

УДК 622.765 + 541.18

Н.С.ИВАНОВА, канд. хим. наук,  
Х.М.АЛЕКСАНДРОВИЧ, д-р хим. наук  
(ИОНХ АН БССР)

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЛОПЕЛИТОВ НА МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ КАЛИЙНЫХ РУД

Галопелиты калийных руд, в том числе сильвинитов Старобинского месторождения, — илы солеродных палеоводоемов, превращенные в породу, представлены комплексом не растворимых в воде минералов: глинистых, карбонатов, сульфатов, кварца и др. Глинистые минералы представлены в основном гидрослюдой с примесью монтмориллонита, карбонаты — доломитом и кальцитом, а сульфаты — ангидридом. Вследствие высокой удельной поверхности и повышенной адсорбционной активности они оказывают существенное влияние на процесс флотации калийных солей [1].

Калийная руда разрабатываемых горизонтов Старобинского месторождения отличается не только качеством, но и количеством содержащихся компонентов. Так, руда первого шахтного поля содержит 4–5 % галопелитов, наиболее глинистые руды второго шахтного поля – 6–8 %, что значительно осложняет процесс их переработки [2]. Для устранения отрицательного влияния галопелитов на флотацию хлористого калия применяются реагенты-модификаторы типа карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые снижают адсорбционную активность галопелитов в растворе. Изучению модифицирующего действия различных реагентов на глинистые минералы и их применению в процессе флотационного обогащения калийных руд посвящен ряд работ [2–4]. Однако сведений по изучению влияния составляющих галопелиты минералов на модифицирующее действие применяемой КМЦ весьма ограничены.

В настоящей работе показано влияние отдельных компонентов глинисто-карбонатных примесей на эффективность процесса флотации калийных руд с использованием реагента-модификатора КМЦ и на адсорбционное взаимодействие их с реагентами.

Для исследований использованы следующие минералы: монтмориллонит, доломит, гидрослюда, кварц\* и галопелиты II и III калийных горизонтов, которые были отобраны нами непосредственно в шахтах ПО "Белорускалий" и отмыты от водорастворимых минералов. Как видно, эти минералы являются основными компонентами глинисто-карбонатных примесей сильвинитовых руд.

Предварительно проведены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы указанных образцов. Кроме того, были определены такие характеристики минералов, как удельная поверхность, общий обменный комплекс, теплоты смачивания, которые в значительной степени определяют как адсорбционные, так и флотационные свойства минералов. Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Общий обменный комплекс определяли по методике [7].

Опыты по влиянию различных составляющих минералов на эффективность процесса флотации хлористого калия проводили на искусственной смеси солей, состоящей из 73 % NaCl, 23 % KCl и 4 % исследуемых нерастворимых в воде минералов. В качестве собирателя использовали соляно-кислый октадециламин (ОДА) – 35 г/т руды, реагент-депрессор глинистых примесей – КМЦ в количестве, определяемом н.о. в смеси. Результаты флотационных опытов представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, содержащиеся в галопелитах минералы существенно отличаются по влиянию на эффективность процесса флотации калийных руд. Из глинистых минералов наиболее отрицательное действие оказывает гидрослюда, меньшее – монтмориллонит. Добавки таких минералов, как доломит и кварц, практически не ухудшают флотации, которая проходит с высоким извлечением KCl и высоким качеством концентрата без добавок реагента-модификатора – КМЦ.

Обращает на себя внимание тот факт, что при повышенных расходах КМЦ, когда часть ее не участвует в модификации нерастворимых минералов,

\*Минералы предоставлены сотрудниками БелНИГРИ.

Характеристика различных образцов минералов глинисто-карбонатных пород калийных руд

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			Общий обменный комплекс, мг-экв/г	Теплота смачивания, Дж/г
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>		
Галопелит (общий)	43,8	44,5	44,6	0,22	7,5
Доломит	17,0	15,3	17,2	0,27	—
Гидрослюда	66,3	66,4	84,0	0,36	49,8
Монтмориллонит	292,1	79,0	286,0	0,82	77,0
Галопелит II горизонта	45,0	45,2	45,2	0,24	7,5
Галопелит III горизонта	43,0	43,2	42,7	0,22	7,4
Кварц	4	—	—	—	—

Примечание. S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> — удельные поверхности, определенные, соответственно, по метиленовому голубому [5], адсорбции паров бензола (рассчитана по уравнению БЭТ [6]) и по адсорбции паров воды на вакуумной установке с кварцевыми весами.

а является избыточной в растворе, происходит снижение извлечения КСl и содержания его в концентрате. Это обусловлено взаимодействием анионных карбоксильных групп свободных молекул КМЦ с катионами амина в растворе с образованием неактивных комплексов. Вводимого количества ОДА становится недостаточно для гидрофобизации минералов КСl, которые переходят при этом в "хвосты".

В связи с различным влиянием составляющих галопелиты минералов на флотацию КСl представлялось необходимым исследовать адсорбцию КМЦ и амина на отдельных минералах. Определение количества реагентов проводили по методикам [8, 9]. Результаты адсорбции КМЦ представлены на рис. 1 а, б, а амина С<sub>12</sub> — на рис. 2. Опыты по адсорбции амина осуществляли в водной среде.

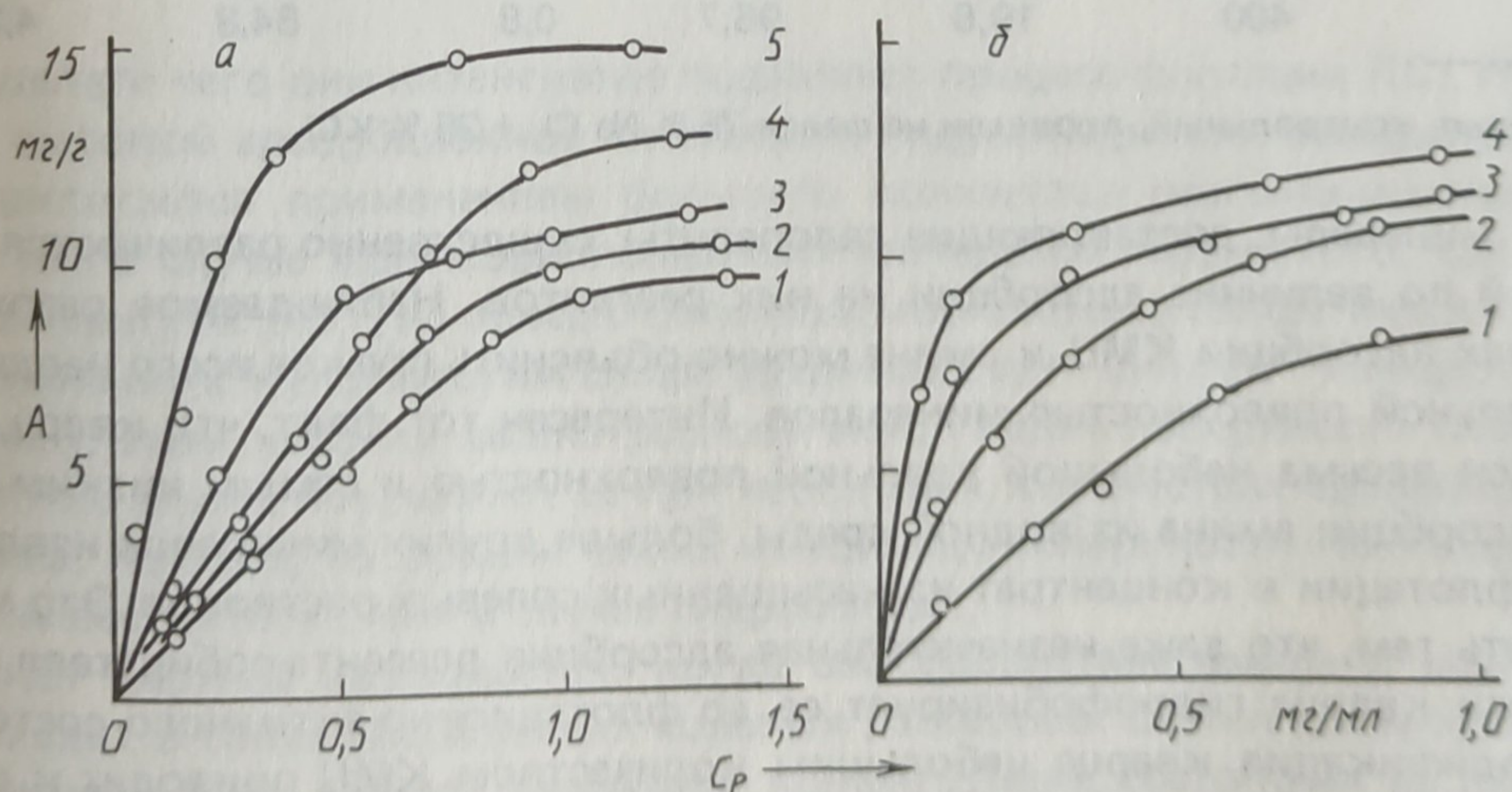


Рис. 1. Адсорбция КМЦ:  
а — на различных минералах: 1 — кварц, 2 — доломит, 3 — галопелит, 4 — гидрослюда, 5 — монтмориллонит; б — на галопелитах: 1, 3 — III калийного горизонта; 2, 4 — II, 1, 2 — в воде, 3, 4 — в насыщенном растворе хлористых солей.

Влияние различных нерастворимых минералов  
на флотацию солевой смеси KCl + NaCl

Минерал	Расход КМЦ, г/т	Концентрат, %				Содержание KCl в хвостах %
		Выход продукта	Содержа- ние KCl	Содержа- ние н.о.	Извлечение KCl	
— *	—	25,1	94,8	—	97,8	0,8
Кварц	25	22,7	98,2	1,7	97,2	0,8
	—	23,8	94,7	2,9	97,2	0,8
Доломит	25	23,0	98,7	0,3	98,6	0,4
	—	22,9	98,4	0,9	98,6	0,5
Монтморил- лонит	25	13,1	96,9	1,2	56,6	11,2
	50	20,4	98,1	1,3	88,6	3,2
	100	22,0	98,5	0,4	96,2	1,1
	200	21,5	99,0	0,3	96,6	1,0
	400	20,8	98,8	0,3	92,0	2,3
Гидрослюда	100	9,2	96,6	0,8	39,7	14,8
	200	17,7	96,4	0,8	74,2	7,2
	400	23,2	96,2	0,4	98,2	0,5
	600	21,8	98,2	0,2	95,2	1,2
Галопелиты II горизонта	100	13,9	95,6	2,8	58,8	10,8
	200	21,5	95,4	1,5	92,1	2,2
	300	21,6	98,2	1,1	96,4	1,1
	400	21,2	96,1	0,9	91,1	2,5
Галопелиты III горизонта	50	9,5	95,8	2,7	40,5	15,0
	100	20,7	97,1	2,1	91,2	2,5
	200	21,7	97,2	1,1	96,3	1,0
	400	19,6	96,7	0,8	84,8	4,2

\*Опыт контрольный, проведен на смеси 75 % NaCl + 25 % KCl.

Все минералы, составляющие галопелиты, существенно различаются между собой по величине адсорбции на них реагентов. Наблюдаемое различие в величинах адсорбции КМЦ и амина можно объяснить прежде всего неодинаковой удельной поверхностью минералов. Интересен тот факт, что кварц, отличающийся весьма небольшой удельной поверхностью и самым низким значением адсорбции амина из водной среды, больше других минералов извлекается при флотации в концентрат из насыщенных солевых растворов. Это можно объяснить тем, что даже незначительная адсорбция реагента-собирателя на поверхности кварца гидрофобизирует ее до флотационно-активного состояния, хотя модификация кварца небольшим количеством КМЦ приводит к снижению его содержания в пенном продукте.

Известно, что взаимодействие катионов аминов с поверхностью минералов может происходить по механизму катионного обмена и ионного взаимодействия. Поэтому большую, по сравнению с кварцем, адсорбцию реаген-

тов на поверхности доломита можно объяснить интенсивным взаимодействием и связыванием ионов  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  с ионами аминов и КМЦ. В пересчете на единицу веса адсорбция реагентов на доломите из-за малой его удельной поверхности ниже, чем на монтмориллонитовых и гидрослюдистых минералах. В насыщенных солевых растворах адсорбция амина происходит в основном за счет мицелл различной формы и дисперсности, взаимодействующих слабыми дисперсионными силами, поэтому доломит в таком растворе становится флотационно неактивным.

Для объяснения различного поведения монтмориллонита и гидрослюды в процессе флотации калийных руд и высокого их депрессирующего действия на адсорбционную активность аминов следует обратиться к некоторым особенностям структуры и свойств этих минералов. По результатам [10], отрицательный заряд, который приходится на элементарную ячейку и вызван замещениями в решетке, для гидрослюды равен 1,3–1,5, а для монтмориллонита — 0,65. При этом в монтмориллоните заряд сосредоточен чаще в середине структурного слоя, а в гидрослуде — ближе к поверхности. Очевидно, благодаря более сильному отрицательному заряду у гидрослюдистых минералов в большей степени проявляются взаимодействия с катионами амина,

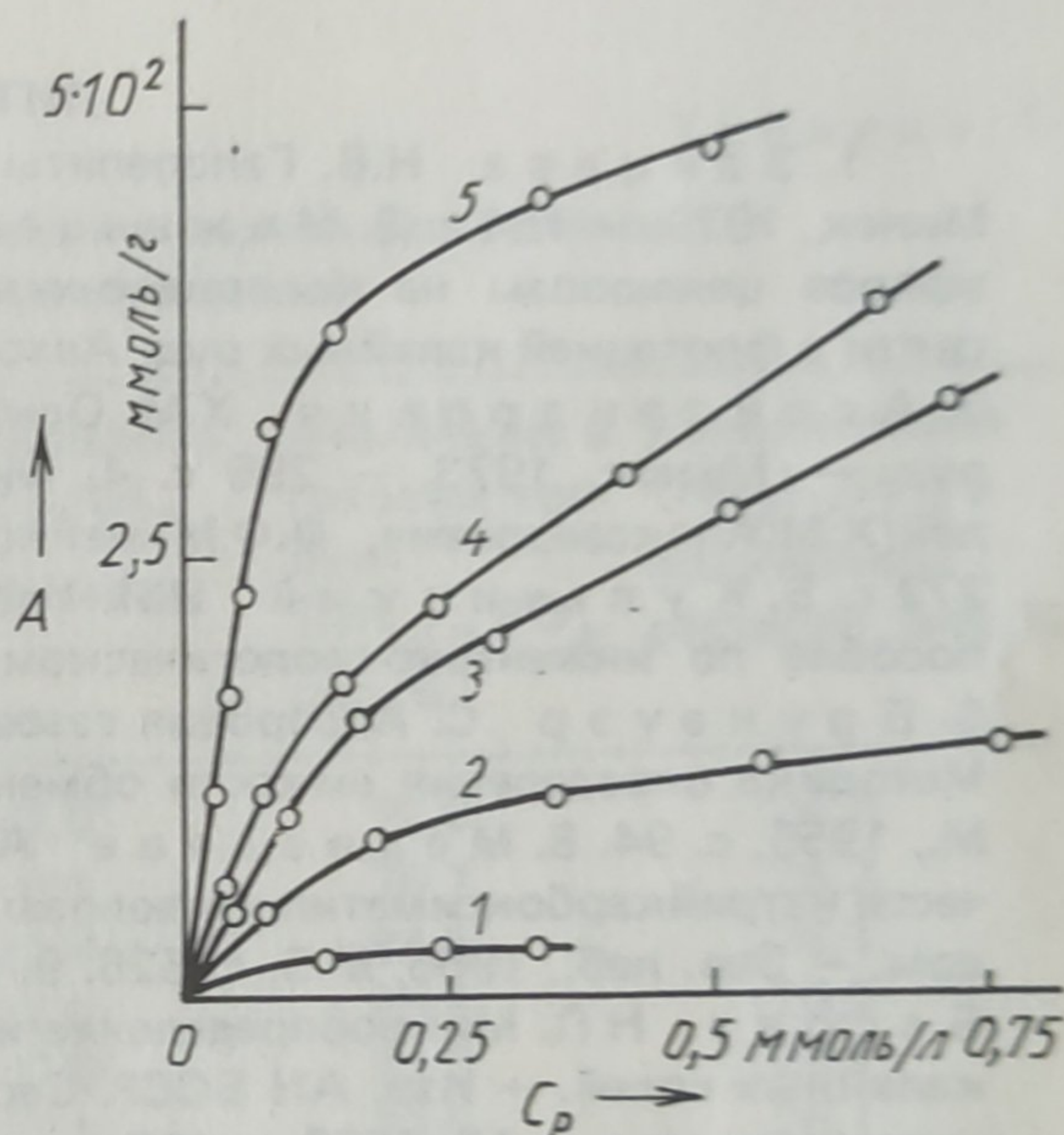


Рис. 2. Адсорбция амина  $\text{C}_{12}$  на различных минералах:

1 — кварц; 2 — доломит; 3 — галопелит; 4 — гидрослюда; 5 — монтмориллонит.

в результате чего они интенсивнее подавляют процесс флотации КСІ. Нейтрализация высокой адсорбционной активности гидрослюдистых минералов к аминам достигается применением большего количества реагента-модификатора КМЦ, чем в случае монтмориллонитовых минералов. Кроме того, как показано в литературе [10], на поверхности монтмориллонита алифатические амины в дополнение к кулоновским силам удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. В связи с этим цепочки амина располагаются вдоль поверхности минерала и достаточно полно покрывают ее при небольших количествах адсорбированного амина. Поэтому адсорбция амина на единицу поверхности монтмориллонита оказывается ниже, чем в случае гидрослюды.

Иная картина наблюдается, когда взаимодействие амина с минералами происходит в среде насыщенных солевых растворов. В этих растворах амины находятся в виде мицелл различной конфигурации, состоящих из 1000–2000 молекул. Естественно, что мицеллы такого размера не смогут проникать между слоями решетки монтмориллонита. Здесь адсорбционно-активной будет только внешняя поверхность последнего, и она соизмерима с поверхностью гидрослюды.

Более подавляющее действие гидрослюдистых минералов на флотацию хлористого калия можно объяснить также меньшим значением теплот смачивания по сравнению с монтмориллонитовыми минералами, а следовательно, их меньшей гидрофильностью. Отсутствие защитной гидрофильной пленки на поверхности гидрослюдистых минералов способствует их близкому контактному взаимодействию с катионами амина и поглощению из флотационного раствора. Снижение такого взаимодействия может быть достигнуто применением реагентов-модификаторов, способных к образованию на поверхности глинистых минералов защитной гидрофильной и структурированной оболочки, которая препятствует контактному взаимодействию с реагентом-собирателем.

Таким образом, при подборе реагентов и реагентных режимов в процессе флотационного обогащения калийных руд необходимо учитывать качественный состав не растворимых в воде примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З а й ц е в а Н.В. Галопелиты Старобинского месторождения калийных солей. — Минск, 1979. — 154 с.
2. М е ж е н ц е в а С.А. Исследование действия водорастворимых эфиров целлюлозы на коллоидно-химические свойства глинисто-солевых дисперсий в связи с флотацией калийных руд: Автореф. дис. ... канд. хим. наук — Минск, 1982. — 23 с.
3. А л е к с а н д р о в и ч Х.М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. — Минск, 1973. — 296 с.
4. Физикохимия селективной флотации калийных солей/Х.М.Александрович, Ф.Ф.Можейко, Э.Ф.Коршук, А.Д.Маркин. — Минск, 1983. — 272 с.
5. К у л ь ч и ц к и й И.И. Удельная поверхность грунтов. — В кн.: Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород. М., 1968. т. 2, с. 3.
6. Б р у н а у э р С. Адсорбция газов и паров. — М., 1948. — 784 с.
7. Ф и л а т о в С.С. Методика определения емкости обмена. — В кн.: Исследование минерального сырья. — М., 1955, с. 94.
8. М е д в е д е в а А.П., К о н ю ш к о Л.И. Определение малых количеств натрийкарбоксиметилцеллюлозы в водных и солевых растворах антроновым методом. — Зав. лаб., 1966, № 5, с. 526.
9. П а в л ю ч е н к о М.М., Л и т в и н е н к о Э.Е., Б а с о в а Н.П. Микроопределение жирных аминов, адсорбированных при обогащении калийных солей. — Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1965, № 3, с. 117.
10. Г р и м Р.Е. Минералогия глин. — М., 1959. — 452 с.