ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 622.765.06
https//doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-45-52

Поступила в редакцию 30.11.2021
Received 30.11.2021

Е. О. Осипова, В. В. Шевчук

Bgklblml h[s_c b g_hj]Zgbq_kdhc obfbb GZpbhgZevghc ZdZ^_fbb gZmd ;_

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОБИРАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОМБИНАЦИИ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Аннотация. Проведены исследования процесса обогащения калийной руды с использованием собирательной смеси на основе высших алифатических аминов, соснового масла и полиэтиленгликоля (ПЭГ-400). Сравнительные исследования флотации с использованием соснового масла и ПЭГ-400 показали эффективность применения данных реагентов в комбинации. С использованием коллоидно-химических методов установлено влияние добавок вспенивателей на мицеллярную структуру растворов амина и адсорбцию амина на поверхности хлорида калия. Лабораторные исследования показали, что введение комбинации соснового масла и ПЭГ-400 позволяет извлечь 90,3 % хлорида калия в концентрат при содержании 87,0 % KCl. Показатели извлечения при использовании комбинации пенообразователей выше, чем при введении в собирательную смесь одного из вспенивателей. Таким образом удалось достичь наилучших результатов при использовании комбинации пенообразователей. Оптимальный расход в лабораторных условиях и соснового масла и ПЭГ-400 – 10 г/т руды.

Ключевые слова: флотационное обогащение, калийная руда, катионные поверхностно-активные вещества, собиратель, пенообразователь, извлечение

Для цитирования. Осипова, Е. О. Повышение эффективности собирательного действия аминов при использовании комбинации вспенивателей / Е. О. Осипова, В. В. Шевчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 45–52. https//doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-45-52

E. O. Osipova, V. V. Shevchuk

,QVWLWXWH RI *HQHUDO DQG ,QRUJDQLF &KHPLVWU\ RI WKH 1DWLRQDO $

INCREASING THE EFFICIENCY OF THE COLLECTIVE ACTION OF AMINES BY THE USE OF FOAMING AGENTS COMBINATION

Abstract. A research on the process of enrichment of potash ore using a collective mixture based on higher aliphatic amines, pine oil, and polyethylene glycol (PEG-400) has been carried out. Comparative flotation studies using pine oil and PEG-400 have shown the effectiveness of combined use of these reagents. The effect of adding foaming agents on the micellar structure of amine solutions and the adsorption of amine on the surface of potassium chloride was proved by colloidal-chemical methods. It was shown that the introduction of a combination of pine oil and PEG-400 makes it possible to extract 90.3% of potassium chloride into a concentrate at content 87.0 % of potassium chloride. Recovery rates when using a combination of foaming agents are higher than those for adding only one of the foaming agents to the collective mixture. Thus, the best performance was achieved by using a combination of foaming agents. The optimal consumption in laboratory conditions for pine oil and PEG-400 was 10 g/t of ore.

Keywords: flotation enrichment, potash ore, cationic surfactants, collector, hydrofobizator, foaming agent, recovery, surface tension, adsorption

For citation. Osipova E. O., Shevchuk V. V. Increasing the the efficiency of the collective action of amines by the use of foaming agents combination. 9HVWVL 1DWV\\DQDO¶QDL DNDGHPLL QDYXN %HODUXVL 6HULMD KLPLF KDYXNDX RI WKH 1DWLRQDO $FDGHP\ RI 6FLHQFHV RI %HODUXV 6HULHV RI &KHPLFDO 6FLHQFHV, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 45–52 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-45-52

© Осипова Е. О., Шевчук В. В., 2022

Как видно, при индивидуальном использовании в качестве вспенивателя соснового масла в составе собирательной смеси с солянокислым амином возрастает извлечение хлорида калия в концентрат от 82,3 % в отсутствие масла до 91,2 % при расходе 20 г/т. Оптимальным расходом соснового масла при его индивидуальном использовании следует считать 10 г/т руды, когда при высоком извлечении хлорида калия сохраняется хорошее качество концентрата. В указанном интервале удельного расхода соснового масла содержание н.о. в концентрате практически не изменяется.

При использовании ПЭГ-400 в качестве вспенивателя при удельных расходах в пределах 5–20 г/т наблюдается повышение извлечения KCl в концентрат, которое при удельном расходе 20 г/т руды достигает 85,5 %. С ростом удельного расхода ПЭГ-400 выше 10 г/т руды наблюдается снижение содержания хлорида калия в концентрате, которое при расходе 20 г/т руды составляет 87,3 %, против 88,5 % при расходе 10 г/т. Содержание н.о. в концентрате с увеличением удельного расхода ПЭГ-400 выше 5 г/т руды практически одинаково и составляет 1,1 %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что применение в качестве вспенивателя соснового масла или ПЭГ-400 в смеси с солянокислым амином позволяет повысить извлечение хлорида калия в концентрат при небольших расходах. Однако с увеличением удельного расхода вспенивателей свыше 10 г/т руды интенсифицируется флотация мелкодисперсных частиц хлорида натрия, что отрицательно сказывается на качестве концентрата. Влияние сочетаний реагентов-пенообразователей на качественно-количественные показатели флотации калийной руды приведены в табл. 2.

Во всех случаях применения собирательной смеси на основе солянокислого амина и комбинации вспенивателей – соснового масла и ПЭГ – прослеживается тенденция к увеличению извлечения полезного компонента при повышении расхода одного из вспенивателей, однако снижается содержание KCl в концентрате. Так, при удельном расходе 10 г/т индивидуальное использование соснового масла обеспечивает извлечение хлорида калия в концентрат 88,0 %, использование ПЭГ – 83,2 %, а комбинация этих вспенивателей позволяет извлечь 90,3 % хлорида калия в концентрат при высоком содержании – 87,0 %.

Пенообразующую способность растворов ПАВ оценивали по объему пены, получаемой методом встряхивания в цилиндре. Пена была получена простым способом: в цилиндр (100 мл) наливали определенный объем (20 мл) раствора собирателя с добавкой пенообразователя и встряхивали в течение 15 с. После прекращения встряхивания отмечали объем образовавшейся пены.

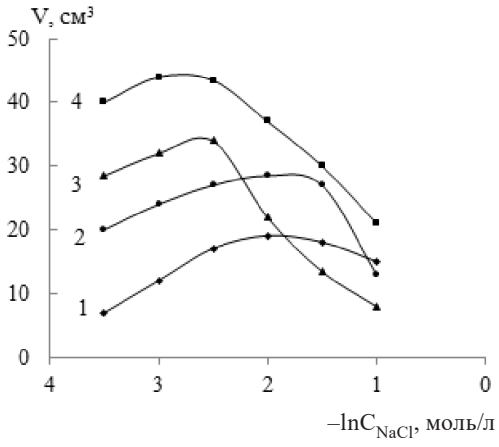

Рис. 1. Зависимость объема пены водного раствора солянокислого амина Flotigam S от концентрации электролита в присутствии вспенивателей: *1* – ПЭГ-400, *2* – смесь соснового масла и ПЭГ, *3* – амин без вспенивателей, *4* – сосновое масло

Fig. 1. Dependence of the foam volume of an aqueous solution of hydrochloride amine Flotigam S on the electrolyte concentration in the presence of foaming agents: *1* – PEG-400, *2* – a mixture of pine oil and PEG, *3* – amine without foaming agents, *4* – pine oil

На рис. 1 представлено влияние пенообразователей на раствор собирателя в растворе электролита NaCl. Максимальный уровень пенообразования наблюдается при введении соснового масла. При использовании ПЭГ-400 высота пены небольшая, но на графике наблюдается сдвиг в область больших концентраций электролита как в индивидуальном использовании, так и в смеси с сосновым маслом. Это связано с повышением растворимости амина под влиянием ПЭГ-400. Наиболее вероятный механизм взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ПЭГ заключается в равномерном распределении молекул ПАВ по цепи ПЭГ. Другими словами, ПЭГ можно рассматривать как «адсорбент» без выраженной межфазной границы, который связывает либо индивидуальные молекулы ПАВ, либо их мицеллы за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий [12].

Для характеристики поверхностной активности изучаемых смесей ПАВ со вспенивателями определено

поверхностное натяжение на границе раствор–воздух в зависимости от концентрации амина. Поверхностное натяжение σ растворов ПАВ измеряли методом отрыва пластинки с точностью ± 0,2 мДж/м^2. Добавление ПЭГ-400 в раствор амина (рис. 2) не влияет на поверхностную активность амина. В свою очередь добавка соснового масла индивидуально и в смеси с ПЭГ-400 вызывает смещение изотерм в область меньших концентраций. Происходит снижение σ и критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Введение электролита в раствор амина приводит к большему снижению поверхностного натяжения (рис. 2, *b*). При этом вид изотерм не меняется, происходит лишь заметное снижение σ при соответствующих концентрациях ПАВ. Наибольшее влияние на растворы аминов оказывает сосновое масло, которое в значительных количествах солюбилизируется по полярному типу мицеллами аминов.

Пенообразователи влияют на коллоидное состояние амина, на сорбцию амина на хлориде калия и, как следствие, на флотируемость сильвина. Коллоидное состояние амина зависит от размера коллоидно-мицеллярных частиц. Оценку степени дисперсности растворов собирателей проводили по изменению оптической плотности разбавленных растворов аминов с добавкой вспенивателей на колориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2МП. Измерения проводили через определенные промежутки времени (5 мин) в течение 30 мин. В качестве контрольного раствора использовали дистиллированную воду. При измерении оптической плотности раствора амина в насыщенном солевом растворе использовали световой фильтр λ = 440 нм.

Как видно из рис. 3, наибольшее диспергирующее действие на раствор амина оказывает добавка ПЭГ-400, так как раствор с этой добавкой имеет наибольшее значение светопропускания. В первые три минуты наблюдается мгновенная диспергация мицелл амина под действием ПЭГ-400 индивидуально и при совместном введении с сосновым маслом. При использовании только соснового масла диспергирование мицелл амина происходит постепенно. Данное исследование

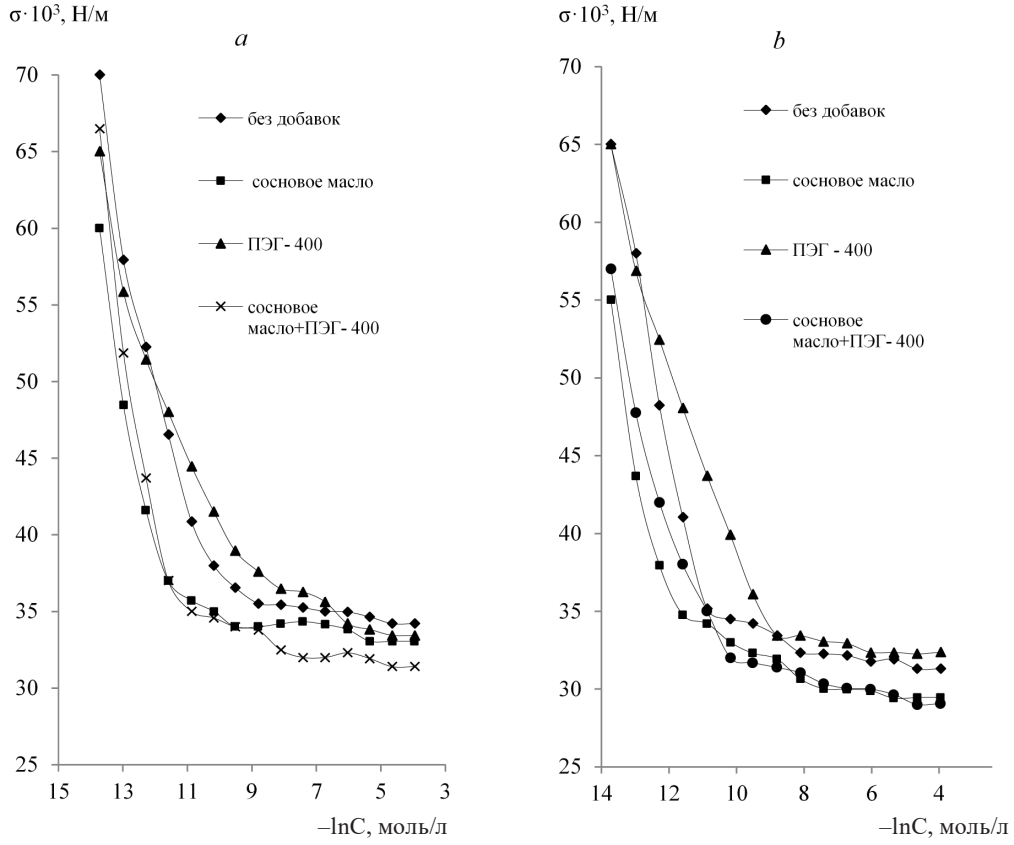

Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных (*a*) и водно-солевых растворов (*b*) солянокислого амина Flotigam S

Fig. 2. Surface tension isotherms of aqueous (*a*) and aqueous-salt solutions (*b*) of amine hydrochloride Flotigam S

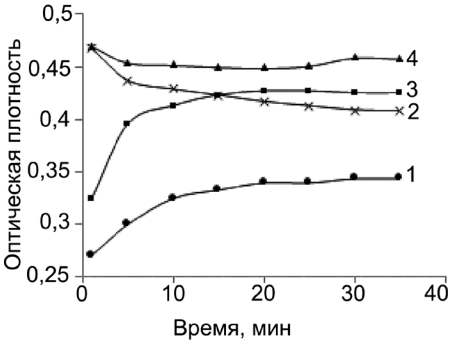

Рис. 3. Влияние пенообразователей на коллоидное состояние амина Flotigam S в воде: *1* – без добавок, *2* – смесь соснового масла и ПЭГ-400, *3* – сосновое масло, *4* – ПЭГ-400

Fig. 3. Influence of foaming agents on the colloidal state of Flotigam S amine in water: *1* – without additives, *2* – mixture of pine oil and PEG-400, *3* – pine oil, *4* – PEG-400

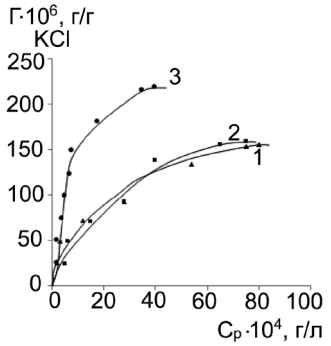

Рис. 4. Изотермы адсорбции Flotigam S при температуре рассола 20 ˚С: *1* – Flotigam S+ПЭГ, *2* – Flotigam S без добавок, *3* – Flotigam S+сосновое масло

Fig. 4. Adsorption isotherms of Flotigam S at a brine temperature of 20 ºC: *1* – Flotigam S+PEG-400, *2* – Flotigam S without additives, *3* – Flotigam S+pine oil

показывает, что с применением добавок вспенивателей происходит уменьшение размеров образующихся в растворе коллоидно-мицеллярных частиц.

Поскольку амины нерастворимы в воде, их переводят в солевую форму путем взаимодействия эквимолекулярных количеств оснований аминов в расплавленном состоянии с соляной кислотой и последующего разбавления полученной соли горячей водой (70 °С) до необходимой концентрации. Затем нагретую эмульсию вводят во флотационную пульпу [13, 14]. Изучено влияние температуры и вспенивателей на дисперсное состояние растворов. При подогреве амина с модификаторами до температуры 70 °С было отмечено, что раствор амина без добавок становится прозрачным и более текучим при нагревании через 7 мин 10 с, амин с добавкой ПЭГ-400 – за 5 мин, с сосновым маслом – за 1 мин 45 с, а смесь амин–ПЭГ-400–сосновое масло переходит в прозрачный раствор за 1 мин 25 с. Таким образом, время подготовки собирателя с использованием модификаторов можно сократить в 5 раз.

Диспергация мицелл амина под действием пенообразователей повышает сорбцию амина на кристаллах хлорида калия. Исследование адсорбции солей аминов на кристаллах KCl (-0,25+0,1 мм) по методу Сильверстейна–Ларрика [15] показало (рис. 4), что при одной и той же равновесной концентрации амина в растворе (например, $10 \cdot 10^{-4}$ г/л) адсорбция его на кристаллах KCl ($Г \cdot 10^{-6}$ г/г KCl) составляет: при добавлении ПЭГ – 58, соснового масла – 150, против 48 г/г без модификаторов. Наибольшая адсорбция достигается при добавлении к раствору амина соснового масла (рис. 4). Это связано с сильным влиянием последнего на мицеллярную структуру раствора амина, способствуя переходу мицелл от сложных и крупнодисперсных к более мелким. Такое состояние раствора собирателя позволяет интенсифицировать процесс флотации хлорида калия.

Заключение. Исследованиями установлено, что введение вспенивателей совместно с амином при удельном расходе соснового масла 10 г/т руды и ПЭГ-400 10 г/т руды интенсифицирует процесс флотации калийной руды, способствует повышению выхода продукта и извлечения хлорида калия в концентрат при хорошем содержании KCl в пенном продукте. Повышение эффективности процесса флотации достигнуто путем применения сочетания пенообразователей, что приводит к оптимальному пенообразованию. Использование в качестве вспенивателей соснового масла и ПЭГ-400 повышает адсорбцию амина на поверхности кристаллов KCl за счет диспергации мицелл амина.

Список использованных источников

1. Laskowski, J. Flotation in concentrated electrolyte solutions / J. Laskowski, S. Castro // Int. J. Miner. Process. – 2015. – Vol. 144. – P. 50–55. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.017

2. Александрович, Х. М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд / Х. М. Александрович. – Минск.: Наука и техника, 1973. – 294 с.

3. Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтиевская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. –№ 3. – С. 277–287. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287

4. Intensification of potash ore flotation by the introduction of industrial oils / E. Osipova [et al.] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2022. – Vol. 97, N 1. – P. 312–318. https://doi.org/10.1002/jctb.6945

5. Митрофанов, С. И. Селективная флотация / С. И. Митрофанов. – М.: Недра, 1967. – 584 с.

6. Ильичев, И. Н. Оргхим: сосновое масло мирового стандарта / И. Н. Ильичев, А. Б. Радбиль, Н. В. Холодов // Глобус. Геология и бизнес. – 2013. – № 3 (27). – С. 62.

7. Топчиева, И. Н. Применение полиэтиленгликоля в биохимии / И. Н. Топчиева // Успехи химии. – 1980. – Т. 49, № 3. – С. 494–517.

8. Соколова, Е. В. Особенности оценки качества полиэтиленгликоля ПЭГ-400 / Е. В. Соколова, Я. М. Султанова, Т. И. Ахметова // Вестн. технол. ун-та. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 71–74.

9. Игнаткина, В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами / В. А. Игнаткина, В. А. Бочаров // Горный информ.-аналит. бюллетень. – 2006. – № 12. – С. 234–240.

10. Усманова, Н. Ф. Исследование особенностей совместного действия реагентов при флотации частиц различной крупности / Н. Ф. Усманова, В. И. Брагин // Горный информ.-аналит. бюллетень. – 2003. – № 12. – С. 198–200.

11. Zhang, W. Frothers and Frother Blends: A Structure–Function Study / W. Zhang. – McGill University (Canada), 2012. – 150 p.

12. Стрельцова, Е. А. Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ / Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул, О. В. Волювач // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вып. 4. – С. 34–42.

13. Laskowski, J. S. Potash Ore Flotation Mechanism: Amine Molecules Adsorption or Amine Particles Attachment / J. S. Laskowski, E. Forbes // Advances in Minerals Processing Science and Technology. – Sudbury, Ontario, 2009. – P. 4–11.

14. Макаревич, Н. А. Межфазная граница «газ–жидкость–твердое тело» / Н. А. Макаревич; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2018. – 411 с.

15. Larrick, B. A. Spectrophotometric determination of fatty amines in aqueous solution / B. A. Larrick // Anal. Chem. – 1963. – Vol. 35, N 11. – P. 1760. https://doi.org/10.1021/ac60204a068

References

1. Laskowski J., Castro S. Flotation in concentrated electrolyte solutions. *International Journal of Mineral Processing,* 2015, vol. 144, p. 50–55. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.017

2. Aleksandrovich H. M. *Basics of using reagents for flotation of potash ores.* Minsk, Nauka I technika Publ., 1973. 294 p. (in Russian).

3. Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = 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

4. Osipova E., Shevchuk V., Stromski A., Romanovski V. Intensification of potash ore flotation by the introduction of industrial oils. First published. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* vol. 97, no. 1. – pp. 312–318. https://doi.org/10.1002/jctb.6945

5. Mitrofanov S. I. *Selective flotation.* Moscow, Nedra Publ., 1967. 584 p. (in Russian).

6. Ilyichev I. N., Radbil A. B., Kholodov N. V. Orgkhim: pine oil of the world standard. *Globus. Geologiya i biznes* [Globe. Geology and business], 2013, no. 3, pp. 62 (in Russian).

7. Topchieva I. N. Application of polyethylene glycol in biochemistry. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*, 1980, vol. 49, no. 3, pp. 494–517 (in Russian).

8. Sokolova E. V., Sultanova Y. M., Akhmetova T. I. Peculiarities of assessing the quality of polyethylene glycol PEG-400. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 71–74 (in Russian).

9. Ignatkina V. A., Bocharov V. A. Basic principles of the choice of selective collectors in the flotation of minerals with similar flotation properties. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' = Mining information and analytical bulletin*, 2006, no. 12, pp. 71–74 (in Russian).

10. Usmanova N. F., Bragin V. I. Investigation of the peculiarities of the combined action of reagents during flotation of particles of various sizes. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' = Mining information and analytical bulletin*, 2003, no. 12, pp. 198–200 (in Russian).

11. Zhang W. *Frothers and Frother Blends: A Structure–Function Study.* McGill University (Canada), 2012. 150 p.

12. Streltsova E. A. Intensification of flotation extraction of nonionic surfactants. *Visnik Odes'kogo natsional'nogo universitetu. Khimiya = Odesa National University Herald. Chemistry*, 2012, vol. 17, no. 4, pp. 34–42 (in Russian).

13. Laskowski J. S., Forbes E. Potash Ore Flotation Mechanism: Amine Molecules Adsorption or Amine Particles Attachment. *Advances in Minerals Processing Science and Technology.* Sudbury, Ontario, 2009, pp. 4–11.

14. Makarevich N. A. *Interphase boundary "gas–liquid–solid".* Arkhangelsk, Northern (Arctic) Federal University, 2018. 411 p. (in Russian).

15. Larrick B. A. Spectrophotometric determination of fatty amines in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 1963, vol. 35, no. 11, pp. 1760. https://doi.org/10.1021/ac60204a068

Информация об авторах

Осипова Елена Олеговна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН 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 НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Information about the authors

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

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