

*На правах рукописи*



**БУРОВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИЛЬВИНОВОЙ  
ФЛОТАЦИИ**

Специальность 2.8.9. – «Обогащение полезных ископаемых» (технические науки)

**Автореферат**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «ПНИПУ»),  
кафедра «Химические технологии»

**Научный руководитель:**

**Пойлов Владимир Зотович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ»

**Официальные оппоненты:**

**Пестряк Ирина Васильевна**, доктор технических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС»

**Титков Станислав Николаевич**, кандидат технических наук, директор технологической научной части (г. Санкт-Петербург) Акционерного общества «ВНИИ Галургии»

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук (ИГД СО РАН)

Защита состоится «24» декабря 2024 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 в Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4. Т/факс (095) 360- 89-60

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте [www.ipkonran.ru](http://www.ipkonran.ru)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 202\_\_ г.

Учёный секретарь диссертационного совета,

доктор технических наук

Матвеева Т.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Россия обладает уникальными месторождениями калийных руд, являющихся сырьевой базой для производства калийных удобрений, соединений калия, натрия, магния и хлора – важнейших продуктов, используемых в сельском хозяйстве, химической, металлургической отраслях промышленности и энергетике. На многих действующих калийных предприятиях РФ обогащение сильвинитовых руд осуществляется флотационным способом, который основан на различии способностей минералов удерживаться на межфазной поверхности. Основные преимущества использования флотации в том, что процесс обогащения ведётся при небольших энергетических затратах, применяется простая аппаратная схема. Ключевой особенностью флотационного обогащения калийных руд является применение реагентов разных типов (собиратели, вспениватели, депрессоры), которые необходимы для разделения солевых и глинистых минералов.

В то же время использование реагентов несёт в себе недостатки, оказывающие отрицательное влияние на технологические показатели сильвиновой флотации. Например, применение растворимых солей в качестве жидкой фазы насыщенных солевых растворов в процессе флотации сильвина способствует интенсивному мицеллообразованию собирателя, его коагуляции и высаливанию, что оказывает значительное влияние на адсорбционную и флотационную активность реагента. Наряду с собирателем в процессе флотации важную роль играют вспениватели (пенообразователи), способствующие образованию в объёме пульпы мелких пузырьков воздуха, необходимых для прикрепления гидрофобных минеральных частиц, а на поверхности пульпы — образованию стабильного пенного слоя, который влияет на интенсивность осыпания частиц. От свойств пены зависят эффективность извлечения и качество получаемого при флотации продукта, однако в некоторых условиях результаты флотации не соответствуют промышленным требованиям из-за таких факторов, как низкая устойчивость пены, невысокая кратность, низкая дисперсность пузырьков воздуха в объёме пульпы. Кроме того, в настоящее время часть лучших сырьевых источников калийных месторождений уже выработана, в связи с чем начинают использоваться пласты с более высоким содержанием глинисто-солевого шлама (ГСШ), что приводит к ухудшению показателей сильвиновой флотации. Ввиду этого на стадии основной сильвиновой флотации до ввода в процесс реагента-собирателя рудную пульпу кондиционируют депрессорами, благодаря чему повышается селективность флотации, а также уменьшается расход собирателя. Однако молекулы органических депрессоров (например, карбоксиметилцеллюлозы и крахмала) в растворах склонны к формированию ассоциатов и надмолекулярных структур, вследствие чего могут ухудшаться депрессирующие свойства реагента.

В связи с этим поиск путей повышения эффективности флотационных реагентов сильвиновой флотации с целью устранения указанных недостатков актуален для всех калийных предприятий РФ, поставляющих на мировой рынок более 12 млн тонн в год калийных удобрений.

Существенный вклад в изучение физико-химических основ пенной флотации калийсодержащих руд внесли отечественные учёные: А.А. Абрамов, Н.Н. Тетерина, С.Н. Титков, А.А. Лавриненко, С.Н. Алиферова, В.А. Арсентьев, и зарубежные исследователи: Х.М. Александрович, Ф.Ф. Можейко, Л.В. Дихтиевская, M.S. Celik, S.G. Ozkan, J. Laskowski, С. Gungoren, Z. Huang, Yu. Chen, а также коллективы российских научно-исследовательских организаций – АО «ВНИИ Галургии», НПК «Механобр-техника», ООО «ПроТех Инжиниринг». Их работы, в числе прочего, включают изучение различных способов улучшения флотационных свойств реагентов, имеющими как свои преимущества, так и определённые ограничения.

Перспективным методом увеличения эффективности флотации сильвинитовых руд является ультразвуковая обработка реагентов, которая позволяет повысить их адсорбционную и флотационную активность. В отличие от традиционных методов интенсификации флотационного разделения минералов, ультразвуковая обработка обладает низкой

энергоёмкостью, безопасностью для окружающей среды, простотой интеграции в существующие технологические схемы.

В нашей стране методологической основой применения ультразвука при флотации минеральных руд, в частности, ультразвукового эмульгирования флотационных реагентов, являются фундаментальные исследования отечественных учёных: В.А. Глембоцкого, О.Д. Кириллова, Ю.П. Еремина, В.Н. Хмельёва. Кроме того, на кафедре «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ» (В.З. Пойлов, В.В. Вахрушев и др.) были проведены исследования по изучению влияния ультразвуковой обработки единичного реагента-собиранителя основной сильвиновой флотации на изменение его отдельных физико-химических свойств. Однако комплексного исследования по влиянию ультразвуковой обработки всех основных реагентов сильвиновой флотации (собиранитель, вспениватель, депрессор) на изменение их физико-химических характеристик, а также влияние обработанных ультразвуком флотационных реагентов на эффективность сильвиновой флотации до настоящего момента не было выполнено. Решению данной проблемы посвящена диссертационная работа.

**Цель работы:** установление влияния ультразвуковой (УЗ) обработки флотационных реагентов на их физико-химические характеристики и эффективность сильвиновой флотации.

**Задачи:**

1. Исследовать влияние УЗ-обработки наиболее распространённых в калийной промышленности флотационных реагентов сильвиновой флотации (собиранитель – амин первичный солянокислый; вспениватель – гликолевый эфир; депрессоры – карбоксиметилцеллюлоза и амилодекстрин) на изменение их характеристик (размер и форму мицелл и агломератов, величину электрокинетического потенциала частиц реагентов и рН среды растворов реагентов; вязкость; пенообразующую способность, устойчивость пен и поверхностное натяжение; коагуляцию мицелл собирателя в насыщенном солевом растворе).
2. Установить принципиальную возможность повышения эффективности сильвиновой флотации за счёт использования УЗ-обработки флотационных реагентов.
3. Провести опытно-промышленные испытания УЗ-обработки флотационных реагентов, применяемых на стадии основной сильвиновой флотации.

**Идея работы** заключается в использовании ультразвукового диспергирования растворов реагентов до стадии основной сильвиновой флотации для повышения их адсорбционной и флотационной активности.

**Объекты исследований.** В качестве объектов исследования выбраны:

1. Раствор собирателя: 0,8 масс. % водный раствор солянокислого амина (амины первичные, фракции C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>).
2. Композиция реагентов «собиранитель – вспениватель»: собиратель – 0,8 масс. % водный раствор солянокислого первичного амина; вспениватель – гликолевый эфир химической формулы C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>.
3. Растворы депрессоров: 4 масс. % водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (степень полимеризации 750-850) и 4 масс. % водный раствор амилодекстрина (крахмал модифицированный растворимый).

**Предмет исследования:** изменение физико-химических характеристик флотационных реагентов под воздействием ультразвуковой обработки и их влияние на эффективность сильвиновой флотации.

**Методы исследований.** Для изучения влияния ультразвуковой обработки на размерные характеристики и электрокинетический потенциал мицелл/агломератов флотационных реагентов (собиранитель, депрессоры) была использована система регистрации наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical), основанная на комбинации методов лазерной доплеровской вельосиметрии и анализа светорассеяния. Для измерения динамической вязкости и температуры растворов флотационных реагентов был использован вибровискозиметр SV-10 (A&D). Изучение влияния ультразвуковой обработки флотационного реагента-собиранителя на величину адсорбции собирателя на кристаллах сильвина и краевого угол смачивания поверхности сильвина, покрытого собирателем, было проведено с использованием ИК-Фурье-спектрофотометра TENSOR 27 (Bruker) и тензиометра

K100C (KRUSS) по методу Вашбурна соответственно. Оценка пенообразующей способности, устойчивости и влажности пен флотационных композиций реагентов различного состава была проведена с помощью динамического анализатора пен DFA100 (KRUSS). Измерение поверхностного натяжения растворов флотационных реагентов проведено при помощи метода пластины Вильгельми на тензиометре K100C-MK2 (KRUSS). Показатели флотиремости сильвина были изучены в условиях, моделирующих промышленный процесс сильвиновой флотации, на лабораторной флотационной машине ФМЛ 3/240 ФЛ (НПК «Механобр-техника»); элементное содержание веществ продуктов флотации определено с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P (Shimadzu) в вакууме. Статистическая обработка полученных в ходе исследования данных проведена с использованием пакетов программ RStudio (Posit Software, PBC) и Microsoft Office профессиональный плюс 2019 Excell.

**Научная новизна работы** заключается в том, что в ней впервые проведено комплексное исследование влияния ультразвуковой обработки флотационных реагентов, применяемых на стадии основной сильвиновой флотации, на их характеристики:

1. Выявлено, что ультразвуковая обработка раствора собирателя солянокислого амина с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> сопровождается снижением кажущейся энергии активации вязкого течения (энергия активации Гиббса), что указывает на переход сложноструктурированной мицеллярной формы аминов в менее структурированную, при этом диспергированные мицеллы амина, вводимые в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, находятся в более устойчивом к коагуляции состоянии.

2. Показано, что ультразвуковая обработка раствора собирателя с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> уменьшает размер мицелл реагента, благодаря чему мицеллы амина более эффективно распределяются на поверхности кристалла сильвина, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц KCl, покрытых солянокислым амином, и повышением величины адсорбции амина на кристалле хлорида калия.

3. Установлено, что за счёт ультразвукового диспергирования мицелл амина с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> снижается поверхностное натяжение и содержание влаги в пене, а также увеличивается кратность пен и пенообразование раствора собирателя солянокислого амина, в связи с чем пены становятся более устойчивыми. При этом УЗ-обработка композиции «собиратель – вспениватель» с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> увеличивает пенообразование и содержание влаги в пене, а также снижает кратность пен, вследствие чего пены становятся менее устойчивыми.

4. Выявлено, что ультразвуковая обработка растворов депрессоров карбоксиметилцеллюлозы и амилодекстрина при удельной акустической мощности 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> смещает дифференциальные кривые объёмного распределения по размерам агломератов в область малых размеров. Установлено, что ультразвуковая обработка с увеличением удельной акустической мощности понижает отрицательный электрокинетический потенциал раствора карбоксиметилцеллюлозы.

**Практическая значимость.** На стадиях лабораторных испытаний определены режимы ультразвуковой обработки флотационных реагентов, повышающие эффективность флотации (увеличение выхода пенного продукта, повышение содержания сильвина в пенном продукте, повышение извлечения KCl и снижение содержания нерастворимого остатка в пенном продукте флотации). Разработаны способ улучшения характеристик пенообразующих композиций флотореагентов (патент РФ № 2772587) и способ флотационного обогащения сильвинитовых руд (патент РФ № 2777020).

В результате опытно-промышленных испытаний на флотофабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий» установлен оптимальный режим УЗ-обработки собирательной смеси реагентов, при котором наблюдается снижение содержания хлорида калия в камерном продукте флотации и увеличение извлечения хлорида калия.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Ультразвуковая обработка раствора собирателя солянокислого амина приводит к изменению его характеристик. УЗ-обработка раствора собирателя с удельной акустической

мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает кажущуюся энергию активации вязкого течения (энергия активации Гиббса) на 2,16–5,76 кДж/моль, что указывает на переход сложноструктурированной мицеллярной формы аминов в менее структурированную, при этом мицеллы амина (раствор которых был обработан ультразвуком акустической мощностью 0,34 и 0,85 Вт/см<sup>3</sup>), вводимые в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, находятся в течение 10–30 минут в более устойчивом к коагуляции состоянии, чем без применения ультразвуковой обработки.

Ультразвуковая обработка раствора собирателя с удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> уменьшает размер мицелл реагента на 4,7–6,5 нм, благодаря чему мицеллы амина более эффективно распределяются на поверхности кристалла сильвина, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц KCl на 7,2–11,6 град. и повышением величины адсорбции амина на кристалле хлорида калия.

2. Ультразвуковая обработка раствора собирателя солянокислого амина и композиции растворов реагентов «собиратель – вспениватель» изменяет их пенообразующие характеристики. Ультразвуковое диспергирование мицелл раствора солянокислого амина с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает поверхностное натяжение раствора собирателя на 1,5–9,2 % и содержание влаги в пене раствора собирателя на 2,2 %, увеличивает кратность пен на 2,1 % и пенообразование на 5,5 %, в связи с чем пены становятся более устойчивыми к разрушению. При этом УЗ-обработка композиции «собиратель – вспениватель» аналогичными удельными акустическими мощностями увеличивает пенообразование на 10,2 % и содержание влаги в пене на 20,2 %, а также снижает кратность пен на 17 %, вследствие чего пены становятся менее устойчивыми.

3. Ультразвуковая обработка растворов депрессоров карбоксиметилцеллюлозы и амилодекстрина приводит к изменению их характеристик. Ультразвуковая обработка растворов реагентов-депрессоров при удельной акустической мощности 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> смещает дифференциальные кривые объёмного распределения по размерам агломератов в область малых размеров: в случае с раствором карбоксиметилцеллюлозы размер агломератов может снижаться на 33 %; в случае с раствором амилодекстрина с 8 000 (размер агломератов без воздействия ультразвуком) до 60 нм. Ультразвуковая обработка с удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает отрицательный электрокинетический потенциал раствора карбоксиметилцеллюлозы на 8,50–10,45 мВ.

4. Режимы УЗ-обработки флотационных реагентов, обеспечивающие повышение эффективности сильвиновой флотации в лабораторных условиях. УЗ-обработка раствора депрессора амилодекстрина с удельной акустической мощностью 0,51 Вт/см<sup>3</sup> и композиции реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» при удельной акустической мощности 0,68 Вт/см<sup>3</sup> в среднем повышает выход пенного продукта на 0,64 %, увеличивает содержание KCl в пенном продукте на 0,95 масс. % и повышает извлечение KCl на 2,86 %, кроме того, снижается содержания нерастворимого остатка в пенном продукте флотации в среднем на 0,20 масс. %.

5. Оптимальный режим УЗ-обработки композиции флотационных реагентов «собиратель – вспениватель – активатор», обеспечивающий повышение эффективности основной сильвиновой флотации в условиях работы флотационной фабрики БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий». Оптимальный режим УЗ-обработки (две последовательно подключённые УЗ-установки проточного типа при интенсивности 0,04 Вт/см<sup>3</sup> каждая при расходе собирательной смеси реагентов по норме) снижает содержание сильвина в камерном продукте флотации на 0,2-0,4 масс. %, увеличивает содержание хлорида калия в пенном продукте на 1,7-2,6 масс. % и повышает извлечение хлористого калия до 96,5 % (при контрольном значении – 95,6 %) на одной технологической нитке.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» в г. Пермь (2021, 2024); на конкурсе статей «Школа молодых учёных» в г. Пермь (2021); на международной конференции «Плаксинские чтения – 2022» в г. Владивосток; на VI Всероссийской конференции «Химия и химическая

технология: достижения и перспективы» в г. Кемерово (2022); на III Национальной научно-практической конференции «Современные наука и образование: достижения и перспективы развития» в г. Керчь (2023); на Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова в г. Белгород (2023).

Работа получила грантовую поддержку от Фонда содействия инновациям по программе «СТАРТ» конкурса «СТАРТ-1» и конкурса-акселератора инновационных проектов «Большая разведка». Работа признана победителем президентской платформы «Россия – страна возможностей» по конкурсу «Моя страна – моя Россия» в номинации «Большая технологическая разведка моей страны» (3 место), программы от инновационного центра «Сколково» «Химия инноваций» (3 место) и конкурса проектов «Изобретатели ПНИПУ» (3 место). Работа принимала участие в конкурсе-выставке Open Innovations Startup Tour (г. Пермь), в конкурсе бизнес-проектов среди участников акселерационной образовательной программы «Ты – предприниматель» (г. Пермь), а также на Форуме (Nobel Vision) Open Innovations 2.0 от Министерства науки и высшего образования РФ (технопарк «Сколково», г. Москва).

**Вклад автора.** Основные положения, выносимые на защиту, принадлежат автору. Участие автора состояло в постановке целей и задач исследований, выборе методик, постановке лабораторных экспериментов и их проведении с последующим произведением необходимых расчётов и обоснованием выводов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в составлении программы и проведении опытно-промышленных испытаний.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 статей, из них 5 – в рецензируемых научных изданиях, включённых в перечень ВАК РФ и МБЦ (Scopus и Web of Science). Получены 2 Патента РФ на изобретение (№ 2772587 и 2777020).

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы (218 наименований). Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 14 рисунков и 13 таблиц.

Во *введении* дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цель, идея и задачи работы, основные защищаемые положения, научная новизна и практическое значение диссертации, приведены сведения об объектах, методах исследования, апробации работы и публикациях автора.

*Глава 1* посвящена обзору современных представлений о процессе флотации водорастворимых солей с акцентом на гипотезы, связанные с адсорбцией реагентособираателей при их использовании в насыщенных солевых водных растворах; рассмотрены проблемы и способы повышения эффективности реагентов, применяемых на стадии основной сильвиновой флотации, включающие традиционные способы и нетрадиционные энергетические методы. В отдельном разделе представлен теоретический обзор возможностей применения ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд, содержащий теоретические основы сонохимии, влияние сонохимии на флотацию минеральных руд, а также примеры использования ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд.

В *главе 2* приведены характеристика физико-химических свойств изучаемых веществ и реагентов, описание методик и установок для проведения экспериментов, приборов, использованных в ходе анализа реагентов и полученных продуктов флотации, а также описание статистической обработки результатов исследования.

В *главе 3* обсуждаются результаты исследований по влиянию ультразвуковой обработки флотационных реагентов – собиратель амин первичный солянокислый, собирательная смесь реагентов состава «собиратель – вспениватель», а также депрессоры карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и крахмал растворимый (амилодекстрин) – на изменение их физико-химических свойств.

*Глава 4* посвящена результатам исследования по влиянию ультразвуковой обработки флотационных реагентов на технологические показатели основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях, а также результатам проведения опытно-промышленных испытаний.

**Благодарности.** Автор глубоко признателен научному руководителю, д-ру техн. наук, профессору кафедры «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ», директору ЦКП «Центр наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» В.З. Пойлову за постоянную поддержку и консультации. Автор выражает искреннюю благодарность канд. техн. наук Л.Д. Бересневой за научные консультации и неоценимую поддержку; выражает признательность сотрудникам кафедры «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ» инженерам А.В. Чернышеву, А.Н. Галлямову, М.М. Сажинной, И.С. Потапову, С.А. Смирнову, старшему преподавателю К.Г. Кузьминых за оказанную помощь при проведении исследований и плодотворную совместную работу. Автор выражает благодарность коллективу ПАО «Уралкалий» за возможность проведения опытно-промышленных испытаний в условиях флотофабрики БКПРУ-3.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Проблемы и способы повышения эффективности реагентов основной сальвиновой флотации**

Для интенсификации процесса флотации растворимых солей важными являются исследования взаимодействия флотационных реагентов с солевыми и глинистыми минералами, коллоидно-химических свойств реагентов в водных и солевых растворах, физико-химических основ действия и применения новых, дешёвых и недефицитных, эффективных реагентов, а также развитие перспективных технологий повышения эффективности действия флотационных реагентов. Вследствие чего важно понимать основные проблемы флотации сальвинитовых руд, связанные, в первую очередь, с флотационными реагентами – собирателями, вспенивателями (пенообразователями) и депрессорами.

#### ***Основные проблемы использования реагентов основной сальвиновой флотации***

Наиболее распространёнными собирателями для флотации калийных солей являются катионоактивные реагенты – соли высших алифатических первичных аминов с длиной углеводородной цепи  $C_{12}$ - $C_{20}$ . Широкое их использование в обогащении калийных руд объясняется тем, что данный тип реагентов эффективно действует в кислых и нейтральных средах, более поверхностно активен при низких расходах, чем схожие поверхностно-активные соединения, обладает высокой собирательной способностью в отношении КС1, имеет пенообразующие свойства. Флотационная активность и избирательность действия аминов отличается склонностью к мицеллообразованию и зависят от их дисперсности, что в конечном итоге определяет адсорбционную активность собирателя и равномерность покрытия им поверхности минералов сальвина. Вследствие чего собиратель в виде крупных мицелл менее доступен для адсорбции на твёрдой поверхности минеральной частицы, что приводит к повышенному его расходу. Следовательно, эффективность гидрофобизации солевых минералов аминами существенно зависят от их поверхностной активности и агрегатного состояния в растворе. Применение для флотации растворимых солей в качестве жидкой фазы насыщенных солевых растворов способствует интенсивному мицеллообразованию собирателей, их коагуляции и высаливанию, что оказывает значительное влияние на адсорбционную и флотационную активность собирателя, ведёт к его нерациональному использованию.

Кроме собирателей в процессе сальвиновой флотации важную роль играют реагенты-вспениватели, которые могут диспергировать мицеллы собирателя, а также способствовать образованию в объёме пульпы мелких пузырьков воздуха, необходимых для прикрепления гидрофобных минеральных частиц, а на поверхности пульпы — образование стабильного пенного слоя. Стабильность пен влияет на интенсивность осыпания частиц, однако пена при удалении из камеры флотомашин должна легко разрушаться и не вызывать технологические осложнения на последующих стадиях обогащения. От свойств пены зависят эффективность извлечения и качество получаемого при флотации продукта. Однако в некоторых условиях результаты флотации на обогатительных фабриках не соответствуют промышленным

требованиям из-за таких факторов, как низкая устойчивость пены, невысокая кратность, низкая дисперсность пузырьков воздуха в объёме пульпы.

С целью снижения негативного влияния глинисто-солевого шлама, содержащегося в сильвинитовой руде, на технологические показатели флотации на стадии сильвиновой флотации до ввода в процесс реагента-собирателя рудную пульпу кондиционируют реагентами-депрессорами, которые, адсорбируясь на поверхности ГСШ, изменяют характер межфазных молекулярных взаимодействий, благодаря чему повышается селективность флотации – увеличивается выход КС1, снижается содержание ГСШ во флотационном концентрате, а также уменьшается расход реагента-собирателя. Однако молекулы эффективных органических депрессоров (например, КМЦ и крахмала) в водных растворах склонны к образованию ассоциатов и надмолекулярных структур, образование которых возрастает с повышением концентрации реагента, кроме того, органическим депрессорам характерна глобулизация молекул, что приводит к ухудшению их депрессирующих свойств.

### ***Способы повышения эффективности реагентов и сильвиновой флотации***

Для решения проблем, описанных выше, а также с целью повышения эффективности флотации сильвинитовых руд используются и предлагаются различные способы и методы, которые можно разделить на следующие категории: обесшламливание (механическое и химическое) сильвинитовой руды (Э.И. Левданский, И.В. Шуляк, Х.Ч. Мирзакулов, О.К. Косвинцев, Л.В. Дихтиевская); применение новых флотационных реагентов (С.Н. Титков, Е.О. Осипова, Н.Н. Пантелеева, Z. Huang, R. Liu, C.F. Perugia, S. Vakkosov); использование новых реагентных режимов (С.Н. Титков, С.Н. Алиферова, Д.С. Олиферович, В.Л. Бусько, S. Li); модернизация флотационного оборудования (А.А. Лавриненко, С.Н. Титков, Ю.П. Ледян, Б.А. Вишняк) и нетрадиционные энергетические методы повышения эффективности реагентов – магнитная обработка рудной суспензии и/или растворов флотационных реагентов (С.Ю. Кузнецова, А.Ф. Махрачев, И.Р. Масагутова, В.И. Классен) и обработка растворов флотационных реагентов электрическим током (Р.Ш. Шафеев, С.Б. Леонов, Е.С. Журавлева, И.И. Зозуля, В.В. Коростовенко, С.И. Черных, A. J. Bard).

Перечисленные способы интенсификации процесса сильвиновой флотации имеют как свои преимущества, так и определённые ограничения, связанные с экономичностью, дефицитностью и экологичностью использования новых реагентов; с дополнительным вводом химических веществ в собирательную смесь, что в итоге способствует загрязнению целевого продукта флотации; со сложностью и дороговизной монтажа и внедрения, а также с высокими энергетическими затратами при эксплуатации нового флотационного оборудования.

### **Возможности применения ультразвука при флотации минеральных руд**

Перспективным способом повышения эффективности флотации сильвинитовых руд, лишённым перечисленных недостатков других методов, является ультразвуковая обработка реагентов до стадии флотации. Ультразвуковая обработка широко и успешно применяется в различных отраслях промышленности. Применение ультразвука при флотационном обогащении полезных ископаемых активно изучается мировым научным сообществом в течение последних нескольких десятилетий по таким основным направлениям как обесшламливание, удаление оксидных плёнок с поверхности минеральных частиц, ультразвуковая обработка пульпы в процессе флотации, акустическое эмульгирование различных флотационных реагентов. К важным преимуществам применения ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд относится то, что акустическая кавитация создаёт однородное и равномерное воздействие на вещество; возможно контролировать температуру и мощность облучения, что важно при минимизации денатурации и разложения молекул реагентов; ультразвуковая обработка является малоэнергоёмким и экологичным методом интенсификации различных процессов, проста при монтаже и обслуживании.

В нашей стране возможность ультразвукового эмульгирования флотационных реагентов, используемых для флотации чистых минералов, изучалась В.А. Глембоцким, Ю.П. Ереминым, О.Д. Кирилловым. Кроме того, коллективом кафедры «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ» были проведены исследования по изучению влияния УЗ-обработки единичного реагента-собирателя основной сильвиновой флотации на изменение его

отдельных физико-химических свойств. Однако до настоящего момента не было выполнено комплексной оценки влияния ультразвуковой обработки основных типов реагентов сильвиновой флотации (собиратель, вспениватель и депрессор) на изменение их физико-химических характеристик. К тому же, не было известно влияние обработанных ультразвуком перечисленных реагентов на эффективность основной сильвиновой флотации.

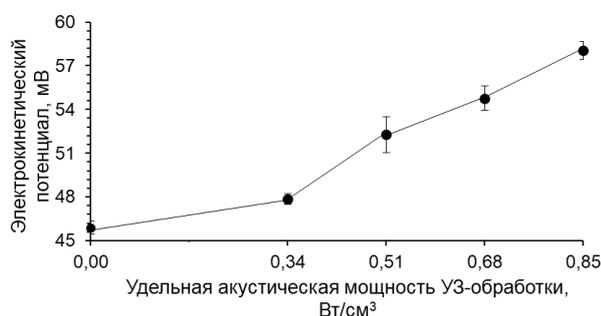
В последующих разделах диссертационной работы доказывается эффективность и перспективность использования ультразвуковой обработки реагентов с целью повышения эффективности основной сильвиновой флотации, который был комплексно исследован на кафедре «Химические технологии» ФГАОУ ВО «ПНИПУ» и защищён патентами РФ на изобретение № 2772587 и 2777020.

### Влияние ультразвуковой обработки на изменение физико-химических свойств флотационных реагентов основной сильвиновой флотации

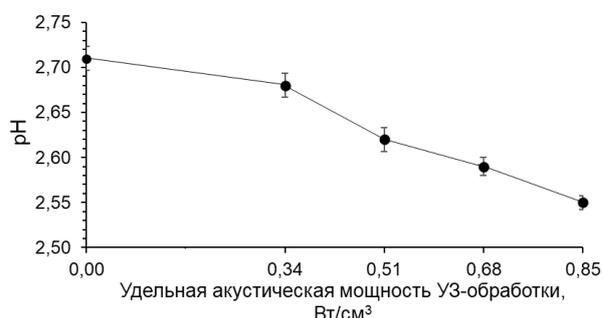
Технические и энергетические параметры ультразвукового технологического оборудования, использованного при лабораторных исследованиях, следующие: УЗ-аппарат «Волна» модели УЗТА-0,8/22-ОМУ (ООО «Центр ультразвуковых технологий», Россия), погружного типа обработки; частота УЗ-колебаний  $22 \pm 1,65$  кГц; полная потребляемая мощность 1600 В·А; активная потребляемая мощность 650 Вт; акустическая мощность при максимальной уставке мощности в 100 % – 420 Вт. Длительность ультразвуковой обработки при всех случаях составляла 150 с. Выбор этой длительности объясняется результатами предыдущих исследований, которые указывают на то, что 150 секунд являются оптимальным временем обработки при данных технических параметрах УЗ-аппарата, а также при воздействии ультразвуком на растворы флотационных реагентов. Объём обрабатываемой среды всегда был постоянным, равным 500 см<sup>3</sup>. Данный выбор объёма среды объясняется тем, что для эффективной и полной УЗ-обработки флотационных реагентов в лабораторных условиях важно, чтобы рабочий излучательный элемент полностью погружался в обрабатываемую среду, при этом не касаясь стенок сосуда во избежание его поломки. Исходя из перечисленных условий значения удельной акустической мощности для обработки флотационных реагентов были следующими: min 0,34 Вт/см<sup>3</sup>, max 0,85 Вт/см<sup>3</sup> (шаг 0,17 Вт/см<sup>3</sup>). Использование низкочастотного ультразвука (20-50 кГц) в 22 кГц объясняется тем, что при данной частоте наблюдается переходный вид кавитации, при котором проявляется эффект диспергирования.

### Влияние ультразвуковой обработки реагента-собирателя солянокислого амина на изменение его физико-химических свойств

Результаты определения величин электрокинетического потенциала частиц реагента-собирателя и pH среды раствора солянокислого амина (СКА) без и с использованием ультразвуковой обработки представлены на рисунках 1 и 2.



**Рисунок 1.** Влияние УЗ-обработки на изменение электрокинетического потенциала мицелл СКА ( $r_{\text{Пирсона}} = 0,97$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ )



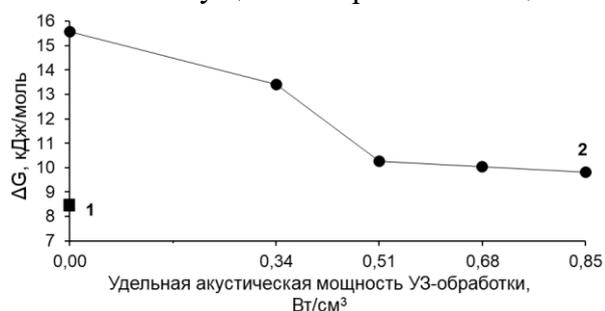
**Рисунок 2.** Влияние УЗ-обработки на pH среды раствора СКА ( $r_{\text{Пирсона}} = -0,98$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ )

Как видно из кривой рисунка 1, электрокинетический потенциал мицелл амина положителен при всех удельных акустических мощностях УЗ-обработки. С повышением удельной мощности ультразвукового воздействия на раствор СКА электрокинетический потенциал постепенно повышается. При этом обратную зависимость имеет кривая значений

pH среды раствора собирателя (рис. 2) – с увеличением удельной акустической мощности pH раствора незначительно понижается. Повышение электрокинетического потенциала раствора СКА под воздействием ультразвука свидетельствует о том, что сорбция амина на поверхности отрицательно заряженного силвина будет возрастать, что может увеличить гидрофобность частиц силвина, кроме того, с повышением электрокинетического потенциала частиц СКА стабильность коллоидного раствора будет увеличиваться.

Проведено исследование влияния ультразвуковой обработки раствора СКА на изменение его вязкостно-температурных свойств: при увеличении удельной акустической мощности УЗ-обработки повышается температура и снижается динамическая вязкость раствора СКА. При максимальной удельной акустической мощности облучения равной 0,85 Вт/см<sup>3</sup> температура раствора повышается на 6 °С, а динамическая вязкость снижается до 0,69 мПа·с, что в 8,6 раз ниже, чем вязкость раствора СКА, не обработанного ультразвуком. При этом отдельное повышение температуры без ультразвуковой обработки незначительно понижает динамическую вязкость раствора реагента, т.е. на изменение вязкости наибольшее влияние оказывает ультразвуковая кавитация.

Для характеристики структурных изменений аминов, происходящих под действием УЗ-обработки, на основании температурной зависимости измеренной динамической вязкости рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения раствора СКА (рис. 3).



**Рисунок 3.** Кажущаяся энергия активации (энергия активации Гиббса) вязкого течения раствора солянокислого амина: 1 – дистиллированная вода при 60 °С; 2 – УЗ-обработка раствора СКА

Как видно из анализа кривой рисунка 3, использование УЗ-обработки раствора СКА понижает кажущуюся энергию активации вязкого течения и при максимальной удельной акустической мощности близка к значениям энергии активации дистиллированной воды при 60 °С. Высокое значение энергии активации Гиббса раствора СКА, не обработанного ультразвуком, в сравнении со значением энергии активации дистиллированной воды при 60 °С свидетельствует о сложном строении мицеллярной структуры аминов. Вместе с тем, ультразвуковая обработка раствора собирателя сопровождается снижением энергии активации Гиббса, что указывает на переход сложной мицеллярной структуры аминов в менее структурированную, свидетельствующий о повышении адсорбционной и флотационной активности собирателя.

Результаты исследований влияния ультразвуковой обработки раствора СКА на размерные характеристики мицелл амина указаны в таблице 1.

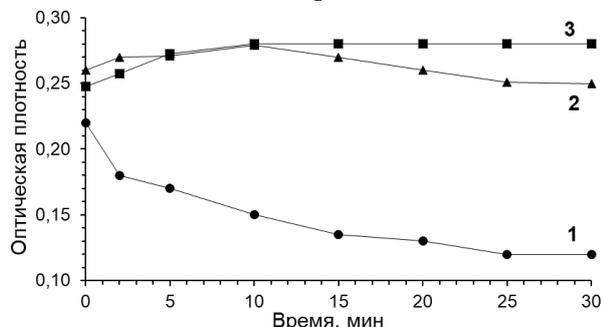
**Таблица 1.** Влияние ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на размерные характеристики мицелл амина

Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Размер мицелл амина <sup>1</sup> , нм	Объем мицелл амина <sup>2</sup> , нм <sup>3</sup>	Удельная поверхность <sup>2,3</sup> , нм <sup>-1</sup>
Без УЗ-обработки	10,5±1,1	605,8	0,57
0,34	5,8±0,9	102,1	1,03
0,51	5,2±0,8	73,6	1,15
0,68	4,3±0,6	41,6	1,40
0,85	4,0±0,4	36,1	1,46

<sup>1</sup>Г<sub>Пирсона</sub> = -0,94; p-value < 0,05; <sup>2</sup>Теоретически рассчитанные данные на основании измеренных размеров мицелл амина (геометрию частиц СКА приняли за сферу, имеющую диаметр, равный размеру мицелл амина); <sup>3</sup>Межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы

Данные, представленные в таблице 1, указывают на то, что УЗ-обработка раствора СКА с повышением удельной акустической мощности позволяет уменьшить размер мицелл реагента. В свою очередь снижение размера мицелл амина приводит к уменьшению объёма и увеличению удельной поверхности частиц амина.

Повышение стабилизации раствора СКА за счёт увеличения электрокинетического потенциала мицелл, переход сложнотроструктурированной мицеллярной формы аминов в менее структурированную, а также снижение размера мицелл собирателя после ультразвуковой обработки раствора СКА может приводить к устойчивости мицелл амина к коагуляции в насыщенном солевом растворе NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O (рис. 4), а также к повышению адсорбционной способности амина на кристаллах сильвина (табл. 2).



**Рисунок 4.** Влияние УЗ-обработки раствора СКА на оптическую плотность, отражающую динамику коагуляции амина в насыщенном солевом растворе NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: 1 – без УЗ-обработки; 2 – УЗ-обработка 0,34 Вт/см<sup>3</sup>; 3 – УЗ-обработка 0,85 Вт/см<sup>3</sup>

Как видно из кривых рисунка 4, для кривой 1 раствора СКА, не обработанного ультразвуком, наблюдается снижение оптической плотности с течением времени, что указывает на эффект коагуляции мицелл амина в насыщенном солевом растворе NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O. Введение раствора СКА, обработанного ультразвуком с различной удельной акустической мощностью, в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O увеличивает оптическую плотность солевого раствора. Кроме того, при УЗ-обработке раствора собирателя с более высокими удельными акустическими мощностями мицеллы амина, добавленные в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, находятся в течение длительного времени в более устойчивом к коагуляции состоянии. Данный эффект указывает на то, что обработанный ультразвуком собиратель, добавленный в насыщенный солевой раствор, более длительное время не будет терять свою флотационную активность.

**Таблица 2.** Влияние режимов ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на краевой угол смачивания поверхности сильвина и величину адсорбции аминов (величину площади характеристического пика) на порошке KCl

Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Краевой угол смачивания, град. ( <sup>1</sup> )	Площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820 см <sup>-1</sup> ( <sup>2</sup> )
Без УЗ-обработки	72,02±1,44	1,054
0,34	79,22±1,58	1,195
0,51	81,77±2,45	1,281
0,68	83,65±1,67	1,307
0,85	81,40±0,81	1,202

<sup>1</sup>Г<sub>Пирсона</sub> = 0,88; p-value < 0,05; <sup>2</sup>Г<sub>Пирсона</sub> = 0,74; p-value > 0,05

Из анализа данных таблицы 2 видно, что величина краевого угла смачивания частиц KCl после адсорбции на нём раствора СКА, обработанного ультразвуком, больше, чем после обработки порошка раствором, не обработанного ультразвуком; аналогично увеличивается величина адсорбции частиц аминов на порошке KCl. Это свидетельствует о том, что после адсорбции на KCl аминов, обработанных ультразвуком, гидрофобность частиц KCl возрастает, причём, краевой угол смачивания и величина адсорбции аминов сначала возрастают, а при максимальной удельной акустической мощности 0,85 Вт/см<sup>3</sup> незначительно снижаются, что, по-видимому, связано с частичной потерей адсорбционной активности собирателя при высокой энергии ультразвука.

**Влияние ультразвуковой обработки композиции реагентов «собиратель–вспениватель» на свойства пены**

Вспенивающую способность пенообразующих композиций оценивали по величине пенообразования (отношение объема пены к объему пропущенного газа) и по значению кратности пен (отношение объема пены к объему жидкости по окончании пенообразования), влажность пен – по содержанию влаги в пене. Были проведены исследования двух типов флотационных композиций: раствор реагента-собирателя без и с добавлением реагента-вспенивателя (30 % от массы амина в растворе). Результаты исследований перечисленных характеристик представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Влияние УЗ-обработки различных композиций флотационный реагентов на пенообразующие свойства

Композиция флотационных реагентов	Удельная акустическая мощность, Вт/см <sup>3</sup>	Пенообразование, мл/мл	Кратность пены, мл/мл	Содержание влаги в пене, мл/мл
Водный раствор собирателя	без УЗ-обработки	1,785	3,690	0,271
	0,34	1,840	3,813	0,262
	0,68	1,869	3,779	0,265
	0,85	1,884	3,768	0,265
Водный раствор «собиратель – вспениватель»	без УЗ-обработки	1,435	9,184	0,109
	0,34	1,466	9,773	0,102
	0,68	1,545	8,151	0,123
	0,85	1,582	7,624	0,131

Из анализа данных таблицы 3 видно, что УЗ-обработка всех видов флотационных композиций увеличивает пенообразование при повышении удельной акустической мощности до максимальной. При этом наибольшее пенообразование наблюдается с использованием раствора СКА без добавления реагента-вспенивателя. С применением УЗ-обработки раствора собирателя без вспенивателя незначительно повышается кратность пен. При этом постепенно понижается содержание влаги в пене.

В случае с пенообразующей композицией «собиратель – вспениватель» с увеличением удельной акустической мощности УЗ-обработки наблюдается снижение кратности и повышение влажности пен.

Экспериментально были получены зависимости степени разрушения пены модифицированным методом Росс-Майлса, указывающие на устойчивость пен (табл. 4).

**Таблица 4.** Оценка степени разрушения пены модифицированным методом Росс-Майлса при использовании различных режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций

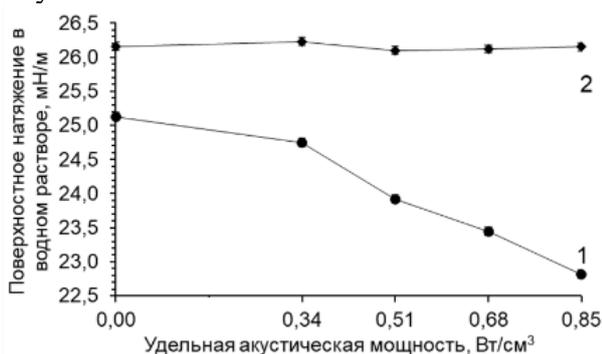
Пенообразующая композиция	Удельная акустическая мощность, Вт/см <sup>3</sup>	Степень разрушения пены через интервал времени, %		
		0-30 с	30-180 с	180-300 с
Раствор собирателя	без УЗ-обработки	2,6	27,1	12,8
	0,34	0,6	23,3	9,7
	0,68	1,9	22,0	9,6
	0,85	2,5	21,3	9,4
Композиция «собиратель – вспениватель»	без УЗ-обработки	13,0	9,1	3,9
	0,34	12,5	8,0	5,6
	0,68	14,5	9,5	6,6
	0,85	15,3	10,1	7,2

Из анализа данных таблицы 4 видно, что с применением ультразвуковой обработки раствора СКА без вспенивателя повышается устойчивость пен – степень разрушения пены через определённые промежутки времени снижается в сравнении с раствором СКА, не обработанного ультразвуком. Например, в интервале времени 30-180 с при использовании УЗ-обработки мощностью  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  степень разрушения пены составляет 21,3 %, тогда как без применения ультразвуковой обработки степень разрушения пены равна 27,1 %. Подобная тенденция наблюдается в интервалах 0-30 с и 180-300 с.

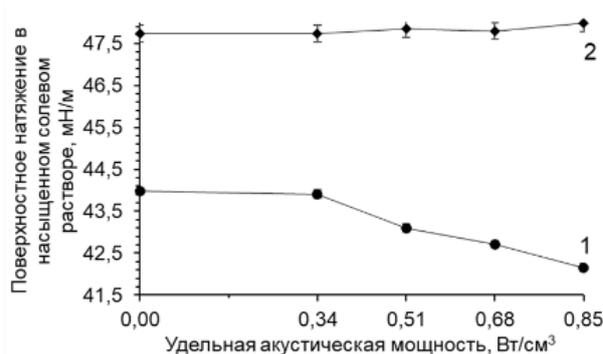
В случае с пенообразующей композицией «собиратель – вспениватель» устойчивость пен при увеличении удельной акустической мощности УЗ-воздействия понижается. Например, в интервале 0-30 при удельной акустической мощности  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  степень разрушения пены составляет 15,3 %, тогда как без использования ультразвука степень разрушения равна 13,0 %.

Данные таблицы 4 согласуются с результатами, представленными в таблице 3, – при повышении кратности и снижении влагосодержания пены становятся более устойчивыми, следовательно, в случае с трёхфазной системой Ж-Г-Т твёрдые частицы будут меньше подвержены осыпанию. И наоборот, если пены имеют низкую кратность и высокое содержание влаги, то такие пены менее устойчивы к разрушению. Однако важно учесть, что пена при удалении из камеры флотомшины должна легко разрушаться и не вызывать технологические осложнения на последующих стадиях обогащения. Поэтому важно получать пены с оптимальной устойчивостью.

Основную роль в устойчивости пены, кроме кратности и влагосодержания, играет также поверхностное натяжение пенообразующей жидкости. Изменение поверхностного натяжения композиций реагентов от УЗ-воздействия их водных растворов, а также при добавлении этих композиций в насыщенный солевой раствор  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  приведены на рисунках 5 и 6.



**Рисунок 5.** Влияние режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций на поверхностное натяжение в их водных растворах: 1 – собиратель ( $r_{\text{Пирсона}} = -0,97$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ ); 2 – собиратель-вспениватель ( $r_{\text{Пирсона}} = -0,36$ ;  $p\text{-value} > 0,05$ )



**Рисунок 6.** Влияние режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций на поверхностное натяжение в насыщенном солевом растворе  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ : 1 – собиратель ( $r_{\text{Пирсона}} = -0,94$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ ); 2 – собиратель-вспениватель ( $r_{\text{Пирсона}} = 0,80$ ;  $p\text{-value} > 0,05$ )

Как видно из кривых рисунка 5, с увеличением удельной акустической мощности ультразвуковой обработки раствора СКА без добавления вспенивателя (кривая 1) снижается поверхностное натяжение на границе фаз Ж-Г. В случае с композицией «собиратель – вспениватель» при всех использованных мощностях УЗ-обработки поверхностное натяжение практически не изменяется. Аналогичная зависимость наблюдается при добавлении вспенивающих композиций в насыщенный солевой раствор (рис. 6).

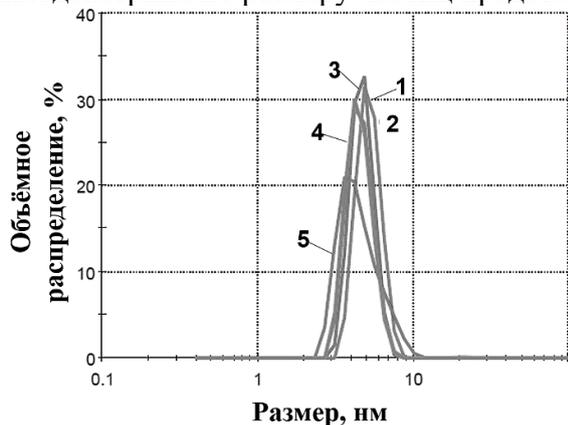
Снижение поверхностного натяжения при УЗ-обработке раствора СКА без реагента-вспенивателя объясняется тем, что изначально крупные мицеллы СКА незначительно влияют на изменение поверхностного натяжения, однако при снижении размера мицелл (таблица 1) и повышении температуры раствора, а также переходе мицелл амина в более растворимую форму под действием УЗ-обработки мицеллы амина эффективнее распределяются по всему

объёму раствора, в т.ч. и на поверхности жидкости, благодаря чему поверхностное натяжение начинает понижаться. В совокупности с изменениями в поверхностном натяжении, кратности и влагосодержании пен после УЗ-воздействия (табл. 3) пены солянокислого амина без реагента-вспенивателя становятся более устойчивыми и с высокой пенообразующей способностью.

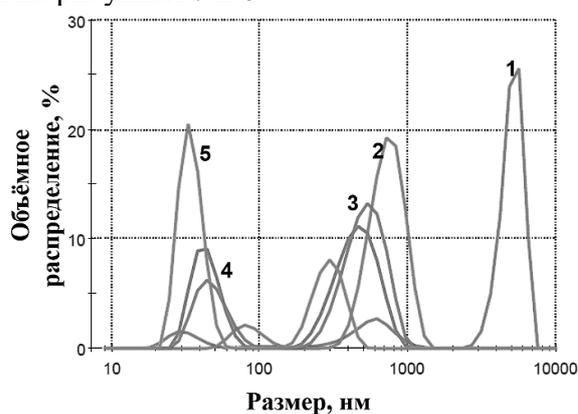
В случае с композицией «собиратель – вспениватель» мы имеем дело с гетерогенной системой, имеющей в своём составе два различных поверхностно-активных вещества (солянокислый амин и гликолевый эфир). Из-за природы гликолевого эфира УЗ-воздействие композиции «собиратель – вспениватель» не изменяет поверхностное натяжение и практически не влияет на размер мицелл амина: после УЗ-обработки флотационной композиции «собиратель – вспениватель» акустической мощностью до  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  размер мицелл незначительно снижается по сравнению с не обработанной ультразвуком композицией. При этом важно отметить, что УЗ-обработка композиции «собиратель – вспениватель» существенно влияет на вспенивающие характеристики пен (пенообразование и кратность) и её влагосодержание, делая пены менее устойчивыми, но с высокой пенообразующей способностью.

### **Влияние ультразвуковой обработки растворов депрессоров на изменение их физико-химических свойств**

Результаты исследований влияния режимов ультразвуковой обработки растворов депрессоров на дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов КМЦ и амилодекстрина по размеру частиц представлены на рисунках 7 и 8.



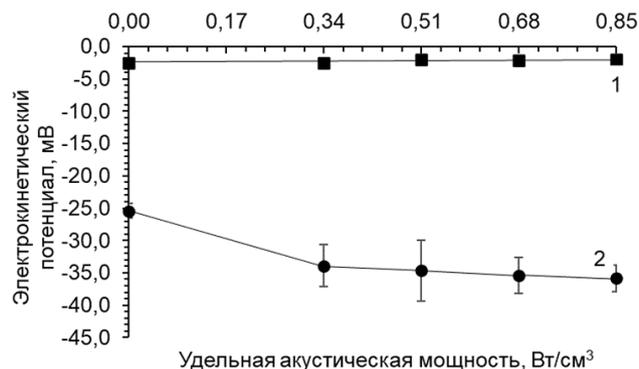
**Рисунок 7.** Дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов обработанного и не обработанного ультразвуком раствора КМЦ: 1 – без ультразвуковой обработки; 2 –  $0,34 \text{ Вт/см}^3$ ; 3 –  $0,51 \text{ Вт/см}^3$ ; 4 –  $0,68 \text{ Вт/см}^3$ ; 5 –  $0,85 \text{ Вт/см}^3$



**Рисунок 8.** Дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов обработанного и не обработанного ультразвуком раствора амилодекстрина: 1 – без ультразвуковой обработки; 2 –  $0,34 \text{ Вт/см}^3$ ; 3 –  $0,51 \text{ Вт/см}^3$ ; 4 –  $0,68 \text{ Вт/см}^3$ ; 5 –  $0,85 \text{ Вт/см}^3$

Как видно из рисунка 7, с увеличением удельной акустической мощности УЗ-воздействия размер агломератов КМЦ незначительно смещается в сторону уменьшения размеров частиц: от 6 нм (без УЗ-обработки) до 4 нм (при максимальной удельной акустической мощности ультразвука). Крупные частицы амилодекстрина без УЗ-воздействия имеют различный размер (рис. 8): около 50, 900 и 8 000 нм. Больше всего наблюдаются агломераты размером около 8 000 нм, на что указывает кривая объёмного распределения (рис. 8, кривая 1). При увеличении удельной акустической мощности УЗ-воздействия кривые распределения частиц амилодекстрина смещаются в сторону уменьшения размеров агломератов, также снижается высота пиков объёмного распределения, что указывает на диспергирование крупных частиц за счёт воздействия ультразвуковой кавитации. При этом после ультразвуковой обработки пик распределения частиц в области 8 000 нм исчезает. С применением удельной акустической мощности  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  наблюдается максимальное уменьшение размеров агломератов амилодекстрина: с 8 000 нм до 60 нм.

Результаты исследования влияния ультразвуковой обработки растворов депрессоров на электрокинетический потенциал частиц реагентов представлены на рисунке 9.



**Рисунок 9.** Влияние ультразвуковой обработки раствора депрессора на изменение электрокинетического потенциала агломератов: 1 – раствор амилодекстрина ( $r_{\text{Пирсона}} = 0,86$ ;  $p\text{-value} > 0,05$ ); 2 – раствор КМЦ ( $r_{\text{Спирмена}} = -1$ ;  $p\text{-value} < 0,05$ )

Из анализа рисунка 9 (кривая 1) видно, что УЗ-обработка при любой мощности незначительно влияет на электрокинетический потенциал агломератов амилодекстрина – электрокинетический потенциал близок к 0 мВ. Выявленные особенности объясняются тем, что амилодекстрин относится к группе неионогенных органических депрессоров, не несущих заряд. При этом следует учесть, что после УЗ-обработки растворов модифицированного крахмала наблюдается диспергирование и уменьшение размеров агломератов, что может способствовать повышению количества активных полярных групп реагента, которые будут прочнее связываться с поверхностью минералов шлама и приводить к увеличению его гидрофильности.

Значение электрокинетического потенциала раствора КМЦ постепенно снижается с увеличением удельной акустической мощности УЗ-обработки (рис. 9, кривая 2). При этом максимальное отрицательное значение электрокинетического потенциала наблюдается при мощности ультразвука 0,85 Вт/см<sup>3</sup> и составляет –35,85 мВ. Следует учесть, что КМЦ относится к группе ионогенных анионных депрессоров, имеющей в своём составе карбоксильную группу, которая придаёт данному реагенту отрицательное значение электрокинетического потенциала. Поскольку УЗ-обработка раствора КМЦ снижает (хоть и незначительно) размер агломератов (рис. 7), а также смещает электрокинетический потенциал частиц в сторону более отрицательных значений, то сорбция агломератов КМЦ на поверхности положительно заряжённой частицы шлама, например, гематита, должна возрастать, за счёт чего увеличится гидрофильность этих частиц.

Проведён анализ влияния ультразвуковой обработки растворов КМЦ и амилодекстрина на изменение вязкостно-температурных свойств, из которого следует, что с увеличением удельной акустической мощности УЗ-воздействия на реагенты динамическая вязкость растворов депрессоров понижается, тогда как температура увеличивается (для раствора амилодекстрина на 11 °С, для КМЦ – на 8 °С при максимальной мощности УЗ). Наибольшее воздействие ультразвуковая обработка оказала на раствор амилодекстрина, в котором динамическая вязкость снизилась в 3,3 раза при использовании максимальной удельной акустической мощности ультразвука. При этом отдельное повышение температуры растворов реагентов (как КМЦ, так и амилодекстрина) без использования УЗ-обработки незначительно понижает динамическую вязкость растворов, что свидетельствует о том, что наибольший вклад в изменение вязкости оказывает ультразвуковая кавитация.

#### **Влияние ультразвуковой обработки флотационных реагентов на технологические показатели основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях и при опытно-промышленных испытаниях**

В процессе проведения лабораторных испытаний в качестве собирателя использовали амин первичный солянокислый (расход на флотацию – 65 г/т питания для основной сильвиновой флотации), вспенивателя – гликолевый эфир (расход на флотацию – 25 г/т питания), реагента-депрессора – амилодекстрин (расход на флотацию – 160 г/т питания; выбор данного депрессора объясняется результатами, описанными выше, а также ранее проведёнными и опубликованными исследованиями). Кроме того, с целью моделирования

флотации в промышленных условиях в собирательную смесь «солянокислый амин – гликолевый эфир» был добавлен реагент-активатор газойль каталитический. Расходные нормы всех реагентов моделируют расходные нормы в промышленных условиях. Для получения флотационного хлорида калия в лабораторных условиях в качестве сырья использовали питание основной сальвиновой флотации, которое, в свою очередь, получают путём шламовой флотации сальвинитовых руд. Исходное сырьё для лабораторной флотации (питание основной сальвиновой флотации) было предоставлено ПАО «Уралкалий». Усреднённый химический состав сальвинитовых руд и питания основной сальвиновой флотации был следующим (масс. %):

- Сальвинитовая руда: KCl – 25,52; NaCl – 69,02; нерастворимый остаток – 2,63; MgCl<sub>2</sub> – 0,13; CaSO<sub>4</sub> – 2,70;
- Питание основной сальвиновой флотации: KCl – 25,83; NaCl – 72,25; нерастворимый остаток – 0,51; MgCl<sub>2</sub> – 0,10; CaSO<sub>4</sub> – 1,31.

На одну серию проводили три флотации, результаты которых усредняли.

Исходя из результатов, описанных выше, а также по ранее проведённым и опубликованным исследованиям для собирательной смеси «собиратель – вспениватель – активатор» использовали УЗ-обработку с удельной акустической мощностью 0,68 Вт/см<sup>3</sup>; для реагента-депрессора – 0,51 Вт/см<sup>3</sup>. Результаты исследования сальвиновой флотации на лабораторной установке представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Показатели сальвиновой флотации, проведенной в лабораторных условиях с использованием ультразвуковой обработки флотационных реагентов

Вид обработки реагентов	Выход пенного продукта, %	Содержание в пенном продукте, масс. %		Степень извлечения в пенный продукт, %
		KCl	н.о.*	
Без УЗ-обработки и без снижения расхода реагентов	37,80	56,94	0,85	84,34
УЗ-обработка без снижения расхода реагентов	38,44	57,89	0,65	87,20
УЗ-обработка со сниженным расходом реагентов на 10 %	37,62	59,00	0,84	86,97

\*Н.о. – нерастворимый остаток

Как видно из данных, представленных в таблице 5, при использовании ультразвуковой обработки флотационных реагентов улучшаются показатели флотации в сравнении с показателями процесса флотации без обработки ультразвуком: наблюдается повышение выхода пенного продукта, содержание и извлечение KCl, кроме того, возрастает качество пенного продукта за счёт снижения в нём содержания н.о. При снижении расходной нормы флотационных реагентов на 10 %, обработанных ультразвуком, незначительно снижается выход пенного продукта, в нём несущественно повышается содержание н.о., однако при этом наблюдается увеличение содержания и извлечения KCl в сравнении с флотацией без использования ультразвуковой обработки флотореагентов и без снижения расходных норм реагентов.

На флотационной фабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий» проведены опытно-промышленные испытания определения оптимальных режимов ультразвуковой обработки собирательной смеси реагентов (собиратель солянокислый амин первичный фракции C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>, вспениватель гликолевый эфир и активатор газойль каталитический; без использования реагента-депрессора [не применяется на фабрике в процессе основной сальвиновой флотации]) в двух УЗ-аппаратах проточного типа серии «Булава-П» модели УЗАП-10/18-ОПг (ООО

«Центр ультразвуковых технологий», Россия), имеющими следующие технические и энергетические параметры: частота УЗ-колебаний  $18 \pm 1,65$  кГц; полная потребляемая мощность 10 000 В·А; активная потребляемая мощность 3700 Вт; акустическая мощность при максимальной уставке мощности в 100 % составляет 2600 Вт; объём обрабатываемой среды – 20 000 см<sup>3</sup>; длительность обработки 200 с (длительность обработки флотационных реагентов при проведении опытно-промышленных испытаниях была рассчитана на основе среднего расхода собирательной смеси, равного 6 л/мин и применяемого на флотационной фабрике по регламентной норме). Исходя из перечисленных условий, значения удельной акустической мощности для обработки флотационных реагентов были следующими: 0,04, 0,08 и 0,13 Вт/см<sup>3</sup>. Испытания проводились при расходе собирательной смеси реагентов по регламентной норме, а также при снижении нормы на 10 % на стадии основной сильвиновой флотации. УЗ-аппараты были расположены последовательно после расходомерного узла на трубопроводе подачи собирательной смеси на технологическую нитку одной из секций отделения обогащения.

На основании результатов проведённых опытно-промышленных испытаний установлено, что при удельной мощности УЗ-воздействия 0,04 Вт/см<sup>3</sup> и расходе собирательной смеси по регламентной норме наблюдается снижение содержания сильвина в камерном продукте флотации на 0,2-0,4 масс. %, увеличение содержания хлорида калия в пенном продукте на 1,7-2,6 масс. % и повышение извлечения хлористого калия до 96,5 % (при контрольном значении – 95,6 %).

Проведённая экономическая оценка применения УЗ-обработки собирательной смеси реагентов показала, что при использовании ультразвука в оптимальном режиме (две УЗ-установки удельной мощностью 0,04 Вт/см<sup>3</sup> каждая при регламентном расходе реагентов по норме) на одной технологической нитке можно получить положительный экономический эффект в размере 29 036 858 рублей в год (без учёта издержек, связанных с приобретением УЗ-установок и их обслуживанием). Основные расходы, связанные с эксплуатацией двух УЗ-установок при оптимальном режиме, следующие: амортизация УЗ-аппаратов (срок полезного использования 3 года) – 733 333 руб./год; электропотребление – 150 380 руб./год; техническая вода на охлаждение УЗ-установок – 27 432 руб./год.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное исследование и получены новые знания о влиянии ультразвуковой обработки флотационных реагентов (собиратель солянокислый первичный амин, вспениватель гликолевый эфир, депрессоры карбоксиметилцеллюлоза и амилодекстрин), применяемых на стадии основной сильвиновой флотации, на их характеристики, а также о влиянии обработанных ультразвуком перечисленных реагентов на эффективность основной сильвиновой флотации.

2. Выявлено, что ультразвуковая обработка раствора собирателя с удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает кажущуюся энергию активации вязкого течения (энергия активации Гиббса) на 2,16–5,76 кДж/моль, что указывает на переход сложноструктурированной мицеллярной формы аминов в менее структурированную, при этом мицеллы амина, вводимые в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, находятся в более устойчивом к коагуляции состоянии, чем без применения ультразвуковой обработки. Ультразвуковая обработка раствора собирателя с удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> уменьшает размер мицелл реагента на 4,7–6,5 нм, благодаря чему мицеллы амина способны более эффективно распределяться на поверхности кристалла сильвина, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц KCl на 7,2–11,6 град. и повышением величины адсорбции амина на кристалле хлорида калия.

3. Установлено, что ультразвуковое диспергирование мицелл раствора солянокислого амина с удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает поверхностное натяжение раствора собирателя на 1,5–9,2 % и содержание влаги в пене раствора собирателя на 2,2 %, увеличивает кратность пен на 2,1 % и пенообразование на 5,5 %, в связи с чем пены становятся более устойчивыми к разрушению. При этом УЗ-обработка

композиции «собиратель – вспениватель» той же удельной акустической мощности увеличивает пенообразование на 10,2 % и содержание влаги в пене на 20,2 %, а также снижает кратность пен на 17 %, вследствие чего пены становятся менее устойчивыми.

4. Обнаружено, что ультразвуковая обработка растворов реагентов-депрессоров при удельной акустической мощности 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> смещает дифференциальные кривые объёмного распределения по размерам агломератов в область малых размеров: в случае с КМЦ размер агломератов может снижаться на 33 %; в случае с амилодекстрином с 8 000 (размер агломератов без воздействия ультразвуком) до 60 нм. Ультразвуковая обработка с удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижает отрицательный электрокинетический потенциал раствора карбоксиметилцеллюлозы на 8,50–10,45 мВ.

5. Установлены режимы УЗ-обработки флотационных реагентов, обеспечивающие повышение эффективности сильвиновой флотации в лабораторных условиях. УЗ-обработка раствора депрессора (амилодекстрина) с удельной акустической мощностью 0,51 Вт/см<sup>3</sup> и композиции реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» при удельной акустической мощности 0,68 Вт/см<sup>3</sup> в среднем повышает выход пенного продукта на 0,64 %, увеличивает содержание КС1 в пенном продукте на 0,95 масс. % и повышает извлечение КС1 на 2,86 %, кроме того, снижается содержания нерастворимого остатка в пенном продукте флотации в среднем на 0,20 масс. %.

6. Установлен оптимальный режим УЗ-обработки композиции флотационных реагентов «собиратель – вспениватель – активатор», при котором наблюдается повышение эффективности основной сильвиновой флотации в условиях работы флотационной фабрики БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий». Оптимальный режим УЗ-обработки (две последовательно подключённые УЗ-установки интенсивностью 0,04 Вт/см<sup>3</sup> каждая при регламентной норме расхода реагентов) снижает содержание сильвина в камерном продукте флотации на 0,2-0,4 масс. %, увеличивает содержание хлорида калия в пенном продукте на 1,7-2,6 масс. % и повышает извлечение хлористого калия до 96,5 % (при контрольном значении – 95,6 %) на одной технологической нитке.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

**Статьи в рецензируемых научных изданиях, включённых в перечень ВАК РФ и международных изданиях (Scopus и Web of Science – WoS):**

1. Сонохимическая активация раствора солянокислого амина, используемого в качестве собирателя в технологии флотации сильвинитовых руд / В. З. Пойлов, В. Е. Буров, А. Н. Галлямов, О. А. Федотова // Обогащение руд = Obogashchenie Rud. – 2021. – № 5 (395). – С. 15–26. – DOI: 10.17580/or.2021.05.04. (ВАК, Scopus)
2. Effect of ultrasound on reagent compositions foaming properties used in mineral flotation / V. E. Burov, V. Z. Poilov, M. M. Sazhina, Z. Huang // ChemChemTech. – 2022. – Vol. 65, N 9. – P. 81–89. – DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6624. (ВАК, Scopus, WoS)
3. Effect of sonochemical pretreatment of slurry depressors on sylvite flotation performance / V. E. Burov, V. Z. Poilov, Z. Huang, A. V. Chernyshev, K. G. Kuzminykh // Gornye nauki i tekhnologii = Mining Science and Technology (Russia). – 2022. – Vol. 7, N 4. – P. 298–309. – DOI: 10.17073/2500-0632-2022-08-09. (ВАК, Scopus)
4. Буров, В. Е. Возможности применения сонохимии при флотации минеральных руд / В. Е. Буров // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 1. – С. 36–51. – DOI: 10.25018/0236\_1493\_2024\_1\_0\_36. (ВАК, Scopus)
5. Effect of Ultrasonic Treatment on Structural Properties and Colloidal State of Sylvite Flotation Collector / V. E. Burov, V. Z. Poilov, I. S. Potapov, K. G. Kuz'minykh // Journal of Mining Science. – 2024. – Vol. 60, N 1. – P. 154–162. – DOI: 10.1134/S1062739124010174. (ВАК, Scopus, WoS)

**Публикации в иных изданиях (РИНЦ и материалы конференций):**

1. The ultrasonic treatment influence on pH solution of hydrochloric amine / V. E. Burov, A. N. Gallyamov, O. A. Fedotova, V. Z. Poilov // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всерос. науч.-практ. конф. (с междунар. участием), г. Пермь, 22-23 апр. 2021 г. Т. 2 / М-во науки и

высш. образования Рос. Федерации, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т. – Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2021. – С. 224-227. **(РИНЦ)**

2. Перспективная технология сонохимической активации депрессоров шламов, применяемых для сильвиновой флотации / В. Е. Буров // Химия и химическая технология: достижения и перспективы [Electronic resource] : сб. материалы VI Всерос. конф., 29-30 нояб. 2022 г., Кемерово : материалы по секциям / Адм. Кемер. обл, Кузбас. гос. техн. ун-т им. Г. Ф. Горбачева, Рос. хим. о-во им. Д. И. Менделеева, Общественная Рос. Эколог. Акад.(Кемер. обл. отд-ние общерос. обществен. орг.), Промышленно-металлургический холдинг. - Кемерово : КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева, 2022. – Секция 1. – С. 106.1-106.5. – 1 CD-диск (112 Мб). - Загл. с титул. экрана. **(РИНЦ)**

3. Ультразвуковая активация собирателя и вспенивателя, применяемых для сильвиновой флотации / В. Е. Буров, В. З. Пойлов // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения - 2022) : материалы междунар. конф., Владивосток, 4–7 окт. 2022 г. / Науч. совет РАН по проблемам обогащения полезных ископаемых, Дальневост. федер. ун-т, М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Ин-т проблем комплексного освоения недр им. акад. Н. В. Мельникова РАН, Дальневост. отд-ние РАН. – Владивосток : Изд-во ДВФУ, 2022. – С. 246-248.

4. Оценка влияния ультразвуковой обработки на изменение пенообразующих свойств композиций флотационных реагентов состава «собиратель-вспениватель» / В. Е. Буров, В. З. Пойлов // Современная наука и образование: достижения и перспективы развития [Электронный ресурс] : материалы III Нац. науч.-практ. конф., 15-16 мая 2023 г., г. Керчь / Керч. гос. мор. технолог. ун-т, Малое инновационное предприятие ООО "КАВИПАУЭР". - Керчь : КГМТУ, 2023. – С. 144-149. **(РИНЦ)**

5. Влияние ультразвуковой обработки на коллоидно-химические свойства флотационных реагентов состава «собиратель-вспениватель» / В. Е. Буров ; науч. рук. В. З. Пойлов // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова [Электронный ресурс] : сб. докл., Белгород, 16-17 мая 2023 г. ч. 20. Фундаментальные и прикладные исследования в области естественнонаучных и технических дисциплин / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Рос. акад. наук, Белгор. гос. технол. ун-т им. В. Г. Шухова, [и др.]. – Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2023. – С. 58-62. **(РИНЦ)**

6. Буров, В. Е. Ультразвуковая обработка реагента-собирателя сильвиновой флотации: влияние на структурные свойства и коллоидное состояние / В. Е. Буров, В. З. Пойлов // Химия. Экология. Урбанистика : Материалы всероссийской научно-практической конференции (с международным участием). – Пермь : Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2024. – Т. 2. – С. 18–22. **(РИНЦ)**

#### **Патенты на изобретение:**

1. Патент РФ № 2772587. МПК В03D 1/02. Способ улучшения характеристик пенообразующих композиций флотореагентов для флотационного обогащения руд : № 2021135872 : заявл. 07.12.2021 : опубл. 23.05.2022, Бюл. № 15 / В. З. Пойлов, В. Е. Буров, А. В. Чернышев ; патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет". – 8 л. : 2 табл. – Текст : непосредственный.

2. Патент РФ № 2777020. МПК В03D 1/02; В03В 1/00. Способ флотационного обогащения сильвинитовых руд : № 2022111914 : заявл. 29.04.2022 : опубл. 01.08.2022, Бюл. № 22 / В. Е. Буров, А. В. Чернышев, В. З. Пойлов ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "УРАЛХИМТЕХ". 8 л. : 1 табл. – Текст : непосредственный.