

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 549.767.19: 661.152
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-73-78>Поступила в редакцию 19.10.2021
Received 19.10.2021**Н. И. Позняк, В. В. Шевчук, Е. О. Осипова***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛИГАЛИТОВЫХ РУД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛИТА ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

Аннотация. Проведены исследования по флотационному обогащению полигалит-галитовой руды. Определено, что максимальная степень раскрываемости полигалит-галитовой руды на компоненты при измельчении приходится на фракцию (–0,5 мм). Установлено, что обогащение полигалит-галитовой руды возможно методом обратной флотации с использованием в качестве собирателя алкилморфолинов. Установлено, что высокие показатели обогащения полигалит-галитовой руды (извлечение галита 95,41 %) достигаются при значительных расходах собирателя (1600 г/т).

Ключевые слова: обогащение, флотация, полигалит, галит

Для цитирования. Позняк, Н. И. Обогащение полигалитовых руд с высоким содержанием галита флотационным методом / Н. И. Позняк, В. В. Шевчук, Е. О. Осипова // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 73–78. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-73-78>

N. I. Pozniak, V. V. Shevchuk, E. O. Osipova*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***FLOTATION ENRICHMENT OF POLYHALITE ORES WITH A HIGH HALITE CONTENT**

Abstract. Studies on the flotation enrichment of polyhalite-halite ore have been carried out. It was determined that the maximum degree of disclosure of polyhalite-halite ore to the components during grinding falls on the fraction (–0.5 mm). It was established that the enrichment of polyhalite-halite ore is possible by the method of reverse flotation using alkylmorpholine as a collector. It was established that high levels of enrichment of polyhalite-halite ore (recovery of halite 95.41 %) are achieved at high dosage of the collector (1600 g/t).

Keywords: enrichment, flotation, polyhalite, halite

For citation. Pozniak N. I., Shevchuk V. V., Osipova E. O. Flotation enrichment of polyhalite ores with a high halite content // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 73–78 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-73-78>

Введение. Полигалит по химическому составу представляет собой кристаллогидрат формулы $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и применяется в сельском хозяйстве в качестве калийно-магниевого удобрения, а также является сырьем для синтеза сульфата калия, сульфата магния и калимагнезии.

Залежи полигалитсодержащих пород обнаружены в России, Германии, Великобритании, Китае, США и других странах [1]. Полигалитсодержащие породы, как правило, представлены полигалитовыми частицами и частицами почти чистого галита. Содержание галита в исследуемых полигалитовых рудах составляет от долей процентов до 50 %. Для последующего использования и переработки необходимо удалить галит из полигалитсодержащих пород, так как удаление галита из конечных продуктов вызывает большие трудности и связано со значительными потерями основных продуктов.

Согласно литературным данным, существуют различные пути разделения галита и полигалита: гравитационные, методы отсадки, отмывка водой, флотационные [2–5]. Гравитационные методы основаны на разделении полигалита и галита в тяжелой жидкости на плотностные фракции. В качестве тяжелых жидкостей могут использоваться тяжелые суспензии – магнетит, барит др. Данный способ разделения является трудоемким, требуется восстановление и возврат тяжелых суспензий в процесс. Кроме того, наблюдаются значительные потери полигалита с легкой фракцией и низкий выход его с тяжелой фракцией, значительные потери утяжелителя с обогащенной и пустой породами [2].

В работе [3] предлагается отделять хлорид натрия от полигалита методом отсадки, основанном на разности удельной массы минералов (галит – 2,17, полигалит – 2,9). Хлорид натрия отделяют в виде твердого отхода, содержащегося до 50 % в руде. Полигалит отмывают от оставшегося хлорида натрия водой или водой с добавкой шенитового маточного щелока. Наиболее простой и достаточно эффективный – это метод отмывки галита из полигалитовой руды. Этот метод основывается на различной растворимости галита и полигалита в воде. Полигалитовые руды характеризуются низкой растворимостью и медленной скоростью растворения, в отличие от галита, который хорошо и быстро растворим в воде [4, 5]. Однако следует отметить, что данный метод хорош для полигалитовых руд, содержащих небольшое количество галита (до 10–15 %), при более высоком содержании галита образуется большое количество жидких отходов – рассолов NaCl, что является экономической и технической проблемой их утилизации и требует больших энергетических и материальных затрат.

В литературе практически отсутствуют исследования по флотационному обогащению полигалитовых руд. Поэтому цель данной работы – изучение возможности флотационного обогащения полигалитовых руд.

Экспериментальная часть. Для использования флотационного метода обогащения полигалит-галитовой руды необходимо иметь информацию о структуре и составе солевой руды для выбора целесообразных технологических методов и приемов ее переработки и оценки раскрываемости руды в процессе ее механической предподготовки. В этой связи изучили степень раскрываемости полигалит-галитовой руды при измельчении и распределении по классам крупности от 5 до менее 0,063 мм; изучен фазовый состав измельченного рудного материала; установлено, в каком классе крупности частиц происходит наиболее полное раскрытие руды на составляющие компоненты.

Для выполнения данного эксперимента взяли пробу крупнокусковой полигалит-галитовой руды, произвели дробление на щековой дробилке с заданной скоростью и ее рассев на ситах-классификаторах. В результате получили образцы с частицами различной крупности: от +5 до менее 0,063 мм и определили массу каждого класса руды. Полученные данные представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Распределение массы, фазового состава и насыпной плотности образцов полигалит-галитовой руды по классам крупности

Table 1. Distribution of mass, phase composition and bulk density of polyhalite-halite ore samples by size classes

Номер образца	Класс крупности, мм	Масса, г	Масса, %	Насыпная плотность, г/см ³	Фазовый состав, %		Изменение содержания галита в образцах ΔС NaCl, %
					полигалит	галит	
1	–5...+3	451,45	31,5	1,24	90,9	9,1	
2	–3...+2	214,48	15,0	1,25	85,0	15,0	6,0
3	–2...+1	300,22	20,9	1,22	77,4	22,6	7,6
4	–1...+0,5	184,17	12,8	1,18	69,5	30,5	7,9
5	–0,5...+0,25	112,96	7,9	1,22	40,1	59,9	29,4
6	–0,25...+0,1	63,66	4,4	1,18	76,3	23,7	36,9
7	–0,1...+0,063	33,10	2,3	1,18	84,8	15,2	8,4
8	–0,063	74,66	5,2	0,99	90,1	9,9	5,3
	Общая фракция	1434,70	100,0				

Содержание галита и полигалита в измельченной полигалит-галитовой руде в зависимости от класса крупности материала представлено на рис. 1. Дифференциальное изменение содержания галита в порошках полигалит-галитовой руды различного класса крупности показано на рис. 2. Как видно, максимальное раскрытие руды на составные компоненты приходится на порошки среднего класса крупности ($-0,5...+0,25$) мм, а также в классах от -2 до $+0,5$ мм, что связано с меньшей твердостью галита по сравнению с полигалитом. Содержание галита в классах порошков менее $0,25$ мм понижается в связи с его меньшей удельной массой $2,18$ г/см³, тогда как удельная масса полигалита составляет $2,70$ – $2,78$ г/см³.

Кривая дифференциального приращения и убывания содержания галита в отдельных фракциях показывает, что оно происходит равномерно: по 6 – 8 % за исключением двух экстремальных точек, когда его количество возрастает и убывает на 30 – 36 %. В этих позициях происходит наиболее полное разделение руды на галит и полигалит.

Повышенное содержание полигалита в крупных фракциях обусловлено более высокой твердостью минерала полигалита (3 – $3,5$) по сравнению с галитом (2 – $2,5$), поэтому в первую очередь при измельчении разрушается галит. Таким образом, максимальная раскрываемость полигалит-галитовой руды на компоненты – галит и полигалит – приходится на класс крупности $-0,5$ мм, который предлагается использовать для изучения флотационного обогащения полигалит-галитовой руды.

Полигалит-галитовая руда, измельченная до фракции $-0,5$ мм, по минеральному составу представлена полигалитом – $80,41$ %, галитом – $19,19$ % и не растворимым в воде остатком – $0,4$ %. Рентгенофазовый анализ исследуемой руды представлен на рис. 3 и он подтверждает состав руды, полученный химическим методом.

Исследования флотационного обогащения полигалитовой руды проводили во флотационной машине механического типа «Механобр» с объемом камеры 150 см³. Соотношение Т:Ж составляло $1:3$. Оптимальное время флотации 5 мин. Для анализа продуктов флотационного обогащения проводили химический анализ на ионы натрия и калия пламенно-фотометрическим методом по ГОСТ Р 54730-2011, на ионы магния и кальция по ГОСТ Р 54352-2011, на хлор-ионы по ГОСТ 33769-2016 и сульфат-ионы по ГОСТ Р 54353-2011. Для подтверждения минерального состава полученных продуктов использовали рентгенофазовый анализ.

Флотационные исследования проводили методом обратной флотации, который заключается в выделении галита в пенный продукт. В качестве собирателя галита при флотационном выде-

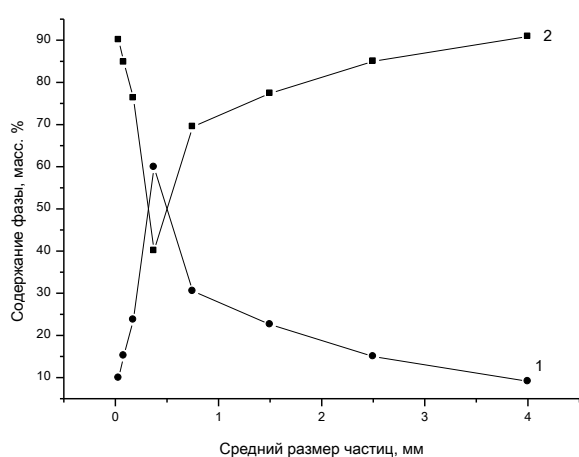


Рис. 1. Изменение содержания галита (1) и полигалита (2) в измельченной полигалит-галитовой руде в зависимости от класса крупности материала

Fig. 1. Changes in the content of halite (1) and polyhalite (2) in grinded polyhalite-halite ore depending on the size class of the material

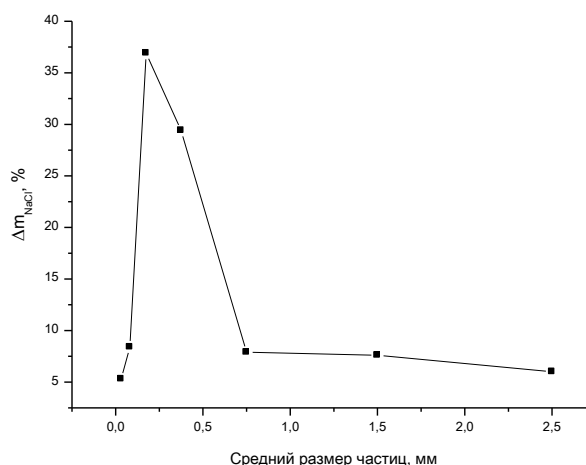


Рис. 2. Дифференциальное изменение содержания галита в образцах полигалит-галитовой руды различного класса крупности

Fig. 2. Differential change in the halite content in samples of polyhalite-halite ore of various size classes

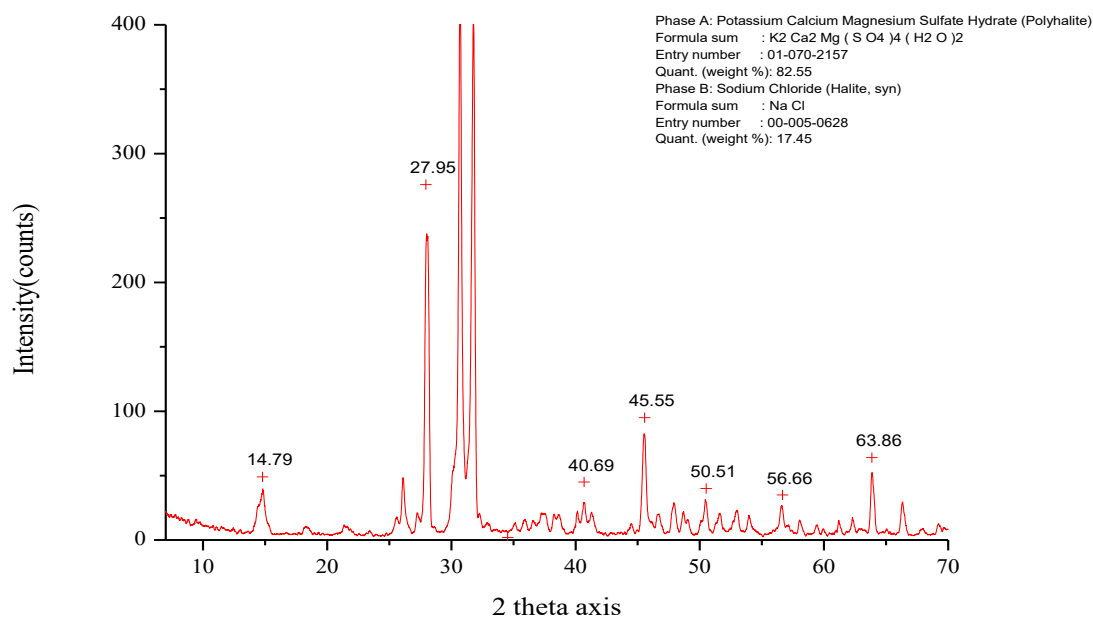
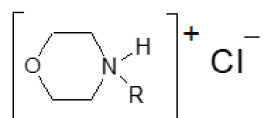


Рис. 3. Дифрактограмма полигалитовой руды

Fig. 3. Diffractogram of polyhalite ore

лении карналлитовых руд в промышленном масштабе наибольшее распространение получили алкилморфолины. Использование N-алкилморфолинов в качестве собирателя хлорида натрия (галита) было предложено еще в 50–60-е годы прошлого столетия [6]. В практике этот реагент нашел промышленное применение для флотации галита на калийных предприятиях Израиля («Dead Sea Works» Co) и Иордании («Arab Potash» Co) для переработки садовых солей Мертвого моря [7]. В России на ОАО «Сильвинит» с использованием процесса флотации галита N-алкилморфолином разработана технология флотационного обогащения карналлитовых руд Верхнекамского месторождения с получением обогащенного карналлита в виде камерного продукта галитовой флотации [8, 9].

Структура морфолина имеет симметричную форму в виде «седла» (Z-структура), которая стабилизирована внутренними –NH–H-водородными связями. Благодаря этому при взаимодействии с кислотами образуется устойчивая солевая форма, хорошо растворимая в воде [10]:



Для исследований использовали 2 %-ный водный раствор солянокислой соли алкилморфолина. На первом этапе работы проведены исследования по подбору маточника для флотационного обогащения полигалит-галитовой руды. Маточник должен, во-первых, не растворять соли, во-вторых, не изменять структуру и свойства составляющих руду минералов.

Как правило, флотацию растворимых руд проводят в насыщенных растворах, полученных при растворении самой руды. В нашем случае полигалит является труднорастворимым минералом, поэтому в качестве жидкой фазы образуется маточник, насыщенный по хлориду натрия (24,5 %) с небольшим содержанием ионов K⁺ и Mg²⁺ (до 1 %). Однако при флотации в таком маточнике обогащенный камерный полигалитовый продукт после фильтрации до 7 %-ной влажности будет дополнительно содержать ≈ 2,45 % хлорида натрия из маточника.

Флотировать в маточнике, насыщенном по хлориду калия (чтобы предотвратить растворение полигалита), нельзя, так как в нем будет растворяться хлорид натрия из руды. В конечном счете получим маточник, насыщенный по хлоридам калия и натрия, как при флотации сильвина из сильвинитовых руд. Концентрация хлорида натрия в таком маточнике составляет 20,3 %, что

также приведет к дополнительному загрязнению продукта хлоридом натрия. Только в присутствии ионов магния не будет растворяться как полигалит, так и хлорид натрия, поэтому в качестве жидкой фазы можно использовать маточник, насыщенный по хлориду магния. Согласно литературным данным [7, 11], для повышения извлечения галита в пенный продукт и для снижения потерь полезных компонентов насыщенный по хлориду магния маточник подкисляют соляной кислотой до pH 3–4. Таким образом, для исследования флотационного обогащения полигалит-галитовой руды использовали маточник, насыщенный по хлориду магния с плотностью 1290 кг/м³ и pH 3–3,5.

Результаты флотации галита из полигалитовой руды с применением собирателя алкилморфолина марки Armoфlote 619 представлены в табл. 2. Показано, что используя алкилморфолин в качестве собирателя хлорида натрия, обогащать полигалитовую руду можно только при высоких расходах реагента. Флотация хлорида натрия начинается при расходе 800 г/т руды, при котором его извлекается в пенный продукт 20,76 %. Увеличение расхода алкилморфолина до 1600 г/т руды позволяет получить обогащенный камерный полигалитовый продукт с содержанием полигалита 98,82 % и хлорида натрия – 1,14 %, при этом в пенный продукт извлекается 95,41 % хлорида натрия. Потери полигалита с ростом расхода собирателя хлорида натрия также увеличиваются от 0,85 % при расходе его 800 г/т руды (малый выход пенного продукта) до 4,82 % при 1600 г/т руды.

Т а б л и ц а 2. Влияние расхода алкилморфолина Armoфlote 619 на флотацию галита из полигалитовой руды (содержание NaCl (галита) – 19,19 %, полигалита – 80,41 %, н.о. – 0,4 %)

Table 2. Effect of the consumption of Armoфlote 619 alkylmorpholine on the flotation of halite from polyhalite ore (NaCl (halite) – 19.19 %, polyhalite – 80.41 %, n. o. – 0.4 %)

Номер образца	Расход Armoфlote 619, г/т руды	Продукт	Технологические показатели флотации, %				
			выход	NaCl		Полигалит	
				содержание	извлечение	содержание	извлечение
1	800	пенн	4,72	87,40	20,76	14,48	0,85
		кам	95,28	15,96	79,24	83,68	99,15
2	1000	пенн	9,63	83,10	41,70	15,45	1,85
		кам	90,37	12,38	58,30	87,33	98,15
3	1200	пенн	14,86	82,90	64,20	15,37	2,84
		кам	85,14	8,07	35,80	91,76	97,16
4	1400	пенн	19,58	81,70	83,36	16,39	3,99
		кам	80,42	3,97	16,64	96,00	96,01
5	1600	пенн	22,55	81,18	95,41	17,18	4,82
		кам	77,45	1,14	4,59	98,82	95,18

Заклучение. Изучена обогатимость полигалит-галитовой руды флотационным способом. Показано, что максимальная раскрываемость полигалит-галитовой руды происходит при дроблении руды до фракции –0,5 мм. Установлено, что флотацию галита из полигалит-галитовой руды необходимо осуществлять в насыщенном по хлориду магния рассоле с плотностью 1290 кг/м³ и pH 3–4, в качестве собирателя необходимо использовать солянокислую соль алкилморфолина в виде 2 %-ного водного раствора. Показано, что при значительных расходах (до 1600 г/т) собирателя достигаются высокие показатели обогащения полигалит-галитовой руды – извлечение галита достигает 95,41 % при содержании в полигалите 1,14 %.

Список использованных источников

1. Баталин, Ю. В. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / Ю. В. Баталин, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Хуснутдинов, В. А. Отделение полигалитовой породы от галита / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 59–64.
3. Способ получения шенита и сульфата калия из полигалита: а. с. 553212 СССР / В. В. Вязовов, И. Д. Соколов, М. И. Муратова, А. А. Нечаева. – Опубл. 12.07.1977.

4. Conley, J. E. Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits / J. E. Conley, E. P. Partridge. – Washington, 1944. – 253 p.
5. Исследование процессов отмывки и выщелачивания в технологии получения сульфатных калийных удобрений из полигалитовых руд / О. Г. Стефанцова [и др.] // Вестн. ПНИПУхим. технология и биотехнология. – 2013. – № 2. – С. 49–61.
6. Flotation concentration of halite: pat. 3032198 USA / J. L. Keen, J. W. Opie. – Publ. date 01.05.1962.
7. 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, N 3. – P. 232–257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>
8. Разработка технологии флотационного обогащения карналлитовых руд / С. Н. Титков [и др.] // Обогащение руд. – 1997. – № 1. – С. 20–23.
9. Титков, С. Н. Технология и физико-химические особенности флотации водорастворимых минералов / С. Н. Титков // Обогащение руд. – 2002. – № 1. – С. 10–15.
10. Эльдерфилд, Р. Гетероциклические соединения / Р. Эльдерфилд. – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1960. – 611 с.
11. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.

References

1. Batalin Yu. V., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. Polyhalite breed – new raw material for the production of the deficient potassium-magnesium sulfate fertilizers. *Razvedka i okhrana neдр = Prospect and protection of mineral resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33 (in Russian).
2. Husnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R. The separation of polyhalite ore from halite. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2006, no. 3, pp. 59–64 (in Russian).
3. Vyazovov V. V., Sokolov I. D., Muratova M. I., Nechaeva A. A. *Method of obtaining schoenite and potassium sulfate from polyhalite*. Author's certificate of the USSR no. 553212, 1977 (in Russian).
4. Conley J. E., Partridge E. P. *Potash salts from Texas New Mexico polyhalite deposits*. Washington, 1944. 253 p.
5. Stefanova O. G., Rupcheva V. A., Volkova E. Yu., Rassudihina E. L., Poilov V. Z. A Study of washing and leaching processes in the production of the sulfate potassium fertilizer from polyhalite ores. *Vestnik PNIU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya = PNIU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, no. 2, pp. 49–61 (in Russian).
6. Keen J. L., Opie J. W. *Flotation concentration of halite*. Patent no. 3032198 USA, 1962.
7. 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>
8. Titkov S. N., Sabirov R. Kh., Panteleeva N. N., Kololeev N. V. Development of technology for flotation enrichment of carnallite ores. *Obogashchenie rud*, 1997, no 1, pp. 20–23 (in Russian).
9. Titkov S. N. Technology and physico-chemical features of flotation of water-soluble minerals. *Obogashchenie rud*, 2002, no 1, pp. 10–15 (in Russian).
10. Elderfield R. *Heterocyclic compounds*. Wiley, 1950. 611 p.
11. Zhelmin A. A. *Teoretical foundations and practice of flotation of potassium salts*. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 184 p. (in Russian).

Сведения об авторах

Позняк Наталья Иосифовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natali_pozniak@mail.ru

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchuk-slava@rambler.ru

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

Information about the authors

Pozniak Natallia I. – 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: natali_pozniak@mail.ru

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

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