

# 表面活性剂与钾长石提钾过程的相容性研究

韩效钊, 胡波, 高新勤, 唐述培

(合肥工业大学化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**选择阴离子表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠)、阳离子表面活性剂(SCI-A)和非离子表面活性剂(span-60),研究了其单一或混合物对钾长石提钾过程的影响。通过钾溶出率的变化,讨论了不同表面活性剂与钾长石的相容性。实验结果表明:阳离子表面活性剂与钾长石的相容性最好,并以离子对形式吸附于钾长石表面;阴离子表面活性剂与钾长石的相容性较好,其吸附形式可能是范德华吸引力吸附;混合表面活性剂比单一表面活性剂更有利于提高钾溶出率。

**关键词:**钾长石; 表面活性剂; 相容性

**中图分类号:**TQ423; TQ443.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)06-0003-05

表面活性剂可作为肥料的防结块剂加以应用,早在上世纪60年代就得到人们的认可<sup>[1]</sup>。随着现代化肥工业的发展,施肥水平的提高,环保意识的增强,优质矿产资源的匮乏,对化肥生产和产品提出了更高的要求,应用表面活性剂提高和改善化肥生产水平已成为近年来研究和开发的一个新领域。

## 1 钾长石与表面活性剂的相容性分析

表面活性剂除了其共同的一些基本结构及性能特征之外,不同结构的表面活性剂又有其特有的性能,因此不同类别的表面活性剂与钾长石作用相容性存在差异。本文旨在研究不同类别的表面活性剂在封闭恒温体系下对钾长石提钾过程的影响,采用XRD测试技术表征生成物物相组成,探讨其作用方式,

并由此推断不同类别的表面活性剂与钾长石提钾过程的相容性。

钾长石化学式为 $K[AlSi_3O_8]$ ,是架状结构硅酸盐中的一种。在以三维排列的硅铝氧四面体为单元形成的架状结构中,填充有起着平衡电性作用的 $K^+$ 和少量其他阳离子,这些阳离子与晶体骨架的结合弱,具有很大的流动性,可以参加离子交换反应而不破坏长石的晶体结构<sup>[2]</sup>。钾离子从钾长石空腔中解离出来后,使钾长石表面带有很强的负电性,形成了强烈的吸附电位,对溶液中的正离子或带正电的基团具有明显的吸附效应。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料及仪器

钾长石:主要化学成分为 $K_2O$ 12.03%, $Na_2O$ 5.29%, $Al_2O_3$ 18.08%, $SiO_2$ 64.15%。

收稿日期:2005-05-17

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(03045103)

作者简介:韩效钊(1964-),男,副教授,合肥工业大学化学工程与工艺系主任,主要从事非金属矿综合利用及精细化工研究。

磷矿粉:主要化学成分为  $P_2O_5$  29.30%,  $CaO$  43.9%,  $Al_2O_3$  3.21%,  $F$  3.2%。

表面活性剂:十二烷基苯磺酸钠,十二烷基硫酸钠,SCI-A,span-60。

D/max- $\gamma$ B 型阳极转靶 X 射线衍射仪(日本理学):Cu 靶,管电压 40kV,扫描范围  $3^\circ \sim 70^\circ$ 。

## 2.2 实验方法

钾长石和磷矿经破碎、球磨分别过 0.074mm 和 0.148mm 标准筛,按实验要求称取适量钾长石矿粉和磷矿粉,混合均匀后置于水热反应釜中,并加入 4.5mL 的磷酸( $46\% P_2O_5$ ),取适量表面活性剂以添加剂的形式加入反应体系,在恒定温度( $160^\circ C$ )下反应 3h,切断热源让其冷却至室温,并继续熟化 1.5h,然后加水浸取、过滤、定容,用四苯硼酸钾重量法分析滤液中氧化钾含量,计算钾溶出率;用喹钼啉酮重量法分析滤液中  $P_2O_5$  含量,计算磷溶出率;用 XRD 测试技术对水不溶产物进行物相分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 阴离子表面活性剂对溶出率的影响

阴离子表面活性剂中产量最大的是磺酸盐型,其次是硫酸盐型<sup>[3]</sup>。本实验选择十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠。从图 1 可以看出,随着表面活性剂用量的增加,钾溶出率逐步提高,磷溶出率基本不变,十二烷基苯磺酸钠更加有利于钾的溶出。这可能是因为,钾长石表面带负电荷,阴离子表面活性剂以疏水基通过范德华吸引力定向吸附于钾长石的固体表面,以亲水的负离子露在外侧,界面呈亲水性,所以钾长石在体系中获得良好的分散,有利于离子交换反应的进行,钾溶出率增加。十二烷基苯磺酸钠的 CMC(临界胶团浓度)小于十二烷基硫酸钠的 CMC,因此十二烷基苯磺酸钠能够吸附于更多的钾长石颗粒表面,改变其表面性质,影响钾长石提钾过程。反应过程中磷矿不断被分解,表面活

性剂的使用只能加快磷酸分解磷矿的前期反应速率,但对最终磷溶出率影响不大。

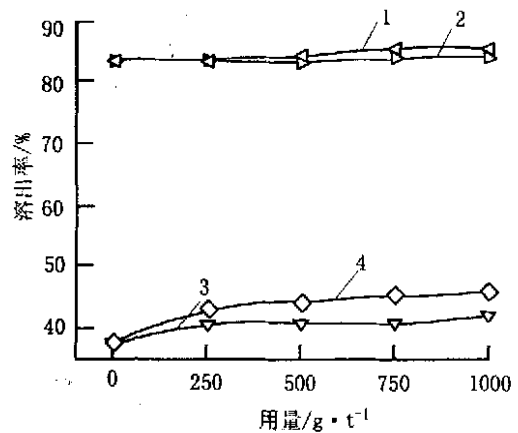


图 1 阴离子表面活性剂对溶出率的影响

1. 十二烷基苯磺酸钠的磷溶出率,2. 十二烷基苯磺酸钠的钾溶出率,3. 十二烷基硫酸钠的钾溶出率,4. 十二烷基硫酸钠的磷溶出率。

图 2 是反应后水不溶物的 XRD 图谱,三张图谱吸收峰位置基本不变,衍射峰强度有一定变化,表明阴离子表面活性剂能够吸附于钾长石表面,改变钾长石表面性质,进而影响钾长石提钾过程。图 3 是随着十二烷基硫酸钠用量的增加,提钾过程产物的水不溶物 XRD 图谱。由于各图谱吸收峰位置基本不变,吸收峰强度存在差别,表明随着阴离子表面活性剂的不断加入,阴离子表面活性剂并未改变原有反应的方向,也没有新的反应出现,只是改变了反应进程。

### 3.2 阳离子表面活性剂对溶出率的影响

阳离子表面活性剂绝大部分是含氮的化合物,也就是有机胺的衍生物<sup>[4]</sup>。本实验选择 SCI-A。从图 4 可知,随着阳离子表面活性剂的增加,钾溶出率减少,磷溶出率基本不变。在钾长石对 SCI-A 吸附过程中,带正电的阳离子表面活性基团向带负电的钾长石粒子表面靠近,容易强烈吸附于钾长石表面,其吸附方式是以带正电的亲水基一端吸附固定在钾长石粒子表面上,不带电的憎水基一

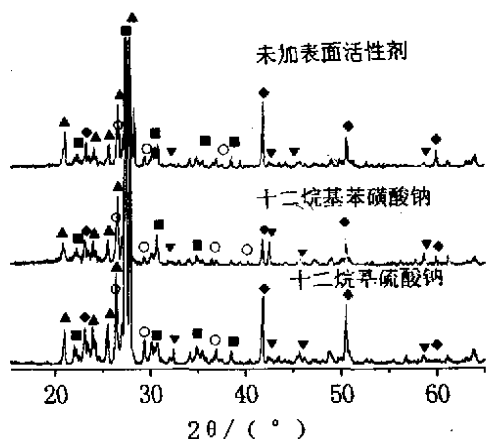


图2 不同表面活性剂反应后水不溶产物的XRD图谱

■  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; ▲  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; ▼  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ;  
◆  $\text{SiO}_2$ ; ○  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

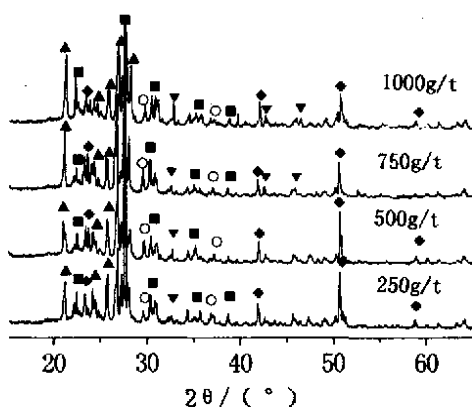


图3 不同用量十二烷基硫酸钠反应后水不溶产物的XRD图谱

■  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; ▲  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; ▼  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ;  
◆  $\text{SiO}_2$ ; ○  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

端则指向溶液介质,从而改变钾长石表面的润湿性质(从亲水变为憎水)。而且表面活性基团能够占据钾长石骨架结构中原钾离子的位置,中和钾长石表面的负电性,形成有效的离子对吸附<sup>[5]</sup>。所以反应初期由于阳离子表面活性基团与钾长石形成离子对吸附,钾溶出率有效增加,但随着阳离子表面活性剂用量的增加,由于阳离子表面活性基团易

在钾长石表面形成强烈的吸附,钾长石表面的包裹量增加,阻碍了溶液中阳离子与钾长石中钾离子的交换反应,反而导致钾溶出率逐步降低。

图5是反应后水不溶产物的XRD谱图,各谱图吸收峰位置基本不变,但吸收峰强度存在差别,因为阳离子表面活性剂容易强烈地吸附于钾长石表面,同时阳离子表面活性剂基团能够占据钾长石骨架结构中原钾离子的位置,形成有效的离子对吸附,因此谱图中衍射峰强度有一定变化,而且阳离子表面活性剂并未改变原有反应的方向,也没有新的

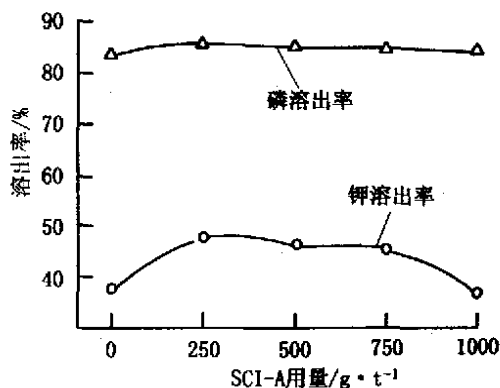


图4 阳离子表面活性剂对溶出率的影响

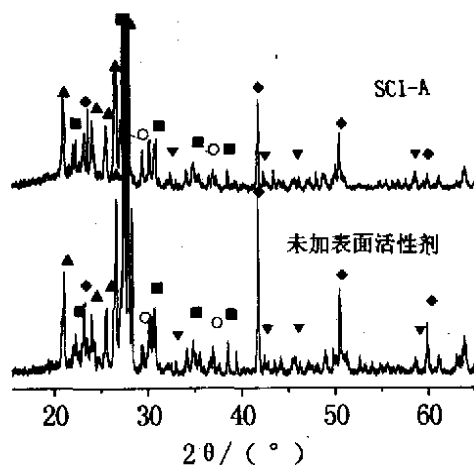


图5 SCI-A表面活性剂反应后水不溶产物的XRD图谱

■  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; ▲  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; ▼  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ;  
◆  $\text{SiO}_2$ ; ○  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

反应出现,只是改变了反应进程。

### 3.3 混合型表面活性剂对溶出率的影响

近年来,表面活性剂的复配实验受到了越来越多学者的重视,大量研究表明,经过复配的表面活性剂具有比单一表面活性剂更好的使用效果和经济效益<sup>[6]</sup>。单一表面活性剂实验表明表面活性剂用量 500g/t 对钾溶出率影响较大,因此本实验保持表面活性剂总用量 500g/t 不变,改变不同表面活性剂质量配比,研究不同表面活性剂的复配规律及其对钾长石提钾过程的影响。

在所有的表面活性剂混合体系中,阴、阳离子具有最强的协同作用<sup>[4]</sup>。一般认为阴、阳离子表面活性剂混合后会生成沉淀,但事实上,只要两者比例恰当,不仅不会生成沉淀,而且由于阴、阳离子表面活性剂离子之间强烈的相互作用,增强了形成胶束的能力,混合溶液的 CMC 比相应阴、阳离子表面活性剂都要低,可以大大提高溶液的表面活性,而且与单一表面活性剂离子相比,除了碳氢链间的相互作用外,不但没有电荷间的斥力,反而增加了正、负电荷间的引力,大大促进了表面活性离子的缔合,在固体表面上更易吸附。所以阴、阳离子表面活性剂混合会对钾的溶出产生较大影响,由图 6 可知,保持表面活性剂总用量 500g/t,当阴、阳离子表面活性剂质量配比为 3:1 时,钾溶出率达到 46.93%,而单独使用十二烷基苯磺酸钠钾溶出率为 44.67%,单独使用 SCI-A 钾溶出率为 45.94%,实验结果表明混合型表面活性剂比单一表面活性剂更有利于钾的溶出。

图 7 是在阴、阳离子表面活性剂中添加适量非离子表面活性剂 span-60 时对溶出率的影响,随着非离子表面活性剂用量的减少,钾溶出率逐渐上升,并达到 46.3%。这可能是由于加入少量溶解度较大的非离子表面活性剂,阴、阳离子表面活性剂在水中溶解度明显增加,更加有利于阴、阳离子表面活性剂离子之间的相互作用,进一步影响钾长石

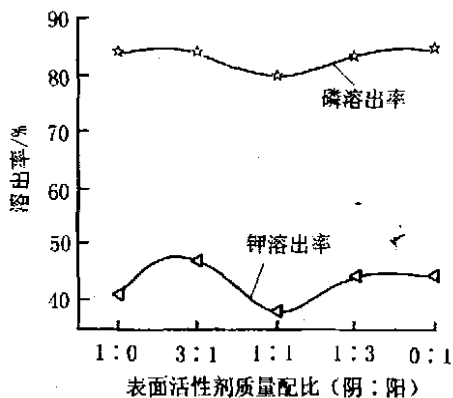


图 6 混合型表面活性剂对溶出率的影响

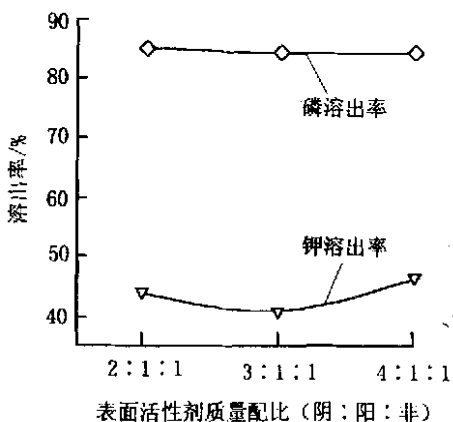


图 7 混合型表面活性剂对溶出率的影响

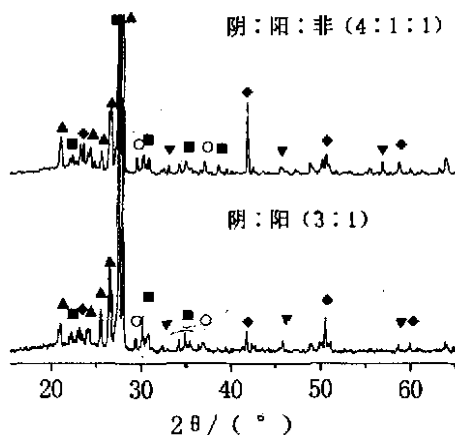


图 8 混合型表面活性剂反应后水不溶产物的 XRD 图谱

■  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; ▲  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; ▼  $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ;  
◆  $\text{SiO}_2$ ; ○  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

提钾过程。图8是阴离子:阳离子(3:1)和阴离子:阳离子:非离子(4:1:1)混合型表面活性剂反应后水不溶产物的XRD谱图,图中衍射峰的位置基本相同,但添加非离子表面活性剂后,某些衍射峰强度发生变化,进一步说明加入非离子表面活性剂可提高阴、阳离子表面活性剂的溶解度,促进反应的进行,改变了反应的进程。

## 4 结 论

1. 单组分表面活性剂溶液中,阳离子表面活性剂以离子对形式吸附于钾长石表面,对钾溶出率影响最大;阴离子表面活性剂以范德华力吸附于钾长石表面,能有效地提高钾溶出率。

2. 混合型表面活性剂比单一表面活性剂更有利于钾的溶出。对比不同复配方案对钾长石提钾过程的影响,实验得到了以阴离子表面活性剂为主,加入少量的阳离子表面活性剂,再加以适量的非离子表面活性剂辅助的复配方案。

3. 由于不同表面活性剂与钾长石作用机

理不同,其与钾长石的相容性存在差异,具体表现在对钾溶出率的影响,因此选择适当的表面活性剂作用于钾长石表面,能够调节钾长石界面性质,有利于提钾过程的进行,达到提钾的目的。

本文得到了中国科学技术大学王雄博士的大力帮助,在此表示感谢。

## 参考文献:

- [1]李惠跃. 重钙添加剂的研究和应用[J]. 化肥工业,1999,26(2):21~27.
- [2]张铨昌,杨华蕊,韩成著. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京:科学出版社,1986,9~16.
- [3]徐燕莉编著. 表面活性剂的功能[M]. 北京:化学工业出版社,2000,22~34.
- [4]肖进新,赵振国编著. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2003,15~52.
- [5]李颖,佟钰. NaA沸石与阳离子型表面活性剂的相容性[J]. 沈阳建筑工程学院学报,1999,15(3):247~250.
- [6]魏宏斌,郭藏生. 阴、阳离子表面活性剂在粘土矿物表面的混合吸附[J]. 同济大学学报,1996,24(3):269~274.

## Research on the Compatibility of Surfactants with Extractive Process of Potassium from Potash Feldspar

HAN Xiao-zhao, HU Bo, GAO Xin-qin, TANG Shu-pei

(Hefei University of Technology, Hefei, Anhui, China)

**Abstract:** The sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate are selected as anionic surfactants, the SCI-A is used as a cationic surfactant and the span-60 is used as a non-ionic surfactant, the influences of their single and mixed aqueous solution on extractive process of potassium were researched. The compatibility of different surfactants with crystalline structure of potash feldspar was discussed by means of determining variation of extractive degree of potassium. The experimental results showed that the cationic surfactant ion-adsorbed on the surface of potash feldspar had the best compatibility with potash feldspar, the anionic surfactant adsorbed by Van der Waals force on surface had comparatively good compatibility with potash feldspar. The mixed surfactants had higher extractive degree of potassium than single surfactant.

**Key words:** Potash feldspar; Surfactant; Compatibility