

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 622.363.2: 622.765

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, Е. О. Осипова, В. В. Шевчук, **Ф. Ф. Можейко***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАЛИЙНЫХ РУД**

**Аннотация.** Проведены исследования по разработке технологий флотационного обогащения калийных руд: сильвинитовой, каинит-галитовой, карналлит-каинит-галитовой. Для каждой руды разработаны оптимальные условия флотации: солевой состав, плотность и pH дисперсионной среды, собиратель полезного компонента, вспомогательные реагенты – вспениватели, гидрофобизаторы, депрессоры, для получения высокообогащенного калийсодержащего концентрата. На сильвинитовой руде, обогащаемой методом прямой флотации в насыщенных по руде растворах с плотностью 1235 кг/м<sup>3</sup>, показано, что использование комбинации вспенивателей (сосновое масло, полиэтиленгликоль) и аполярных реагентов (жидкие парафины, промышленное масло) в составе комплексного собирателя на основе высших алифатических аминов (C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>) обеспечивает повышение извлечения хлорида калия в концентрат при высоком его качестве. Каинит-галитовая руда обогащается методом прямой флотации в водном насыщенном растворе хлорида магния с плотностью 1284 кг/м<sup>3</sup> и pH 6–7 с использованием в качестве собирателя каинита алифатических аминов C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub> в сочетании с амиловым спиртом или каприловой кислотой. При обогащении карналлит-каинит-галитовой руды обогащение проводится методом обратной флотации в водных растворах хлорида магния с плотностью 1285–1295 кг/м<sup>3</sup> и pH 3–4 с использованием солянокислой соли алкилморфолина в качестве собирателя галита.

**Ключевые слова:** флотационное обогащение, калийная руда, сильвинитовая, каинит-галитовая, карналлит-каинит-галитовая, катионные поверхностно-активные вещества, собиратель, вспениватель, аполярный реагент, извлечение, селективность

**Для цитирования.** Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтиевская [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 277–287. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

L. V. Dikhtievskaya, L. F. Shlomina, E. O. Osipova, V. V. Shevchuk, **F. F. Mozheyko***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***FLOTATION ENRICHMENT OF POTASH ORES OF DIFFERENT MINERALOGICAL COMPOSITION**

**Abstract.** The studies on the development of flotation enrichment technology for potash ores (sylvinite, kainite-halite, carnallite-kainite-halite) were conducted. Optimal flotation conditions: salt composition, density and pH of the dispersion medium, collector of the useful component, auxiliary reagents-frothers, hydrophobisators, depressors for obtaining highly enriched potassium-containing concentrate have been developed for each ore. On the example of sylvinite ore enriched by direct flotation in ore-saturated solutions with a density of 1235 kg/m<sup>3</sup>, it was shown that the use of a combination of frothers (pine oil, polyethylene glycol) and apolar reagents (liquid paraffins, industrial oil) as part of a complex collector based on higher aliphatic amines (C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>) provides an increase in the extraction of potassium chloride to the concentrate with high quality of the latter. For kainite-halite ore enriched by direct flotation in the saturated aqueous solution of magnesium chloride with a density of 1284 kg/m<sup>3</sup> and pH 6–7, lower aliphatic amines (C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub>) in combination with amyl alcohol or caprylic acid are effective as a collector of kainite. Carnallite-kainite-halite ore is enriched by reverse flotation in aqueous solutions of magnesium chloride with a density of 1285–1295 kg/m<sup>3</sup> and pH 3–4 using the halite collector of the hydrochloric acid salt of alkylmorpholine.

**Keywords:** flotation enrichment, potash ore, sylvinite, kainite-halite, carnallite-kainite-halite, cationic surfactants, collector, frothers, apolar reagent, recovery, selectivity

**For citation.** Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 55, no. 3, pp. 277–287 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

**Введение.** Флотация занимает в настоящее время ведущее место среди методов обогащения твердых полезных ископаемых. Преимущества флотационного разделения минералов в том, что процесс ведется при нормальной температуре, низких энергетических затратах, простой аппаратурной схеме. Флотация растворимых солей проводится во флотационном растворе (маточнике), который должен обладать следующими свойствами: не растворять и не изменять структуру

и свойства составляющих руду минералов, не ухудшать собирательные и пенообразующие свойства собирателя. Химический состав, плотность и pH флотационного раствора оказывают решающее влияние на флотационное обогащение калийных руд. Важное значение для флотационного разделения калийных руд имеет содержание в них полезного минерала. При содержании в руде полезного компонента 20–30 %, что имеет место в сильвинитовых и каинит-галитовых рудах, используется метод прямой флотации, когда в пенный продукт выделяется полезный минерал. При небольшом содержании примесного минерала, что наблюдается при обогащении карналлит-каинит-галитовых руд, в которых содержание галита составляет от 20 до 40 %, используется метод обратной флотации, когда в пенный продукт выделяется примесный минерал. Одним из ключевых моментов флотационного обогащения руд является разработка эффективных собирателей калийного компонента при проведении прямой флотации или галита – при проведении обратной флотации. В качестве флотационных реагентов-собирателей представляется перспективным использование катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) по следующим причинам: эффективно работают в нейтральной и кислой средах; более поверхностно активны при низких расходах, чем анионные; обладают высокой собирательной и пенообразующей способностью в отношении хлорида калия; при их использовании не наблюдается снижения селективности флотации при изменении состава оборотных маточных щелоков; в мире широко налажено производство катионных ПАВ, в частности аминов.

Цель работы – разработка оптимальных условий флотационного обогащения калийных руд методами прямой или обратной флотации для получения высокообогащенного калийсодержащего концентрата.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использованы калийные руды: сильвинитовая – 26,0 % KCl, 6,2 % нерастворимого в воде остатка (н.о.); после механо-гидравлического обесшламливания, содержащая в питании флотации 26,8 % KCl и 3,7 % н.о.; каинит-галитовая – 27,7 % каинита, 71,4 % галита, 0,9 % ангидрита; карналлит-каинит-галитовая – 65,96 % карналлита, 16,21 % каинита 17,42 % галита, 0,3 % ангидрита, 0,1 % н.о.

В работе исследованы технические амины различных производителей: Flotigam S (фирма Clariant, ФРГ), армин C<sub>12</sub>D (фирма Akzo Nobel, Швеция), алкилморфолин марки Armofole 619 (фирма Akzo Nobel, Швеция). На активирующее действие катионных собирателей в процессе флотации значительное влияние оказывает pH рабочего раствора собирателя. Сами амины практически не растворимы в воде, однако при взаимодействии с неорганическими кислотами (соляная, уксусная) переходят в солевую форму, растворимую в воде. При образовании солей аминов наблюдается смещение равновесия в сторону образования ионной формы аминов, которая более адсорбционно активна в отношении хлорида калия, чем молекулярная. В качестве вспенивателей применяли сосновое масло (ТУ 13-0281074-263-95), полиэтиленгликоль ПЭГ – 400 (ТУ 2481-007-71150986-2006), каприловую кислоту (ТУ 6-09-529-75), амиловый спирт (GAS No 71-41-0); в качестве аполярных реагентов – жидкие парафины, (ТУ 0255-052-04689375-2000), индустриальные масла различных марок (ГОСТ 20799-88).

Лабораторные исследования проводили во флотационной машине типа «Механобр» с объемом камеры 150 см<sup>3</sup> и 1000 см<sup>3</sup>. Соотношение Ж : Т = 3. Температура маточника – 20–25 °С. Время кондиционирования флотационной пульпы с собирателем 2 мин.

Для анализа продуктов флотационного обогащения калийсодержащих руд проводился химический анализ на калий, натрий, магний, кальций, сульфат- и хлор-ион по ГОСТ Р 54353-2011 «Соль поваренная пищевая». Для подтверждения минерального состава получаемых продуктов использовали рентгенофазовый анализ.

**Флотационное обогащения сильвинитовой руды.** Одним из основных факторов, обеспечивающих получение высоких показателей по извлечению хлорида калия в концентрат в процессе прямой флотации сильвинитовой руды, проводимой в насыщенных по хлоридам калия и натрия растворах, является использование высокоэффективного собирателя. В качестве собирателя KCl эффективны композиции на основе солей высших алифатических аминов C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub> (Flotigam S) с модифицирующими добавками различного функционального назначения, вспенивателей (сосновое масло) и аполярных реагентов (жидкие парафины) [1–5]. Для повышения эффективности флотационного разделения сильвина и галита сотрудниками Института общей и неорганической

химии предложено использовать сочетание модификаторов: к сосновому маслу добавляется полиэтиленгликоль (ПЭГ) [6], к жидким парафинам – индустриальное масло И-40 [7]. Установлены оптимальные расходы модификаторов при их индивидуальном использовании в смеси с солянокислым амином при его фиксированном удельном расходе 60 г/т руды: сосновое масло – 15 г/т, ПЭГ – 10 г/т, жидкие парафины – 5 г/т, индустриальное масло – 5–7 г/т (табл. 1). При этих расходах сосновое масло обеспечивает извлечение КСІ 87,9 %, ПЭГ – 84,1 %, жидкие парафины – 84,4 %, индустриальное масло И-20А – 83,4 %, против 78,8 % – без модификаторов. Превышение оптимальных расходов приводит к снижению селективности процесса за счет интенсификации флотации мелкодисперсных частиц хлорида натрия и нерастворимого остатка.

Сосновое масло и полиэтиленгликоль выступают в качестве вспенивателей, основное назначение которых заключается в снижении поверхностного натяжения на границе раздела жидкость–газ, в создании во флотационной системе пены необходимой устойчивости и крупности. Образовавшаяся пена должна быть устойчива только во время флотации. Использование комбинации вспенивателей – соснового масла и ПЭГ, в собирательной смеси на основе солянокислого амина интенсифицирует сильвиновую флотацию калийной руды. Так, извлечение КСІ при использовании комбинации пенообразователей возрастает до 92,2 % при содержании его в концентрате 86,7 %. Полученные эффекты при использовании сочетания вспенивателей обусловлены прежде всего воздействием их на поверхностные свойства основного собирателя – солянокислого амина, отражающиеся в снижении поверхностного натяжения и повышении адсорбции собирателя на границе раздела раствор–воздух, снижении концентрации насыщения адсорбционного слоя и критической концентрации мицеллообразования ПАВ (рис. 1, а), а также в синергетическом эффекте пенообразования (рис. 1, б).

Жидкие парафины и индустриальные масла относятся к аполярным реагентам, роль которых сводится в основном к дополнительной гидрофобизации как минерала, так и пузырька воздуха, что обеспечивает повышение прочности прилипания их друг к другу. Как видно из табл. 1, в процессе флотации с комплексным собирателем, содержащим солянокислый амин, сосновое масло, ПЭГ, жидкие парафины при массовых соотношениях компонентов 60 : 15 : 10 : 5, достигается извлечение КСІ в концентрат 93,1 % при содержании КСІ в концентрате 83,2 %. Введение дополнительного гидрофобизатора – индустриального масла, при его оптимальном расходе 5 г/т руды обеспечивает повышение извлечения хлорида калия до 94,8 % при содержании его в концентрате 83,6 %. Аналогичные закономерности получены также для индустриальных масел И-40А, И-30А, И-12А, И-8А и И-5А. Высокая флотационная активность солей аминов в присутствии исследованных модификаторов объясняется прежде всего их влиянием на адсорбционную активность

**Т а б л и ц а 1. Технологические показатели флотации сильвинитовой руды солянокислым амином Flotigam S в сочетании с различными модификаторами при их оптимальных удельных расходах (удельный расход Flotigam S – 60 г/т руды)**

**Table 1. Technological parameters of sylvinit ore flotation with hydrochloride amine Flotigam S in combination with various modifiers at their optimum specific consumptions (specific consumption of Flotigam S – 60 g/t of ore)**

Расход реагентов, г/т руды				Концентрат, %			Содержание КСІ в хвостах, %
сосновое масло	ПЭГ	жидкие парафины	инд. масло И-40А	выход	содержание КСІ	извлечение КСІ	
0	0	0	0	25,3	83,5	78,8	7,6
15	0	0	0	28,0	86,6	87,9	5,0
0	10	0	0	27,0	83,5	84,1	5,8
0	0	5	0	26,7	83,2	84,4	6,1
0	0	0	5	26,8	83,4	83,4	6,1
15	10	0	0	28,5	86,7	92,2	2,9
15	10	5	0	30,0	83,2	93,1	2,6
15	10	5	5	30,4	83,6	94,8	2,0
15	10	5	7	30,7	83,3	95,4	1,8
15	10	5	10	31,2	82,3	95,8	1,6

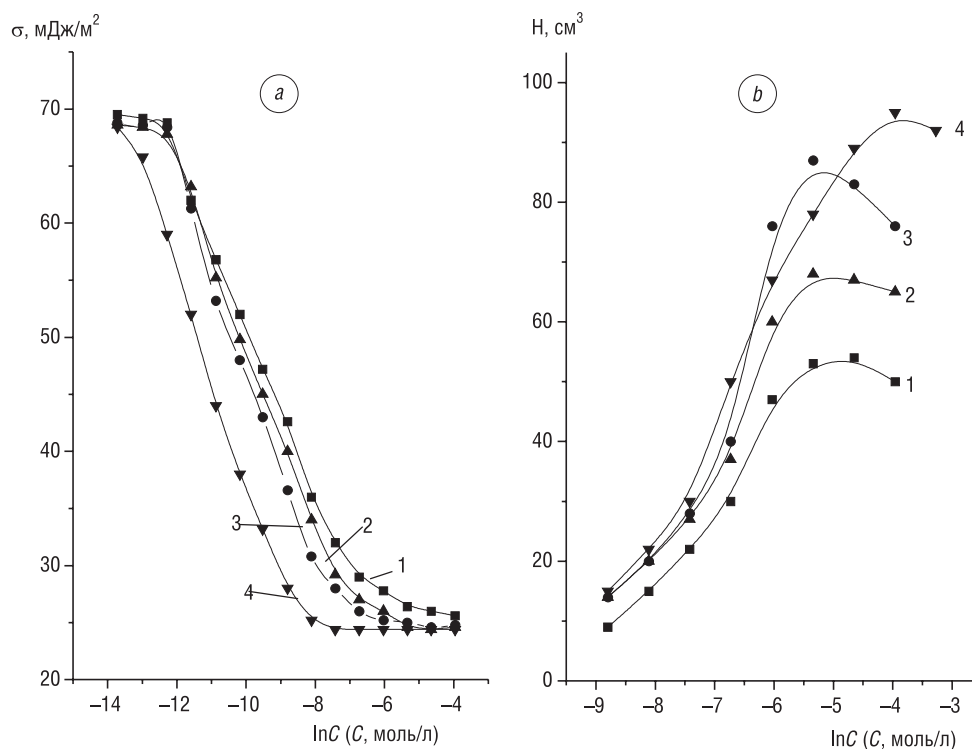


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (а) и вспениваемости (b) растворов солянокислого амина Flotigam S в присутствии модификаторов: 1 – без добавок; 2 – ПЭГ (10 г/т); 3 – сосновое масло (15 г/т); 4 – сочетание соснового масла (15 г/т) и ПЭГ (10 г/т):  $\sigma$  – поверхностное натяжение, мДж · м<sup>-2</sup>;  $H$  – высота столба пены, см<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация ПАВ, моль/л

Fig. 1. Isotherms of surface tension (a) and foaming properties (b) of amin hydrochlorid Flotigam S in the presence of modifiers: 1 – without additives; 2 – PEG (10 g/t); 3 – pine oil (15 g/t); 4 – combination of pine oil (15 g/t) and PEG (10 g/t):  $\sigma$  – surface tension, mJ · m<sup>-2</sup>;  $H$  – height of the foam column, cm<sup>3</sup>;  $C$  – surfactant concentration, mol/L

аминов на поверхности частиц KCl. Так, исследование адсорбции солей аминов на кристаллах KCl (фракция  $-0,25+0,1$  мм) в насыщенных по хлоридам натрия и калия растворах по методу Сильверстейна–Ларрика показало (рис. 2), что при одной и той же равновесной концентрации амина в растворе, например  $10 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, адсорбция его на кристаллах KCl (Г, г/т KCl) составляет: при добавлении ПЭГ – 56, жидких парафинов – 70, индустриального масла И-20А – 110, соснового масла – 148, против 45 без модификаторов. Использование сочетания всех модификаторов (кривая б) обеспечивает самую высокую адсорбцию амина – 160. Кроме того, в присутствии модификаторов увеличивается прочность закрепления аминов на поверхности KCl. Установлено, что за 4 промывки насыщенным раствором хлорида калия с поверхности кристаллов KCl десорбируется  $\sim 7\%$  амина в отсутствие модификаторов и  $\sim 1\%$  амина при их наличии.

Таким образом, установлено, что использование комбинации модификаторов активизирует собирательное действие основного собирателя – солянокислого амина, обеспечивая значительное повышение извлечения хлорида калия в концентрат при высоком его качестве. Каждый из модификаторов выполняет свое функциональное назначение и несет определенную нагрузку. Так, для извлечения тонкодисперсных частиц хлорида калия применяется сосновое масло, для извлечения более крупных частиц эффективен полигликолевый пенообразователь [8]. Использование сочетания двух аполлярных реагентов – жидких парафинов и индустриальных масел, обеспечивает высокую гидрофобизацию как минерала, так и пузырька воздуха, что приводит к повышению прочности прилипания их друг к другу. При использовании сочетания модификаторов снижается расход амина. Так, в промышленных условиях при проведении флотации сальвинитовой руды в оборотных маточниках с предложенными модификаторами расход амина составляет 30–35 г/т руды. Такой технологический прием, как применение комбинации модификаторов, не требует больших затрат времени и средств на реализацию в производстве.



На основании результатов исследования разработан оптимальный реагентный режим флотационного обогащения сильвинитовой руды с использованием комбинации модификаторов в составе комплексного собирателя, проведены опытно-промышленные испытания и наиболее эффективная композиция собирателя внедрена в производство на обогатительной фабрике 1-го РУ ОАО «Беларускалий».

#### Флотационное обогащение каинит-галитовой руды.

В связи с низким содержанием каинита в каинит-галитовой руде флотационное разделение каинита и галита проводится методом прямой флотации с использованием в качестве собирателя каинита катионных ПАВ. Механизм адсорбции аминов на каините аналогичен механизму адсорбции их на поверхности сильвина. На основании большого объема исследований для механизма селективной флотации хлорида калия, а также каинита предложены различные гипотезы: соответствия ионных радиусов; подобия структур кристаллических решеток минералов и кристаллов собирателей; различия в характере гидратированности ионов  $K^+$  и  $Na^+$ ; наличия разноименных зарядов на поверхности хлоридов калия и натрия. Анализ вышеизложенных гипотез показывает, что наиболее правильное понимание механизма селективной флотации сильвина и каинита дает энергетический подход к рассмотрению условий закрепления собирателя на поверхности минерала, учитывающий кулоновское электростатическое взаимодействие, гидратацию ионов в объеме раствора и на поверхности минерала, дисперсионное взаимодействие углеводородных радикалов собирателей [2–4].

Подобран оптимальный состав и плотность флотационного раствора (маточника): он представляет собой водный раствор хлорида магния с плотностью 1284 кг/м<sup>3</sup>. В этих растворах не происходит растворения каинита и не меняется поверхность его кристаллов.

Установлено, что высокомолекулярные амины, являющиеся эффективными собирателями при флотационном обогащении сильвинитовых руд, утрачивают флотационную активность в растворах с повышенным содержанием магния: часть реагента высаливается, они слабо адсорбируются на границе жидкость–газ и практически не образуют пен. Из литературных источников известно [1] и показано нами на практике, что в насыщенных растворах хлорида магния более эффективны низкомолекулярные амины ( $C_{10}$ – $C_{12}$ ). Они менее склонны к мицеллообразованию и высаливанию, малочувствительны к содержанию в растворе хлорида магния, обладают достаточными пенообразующими свойствами в растворах электролитов, распределяясь в межфазовых поверхностях твердое–жидкость, жидкость–газ. Так, в работах [9, 10] с использованием методов ПМР-спектроскопии, вискозиметрии, кондуктометрии показано, что соли (ацетаты, хлориды) аминов с длиной цепи  $C_{12}$  довольно устойчивы в широком интервале температур и концентраций электролитов. Эти амины не снижают селективность флотации при изменении состава оборотных маточных щелоков и способны обеспечить высокое извлечение полезного компонента в концентрат. В работе для исследований использована солянокислая соль додециламина (армин  $C_{12}D$ ) с 10%-ным избытком соляной кислоты (рН 2,9).

Поскольку на флотационных фабриках процесс обогащения растворимых солей осуществляется в оборотных маточниках, в работе исследовано влияние числа оборотных циклов маточника на флотацию каинит-галитовой руды (табл. 2). Флотация каинит-галитовой руды в первичном

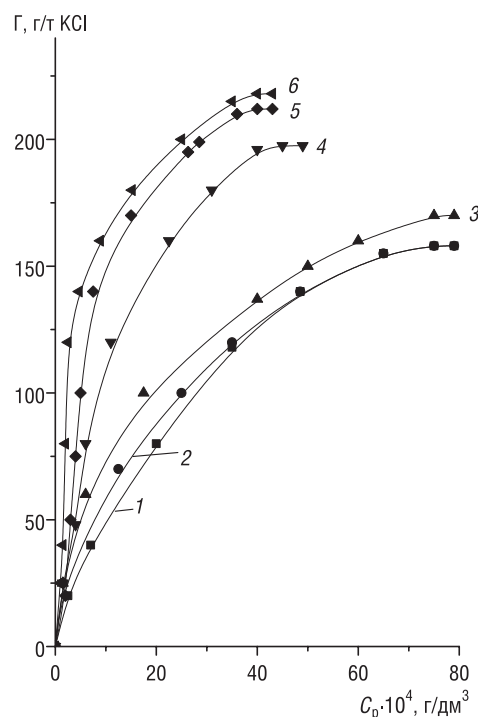


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции солянокислого амина Flotigam S на поверхности кристаллов KCl в присутствии добавок при их оптимальных расходах: 1 – без добавок; 2 – ПЭГ (10 г/т); 3 – жидкие парафины (5 г/т); 4 – индустриальное масло И-20А (5 г/т); 5 – сосновое масло (15 г/т); 6 – сочетание 4 модификаторов.  $G$  – адсорбция, г/т KCl;  $C_p$  – равновесная концентрация, г/дм<sup>3</sup>

Fig. 2. Equilibrium adsorption isotherms of amin hydrochlorid Flotigam S on the surface of KCl crystals in the presence of additives at their optimal costs: 1 – without additives; 2 – PEG (10 g/t); 3 – liquid paraffins (5 g/t); 4 – industrial oil I-20A (5 g/t); 5 – pine oil (15 g/t); 6 – a combination of 4 modifiers.  $G$  – adsorption, g/t KCl;  $C_p$  – equilibrium concentration, g/dm<sup>3</sup>

**Таблица 2. Влияние расхода вспенивателя в собирательной смеси на основе солянокислого додециламина на технологические показатели флотации каинит-галитовой руды при различной цикличности маточника**

**Table 2. Influence of the frothers consumption in the collecting mixture based on dodecylamine hydrochloride on the technological indicators of the flotation of kainite-halite ore at different cycles of the mother liquor**

Расход вспенивателя, г/т руды	Концентрат, %				Содержание KCl в хво- стах, %
	выход	содер- жание KCl	содер- жание каинита	извле- чение каинита	
0 – перв. маточник	23,7	25,2	84,1	72,0	3,04
0 – 1 цикл	24,0	25,3	84,6	73,3	2,91
0 – 4 цикл	25,4	24,6	87,2	75,2	2,76
0 – 6 цикл	26,0	24,6	82,1	77,1	2,56
0 – 10 цикл	26,8	24,2	80,8	78,2	2,47
Сосновое масло					
Первичный маточник					
5	25,0	25,8	86,2	77,8	2,45
10	26,2	26,0	86,8	82,0	2,02
15	26,8	25,5	85,1	82,3	2,00
20	27,1	25,7	86,0	82,5	1,99
Оборотный маточник (6 циклов)					
5	27,4	25,7	85,8	84,9	1,72
10	27,6	26,4	88,3	88,0	1,37
15	28,0	26,2	87,6	88,6	1,31
20	28,6	25,7	86,0	88,9	1,29
Амиловый спирт					
Первичный маточник					
15	25,0	26,5	88,6	80,0	2,21
30	26,7	25,9	86,5	83,4	1,88
60	28,0	26,0	87,0	87,9	1,39
80	29,1	25,5	85,2	89,5	1,23
120	30,8	24,5	81,9	91,1	1,07
Оборотный маточник (4 цикла)					
15	28,3	24,9	83,2	85,0	1,73
30	29,1	25,3	84,6	88,9	1,30
60	29,4	26,3	87,9	93,3	0,79
80	30,0	26,0	86,8	94,0	0,71
120	32,1	24,7	82,4	95,5	0,55
Каприловая кислота					
60 / перв. мат.	28,6	25,1	83,8	86,5	1,57
60 / 1 цикл	30,8	24,3	81,0	90,1	1,19
60 / 2 цикл	32,7	23,2	77,3	91,3	1,07
60 / 3 цикл	35,3	21,8	72,7	92,7	0,94
60 / 4 цикл	37,0	21,0	70,1	93,7	0,83

**Примечание.** Собиратель – солянокислый додециламин 0,5%-ной концентрации. Расход собирателя – 120 г/т руды. Плотность маточного раствора – 1284 кг/м<sup>3</sup>.

маточнике при расходе солянокислой соли додециламина 120 г/т руды обеспечивает 72%-ное извлечение каинита в концентрат при содержании в нем KCl 25,2 %. В хвостах флотации остается 3,04 % KCl. При использовании первичного маточника показатели флотации занижены. Из-за неполной адсорбции собирателя на частицах каинита он накапливается в оборотных маточных рассолах, поэтому при прохождении маточника 10 флотационных циклов извлечение каинита в концентрат достигает 78,2 %. Этот момент следует учитывать при запуске флотофабрик и после их ППР. Однако высокого извлечения полезного продукта в концентрат при использовании одного амина достичь не удастся. Из опыта наших предыдущих работ [10] и практики следует, что для улучшения работы собирателя необходимо введение вспенивающего агента. Исследовано влияние добавок некоторых вспенивателей (сосновое масло, амиловый спирт, каприловая кислота) в составе собирателя на основе солянокислого додециламина на технологические показатели флотации каинит-галитовой руды (табл. 2). Из исследованных вспенивателей наиболее эффективен амиловый спирт. Так, при оптимальном массовом соотношении амина к амиловому спирту, равном 1,5 (расход амина 120 г/т, амилового спирта 80 г/т), извлечение каинита в концентрат в первичном маточнике составляет 89,5 % против 72 % без амилового спирта, в оборотном (4-й цикл) – 94,0 % против 75,2 %. При этом качество концентрата по содержанию каинита остается на высоком уровне. При использовании собирательной смеси на основе солянокислого амина и каприловой кислоты на 4-м цикле оборота маточника можно достичь извлечения каинита в концентрат ~94 %, однако селективность флотационного процесса несколько ниже. В присутствии вспенивателей значительно повышается скорость флотации. Так, при использовании только алифатического амина флотация длится 25 мин в первичном маточнике и 15 мин в оборотном. При использовании аминокислотной смеси время флотации в первичном маточнике составляет 6,5 мин, в оборотном снижается с каждым новым циклом и составляет 4 мин на 4–5-м цикле.

На стадии основной флотации каинит-галитовой руды с использованием собирательной смеси на основе солянокислого додециламина с амиловым спиртом или каприловой кислотой при оптимальном соотношении компонентов

можно достичь 94–95%-ного извлечения каинита в концентрат (табл. 3). Однако содержание хлорида калия в таком концентрате составляет 25–26 %, или в пересчете на каинит ~83–87 %. Повышение качества концентрата можно добиться путем проведения перечисток полученного черного концентрата основной флотации, проводимых в оборотных маточниках без использования каких-либо реагентов. После проведения двух флотационных перечисток в аппаратах механического типа содержание каинита в концентрате достигает 97–98 %. Полученные результаты подтверждены рентгенографическими исследованиями, представленными на рис. 3 и указывающими на высокую степень чистоты получаемого каинитового концентрата.

Таким образом, на основе лабораторных исследований разработан эффективный реагентный режим флотационного обогащения каинит-галитовой руды, позволяющий извлечь до 95 % каинита в концентрат при содержании хлорида калия в концентрате 25–26 %, что соответствует 83–87 % каинита. Путем проведения перечисток полученного черного концентрата в оборотных

Т а б л и ц а 3. Влияние перечисток на содержание каинита в концентрате

T a b l e 3. Influence of reclinig on the kainit content in concentrate

Номер перечистки	Концентрат, %				Содержание KCl в промпродукте, %
	выход	содержание KCl	содержание каинита	извлечение каинита	
Основная флотация	29,8	26,0	86,9	93,5	2,56
1-я перечистка в механической машине	23,9	28,3	94,5	81,6	2,00
2-я перечистка в механической машине	22,4	29,2	97,5	78,9	2,25

П р и м е ч а н и е. Расход амина на основной флотации – 80 г/т, амилового спирта – 53 г/т, маточник 6-го цикла.

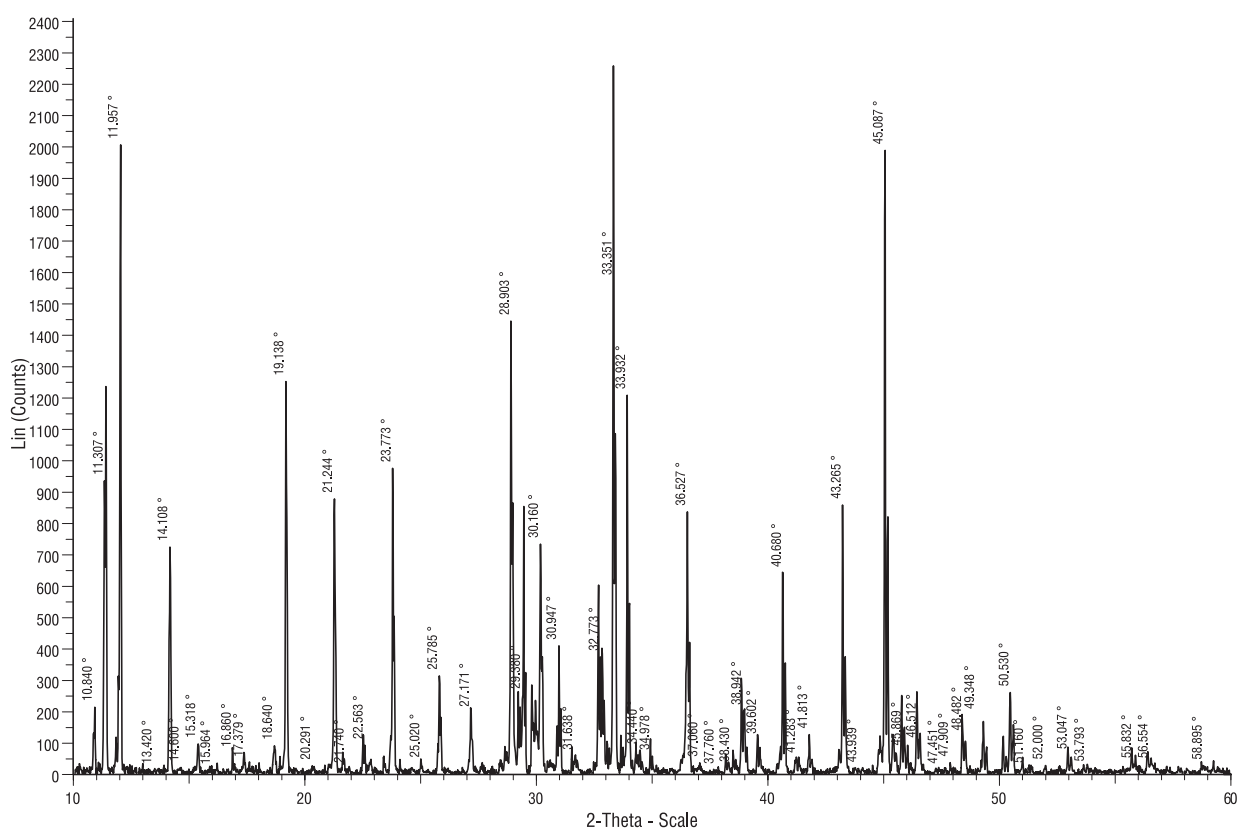


Рис. 3. Рентгенограмма каинитового концентрата после перечисток концентрата основной флотации (Kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$  – 97,7 %; Halite  $\text{NaCl}$  – 2,3 %)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of kainit concentrate after recleaning of the main flotation concentrate (Kainite  $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$  – 97,7 %; Halite  $\text{NaCl}$  – 2,3 %)

маточниках без привлечения каких-либо реагентов содержание каинита в концентрате можно повысить до 97–98 %.

Оптимальный удельный расход собирателя полезного продукта в значительной степени зависит от характера аэрации пульпы в процессе флотации, накопления реагентов в оборотном маточнике и др. Как правило, механический перенос данных, полученных в лабораторных условиях, на процесс флотации в промышленном масштабе не является корректным. Имеющийся опыт внедрения флотационных реагентов на солеобогатительных фабриках показывает, что в оптимальный удельный расход реагентов в промышленных условиях ниже лабораторного, установленного на флотомашинах механического типа.

**Флотационное обогащение карналлит-каинит-галитовой руды.** На основе анализа литературных данных разделение полезных калийсодержащих минералов (карналлита, каинита) и галита возможно методом обратной флотации, заключающейся в выделении галита в пенный продукт с использованием солянокислой соли алкилморфолина марки Armoflote 619 в качестве собирателя хлорида натрия [1, 11–13]. В камерном продукте остаются каинит и карналлит. Механизм флотационного действия алкилморфолинов основывается на различной гидратации ионов  $\text{Na}^+$  (положительной,  $\Delta E = +0,586$  кДж/г-ион) и ионов  $\text{K}^+$  (отрицательной,  $\Delta E = -1,507$  кДж/г-ион) [11]. Вследствие положительной гидратации ионов натрия сорбция алкилморфолина на галите происходит, вероятно, за счет водородной связи между атомом кислорода морфолина и гидратированным ионом натрия на поверхности галита. При этом нельзя исключать значения кристаллической структуры минералов. Следует отметить, что соли магния, присутствующие в полиминеральных калийных рудах, не флотируются алкилморфолином, хотя ионы магния также имеют положительную гидратацию. Гидратация ионов магния ( $\Delta E = +3,350$  кДж/г-ион) значительно выше гидратации ионов натрия, в результате чего вокруг ионов магния образуется более объемная гидратная оболочка, поверхность которой слабо поляризована и менее склонна к образованию водородной связи с кислородом алкилморфолина.

Таким образом, соли алкилморфолина в системах, содержащих натрий, калий и магний, избирательно флотируют галит.

Для флотационного обогащения карналлит-каинит-галитовой руды подобран оптимальный состав и плотность маточника. Он представляет собой водный раствор хлорида магния с плотностью 1285 кг/м<sup>3</sup>, донасыщенный данной рудой до плотности 1295 кг/м<sup>3</sup>. При более низких плотностях наблюдается растворение руды, при более высоких происходит кристаллизация и высаливание солей из маточника.

Исследование распределения солянокислого алкилморфолина Armoflote 619 в компонентах флотационной системы показало, что ~ 20 % вводимого собирателя концентрируется на флотационном пенном галитовом продукте. Камерный продукт флотации содержит незначительную долю вводимого собирателя – от 1 до 5 %. Оставшаяся часть Armoflote 619 находится в маточниках пенного и камерного продуктов с преимущественным содержанием его в маточнике пенного продукта до 50 %. Способность Armoflote 619 накапливаться во флотационных маточниках свидетельствует о высокой устойчивости его в солевых растворах. Так, исследования поверхностного натяжения на границе раздела водный или солевой раствор солянокислого Armoflote 619–воздух (рис. 4) показали, что соль Armoflote 619 не склонна к высаливанию даже в насыщенных по хлориду магния растворах. Образование плотных адсорбционных слоев ПАВ на границе раздела раствор–воздух создает усло-

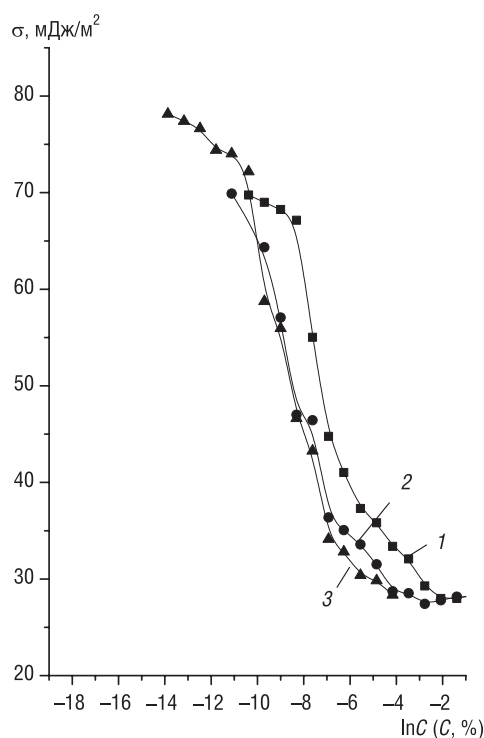


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения солянокислого Armoflote 619: 1 – в воде; 2 – в 0,1 N растворе хлорида магния; 3 – в растворе, насыщенном по хлориду магния  
Fig. 4. Isotherms of surface tension of hydrochlorid Armoflote 619: 1 – in water; 2 – in 0,1 N solution of magnesium chloride; 3 – in solution saturated of magnesium chloride



вия и возможность для прочного закрепления галитовых частиц на пузырьке воздуха и выноса их в пенный продукт. В системах, содержащих солянокислую соль Armoфlote 619, равновесие на поверхности раздела фаз наступает достаточно быстро в сравнении с растворами алифатических аминов. Исследования пенообразующей способности солянокислой соли Armoфlote 619 как в водных, так и в солевых растворах, вплоть до насыщенных, подтвердили высокую устойчивость соли Armoфlote 619 к высаливающему действию неорганических электролитов. Исследования прочности закрепления собирателя на галитовом пенном продукте путем проведения отмывок Armoфlote 619 различными промывочными жидкостями (вода, растворы хлорида натрия различной концентрации, растворы серной, соляной кислот) показали, что вне зависимости от состава промывочного раствора в интервале температур от 10 до 80 °С с пенного галитового продукта смывается незначительное и практически одинаковое количество алкилморфолина (1,5–2,0 %). Полученные данные свидетельствуют о довольно прочном закреплении Armoфlote 619 на галите.

Накопление алкилморфолина в маточниках способствует снижению расхода собирателя при флотации в оборотных маточниках. Так, если в первичном маточнике из руды фракции – 0,5+0 мм при расходе алкилморфолина 220 г/т можно извлечь в пенный продукт 84,87 % хлорида натрия, то при проведении флотации в маточнике 7-го оборотного цикла при расходе 100 г/т руды его извлекается 90,89 % и выше (табл. 4). Содержание хлорида натрия в камерном продукте в первом случае составляет 3,34 %, во втором – 2,11 %. Таким образом, при использовании оборотных маточников после 7–8 циклов расход собирателя снижается до 100 г/т руды, против 200–220 г/т руды на первичном маточнике.

**Т а б л и ц а 4. Влияние числа оборотных циклов маточника и перечистки на технологические показатели флотации карналлит-каинит-галитовой руды фр. –0,5+0 мм (NaCl – 17,42, KCl – 22,55, MgSO<sub>4</sub> – 7,84, MgCl<sub>2</sub> – 22,60)**

**Table 4. Influence of the number of reversible cycles of the mother liquor and the reclining on the technological indicators of flotation of carnallite-kainit-halite ore fr. –0.5+0 mm (NaCl – 17.42, KCl – 22.55, MgSO<sub>4</sub> – 7.84, MgCl<sub>2</sub> – 22.60)**

Число оборотных циклов маточника	Расход Armoфlote г/т руды	Продукт	Выход, %	Содержание, мас.%				Извлечение, %			
				NaCl	KCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
pH маточника 6,5											
Первичный маточник	220	Пенный	21,10	70,07	8,26	5,74	6,00	84,87	7,73	15,45	5,60
		Камерный	78,90	3,34	26,37	8,40	27,04	15,13	92,27	84,55	94,40
4-й цикл	160	Пенный	24,03	64,34	9,81	6,10	7,70	88,75	10,45	18,70	8,19
		Камерный	75,97	2,58	26,58	8,39	27,31	11,25	89,55	81,30	91,81
7-й цикл	100	Пенный	24,81	63,82	9,97	6,39	7,69	90,89	10,97	20,21	8,44
		Камерный	75,19	2,11	26,70	8,32	27,52	9,11	89,03	79,79	91,56
pH маточника 3,5											
Первичный маточник	220	Пенный	20,03	76,32	6,34	5,20	4,23	87,70	5,81	13,30	3,75
		Камерный	79,97	2,68	26,56	8,50	27,20	12,30	94,19	86,70	96,25
4-й цикл	160	Пенный	20,55	74,56	7,01	5,29	4,77	87,96	6,39	13,86	4,34
		Камерный	79,45	2,64	26,57	8,50	27,21	12,04	93,61	86,14	95,66
7-й цикл	100	Пенный	21,71	73,39	7,33	5,39	5,11	91,46	7,06	14,92	4,91
		Камерный	78,29	1,90	26,77	8,52	27,45	8,54	92,94	85,08	95,09
Перечистка пенного продукта основной флотации (pH маточника 3,5)											
Основная флотация											
10-й цикл	100	Пенный	24,23	68,21	8,71	5,45	6,81	94,87	9,38	16,88	7,30
		Камерный	75,77	1,18	26,97	8,60	27,65	5,13	90,62	83,12	92,70
		Перечистка пенного продукта основной флотации									
		Пенный пере- чистой	17,14	85,88	3,73	1,80	3,34	84,50	2,84	3,94	2,53
		Промпродукт	7,09	25,49	20,79	14,31	13,21	10,37	6,54	12,94	4,77
		Камерный объединенный	82,86	3,26	26,44	9,09	26,59	15,50	97,16	96,06	97,47

Установлено, что увеличение расхода собирателя, времени агитации руды с собирателем, времени флотации руды, повышение степени дробления руды, а также использование оборотных маточников обеспечивают возрастание извлечения галита в пенный продукт и снижение содержания его в камерном продукте. Однако все указанные факторы приводят к возрастанию потерь полезных минералов. Показано, что соляная кислота, используемая для подкисления маточника до pH 3–4, оказывает депрессирующее действие на карналлит и каинит, что в свою очередь приводит как к повышению извлечения галита в пенный продукт, так и к снижению потерь хлорида калия и сульфата магния с ним при снижении расхода собирателя. Так, потери сульфата магния с пенным продуктом в кислых средах составляют 13,3–14,9 %, против 15,45–20,21 % в нейтральных, соответственно потери хлорида калия – 5,81–7,06 % против 7,73–10,97 % (табл. 4).

Показана высокая эффективность перечисток пенного продукта без использования дополнительных реагентов. Перечистка пенного продукта при использовании подкисленных оборотных маточников (pH 3,5) снижает потери KCl до 2–3 %,  $MgSO_4$  – до 3–4 % (табл. 4). При флотационной переработке полиминеральной калийной руды с низким содержанием галита промпродукт перечистой операции целесообразно объединять с камерным продуктом основной флотации. Полученный объединенный продукт с содержанием галита ~ 3–4 % отправляется на дальнейшую переработку.

Таким образом, при флотации карналлит-каинит-галитовой руды эффективным методом отделения галита от полезных калийсодержащих минералов является метод обратной флотации, проводимый в подкисленных насыщенных хлормagneйевых растворах, с использованием катионных собирателей алкилморфолинового ряда, с дальнейшей перечисткой пенного продукта флотации и объединением полученного промпродукта перечистки с камерным продуктом основной флотации.

**Закключение.** На основе проведенных исследований разработаны эффективные реагентные режимы флотационного обогащения калийных руд: сильвинитовой, каинит-галитовой, карналлит-каинит-галитовой с получением высокообогащенного калийного концентрата. Разработанная собирательная смесь на основе солянокислого амина в сочетании с различными модификаторами внедрена и используется в процессе флотационного обогащения сильвинитовой руды на обогатительной фабрике 1-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий».

#### Список использованных источников

1. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.
2. Глембоцкий, В. А. Основы физико-химии флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. – М.: Недра, 1980. – 471 с.
3. Физико-химические основы теории флотации / О. С. Богданов [и др.]. – М.: Наука, 1983. – 264 с.
4. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.
5. Абрамов, А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых: в 3 т. / А. А. Абрамов. – М.: Изд-во Москов. горного ун-та, 2004. – Т. 2. Технология обогащения полезных ископаемых. – 510 с.
6. Способ подготовки собирателя для флотации хлористого калия: пат. BY 739 / А. Д. Маркин, И. Б. Жданович, Ф. Ф. Можейко, М. М. Варава, А. С. Горбачев. – Дата публ. 30.06.1995.
7. Способ подготовки собирателя для флотации хлорида калия: пат. BY 16319 / В. В. Шевчук, Л. Ф. Шломина, А. Д. Маркин, Л. В. Дихтневская, Е. О. Осипова, Н. П. Крутько, В. М. Кириенко, А. С. Горбачев, Н. В. Ганчар, Е. А. Башкардина. – Дата публ. 30.08.2012.
8. Zhang, W. Frothers and frother blends: a structure – function study. A thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements of the degree of PhD. / W. Zhang. – McGill University, Montreal, Canada., 2012. – 150 p.
9. Характеристика мицеллярного состояния растворов солей высших алифатических аминов с использованием метода ПМР-спектроскопии / Х. М. Александрович [и др.] // Коллоид. журн. 1990. – Т. 52, № 5. – С. 835–840.
10. Использование полярных солюбилизаторов для интенсификации собирательного действия солей высших алифатических аминов при флотации солей калия / Т. Д. Митина [и др.] // ЖПХ. 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1631–1635.
11. Shubert, H. Das Flotation von KCl und NaCl mit N-Alkylmorpholin und seine theoretische Deutung / H. Shubert, W. Hälbig // Bergakademie. 1965. – B. 17, № 8, S. 24–27.
12. Abu-Hamattah, Z. S. H., Carnallite Froth Flotation Optimization and Flotation Cells Efficiency in the Arab Potash Company, DEAD SEA, JORDAN / Z. S. H. Abu-Hamattah, A. M. Al-Amr // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – Vol. 29, No. 3. – P. 232–257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>.
13. Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride / Runqing Liu [et al.] // Minerals. – 2019. – Vol. 9, N. 1. – P. 41. <https://doi.org/10.3390/min9010041>.

## References

1. Zhelnin A. A. *Theoretical Foundations and Practice of Flotation of Potassium Salts*. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 184 p. (in Russian).
2. Glembotskii V. A. *Fundamentals of Physics and Chemistry of flotation processes*. Moscow, Nedra Publ., 1980. 471 p. (in Russian).
3. Bogdanov O. S., Golman A. M., Kakovsky I. A. *Physical and chemical principles of flotation theory*. Moscow, Nauka Publ., 1983. 264 p. (in Russian).
4. Aleksandrovich H. M., Mozheiko F. F., Korshuk E. F., Markin A. D. *Physical chemistry of selective potassium salt flotation*. Minsk, Nauka i technika Publ., 1983. 272 p. (in Russian).
5. Abramov A. A. *Processing, enrichment and complex use of solid minerals. Vol. 2 Mineral processing technology*. Moscow, Publishing House of Moscow Mining University, 2004. 510 p. (in Russian).
6. Markin A. D., Zhdanovich I. B., Mozheiko F. F., Varava M. M., Gorbachev A. S. *The method of preparation of the collector for the flotation of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no. 739, 1995 (in Russian).
7. Shevchuk V. V., Shlomina L. F., Markin A. D., Dikhtievskaya L. V., Osipova E. O., Krutko N. P., Kiriienko V. M., Gorbachev A. S., Ganchar N. V., Bashkardina E. A. *The way of preparation of the collector for the flotation of potassium chloride*. Patent Republic of Belarus no 16319, 2012 (in Russian).
8. Zhang W. *Frothers and frother blends: a structure – function study*. A thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements of the degree of *PhD*. McGill University. Montreal, Canada., 2012. 150 p.
9. Aleksandrovich H. M., Dikhtievskaya L. V., Mitina T. D., Prodan S. A., Korshuk E. Ph. Characterization of the micellar state of solutions of salts of higher aliphatic amines using the method of PMR-spectroscopy. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid journal*, 1990, vol. 52, no. 5, pp. 835–840 (in Russian).
10. Mitina T. D., Dikhtievskaya L. V., Mozheiko F. F. The use of polar solubilizates for the intensification of the collective action of salts of higher aliphatic amines during the flotation of potassium salts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1631–1635 (in Russian).
11. Shubert H., Hälbig W. Das Flotation von KCl und NaCl mit N-Alkylmorpholin und seine theoretische Deutung. *Bergakademie*, 1965, B. 17, no. 8, pp. 24–27 (in German).
12. Abu-Hamattah Z. S. H., Al-Amr A. M. Carnallite Froth Flotation Optimization and Flotation Cells Efficiency in the Arab Potash Company, DEAD SEA, JORDAN. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2008, vol. 29, no. 3, pp. 232–257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>
13. Runqing Liu, Hongyu Lu, Li Wang, Mengjie Tian, Wei Sun. Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 41. <https://doi.org/10.3390/min9010041>.

## Информация об авторах

Диктеевская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru

Шломина Людмила Федоровна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Осипова Елена Олеговна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena81@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Можейко Фома Фомич – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, д-р хим. наук.

## Information about the authors

Liudmila V. Dikhtievskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru

Liudmila F. Shlomina – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liudmila.shlomina@rambler.ru

Elena O. Osipova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osipovaelena81@gmail.com

Viacheslau V. Shevchuk – Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Foma F. Mozheyko – Corresponding Member of the National Academy of Science of Belarus, D. Sc. (Chemistry).