

复分解产 KNO_3 与 NH_4Cl 的反浮选分离及机理研究

吴海鹏, 刘 萌, 吴 潘, 刘长军, 蒋 炜*
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207)

摘要:针对 KCl 与 NH_4NO_3 复分解产物中 KNO_3 与 NH_4Cl 分离困难的问题, 采用反浮选工艺进行分离, 并结合表面润湿性测试、傅里叶变换红外光谱及分子动力学模拟研究分离机理。结果表明, 十六胺对 NH_4Cl 具有较强捕收作用, 浮选过程可实现 NH_4Cl 上浮、 KNO_3 在底流中富集; 单次反浮选后底流产品收率为 75.16%, 钾离子含量为 41.56%, 氯离子含量为 6.02%; 经 KNO_3 饱和母液浸泡纯化后, 产品收率提高至 85.97%, 钾离子含量提高至 46.25%, 氯离子含量降至 0.76%, 可作为国标农用硝酸钾一等品来使用。表征与模拟结果表明, 十六胺优先吸附于 NH_4Cl 表面并增强其疏水性, 且其与 NH_4Cl 表面的相互作用强于 KNO_3 表面, 是实现 KNO_3 与 NH_4Cl 有效分离的主要原因。

关键词: 硝酸钾; 氯化铵; 复分解; 反浮选; 十六胺; 分子动力学模拟

中图分类号: TQ131.13

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0245-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.040

Study on reverse flotation separation of KNO_3 and NH_4Cl from metathesis products and its mechanism

WU Hai-peng, LIU Meng, WU Pan, LIU Chang-jun, JIANG Wei*
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract: To address the difficulty in separating KNO_3 and NH_4Cl from the metathesis products of KCl and NH_4NO_3 , a reverse flotation process was employed, and the separation mechanism was investigated through surface wettability measurements, Fourier-transform infrared spectroscopy, and molecular dynamics simulations. The results showed that hexadecylamine (HDA) exhibited a strong collecting ability toward NH_4Cl , enabling NH_4Cl to float while enriching KNO_3 in the underflow during flotation. After a single reverse flotation step, the underflow product achieved a yield of 75.16%, with a potassium ion content of 41.56% and a chloride ion content of 6.02%. After purification by immersion in KNO_3 -saturated mother liquor, the product yield increased to 85.97%, the potassium ion content rose to 46.25%, and the chloride ion content decreased to 0.76%, thereby meeting the Chinese national standard for first-grade agricultural potassium nitrate. Characterization and simulation results further revealed that HDA preferentially adsorbed onto the NH_4Cl surface and enhanced its hydrophobicity, and that its interaction with the NH_4Cl surface was stronger than that with the KNO_3 surface. This preferential adsorption was identified as the main reason for the effective separation of KNO_3 from NH_4Cl .

Key words: potassium nitrate; ammonium chloride; metathesis; reverse flotation; hexadecylamine; molecular dynamics simulation

硝酸钾 (KNO_3) 是一种重要的无氯钾肥和工业原料^[1], 广泛应用于高附加值农业肥料^[2]、化工及功能材料等领域^[3-4]。与常规氯化钾肥料相比^[5], KNO_3 兼具钾源和硝态氮源双重功能, 尤其适用于忌氯作物和高附加值经济作物, 因此其高效制备与纯化一直受到广泛关注^[6-7]。在众多制备路线中, 以氯化钾 (KCl) 为钾源^[8]、以硝酸铵 (NH_4NO_3) 为硝酸根来源的复分解工艺因反应条件温和、原料来源广、流程相对简洁而被认为是制备 KNO_3 的重要途径之一^[9]。

传统 KNO_3 制备与分离主要依赖复分解—结晶路线, 通过加热溶解、蒸发浓缩、冷却结晶或多级重结晶实现目标产物提纯^[10]。在盐湖钾盐分离反浮选领域^[11], 冷分解浮选、冷结晶浮选及反浮选—冷结晶等流程已得到发展, 表明浮选技术在多盐体系分离中具有常温操作、流程较短和利于连续化的优势^[12-13]。这些研究为钾盐分离提供了重要思路, 但针对 KCl 和 NH_4NO_3 复分解产物中 KNO_3 与氯化铵 (NH_4Cl) 的高效分离, 现有研究仍以热法或过程强化分离为主, 直接面向该体系开展反浮选分离的研

收稿日期: 2026-03-20; 修回日期: 2026-06-17

作者简介: 吴海鹏 (1999-), 男, 硕士生, 研究方向为可溶性钾盐分离纯化, 1023607157@qq.com; 蒋炜 (1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程强化, 通讯联系人, weijiang@scu.edu.cn。

究仍相对有限^[14]。

KCl 和 NH_4NO_3 复分解后,体系中 KNO_3 与副产 NH_4Cl 高度共存,两者均属于易溶盐,在饱和母液条件下界面行为复杂;同时,晶体粒度、表面润湿性、水化层结构及捕收剂分散状态等因素又会进一步影响浮选选择性。近年的可溶盐浮选研究表明,传统捕收剂吸附—表面疏水化机制虽然能够解释部分现象,但对于可溶盐体系,颗粒表面水化层、捕收剂胶体行为及气泡—颗粒界面相互作用同样不可忽视。因此, KNO_3 和 NH_4Cl 体系能否通过反浮选实现有效分离、应选择何种捕收剂、以及捕收剂对不同盐类表面的选择性作用机制如何,仍有必要开展进一步研究。

基于此,本文以 KCl 和 NH_4NO_3 复分解体系为研究对象,旨在建立一种适用于复分解产物中 KNO_3 与 NH_4Cl 分离的反浮选方法,并从界面作用角度阐明其分离机理。为实现上述目标,本文首先对典型胺类捕收剂进行筛选^[15-16],并考察药剂浓度、颗粒粒度等因素对浮选分离效果的影响;随后构建复分解—反浮选联合实验体系,在饱和母液条件下实现两盐分离,并结合 KNO_3 饱和母液浸泡纯化进一步提升底流产品质量。最后通过接触角测试、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 及分子动力学模拟等手段^[17-18],对捕收剂在不同盐类表面的吸附行为及其选择性分离机制进行系统分析。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

本研究所用实验试剂主要包括 KNO_3 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、KCl、苯胺、十二胺、十六胺、十八胺等。 KNO_3 和 NH_4NO_3 由某肥料厂提供,均为工业级; NH_4Cl 、KCl、苯胺、十二胺、十六胺、十八胺均为分析纯,购自阿拉丁控股集团有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 饱和母液及浮选剂的配制

为避免复分解、浮选及后续浸泡纯化过程中晶体被水溶解,实验过程中分别配制了 KNO_3 和 NH_4Cl 饱和母液、 KNO_3 饱和母液和 NH_4NO_3 饱和母液,分别用于复分解与浮选过程、浸泡纯化过程以及复分解入料。各类饱和溶液均在实验实际温度下采用过量加盐法配制,先在加热搅拌条件下使相应盐类充分溶解,再冷却并静置 24 h,使多余溶质析出,取上清液作为对应饱和母液。

浮选剂采用胺类捕收剂。由于胺类捕收剂难溶于水,因此将其溶解于乙醇中。浮选药剂最佳浓度配制方法为:称取 0.75 g 十六胺溶于 25 mL 乙醇中,每次浮选调浆时加入 1.0 mL,此时体系中捕收剂十六胺浓度为 0.03 g/L。

1.2.2 纯物质浮选与粒度试验

实验以分析纯盐类为原料,按化学计量比例加入 KNO_3 与 NH_4Cl ,在相同的浮选条件下测定浮选底流的剩余质量、底流氯离子含量和底流钾离子含量,以评价分离效果。

为考察粒度对浮选效果的影响,将 KNO_3 和 NH_4Cl 分别筛分分级,在 65~35 目 (0.25~0.50 mm) 范围内获得不同粒级样品,并按化学计量比混合后,在统一的浮选条件和药剂制度下进行浮选试验,比较不同粒级条件下 2 种盐的浮选行为差异。

1.2.3 复分解—反浮选联合试验

将 0.63 mol NH_4NO_3 饱和母液加入到 1 L 含有 800 g KNO_3 和 NH_4Cl 饱和母液的烧杯中,再加入 0.50 mol KCl 固体。使用搅拌机搅拌,搅拌转速为 350 r/min,反应时间为 1 h;浮选采用 XFG III 型浮选机,叶轮转速为 2 800 r/min。复分解过程与浮选过程均在 KNO_3 和 NH_4Cl 饱和母液中进行,不可在去离子水中操作。实验于室温下进行,无需额外调节温度和 pH,体系 pH 为 4.2 ± 0.2 。复分解最后 5 min 加入 1.0 mL 浮选药剂,反应结束后转入浮选槽浮选,至无泡沫刮出时结束。所得底流和溢流产物分别抽滤、烘干,滤液作为循环母液继续使用。

1.2.4 浸泡纯化试验

将浮选底流固体加入至预先配制的 KNO_3 饱和母液中,在实验温度条件下进行静置或轻微搅拌浸泡。由于浸泡体系中 KNO_3 已处于饱和状态,底流中的 KNO_3 晶体在该条件下不发生明显溶解,从而避免了目标产物的损失,而 NH_4Cl 在 KNO_3 饱和母液中的溶解度仍然较高,能够溶解并向液相中迁移,实现对 NH_4Cl 的选择性去除。纯化后经抽滤干燥,采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP) 法测定 K_2O 含量,采用化学滴定法测定 Cl^- 含量,并计算 K_2O 回收率。

利用公式 (1) 计算了复分解反应后 K_2O 回收率 ($R_{\text{K}_2\text{O}}\%$)。

$$R_{\text{K}_2\text{O}} = [(m_{\text{底流}} \cdot n) / (m_{\text{KCl}} \cdot l)] \times 100\% \quad (1)$$

其中, $m_{\text{底流}}$ 为复分解反应—浮选中底流的质量, g; m_{KCl} 为复分解反应—浮选中 KCl 原料的质量, g; n 为复分解反应—浮选中浮选底流的 K_2O 含量; l 为复分

解反应-浮选中 KCl 原料的 K_2O 含量。

1.3 分析与表征方法

接触角测定:样品经 -60°C 冷冻干燥、研磨后,在 15 MPa 下压制成片,采用 LX-705B 型接触角分析仪测定。每个样品重复 3 次取平均值。

XRD 分析:样品干燥、研磨后,采用 DX2700 型 X 射线衍射仪进行测试。

组成分析:钾离子浓度采用 ICP-OES 测定,氯离子含量采用硝酸银滴定法,以铬酸钾为指示剂,各项测试均重复 3 次。

傅里叶红外分析:样品与溴化钾混合研磨,在 12.5 MPa 下压片后测试,扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 分子动力学模拟

晶面根据 XRD 最强衍射峰选取,分别为 NH_4Cl (110)、 KNO_3 (111) 晶面,对应扩胞倍数分别为 7×6 和 4×4 。

晶体结构优化中,采用 $3\times 2\times 3$ k 点网格; NH_4Cl 晶体的最佳截断能为 850 eV,并采用 $8\times 8\times 8$ k 点网格^[19-20]。计算收敛标准设定为能量 1.0×10^{-5} eV、最大位移 $0.001\text{ \AA}$ 和 SCF 容差 1.0×10^{-6} eV。优化后的 KNO_3 和 NH_4Cl 晶胞结构如图 1 所示,并基于解理面构建超晶胞,以扩大捕收剂与矿物的作用表面。

十六胺结构由 Visualizer 模块构建,并在 DMol3 模块中进行几何优化。计算采用 PBE 泛函下的 USPP 和 GGA 方法,收敛标准分别设为能量 1.0×10^{-5} Ha、最大位移 $0.005\text{ \AA}$ 和 SCF 收敛性 1×10^{-6} eV,优化结构如图 1 所示^[21-23]。

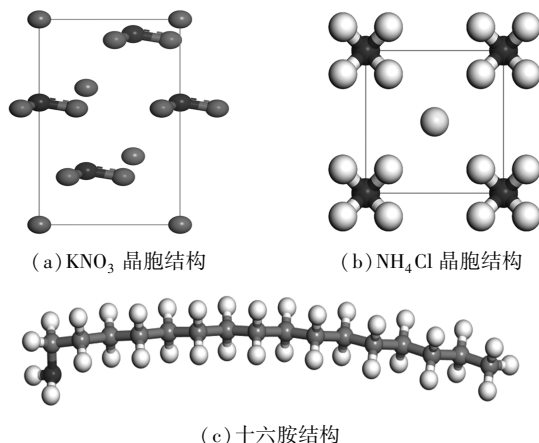


图 1 结构优化后的晶胞结构和十六胺结构

图 2 显示了 KNO_3 (111) 的超胞模型 ($4\times 4\times 1$) 和 NH_4Cl (110) 的超胞模型 ($7\times 6\times 1$) 并带有周期性边界条件。扩胞后添加 $80\text{ \AA}$ 厚的真空层,以消除周期性的影响。

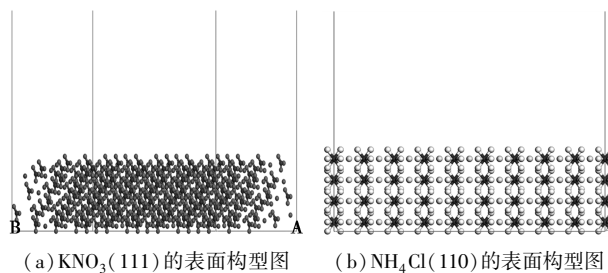


图 2 KNO_3 (111) 和 NH_4Cl (110) 的表面构型图

2 结果与讨论

2.1 NH_4Cl 与 KNO_3 的可分离性分析

为探究 NH_4Cl 与 KNO_3 的可分离性,本研究对 KNO_3 及 NH_4Cl 的接触角做了测量,测试盐类均使用分析纯物质。结果如图 3 所示, KNO_3 和 NH_4Cl 分析纯物质用 KNO_3 和 NH_4Cl 的饱和母液滴下后表面接触角均接近 0° ,说明其表面始终表现为显著的亲水性,难以与气泡发生有效黏附。在不对表面处理的情况下很难通过表面亲疏水性来进行分离。因此,选择一种合适的捕收剂来改变表面润湿性是必要的。

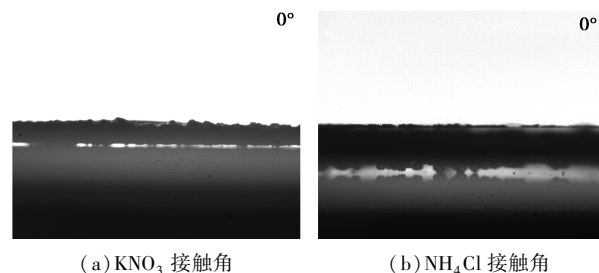
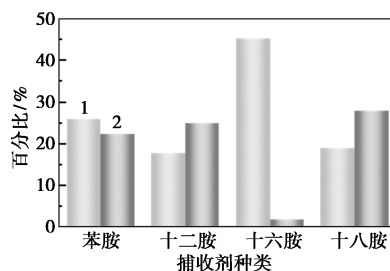


图 3 纯物质接触角大小

2.2 捕收剂的筛选及浓度大小探究

为筛选最佳捕收剂,选取苯胺、十二胺、十六胺和十八胺 4 种典型胺类捕收剂,对混合物进行了对比浮选实验。

实验结果如图 4 和图 5 所示。苯胺作用下底流



1—钾离子含量;2—氯离子含量

图 4 不同捕收剂混合浮选底流钾离子和氯离子含量

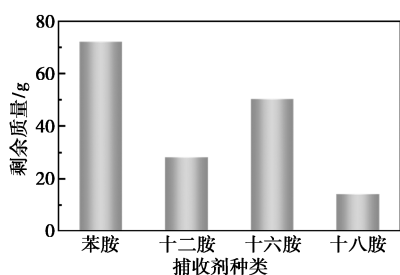


图 5 不同捕收剂混合浮选底流剩余质量

氯离子含量高达 22.12%，说明其对 NH_4Cl 捕收能力较弱；十二胺在捕收 NH_4Cl 的同时对 KNO_3 也有一定吸附，导致底流钾离子含量降至 17.68%；十八胺因碳链过长，选择性较差，底流固体仅剩 14.11 g，说明部分 KNO_3 随泡沫损失。相比之下，十六胺表现出最佳选择性，底流氯离子含量最低，仅为 1.76%，钾离子含量最高，为 45.19%，底流质量为 50.32 g。

为验证十六胺对两种盐类表面润湿性的调控作用，对十六胺处理后的 KNO_3 和 NH_4Cl 样品进行了接触角测定。图 6 可以看出经十六胺作用后，两种晶体表面接触角均增大，说明表面疏水性增强；其中 NH_4Cl 接触角增幅更明显 ($32.454^\circ \pm 0.354^\circ$)，而 KNO_3 接触角较小 ($13.172^\circ \pm 0.242^\circ$)。

$\text{KNO}_3 + \text{HAD}$ $13.172^\circ \pm 0.242^\circ$ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HAD}$ $32.454^\circ \pm 0.354^\circ$

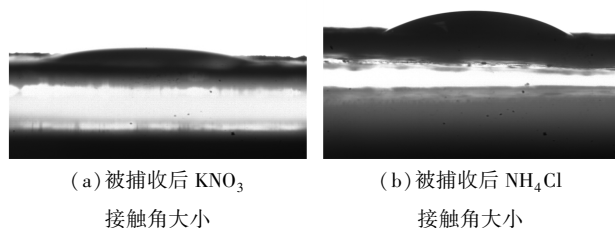
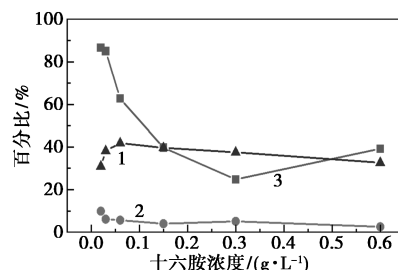


图 6 被捕收后接触角大小

确定十六胺为最优捕收剂后，进一步开展了捕收剂浓度梯度实验。实验以分析纯盐类为原料，在饱和母液中按等比例摩尔比加入 NH_4Cl 和 KNO_3 ，在相同浮选条件下测定底流 KNO_3 回收率、氯离子含量和钾离子含量。

实验结果如图 7 所示。随着十六胺浓度的增加，分离效果呈现先升高后下降的趋势。当捕收剂浓度过低时， NH_4Cl 表面吸附不足，疏水性不强，导致浮选不完全。而当浓度过高时，十六胺的非选择性吸附增强，部分 KNO_3 晶体也被捕收上浮，造成回收率下降。因此本研究采用先保证收率、后提升纯度的两步策略，即使用捕收剂的浓度较低，保证 KNO_3 留在底部做到收率可以达到 75% 以上，剩余

没有被浮选起来的 NH_4Cl 使用 KNO_3 饱和母液浸泡纯化除去使得 KNO_3 纯度最终可以降低到氯离子含量 5% 以下。该分步操作既保持了较高的 KNO_3 收率，又显著改善了产品纯度，实现了收率与纯度的良好平衡。



1—钾离子含量；2—氯离子含量；3—硝酸钾回收率

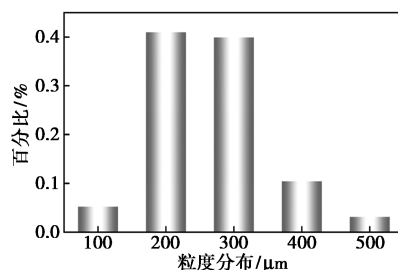
图 7 十六胺不同浓度混合浮选结果

2.3 粒度大小对浮选结果的影响

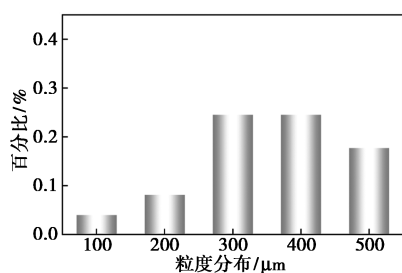
确定十六胺为最优捕收剂后，进一步以纯物质 KNO_3 和 NH_4Cl 为原料，研究了在十六胺作用下的浮选粒度的可行性。实验发现当 NH_4Cl 粒径处于 0.45~0.50 mm 时，可浮性较好，而 KNO_3 在相同粒度范围内仍保持亲水性，二者可实现较稳定的选择性分离；粒度过小时， KNO_3 易被夹带上浮，造成收率损失；粒度过大时，颗粒重力增大，不利于 NH_4Cl 随气泡上浮。

明确最佳浮选粒度区间后，后续工艺设计通过调控复分解过程参数，使生成晶体粒径稳定落入该区间。复分解在常温下进行，通过调节反应时间、搅拌强度及晶种添加方式与用量，控制过饱和度释放和晶体生长行为，避免颗粒过细析出或过度团聚，从而获得粒度分布集中的产物。

对复分解—浮选后所得底流和溢流产物进行显微形貌表征，并统计颗粒粒径分布。结果如图 8 表明， KNO_3 体系底流颗粒平均粒径约为 264.16 μm ，溢流 NH_4Cl 平均粒径约为 526.39 μm ，整体分布较集中，与纯物质浮选实验确定的适宜粒度区间基本一致，说明复分解所得晶体粒度能够较好满足后续反浮选分离要求。



(a) 底流颗粒显微镜粒度分布



(b) 溢流颗粒显微镜粒度分布

图 8 浮选颗粒显微镜粒度分布

2.4 复分解后浮选结果及表征

复分解后浮选底流产品的结果如图 9 所示。浮选后底流产品的收率达到 75.16%, 钾离子含量为 41.56%, 氯离子含量为 6.02%; 经 KNO_3 饱和母液浸泡纯化后, 收率进一步提升至 85.97%, 钾离子含量提高至 46.25%, 氯离子含量降至 0.76%, 满足国标农用硝酸钾一等品的标准。

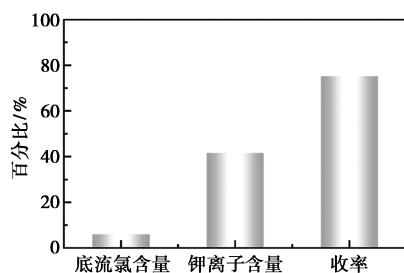
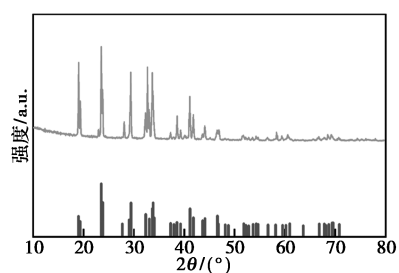
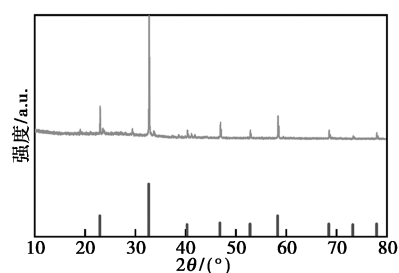


图 9 浮选底流氯离子含量、钾离子含量及收率

为确认浮选分离后底流与溢流产物的矿物组成, 分别对底流溢流固体样品进行了 XRD 测试如图 10



(a) 浮选底流



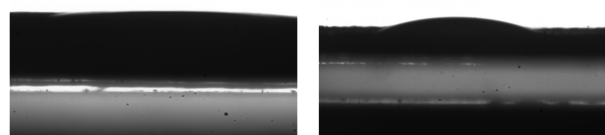
(b) 浮选溢流

图 10 复分解后浮选 XRD 图

所示。底流产物的衍射峰与标准 KNO_3 相吻合, 而溢流样品则与 NH_4Cl 的特征峰一致。

为进一步验证浮选过程中 NH_4Cl 与 KNO_3 分离效果, 对浮选所得底流与溢流产品分别进行了接触角测试。结果如图 11 所示, 浮选底流的接触角显著小于溢流的接触角。底流产物的接触角仅为 $(3.135 \pm 0.268)^\circ$, 表现为强亲水性, 而溢流产物的接触角增大至 $(23.182 \pm 0.975)^\circ$, 表现出一定疏水性。

底流 $3.135^\circ \pm 0.268^\circ$ 溢流 $23.182^\circ \pm 0.975^\circ$



(a) 浮选后底流接触角大小

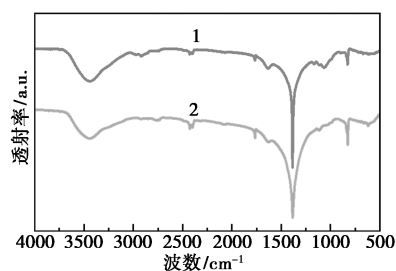
(b) 浮选后溢流接触角大小

图 11 浮选后接触角大小

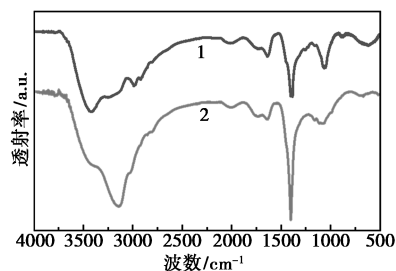
2.5 表面吸附研究及分子动力学模拟

为进一步揭示十六胺对矿物表面的选择性吸附机理, 对 KNO_3 和 NH_4Cl 样品进行了傅里叶红外表征测试。

从图 12 可以看出, KNO_3 样品在经十六胺处理前后, 其光谱基本保持一致, 主要特征吸收峰 (如 NO_3^- 的 $1380 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) 位置与强度变化不明显, 说明十六胺在 KNO_3 表面未发生显著吸附或化学作用, KNO_3 表面的化学环境保持稳定。相反 NH_4Cl



1—硝酸钾; 2—硝酸钾+十六胺

(a) 十六胺处理前后 KNO_3 的光谱

1—氯化铵; 2—氯化铵+十六胺

(b) 十六胺处理前后 NH_4Cl 的光谱

图 12 十六胺处理前后颗粒的光谱

样品在经十六胺处理后,其谱图出现了明显变化;在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰,同时 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动区 ($3\,200\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$) 宽峰的形态与强度亦发生了改变。这些变化表明十六胺分子中的长链烷基已吸附到 NH_4Cl 表面,使其表面环境由亲水性转变为疏水性。

实验手段主要揭示的是表面形貌和官能团变化,难以直接量化捕收剂与矿物间的作用能大小与界面作用机制。因此,为进一步阐明十六胺在不同矿物表面的吸附行为与相互作用本质,本研究引入分子动力学模拟,从理论层面分析其界面能量变化及浮选分离的微观机理。

由分子动力学模拟平衡构型可知(图13),十六胺在晶体表面垂直吸附。模拟计算结果表明,十六胺与 KNO_3 和 NH_4Cl 表面的相互作用能均为负值,分别为 -271.52 、 -997.46 kcal/mol 。

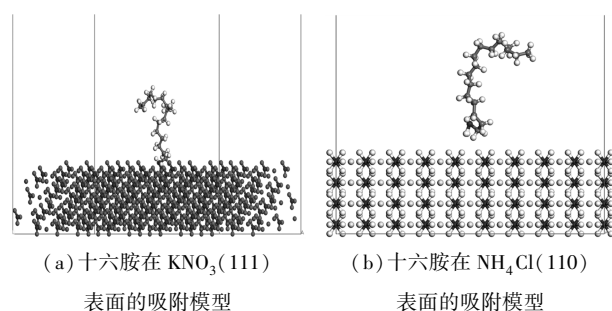


图13 十六胺在不同盐表面的吸附模型

当捕收剂与矿物表面发生相互作用时,吸附能越低意味着体系越稳定,界面结合越牢固,从而表现出更优的浮选响应。计算结果表明,十六胺对 NH_4Cl 表面的作用能更低,显示出更强的亲和性,而其与 KNO_3 表面的相互作用能相对较弱。

KNO_3 和 NH_4Cl 的浮选过程均在各自饱和盐溶液中进行,此时颗粒表面普遍被水化层覆盖,表现出较强的亲水性,该水化层会阻碍捕收剂分子与固体表面的直接接触,从而增加捕收难度。为比较不同盐类表面对捕收剂吸附能力的差异,本文采用分子动力学方法计算了 KNO_3 与 NH_4Cl 表面水化层中水分子之间的相互作用能,以表征其水化强度,体系平衡后的模拟构型如图14所示。

分子动力学计算表明, $\text{KNO}_3(111)$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}(110)$ 表面第一层盐溶液的水化能分别为 -63.32 kcal/mol 和 -337.88 kcal/mol 。 NH_4Cl 表面的水化能绝对值明显更大,说明其表面水分子与离子结合更紧密,水化层更稳定。

尽管 NH_4Cl 表面水化层较稳定,但十六胺与其

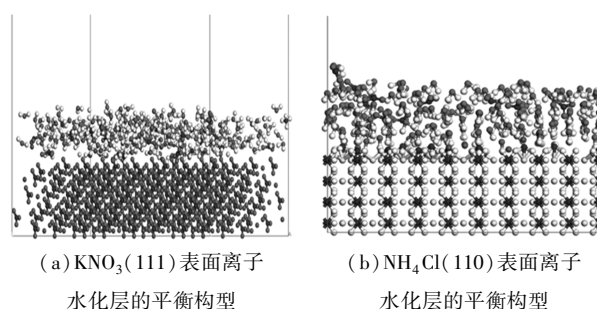


图14 同盐表面离子水化层的平衡构型

表面的相互作用能显著高于水化层内水分子与离子间的结合能。相比之下,十六胺与 KNO_3 表面的相互作用较弱,难以穿透其水化层,因而 KNO_3 仍保持亲水性并留在底流中。说明十六胺在不同盐类表面的选择性吸附是实现 NH_4Cl 与 KNO_3 浮选分离的根本原因,而捕收剂能否突破离子水化层则是决定颗粒可浮性的关键。

在可溶性盐浮选体系中,浮选通常在饱和盐溶液中进行,因此在分子动力学模型中引入盐水层以真实反映界面结构。图15显示了不同盐表面十六胺能否穿透离子水化层的平衡构型,计算结果表明,十六胺与 $\text{KNO}_3(111)$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}(110)$ 表面的相互作用能分别为 -71.79 kcal/mol 和 -510.43 kcal/mol ,表明十六胺对 NH_4Cl 表面具有更强吸附驱动力。结合平衡构型可知,十六胺能够穿透 NH_4Cl 表面的水化膜并形成稳定吸附层,而在 KNO_3 表面仅表现为较弱的物理作用。

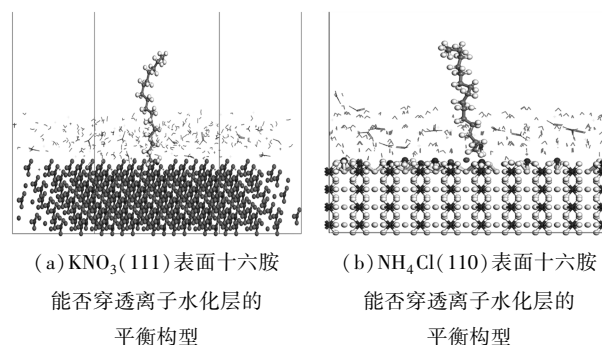


图15 不同盐表面十六胺能否穿透离子水化层的平衡构型

3 结论

本文针对 KCl 和 NH_4NO_3 复分解产物中 KNO_3 与 NH_4Cl 分离困难的问题,证明了反浮选方法在该体系中的可行性。结果表明,在饱和母液条件下两种盐均具有较强亲水性,难以依靠天然润湿性差异实现直接分离,而 HDA 对 NH_4Cl 表现出更强的选

择性作用,可实现 NH_4Cl 上浮、 KNO_3 在底流中富集。复分解—反浮选联合试验表明,单次浮选后底流产品收率为 75.16%,钾离子含量为 41.56%,氯离子含量为 6.02%;经 KNO_3 饱和母液浸泡纯化后,收率提高至 85.97%,钾离子含量提高至 46.25%,氯离子含量降至 0.76%,满足国标农业用硝酸钾一等品的指标,说明该工艺能够较好兼顾 KNO_3 产品的收率与纯度。与已有研究中主要依赖多次溶解—结晶实现两盐分离的思路相比,本文建立的反浮选分离方法可在常温条件下实现复分解产物中 KNO_3 与 NH_4Cl 的有效分离,成本更低,流程更简单。XRD、FT-IR 及分子动力学模拟结果进一步表明,HDA 在 NH_4Cl 表面的吸附强于 KNO_3 表面,并通过增强 NH_4Cl 表面疏水性实现选择性分离,因此 HDA 对 NH_4Cl 的优先吸附及其诱导的表面疏水化是 KNO_3 与 NH_4Cl 反浮选分离得以实现的主要原因。

参考文献

- [1] 潘昭帅,张照志,吴晴.中国 2024~2035 年钾盐供需形势分析:基于矿床地质特征研究[J].地质学报,2024,98(10):2989-3001.
- [2] 徐湘婷,胡文杰,王春艳,等.不同钾肥对阳光玫瑰葡萄养分吸收及果实品质的影响[J].贵州农业科学,2024,52(8):94-103.
- [3] Zörb C, Senbayram M, Peiter E. Potassium in agriculture-Status and perspectives[J]. Journal of Plant Physiology, 2014, 171(9):656-669.
- [4] 李海民,谢玉龙.国内钾肥生产工艺及现状[J].盐湖研究,2010,18(1):70-72.
- [5] 张硕.中国钾盐供需形势分析[D].北京:中国地质大学,2021.
- [6] Maathuis F J M. Physiological functions of mineral macronutrients[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2009, 12(3):250-258.
- [7] 白任.中国钾盐产业发展环境分析与发展战略研究[D].北京:中国地质大学,2015.
- [8] 王兴富,王石军,田红斌,等.青海盐湖提钾技术进步与我国钾肥工业的发展[J].化工矿物与加工,2017,46(11):48-52.
- [9] 张翌.复分解空气冷却结晶法生产硝酸钾工艺:CN 201410310839.5[P].2016-08-24.
- [10] 陈坤,时爽,徐保明,等.氯化钾-硝酸铵复分解法制备硝酸钾工艺进展[J].化肥工业,2016,43(6):71-74.
- [11] 吴朝香.硝酸钾反浮选分离方法研究[J].化工矿物与加工,2010,39(7):17-18,20.
- [12] Wang G L, Bian X, Shang Z R, et al. Effects of different flotation agents on the nucleation and growth of potassium chloride[J]. Molecules, 2023, 28(23):7923.
- [13] Podtynova A S, Cherepanova M V, Lanovetskiy S V. Study of the purifying flotation potassium chloride process from amines using ultrasonic treatment[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya, 2025, 68(3):86-94.
- [14] 谢伟胜.溶剂萃取法制取硝酸钾研究进展[J].现代化工,2008,(6):32-36.
- [15] 熊学恒,谭勤俭,卢志斌.钾盐浮选药剂研究进展[J].现代矿业,2016,32(5):51-54.
- [16] 张翌,董朝领,冯晓蕾.氯化钾中浮选剂对硝酸钾生产过程影响[J].盐科学与化工,2019,48(3):35-37.
- [17] 何桂春,华亚南,蒋巍,等.分子动力学模拟及其在选矿中的应用[J].有色金属科学与工程,2015,6(5):91-96.
- [18] Wang L J, Xu Y X, Chen H, et al. New insights into octadecylamine-monoacid selective adsorption on KCl/NaCl surface: Experimental and molecular dynamic simulation[J]. Applied Surface Science, 2021, 554:149613.
- [19] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations-molecular-dynamics and conjugate gradients[J]. Reviews of Modern Physics, 1992, 64(4):1045-1097.
- [20] Zhu Y M, Luo B B, Sun C Y, et al. Density functional theory study of α -Bromolauric acid adsorption on the α -quartz (101) surface[J]. Minerals Engineering, 2016, 92:72-77.
- [21] Levy H A, Peterson S W. Neutron diffraction study of the crystal structure of ammonium chloride[J]. Physical Review, 1952, 86(5):766-770.
- [22] Bosko J T, Todd B D, Sadus R J. Molecular simulation of dendrimers and their mixtures under shear: Comparison of isothermal-isobaric (NpT) and isothermal-isochoric (NVT) ensemble systems[J]. Journal of Chemical Physics, 2005, 123(3):034905.
- [23] Labik S, Smith W R. Scaled particle theory and the efficient calculation of the chemical-potential of hard-spheres in the nvt ensemble[J]. Molecular Simulation, 1994, 12(1):23-31.
- [10] 王艳红,刘旭,刘仲能,等.Fries 重排法合成对羟基苯乙酮的研究进展[J].工业催化,2022,30(8):19-29.
- [11] 佟天下.沸石分子筛催化噻吩 Friedel-Crafts 酰基化反应的研究[D].天津:天津大学,2013.
- [12] Baier D M, Rensch T, Berghel K, et al. The mechanochemical Fries rearrangement: manipulating isomer ratios in the synthesis of *p*-hydroxyacetophenone at different Scales[J]. Chemistry-A European Journal, 2023, 29(21):e202203931.
- [13] 鲍继明,戴淑昌.对羟基苯乙酮的合成[J].合成化学,2002,(3):281-282.
- [14] Kalshetti R G, Mandle R D, Kamble S P, et al. P_2O_5 -mediated Friedel-Crafts acylation of activated arenes with carboxylic acid as acylating agent[J]. Indian Journal of Chemistry, Section B, 2020, 59(12):1861-1867.
- [15] 吴殿义,邢军,丁伟,等.乙酸苯酯合成新方法研究[J].应用科技,2002,(6):54-55.
- [16] 张雯雯.对羟基苯乙酮的合成[J].科协论坛(下半月),2011,(5):103-104.
- [17] 张泽义,褚有栋,樊秀兰.对羟基苯乙酮的合成[J].化学试剂,1988,(6):359-360.
- [18] Satya P, Monika G. Selective Fries rearrangement catalyzed by zinc powder[J]. Synthesis, 2004, 35(52):1789-1792.
- [19] Jeon I, Mangion I. An improved synthesis of hydroxy aryl ketones by Fries rearrangement with methanesulfonic acid/methanesulfonic anhydride[J]. Synlett, 2012, 23(13):1927-1930.

(上接第 244 页)