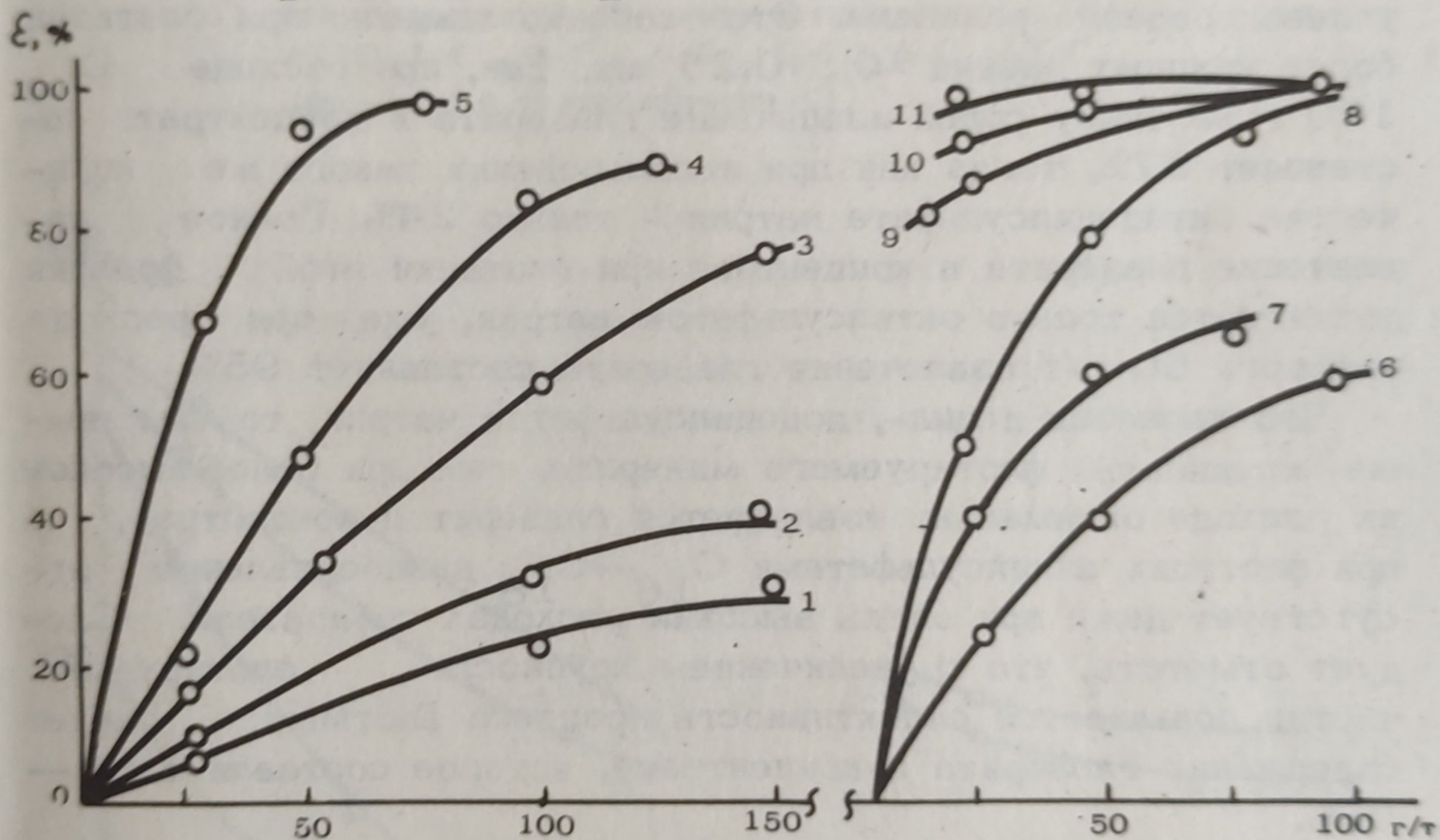


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (ϵ) глазерита в концентрат при флотации искусственной смеси глазерита и NaCl от расхода алкилсульфатов натрия: 1,11 - C_{18} ; 2,6,10 - C_{16} ; 3,7 - C_{12} ; 4,8 - C_{10} . Размер частиц: 1-5 - -0,5+0,25; 6-8 - 0,25+0,1; 9-11 - -0,1 мм.

Результаты флотации искусственной смеси глазерита и NaCl различной крупности в зависимости от длины углеводородной цепи алкилсульфатов натрия представлены на

рис. 1. Из приведенных данных видно, что извлечение глазерита в концентрат зависит от крупности флотируемых частиц и длины цепи алкилсульфатов - Na. При флотации частиц 0,1 мм все изученные алкилсульфаты натрия оказывают примерно равное собирательное действие. Уже при расходе собирателя любой длины цепи в количестве 50-75 г на тонну смеси извлечение глазерита в пенный продукт в этом случае достигает 97-99%. Содержание $K_3Na(SO_4)_2$ в концентрате 90-93%. Уменьшение различий в собирательной способности алкилсульфатов натрия различной длины цепи при флотации тонкодисперсных частиц обусловлено, очевидно, механическим выносом мелких частиц глазерита в пенный продукт. Причем наряду с глазеритом выносятся с пеной мелкие кристаллы NaCl, за счет чего снижается селективность флотации этой фракции.

С повышением крупности флотируемых частиц флотационная активность алкилсульфатов уменьшается с увеличением их углеводородного радикала. Это особенно заметно при флотации более крупных частиц - 0,5+0,25 мм. Так, при расходе C_{10} 150 г на тонну солей извлечение глазерита в концентрат составляет 87%, тогда как при использовании такого же количества октадецилсульфата натрия - только 24%. Полное извлечение глазерита в концентрат при флотации этой фракции достигается только октилсульфатом натрия, уже при расходе которого 50 г/т извлечение глазерита составляет 95%.

Что касается децил-, додецилсульфатов натрия, то чем выше крупность флотируемого минерала, тем при более высоком их расходе оптимально извлекается глазерит в концентрат, а при флотации алкилсульфатами C_{16} - C_{18} данное явление отсутствует даже при очень высоких расходах собирателя. Следует отметить, что с увеличением крупности флотируемых частиц повышается селективность процесса флотации, растет содержание глазерита в концентрате, которое составляет 97-98%.

Следовательно, для флотации глазерита из смеси с NaCl крупностью меньше 0,25 мм оптимальными являются алкилсульфаты натрия с длиной углеводородного радикала C_8 - C_{12} , а для флотации более крупных частиц (0,25 мм) - C_8 - C_{10} . При этом извлечение глазерита в концентрат составляет 95-97, а содержание - 93-98%. Расход реагента-собирателя 75-150 г/т.

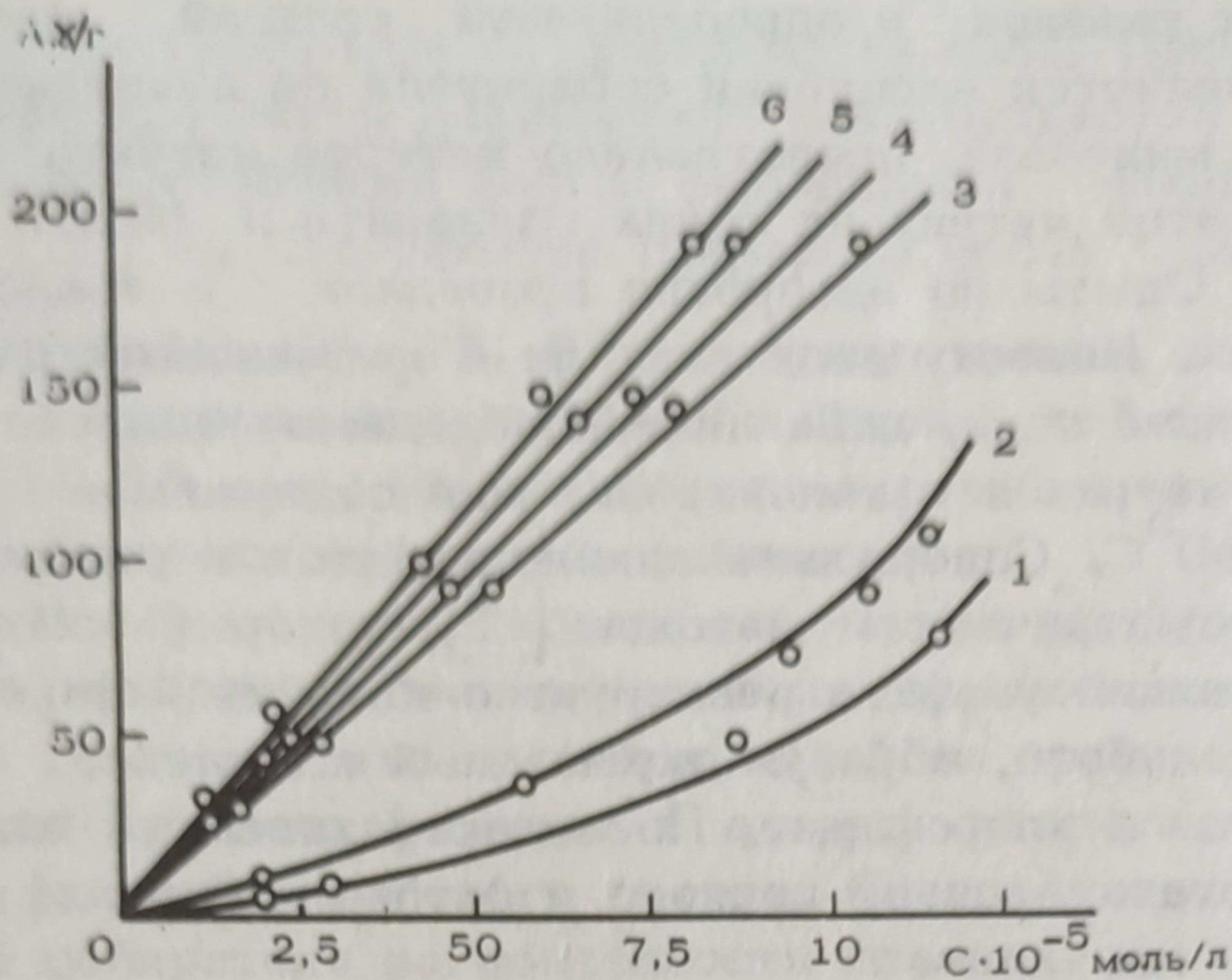


Рис. 2. Зависимость адсорбции (А) алкилсульфатов- Na различной длины цепи на глазерите (фр. --0,5+0,25): 1- C_{10} , 3- C_{12} , 4- C_{14} , 5- C_{16} , 6- C_{18} ; 2- C_{10} (фр.-0,1 мм) от концентрации (С).

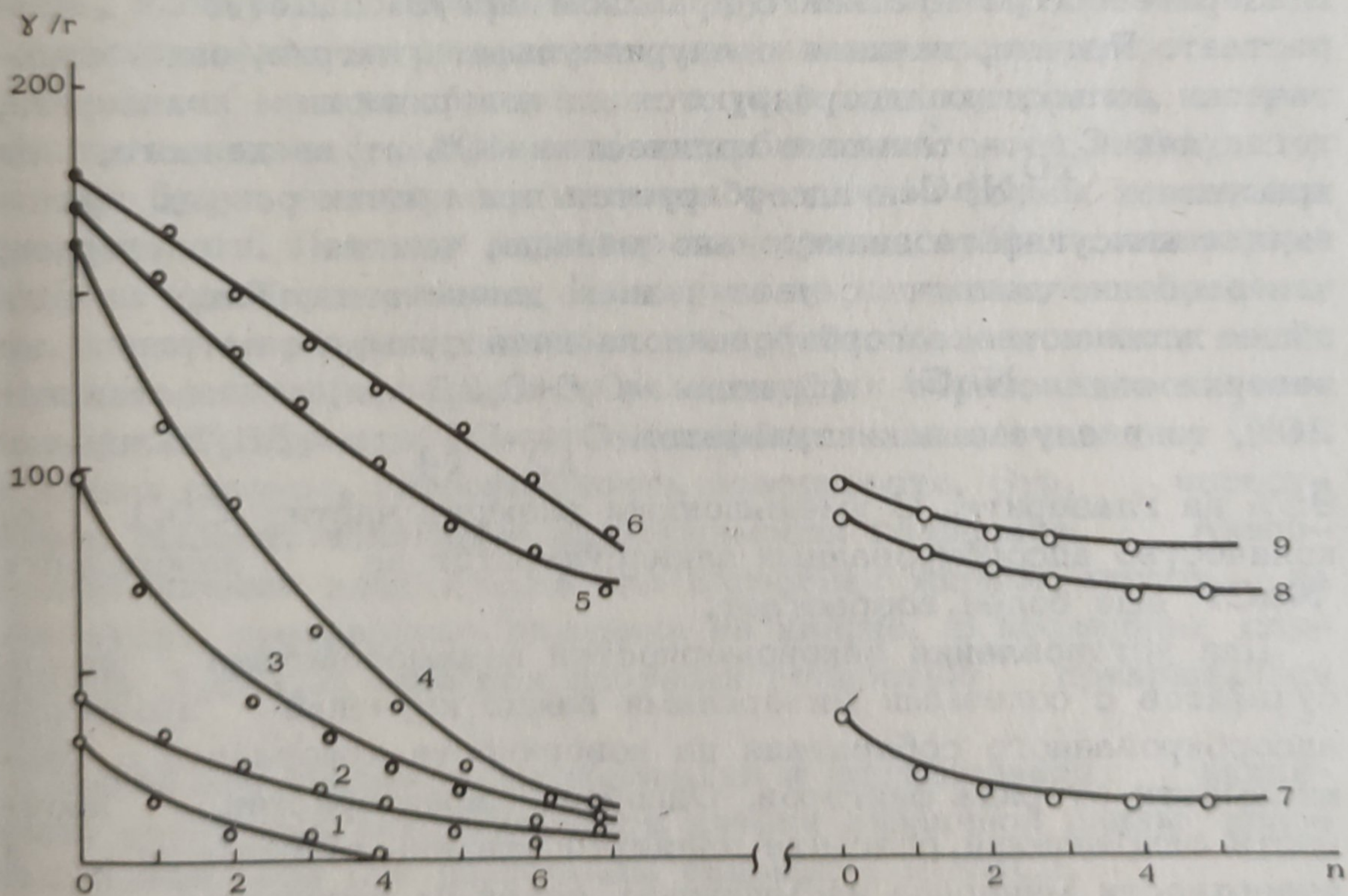


Рис. 3. Количество оставшихся алкилсульфатов - Na различной длины цепи на глазерите: 7- C_{10} ; 8- C_{12} , 9- C_{14} (фр. -0,5+0,25) и на NaCl : 1- C_{10} , 2- C_{12} , 3- C_{14} (фр. -0,5+0,25) и на NaCl : 1- C_{10} , 2- C_{12} , 3- C_{14} (фр. -0,5+0,25); 4- C_{10} , 5- C_{12} , 6- C_{14} (фр. -0,1мм) от числа отмывок (n).

Так как главной и определяющей стадией флотационного процесса является адсорбция собирателя на поверхности флотуемого минерала, представляло интерес изучить адсорбцию алкилсульфатов натрия на солях глазерита и NaCl различной крупности. Опыты по адсорбции проводили в адсорбционных стаканчиках. Навеску соли вводили в насыщенный раствор соответствующей соли, добавляли необходимое количество алкилсульфатов натрия и в течение 10 мин содержимое перемешивали при 20°C. Содержание алкилсульфатов в растворе определяли фотометрическим методом [2], который основан на том, что анион алкилсульфата реагирует с катионной формой метиленового голубого, образуя окрашенный комплекс. Последний растворяется в хлороформе. После встряхивания хлороформенный слой отделяется от водного и фотометрируется при длине волны 630 мк.

Зависимость адсорбции алкилсульфатов - Na различной длины цепи на кристаллах глазерита представлена на рис. 2. Из полученных данных видно, что с увеличением длины цепи алкилсульфатов - Na адсорбция их из солевых растворов на глазерите в соответствии с правилом Траубе заметно возрастает. При этом, начиная с лаурилсульфата натрия, они практически полностью адсорбируются на поверхности глазерита, тогда как C₁₀ - только в количестве 40% от введенного. На кристаллах NaCl адсорбируется при прочих равных условиях алкилсульфата значительно меньше, чем на глазерите, что особенно заметно с увеличением длины цепи. Так, если общее количество адсорбированного децилсульфата натрия на поверхности NaCl (фракция -0,5+0,25 мм) составляет 20%, то в случае алкилсульфатов C₁₂-C₁₄ уже 55,75 против 95% на глазерите. С уменьшением размера частиц <0,1 мм количество адсорбированных алкилсульфатов на поверхности NaCl еще более возрастает.

Для установления закономерностей взаимодействия алкилсульфатов с солевыми минералами важно изучение прочности адсорбированного собирателя на поверхности кристаллов в зависимости от ряда факторов. Одной из характеристик прочности закрепления реагента является степень отмывки его с поверхности минерала насыщенным соевым раствором.

Исследования показали (рис. 3), что алкилсульфаты натрия, адсорбированные на поверхности глазерита, в отличие от адсорбции на NaCl даже после многократных отмывок только частично смываются и переходят в раствор, основная же

часть прочно удерживается на поверхности соли. Причем с удлинением цепи прочность закрепления алкилсульфатов увеличивается. Доля устойчивой формы закрепления алкилсульфатов C_{10} , C_{12} , C_{14} на поверхности глазерита после пятикратной отмывки составляет 20, 75, 90% соответственно, тогда как собиратель, закрепившийся на NaCl одной и той же крупности ($-0,5+0,25$ мм), удерживается непрочно и при этих условиях практически полностью смывается с поверхности кристаллов. В случае тонкодисперсных частиц NaCl $< 0,1$ мм имеет место некоторое уменьшение доли неустойчивой формы закрепления реагента, что является одной из причин ухудшения селективности процесса флотации глазерита за счет мелкодисперсных фракций хлористого натрия. Следовательно, прочное закрепление собирателя на поверхности глазерита обеспечивает его флотацию.

Анализ полученных данных показывает, что, несмотря на увеличение адсорбции алкилсульфатов натрия на глазерите с ростом длины их углеводородной цепи, их флотационная активность, наоборот, уменьшается. С другой стороны, начиная с додецилсульфата натрия, резко уменьшается растворимость и усиливается мицеллообразование в ряду алкилсульфатов, в результате чего в формировании адсорбционных слоев наряду с ионами будут участвовать мицеллы различной формы и степени дисперсности. Поэтому характер изотерм адсорбции алкилсульфата на глазерите сложен. Изотермы не достигают предела, т.е. имеет место многослойная адсорбция. В зависимости от строения мицелл и характера их адсорбции образование многослойного покрытия усилит гидрофобность или, очевидно (как в нашем случае), гидрофильность поверхности. Это, естественно, вызовет понижение флотирруемости глазерита. Аналогичное явление наблюдалось при адсорбции жирных кислот на магнетите, производных пиридина на кварце. В последнем случае при 1,8–2,2 монослоя флотация полностью прекращалась [5].

Выводы. Изучена адсорбционная и флотационная активность первичных алкилсульфатов натрия различной длины углеводородной цепи при разделении глазерита и NaCl.

Установлено, что с ростом длины углеводородной цепи алкилсульфатов натрия адсорбция их на глазерите увеличивается, а флотационная активность — вследствие полиадсорбции, — наоборот, уменьшается. Показано, что лучшими избирательными свойствами при флотации глазерита размером час-

тиц $< 0,25$ мм обладают октил-, додецилсульфаты, а $> 0,25$ мм - октил-, децилсульфаты натрия.

Л и т е р а т у р а

1. Коршук Э.Ф., Александрович Х.М., Гончарик И.И.,
Получение бесхлорного калийного удобрения конверсией хло-
ристого калия и сульфата натрия. - ДАН БССР, 1975, 19,
№ 6, с. 540. 2. Гребнев А.Н., Стефановская Л.К.
Опыт применения алкилсульфатов в качестве реагентов-соби-
рателей при флотации руд цветных металлов. М., 1969. 3.
Данилов Н.И., Коршук Э.Ф., Александрович Х.М. Ис-
следование адсорбционной активности додецилсульфата натрия
при флотации калийных солей. - ДАН БССР, 1975. 19, № 2,
с. 153. 4. Викторов М.М. Графические расчеты в техно-
логии веществ. Л., 1972, с. 297. 5. Митрофанов С.М. Се-
лективная флотация. М., 1967, с. 79.