

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

*На правах рукописи*



Буров Владимир Евгеньевич

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИЛЬВИНОВОЙ  
ФЛОТАЦИИ

Специальность 2.8.9. – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Пойлов Владимир Зотович

Пермь – 2024

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Анализ научно-технической литературы по проблемам повышения эффективности реагентов, применяемых в процессе пенной флотации сильвинитовых руд .....	17
1.1 Современные представления о флотации водорастворимых солей .....	21
1.2 Проблемы и способы повышения эффективности реагентов основной сильвиновой флотации .....	31
1.2.1 Основные проблемы использования реагентов основной сильвиновой флотации .....	32
1.2.2 Способы повышения эффективности реагентов .....	36
1.3 Возможности применения ультразвука при флотации минеральных руд. 53	
1.3.1 Основы сонохимии .....	53
1.3.2 Влияние сонохимии на флотацию .....	57
1.3.3 Использование ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд.....	59
1.4 Обоснование цели и задач исследования .....	66
ГЛАВА 2. Характеристики используемых реагентов, методики проведения экспериментов и анализа .....	70
2.1 Характеристика используемых реагентов и сырья .....	70
2.2 Методики приготовления флотационных реагентов и насыщенного по NaCl-KCl раствора .....	74
2.2.1 Методика приготовления солянокислого амина .....	74
2.2.2 Методика приготовления собирательной смеси состава «собиратель – вспениватель – (активатор)» .....	75

2.2.3	Методика приготовления растворов реагентов-депрессоров .....	76
2.2.4	Методика приготовления насыщенного по NaCl-KCl водного раствора .....	77
2.3	Методики проведения экспериментов и анализов .....	77
2.3.1	Методика ультразвуковой обработки флотационных реагентов.....	77
2.3.2	Методика измерения размеров и электрокинетического потенциала мицелл солянокислого амина и агломератов амилодекстрина и карбоксиметилцеллюлозы.....	82
2.3.3	Методика измерения вязкостно-температурных свойств флотационных реагентов.....	84
2.3.4	Методика измерения величин краевого угла смачивания порошков KCl, обработанных солянокислым амином .....	84
2.3.5	Методика измерения величины адсорбции солянокислого амина на порошках KCl.....	87
2.3.6	Методика оценки вспенивающей способности, устойчивости и влажности пен флотационных реагентов состава «собиратель», «собиратель – вспениватель».....	88
2.3.7	Методика измерения поверхностного натяжения растворов флотационных реагентов .....	89
2.3.8	Методика измерения динамики высаливания аминов из солевых растворов.....	90
2.3.9	Методика вычисления энергии активации Гиббса вязкого течения раствора собирателя.....	90
2.3.10	Методика проведения лабораторной флотации сильвина.....	91
2.4	Статистическая обработка результатов исследования.....	92

ГЛАВА 3. Исследование влияния ультразвуковой обработки на изменение физико-химических свойств флотационных реагентов .....	94
3.1 Влияние ультразвуковой обработки реагента-собирателя солянокислого амина на изменение физико-химических свойств реагента .....	94
3.2 Влияние ультразвуковой обработки композиции реагентов «собиратель–вспениватель» на свойства пены .....	106
3.3 Влияние ультразвуковой обработки депрессоров на изменение физико-химических свойств реагентов .....	116
Выводы по главе 3.....	123
ГЛАВА 4. Исследование влияния ультразвуковой обработки флотационных реагентов на технологические показатели основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях и при опытно-промышленных испытаниях.....	125
Выводы по главе 4.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	139

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Россия обладает уникальными месторождениями калийных руд, в первую очередь, Верхнекамским месторождением калийно-магниевых солей, являющихся сырьевой базой для производства калийных удобрений, соединений калия, натрия, магния, соды, щелочей 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 различиях в физико-химических свойствах разделяемых минералов, а именно на различии в значениях их удельных свободных поверхностных энергий. Основные преимущества использования данной технологии в том, что флотация обеспечивает высокую степень извлечения сильвина, процесс обогащения ведётся при небольших энергетических затратах и комнатной температуре, применяется простая аппаратная схема. Ключевым моментом флотационного обогащения калийных руд является применение реагентов разных типов (собиратели, вспениватели, депрессоры), без которых невозможен процесс флотации. Кроме того, реагенты существенно повышают эффективность флотационной переработки водорастворимых калийных руд [68].

Однако при этом использование флотационных реагентов несёт в себе определённые 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 отрицательное влияние на адсорбционную и флотационную активность данного типа реагента [179]. Наряду с собирателем в процессе флотации важную роль играют вспениватели (пенообразователи), которые способствуют образованию в

объёме пульпы мелких пузырьков воздуха, необходимых для прикрепления гидрофобных минеральных частиц сильвина, а на поверхности пульпы — образование стабильного пенного слоя, который должен обладать следующими свойствами: (1) удерживать всплывшие с пузырьками частицы целевого минерала; (2) в пенном слое должна происходить вторичная концентрация ценных компонентов за счёт выпадения из пены частиц пустой породы. При этом пена при удалении из камеры флотационной машины должна легко разрушаться и не вызывать технологические осложнения на последующих стадиях обогащения. От свойств пены зависят эффективность извлечения и качество получаемого при флотации продукта [177]. В некоторых условиях результаты флотации не соответствуют промышленным требованиям из-за таких факторов, как низкая устойчивость пены и невысокая 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 меньшим содержанием полезного компонента и с более высоким содержанием глинисто-солевого шлама, что приводит к ухудшению показателей сильвиновой флотации [175]. В связи с этим на стадии основной сильвиновой флотации до ввода в процесс реагента-собирателя рудную пульпу кондиционируют реагентами-депрессорами [175], благодаря чему повышается селективность флотации, а также уменьшается расход собирателя. Однако молекулы органических депрессоров (например, карбоксиметилцеллюлоза и крахмал) в растворах склонны к образованию ассоциатов и надмолекулярных структур, образование которых возрастает с повышением концентрации депрессора, 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 калийных удобрений более 12 млн тонн в год.

Существенный вклад в изучение физико-химических основ и путей совершенствования эффективности процесса пенной флотации калийсодержащих руд (в т.ч. по интенсификации реагентов) внесли отечественные учёные: В.А. Глембоцкий, А.А. Абрамов, Х.М. Александрович, А.А. Лавриненко, С.Н. Титков, С.Н. Алиферова, Н.Н. Тетерина, В.А. Арсентьев, и зарубежные исследователи: Ф.Ф. Можейко, Л.В. Дихтиевская, M.S. Celik, S.G. Ozkan, J. Laskowski, C. Gungoren, Z. Huang, Yu. Chen, а также коллективы российских научно-исследовательских организаций – АО «ВНИИ Галургии» и ООО «ПроТех Инжиниринг». Их работы включают фундаментальные основы и изучение способов повышения эффективности процесса флотации сильвина с помощью интенсификации уже существующих собирателей за счёт добавления в собирательную смесь реагентов активаторов и модификаторов; использования новых более совершенных реагентов; применения различных реагентных режимов; обесшламливания сильвинитовой руды различными способами; модификации основного флотационного оборудования; применения нетрадиционных энергетических методов с целью интенсификации флотационных реагентов.

При этом перечисленные методы имеют и ряд недостатков, связанных с экономичностью, дефицитностью и экологичностью использования новых реагентов; дополнительному вводу 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 нового флотационного оборудования.

Перспективным направлением повышения эффективности флотации сильвинитовых руд, лишённым перечисленных недостатков других способов, может являться малоэнергоёмкая, безопасная и экологичная ультразвуковая обработка флотационных реагентов. Применение ультразвука при флотационном обогащении полезных ископаемых исследуется 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.

В нашей стране использование ультразвука при флотации калийсодержащих руд с целью повышения эффективности флотационного процесса активно изучается отечественными исследователями: Л.О. Филипповым, Т.П. Любимовой, О.О. Фатталовым, В.С. Лановецким.

Кроме того, ещё в Советское время учёными В.А. Глембоцким, А.А. Байшулаковым, О.Д. Кирилловым и др. изучалась возможность ультразвукового эмульгирования флотационных реагентов и исследовалось влияние обработанных ультразвуком аполярных реагентов на эффективность их действия при флотации различных минералов и руд. Также под руководством Ф.Ф. Можейко изучалась возможность модификации карбоксиметилцеллюлозы (реагента-депрессора) с помощью ультразвуковой обработки водных растворов этого реагента.

Научным коллективом кафедры Химические технологии ФГАОУ ВО «ПНИПУ» и ЦКП «Центр наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» были начаты исследования влияния ультразвуковой обработки раствора реагента-собирателя основной сильвиновой флотации на изменение его физико-химических свойств.

Однако до настоящего момента не проводилось комплексного изучения влияния ультразвуковой обработки основных типов реагентов сильвиновой флотации (собиратель, вспениватель и депрессор) на изменение их физико-химических характеристик. Кроме того, до сих пор не было установлено влияние обработанных ультразвуком перечисленных реагентов на эффективность основной сильвиновой флотации.

**Цель работы.** Установление влияния УЗ-обработки на характеристики флотационных реагентов и эффективность сильвиновой флотации.



Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние УЗ-обработки наиболее распространённых в калийной промышленности флотационных реагентов сильвиновой флотации (собиратель – 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 растворов реагентов; вязкость; вспенивающую 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 флотационных реагентов для повышения их адсорбционной и флотационной активности в процессе основной сильвиновой флотации.

**Объекты исследований:**

1. Раствор собирателя: 0,8 % водный раствор солянокислого амина (амины первичные, фракции C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>).
2. Композиция реагентов «собиратель – вспениватель»: собиратель – 0,8 % 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 % водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (степень полимеризации 750-850) и 4 % водный раствор амилодекстрина (крахмал модифицированный растворимый).

**Методы исследований** базируются на использовании современных инструментальных методов анализа и научного оборудования. Для изучения влияния ультразвуковой обработки на размерные характеристики и электрокинетический потенциал мицелл/агломератов флотационных реагентов (собиратель, депрессоры) использовали систему регистрации наночастиц Zetasizer Nano ZS компании Malvern Panalytical (Нидерланды, Великобритания), основанную на комбинации методов лазерной доплеровской велосиметрии и анализа светорассеяния. Для измерения динамической вязкости и температуры растворов флотационных реагентов применяли вибровискозиметр SV-10, A&D (Япония). Исследование влияния ультразвуковой обработки флотационного реагента-собирателя на величину адсорбции собирателя на кристаллах сильвина и краевого угол смачивания поверхности сильвина, покрытого собирателем, проводили с использованием ИК-Фурье-спектрофотометра TENSOR 27, Bruker (Германия) и тензиометра K100C, KRUSS (Германия) по методу Вашбурна, соответственно. Оценку вспенивающей способности, устойчивости и влажности пен флотационных композиций реагентов различного состава производили с помощью динамического анализатора пен DFA100, KRUSS (Германия). Измерение поверхностного натяжения растворов флотационных реагентов проводили при помощи метода пластины Вильгельми на тензиометре K100C-MK2, KRUSS (Германия). Показатели флотиремости сильвина изучали в условиях, моделирующих промышленный процесс сильвиновой флотации на лабораторной флотационной машине ФМЛ 3/240 ФЛ, НПК МЕХАНОБР ТЕХНИКА (Россия); элементное содержание веществ продуктов флотации проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P, Shimadzu (Япония) в вакууме.

#### **Научная новизна:**

1. Выявлено, что ультразвуковая обработка раствора собирателя 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 к менее структурированной, 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 удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> уменьшает размер мицелл реагента, благодаря чему мицеллы амина способны лучше распределяться на поверхности кристалла сильвина и гидрофобизировать поверхность, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц KCl, покрытых солянокислым амином, и повышением величины адсорбции (по данным измерения площади характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820 см<sup>-1</sup>) амина на кристалле хлорида калия.

3. Установлено, что за счёт ультразвукового диспергирования мицелл амина удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижается поверхностное натяжение и содержание влаги в пене раствора собирателя, а также увеличивается кратность пен и пенообразование раствора собирателя, в связи с чем пены становятся более устойчивыми. При этом УЗ-обработка композиции «собиратель – вспениватель» 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 реагентов-депрессоров удельной акустической мощностью 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 выявлены режимы ультразвуковой обработки флотационных реагентов (для раствора депрессора удельная акустическая мощность УЗ-обработки составляет  $0,51 \text{ Вт/см}^3$ , для композиции реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» –  $0,68 \text{ Вт/см}^3$ ), повышающие эффективность процесса сильвиновой флотации: увеличение выхода пенного продукта на  $0,64 \%$ , повышение содержания сильвина в пенном продукте на  $0,95 \text{ масс. } \%$  и повышение извлечения КСI на  $2,86 \%$ , кроме того, улучшается качество пенного продукта за счёт снижения в нём содержания нерастворимого остатка на  $0,20 \text{ масс. } \%$ . С другой стороны, эффективность УЗ-обработки проявляется возможностью снижения расхода обработанных ультразвуком флотационных реагентов на  $10 \%$  без существенного ухудшения показателей флотации.

В результате опытно-промышленных испытаний установлено, что при использовании УЗ-обработки собирательной смеси в оптимальном режиме (две последовательно подключённые УЗ-установки интенсивностью  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  каждая) содержание хлорида калия в камерном продукте сильвиновой флотации снижается на  $0,2-0,4 \text{ масс. } \%$ , увеличивается извлечение хлорида калия на  $0,9 \%$ . Результаты исследований могут найти своё применение на горно-обогатительных предприятиях калийной промышленности РФ.

**Обоснованность и достоверность результатов исследований** обеспечивается применением современного научного оборудования, разработанных и протестированных методик исследований, применяемых для системных исследований в лаборатории ЦКП «Центр наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» ФГАОУ ВО «ПНИПУ», проведением дублирующих экспериментов и математической статистической обработкой экспериментальных данных с использованием современного программного обеспечения, воспроизводимостью полученных результатов и апробацией их на практике при проведении опытно-промышленных испытаний в условиях действующего производства.

**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.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Ультразвуковая обработка собирателя солянокислого первичного амина приводит к изменению его характеристик. Ультразвуковая обработка раствора собирателя 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 к менее структурированной, 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 на 10–30 минут в более устойчивом к коагуляции состоянии, чем без применения ультразвуковой обработки.

Ультразвуковая обработка раствора собирателя 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 лучше распределяться на поверхности кристалла сильвина и гидрофобизировать поверхность, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц KCl на 7,2–11,6 град. и повышением величины адсорбции (площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000–2820 см<sup>-1</sup>) амина на кристалле хлорида калия на 13–24 %.

2. Ультразвуковая обработка раствора собирателя солянокислого первичного амина и композиции растворов реагентов «собиратель – вспениватель» изменяет их пенообразующие характеристики. Ультразвуковое диспергирование мицелл раствора солянокислого амина 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.

3. Ультразвуковая обработка растворов депрессоров карбоксиметилцеллюлозы и амилодекстрина приводит к изменению их характеристик. Ультразвуковая обработка растворов реагентов-депрессоров удельной акустической мощностью 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 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) удельной акустической мощностью 0,51 Вт/см<sup>3</sup> и композиции реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» удельной акустической мощностью 0,68 Вт/см<sup>3</sup> 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 на 0,20 масс. % в пенном продукте флотации.

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) 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 на 0,9 % 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).

**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.

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 на протяжении всей работы над кандидатской диссертацией.

Автор выражает искреннюю благодарность канд. техн. наук Л.Д. Бересневой за научные консультации и неоценимую поддержку на всех этапах работы.

Автор выражает признательность инженерам кафедры Химические технологии ФГАОУ ВО «ПНИПУ» А.В. Чернышеву, А.Н. Галлямову, М.М. Сажинной, И.С. Потапову, С.А. Смирнову и старшему преподавателю кафедры Химические технологии ФГАОУ ВО «ПНИПУ» К.Г. Кузьминых за оказанную помощь при проведении исследований и плодотворную совместную работу. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам кафедры Химические технологии ФГАОУ ВО «ПНИПУ».



## **ГЛАВА 1. Анализ научно-технической литературы по проблемам повышения эффективности реагентов, применяемых в процессе пенной флотации сильвинитовых руд**

Сильвинитовые руды — это природные минеральные образования (осадочная горная порода), состоящие преимущественно из двух минералов: сильвина ( $KCl$ ) и галита ( $NaCl$ ). Эти руды являются основным источником калийных солей, которые широко используются в различных отраслях промышленности, в первую очередь в сельском хозяйстве для производства калийных удобрений. Кроме основных компонентов (сильвина и галита) в руде обычно также присутствуют различные примеси ангидрита, кизерита, полигалита, карбонатных и глинистых минералов. Минералы сильвина и галита легко растворяются в воде [6, 8].

Калийные удобрения, производимые из сильвинитовых руд, играют ключевую роль в сельском хозяйстве, обеспечивая высокий урожай и улучшая качество почв. Россия является одним из ведущих мировых производителей калийных солей. Значительная часть продукции экспортируется в такие страны, как Китай, Бразилия, Индия и другие страны, принося существенный доход в бюджет страны [180, 181]. Калийная промышленность РФ также создаёт рабочие места и способствует развитию инфраструктуры в регионах, где расположены месторождения калийных солей, к основным из которых относятся [182]:

- Верхнекамское месторождение калийных солей (балансовые запасы по категории  $A+B+C_1 = 10,3$  млрд т.), Пермский край. Крупнейшее в мире месторождение калийных солей, разведанное в 1925 году. Месторождение содержит большие запасы сильвинитовых руд, которые обеспечивают значительную часть производства калийных удобрений в России. Добыча ведётся компаниями ПАО «Уралкалий» и АО «МХК «ЕвроХим». Кроме того,

на Талицком участке возводится ГОК компанией АО «Верхнекамская калийная компания» группы «Акрон».

- Непское месторождение (балансовые запасы по категории  $A+B+C_1 = 1,7$  млрд т.), Иркутская область. Месторождение разведано относительно недавно и находится на стадии активного освоения.
- Гремячинское месторождение (балансовые запасы по категории  $A+B+C_1 = 1,3$  млрд т.), Волгоградская область. Разведано в 1930-х годах, является одним из крупных месторождений калийных солей в России. К основным особенностям данного месторождения относятся высокие содержания в руде сильвина (до 40 %) и ангидрита (до 10 %). ООО «ЕвроХим-ВолгаКалий» АО «МХК «Еврохим» с 2006 г. занимается освоением Гремячинского месторождения калийных солей в Волгоградской области.

Сильвинитовые руды имеют огромное значение для экономики России благодаря своим уникальным свойствам и широкому применению не только в сельском хозяйстве. Основные месторождения, такие как Верхнекамское и Гремячинское, играют ключевую роль в обеспечении внутреннего рынка и экспорта калийных удобрений, способствуя устойчивому развитию экономики и сельского хозяйства страны.

Для извлечения сильвина из сильвинитовых руд применяются различные методы обогащения, такие как [6, 8]:

- Флотация, основанная на различиях в гидрофобных свойствах минералов. Процесс включает добавление реагентов в суспензию руды, которая затем подвергается аэрации. Гидрофобные частицы (сильвин) прилипают к пузырькам воздуха и всплывают, образуя минеральную пену, которая затем удаляется.

- Галургический метод, который базируется на различной растворимости основных солевых компонентов руд: хлорида калия и хлорида натрия, в зависимости от температуры.
- Гравитационное обогащение, основанного на различиях в плотности минералов. Сильвин и галогениды натрия имеют различную плотность, что позволяет осуществить их разделение в гравитационных концентраторах.

Наиболее широко распространенным методом обогащения сильвина во всём мире, в том числе и в России, является флотация. Это объясняется тем, что флотация обеспечивает высокую степень извлечения сильвина и эффективное отделение его от примесей; возможность регулирования процесса с использованием различных реагентов позволяет адаптировать его под разные типы руд и условия. Внедрение флотационного метода требует относительно невысоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Ключевым моментом флотационного разделения сильвинитовых руд является использование реагентов разных типов (собиратель, вспениватель, депрессор), которые обеспечивают эффективное разделение минералов и получение чистых концентратов. Каждый из этих типов реагентов играет важную роль:

- Реагенты-собиратели предназначены для выборочного изменения гидрофобных свойств поверхности минералов. Собиратели присоединяются к поверхности сильвина, делая её гидрофобной, что позволяет частице КСl прикрепляться к пузырькам воздуха и подниматься на поверхность в виде пены, отделяясь от остальной массы руды.
- Реагенты-вспениватели (пенообразователи) диспергируют мицеллярные структуры собирателя, а также способствуют образованию в объёме пульпы мелких пузырьков воздуха, необходимых для прикрепления гидрофобных

минеральных частиц, а на поверхности пульпы — образование стабильного пенного слоя.

- Реагенты-депрессоры изменяют поверхность негативно влияющих на технологические показатели сильвиновой флотации примесей (например, глинисто-солевой шлам), делая их гидрофильными.

Эффективность флотационного обогащения во многом зависит от правильного подбора, взаимодействия и коллоидно-структурных свойств перечисленных реагентов в насыщенном водном солевом растворе, в котором происходит флотация водорастворимых калийных солей [8].

Следовательно, использование реагентов разных типов при флотационном обогащении сильвинитовых руд позволяет не только обеспечить высокую эффективность и селективность этапа флотационного разделения минералов, но и возможность протекания самого процесса флотации, что является ключевым для получения чистого концентрата и экономической целесообразности всей технологии флотационного обогащения калийных руд.

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

Для решения проблемы повышения эффективности реагентов с целью увеличения технологических показателей основной сильвиновой флотации проведён анализ научно-технической литературы. Рассмотрены современные

представления о процессе флотации водорастворимых солей с упором на гипотезы, связанные с адсорбцией реагентов-собирателей при использовании их в насыщенных солевых водных растворах; проблемы и способы повышения эффективности реагентов, применяемых на стадии основной сильвиновой флотации. В отдельный раздел вынесены возможности применения ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд.

### **1.1 Современные представления о флотации водорастворимых солей**

Водорастворимые полезные ископаемые включают в себя широкий спектр промышленно важных соединений: галогениды щелочных металлов (например,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ ), нитраты щелочных металлов ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), сульфаты щелочных металлов ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а также двойные соли ( $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), которые являются необходимым сырьём для производства удобрений, металлического магния, оксида магния, соды, гидроксида калия и других химических веществ [1–3]. Перечисленные водорастворимые соли получают из природных ресурсов с использованием как галургической, так и флотационной технологий, причём флотационная технология в настоящее время занимает лидирующее положение среди технологий обогащения твёрдых полезных ископаемых [4–7].

Процесс пенной флотации является эффективным средством разделения гетерогенных смесей, основанный на различии способностей минералов удерживаться на межфазовой поверхности [8,9]. Основные преимущества использования технологии флотации в том, что процесс обогащения ведётся при небольших энергетических затратах и низкой температуре, применяется простая аппаратная схема [10, 68]. В связи с тем, что процесс флотации включает в себя физико-химические явления на границе разделов фаз Т-Ж и Г-Ж, то понимание этих феноменов играет важную роль в изучении и

совершенствовании технологии обогащения природных ископаемых флотационным способом [11].

Флотация водорастворимых минералов должна проводиться в насыщенных солевых растворах для предотвращения растворения минералов в воде. Например, сильвинитовая руда представляет собой смесь легкорастворимых сильвина (KCl), галита (NaCl) и других сложных солей (например, карналлита) с нерастворимыми соединениями глинисто-солевых шламов (нерастворимого остатка – н.о.). Поэтому флотационное отделение сильвина от галита и других соединений необходимо проводить в насыщенных солевых растворах с концентрацией ионов 6-7 моль/л [12,13].

Ключевым моментом флотационного обогащения большинства природных ископаемых является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), или так называемых реагентов-собирателей, которые могут адсорбироваться на поверхности целевых минералов для повышения их гидрофобности, тем самым улучшая флотиримость целевых частиц [14]. Например, для флотации сильвинитовых руд используются различные собиратели: первичные амины [15,16], алкилсульфаты [17,18], алкилкарбоксилаты (жирные кислоты) [19]. Общей чертой этих реагентов является ионная природа ПАВ с похожими гидрофобными алкильными цепочками, но различающиеся гидрофильными функциональными группами. Кроме того, для усиления свойств собирателя и повышения эффективности флотации используются различные добавки, такие как вспениватели и активаторы, а также реагенты-депрессоры, которые делают поверхность н.о. более гидрофильной, тем самым повышая селективность разделения [20–25].

Понимание и изучение флотации водорастворимых солей является сложной задачей из-за высокой концентрации растворённых ионов в среде, которые оказывают большое влияние на физико-химические свойства пульпы и поверхности раздела фаз, а также на диссоциацию и адсорбцию собирателя [26].

Многие традиционные теории процесса флотации, который протекает в разбавленных растворах электролитов, не могут предсказать модель адсорбции собирателя при флотации водорастворимых солей [27]. Кроме того, использование инструментальных методов анализа для изучения подобной флотации дают лишь ограниченную информацию из-за постоянно происходящих процессов динамического растворения и рекристаллизации солей в насыщенном солевом растворе [18].

Тем не менее, за последние несколько десятилетий было предложено несколько гипотез относительно адсорбции собирателя при использовании их в насыщенных солевых растворах, так или иначе объясняющих данное явление – модель ионного замещения, модель поверхностного заряда и коллоидного собирателя, модели поверхностной гидратации и межфазной структуры воды. Данные исследования можно разделить на две категории: теории структуры и теории гидратации. Ниже более подробно рассмотрена каждая модель.

#### *Модель ионного замещения*

В 1956 г. Fuerstenau [28] впервые предложил теорию ионного замещения для объяснения процесса флотации. Его исследования по изучению флотации галогенидов щелочных металлов и аммония с собирателем первичным амином показали, что размер ионов определяет взаимодействие между собирателем и кристаллами соли. Общая идея состоит в том, что если ионы аммония могут встроиться в кристаллическую решётку на поверхности минерала, заменив собой катионы этой решётки, то данный минерал может флотироваться. Например, ионные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  составляют 0,95 Å и 1,33 Å, соответственно, при этом средний радиус функциональной группы первичного амина  $\text{R-NH}_3^+$  составляет 1,34 Å [10]. В результате происходит замещение поверхностных ионов решётки  $\text{K}^+$  ионами аммония аналогичного размера. Однако при этом ион аммония не может заместить более маленький ион  $\text{Na}^+$ , находящийся на поверхности галита, вследствие чего, флотации галита не происходит. Следуя этой модели, была

объяснена адсорбция первичных аминов на большинстве галогенидов щелочных металлов, кроме галогенидов лития и натрия. Теория ионного обмена также подтверждает отсутствие флотации хлоридов щелочных металлов собирателем, имеющим четвертичные аммониевые группы, размер которых намного больше поверхности решётки минерала.

Аналогично этой модели Rogers [29] предположил, что флотация водорастворимых солей зависит от кристаллографии, а не от химических свойств – сходства размеров поверхности решётки минерала и функциональной группы собирателя имеет решающее значение для флотации.

Однако у данной модели есть определённые недостатки. Было замечено [30], что некоторые идентичные соединения с разной степенью гидратации в процессе флотации ведут себя по-разному. Например,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  хорошо флотируется, тогда как на  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  первичные амины не адсорбируются. Также соединение  $\text{AgCl}$ , размер радиуса  $\text{Ag}^+$  которого равен 1,13 Å, хорошо флотируется первичными аминами [31]. Кроме того, данная модель не может объяснить флотацию  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  с помощью анионных сульфатных собирателей. Таким образом, соответствие размера катиона первичного амина на поверхности минеральной частицы нельзя принять в качестве общего правила, определяющего адсорбцию и флотируемость.

#### *Модель поверхностного заряда*

Электростатическое взаимодействие может проявляться в нескольких формах – ионный обмен и коагуляция [32]. Ионный обмен связан с вытеснением ионов с одинаковым зарядом с поверхности минерала, что объясняется электростатическим взаимодействием. Коагуляция возникает за счёт кулоновских сил, которые определяются поверхностным зарядом собирателей и поверхности минеральной частицы. Поверхностный заряд может играть существенную роль при взаимодействии минеральной частицы и собирателя даже несмотря на то, что ионы насыщенных солевых растворов существенно



сжимают электростатический двойной слой на поверхности водорастворимого минерала.

Теория поверхностного заряда была впервые предложена Roman [33] для объяснения флотационного разделения KCl и NaCl первичными аминами. В 1992 Miller и др. [34] успешно подтвердили данную гипотезу, измерив поверхностный заряд галогенидов щелочных металлов с помощью метода неравновесной лазерно-доплеровской электрофоретической подвижности и перепроверив передовыми на тот момент методами [35,36]. В связи с чем, поверхностный заряд галогенидов щелочных металлов в насыщенных солевых растворах известен и используется при объяснении их поведения при флотации первичными аминами и карбоксилатными собирателями. Например, отрицательно заряженный KCl легко флотируется положительно заряженным амином, в свою очередь отрицательно заряженные карбоксилаты могут флотировать положительно заряженный NaCl. Данная модель подтверждается флотацией некоторых нитратов щелочных металлов, сульфатов щелочных металлов и двойных солей, а также флотацией KCl и NaCl при различных условиях pH [37,38].

Однако и эта теория имеет ряд недостатков. Точность и обоснованность экспериментально измеренного поверхностного заряда в насыщенных солевых растворах пока ещё вызывают сомнения. Технически лазерно-доплеровский электрофорез даёт лишь распределение электрофоретической подвижности в течение короткого промежутка времени (10-15 с) от начала растворения, что может не отражать реальную ситуацию, в которой достигается динамическое равновесие. Например, поверхностный заряд NaI соответствует отрицательному, тогда как термодинамически стабильная форма  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в насыщенном солевом растворе заряжена положительно [34]. Также имеется ряд противоречий между экспериментальными результатами неравновесных электрофоретических измерений и теоретическими предсказаниями теории поверхностного заряда [37].

Позже была развита расширенная модель поверхностного заряда, включающая эффект гидратации поверхности минералов (ион-дипольное взаимодействие), которая лучше согласуется с экспериментальными данными. Однако в этой расширенной теории есть исключение, связанное с КСl – отрицательное отклонение поверхностного заряда КСl экспериментально объяснялось кислородными дефектами, которые присутствуют в решётке КСl и существенно влияют на характеристики его поверхностного заряда. Было обнаружено, что только при низком содержании кислорода КСl становится положительно заряженным [39].

#### *Модель коллоидного собирателя*

Ранее проведённые исследования [33,40,41] показали, что флотация калийных солей невозможна до тех пор, пока концентрация собирателей не превысит их предел растворимости в насыщенном солевом растворе – критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Электролиты существенно снижают ККМ ионных ПАВ из-за понижения сил отталкивания между заряжёнными функциональными группами, позволяя образовываться мицеллам при более низких концентрациях мономеров и усиливая осаждение (высаливание) ПАВ. При этом мицеллы могут образовываться при температуре выше точки Крафта (нижний температурный предел мицеллообразования ионогенных ПАВ; при температурах ниже точки Крафта растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл) [42]. На значение точки Крафта ПАВ влияют как гидрофильные, так и гидрофобные группы, а также концентрация электролитов в растворе [43].

Промышленная и лабораторная флотации калийных солей проходят при температурах значительно ниже точки Крафта, следовательно, аминовый собиратель должен присутствовать в виде коллоидных частиц (гидратированных кристаллов), а не мицелл, что подтверждается исследованиями [44,45].

Leja [16,46] исследовал поведение длинноцепочечных аминов при флотации сильвина, используя установку для прикрепления воздушных пузырьков к частицам минерала. При погружении зонда-собираателя в насыщенный солевой раствор контакта реагента с частицей КСl не наблюдалось, однако если зонд-собираатель сначала касался воздушного пузырька, а затем минеральной частицы, то на приборе регистрировался высокий контактный угол смачивания. Кристаллы сильвина прикреплялись к воздушному пузырьку, покрытого собирателем, образуя при этом мультикристаллический агрегат. Кроме того, Leja и др. обнаружили, что аминовые собиратели имеют низкую эффективность без интенсивного перемешивания флотационной пульпы. Таким образом, перемешивание необходимо не только для равномерного диспергирования собирателей в ионной форме, но и для реагентов в виде нерастворённых коллоидных форм. Собиратели, находящиеся в насыщенном солевом растворе в коллоидной форме, могут эффективно сорбироваться на минеральной частице только если они предварительно диспергированы с воздушными пузырьками.

Laskowski и др. [45,47] в своих исследованиях подтвердили процесс, описанный в работах Leja, посредством измерения краевого угла смачивания. Исследователи сравнили краевые углы из двух систем: аминовый собиратель, размещённый на поверхности воздушного пузырька / поверхности сильвина. Более высокие краевые углы наблюдались, когда амин был размещён на поверхности пузырька. Исследования, проведённые Laskowski, соответствуют предположению Leja о том, что амин, находящийся в коллоидной форме, может эффективно сорбироваться на минеральной частице только если он предварительно диспергирован с воздушными пузырьками.

Был предложен [48] дополнительный механизм прикрепления собирателя к минеральным частицам, прежде всего во флотационных системах, использующих насыщенные солевые растворы: реагенты-собиратели

преимущественно адсорбируются пузырьками воздуха на границе раздела Г-Ж, и только после этого связываются с поверхностью минеральной частицы.

Однако многие аналогичные исследования по флотации поставили под сомнение модель коллоидного собирателя. Например, ККМ оксианионов щелочных металлов и двойных солей обычно намного ниже, чем у галогенидов щелочных металлов: высаливающее воздействие на реагент-собиратель в таком случае будет слабее. Также во многих исследованиях показана успешная флотация оксианионов и двойных солей в отсутствие собирателей в коллоидной форме, а в некоторых случаях присутствие коллоидов ухудшает процесс флотации, например, в солях оксианиона натрия [49]. Причина этого явления пока неясна. Кроме того, Salehi [50] продемонстрировал, что эффективность флотационного извлечения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с различными собирателями (амины, сульфонаты, жирные кислоты) снижается после того, как концентрация собирателя превышает ККМ. Следовательно, модель коллоидной формы собирателя не универсальна и ограничивается в основном определёнными типами солей (KCl и NaCl).

#### *Модели поверхностной гидратации и межфазной структуры воды*

Rogers и Schulman [51] предложили новаторскую идею, согласно которой определяющим фактором флотации является степень гидратации поверхности ионов и соли. Адсорбция собирателя определяется конкуренцией между молекулами собирателя и молекулами воды на поверхности соли, что определяется количественно (по расчётам теплоты раствора). Слабо гидратированные соли с отрицательной теплотой растворения (например, KCl) могут флотироваться алкиламинами и алкилсульфатами, функциональные группы которых имеют положительный заряд. Напротив, алкилкарбоксилаты (жирные кислоты) могут флотировать сильно гидратированные соли с положительной теплотой растворения (например, NaCl).

Однако данная теория (модель поверхностной гидратации) имеет несколько недостатков. Значения теплоты растворения рассчитываются только для разбавленных растворов, в то время как в насыщенных солевых растворах значения теплоты растворения могут различаться не только численно, но даже знаками. Следовательно, важно знать растворимость соли в насыщенном растворе. Но для многих солей эти данные ещё неизвестны (например, галогениды лития, кальция, магния). Тем не менее, эта концепция привлекла внимание многих исследователей, что способствовало в дальнейшем развитию теории поверхностной гидратации.

В 1988 г. Schubert [52] сопоставил особенности структурообразования и разрушения структуры ионов соли с их флотирующей способностью. Галогениды щелочных металлов классифицируются либо как структурообразователи воды, либо как разрушающие структуру, основанные на их родстве к молекулам воды. Как правило, небольшие ионы с высокой плотностью заряда ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) имеют тенденцию блокировать движение соседних молекул воды и классифицируются как структурообразователи. Напротив, такие ионы как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , скорее всего, облегчают движение соседних молекул воды, и определяются как разрушающие структуру. На основе этой информации Miller и др. [53] пришли к выводу, что межфазная структура воды играет существенную роль в адсорбции собирателей на поверхности галогенидов щелочных металлов. Для того, чтобы молекула собирателя могла адсорбироваться на поверхности соли, она должна проникнуть через структуру межфазной воды. Для соли  $\text{NaCl}$ , образующей структуру воды, собиратели (алкиламинами или алкилсульфаты) не могут адсорбироваться на поверхности солевой частицы из-за плотных гидратированных межфазных оболочек, состоящих из молекул воды. Напротив, разрушающая структуру воды соль  $\text{KCl}$  легко флотируется собирателями (алкиламинами или алкилсульфаты), т.к. слабо гидратированные межфазные

молекулы воды слабо конкурируют с реагентами за поверхность минеральной частицы.

Данная модель в дальнейшем применялась для объяснения поведения всех солей галогенидов щелочных металлов при их флотации [18]. Однако LiF (сильный структурообразователь) не подчиняется этой модели. Но стоит обратить внимание на то, что предел растворимости LiF (0,1 М) сильно ограничен, поэтому влияние растворённых ионов соли LiF на межфазную структуру воды незначителен.

Многие исследования были посвящены изучению межфазной структуры воды растворимых минералов с использованием как экспериментальных методов [54,55], так и теоретического моделирования [53,56]. Однако все перечисленные работы, поддерживающие модель межфазной структуры воды, основаны на аминовых и сульфатных собирателях, при этом игнорируются карбоксилатные собиратели. То есть флотация NaCl карбоксилатами не соответствует этой теории. Более того, некоторые исследования показали [57,58], что способность поверхности минеральной частицы создавать или разрушать структуру воды является противоречивой. Omta и др. [59] заявили, что присутствие ионов не приводит к усилению или разрушению водородных связей в жидкой воде. Waluyo и др. [58] указали, что все катионы действуют как разрушающие структуру воды, ослабляя водородные связи. Другое исследование показало [60], что при высококонцентрированном солевом растворе большинство простых солей (даже тех, что являются разрушающими структуру воды) увеличивают вязкость воды, и, следовательно, должны рассматриваться как структурообразователи. Кроме того, другие факторы, такие как температура, также влияют на особенности структурообразования или разрушения [61].

Однако самый главный вопрос заключается в том, что может ли хорошо упорядоченная межфазная структура воды на поверхности минеральной частицы предотвратить адсорбцию собирателя. Как предположил Rogers [29], сильные

взаимодействия иона с растворителем могут препятствовать адсорбции одних собирателей, но делать возможной адсорбцию других. В свою очередь, Schubert предположил [40], что первичные амины могут адсорбироваться на поверхности гидратированного NaCl за счёт водородных связей между гидратированным ионом  $\text{Na}^+$  и атомом азота собирателя, являющегося потенциальным донором водородной связи через группу  $-\text{NH}$ . Следовательно, гидратированные соли, такие как NaCl, не могут флотироваться, если собиратель не содержит атом кислорода или азота. Кроме того, Титков и др. [62] исследовали флотационное разделение галита и карналлита с алкилморфолинами. Они предположили, что селективная адсорбция алкилморфолина на поверхности галита также определяется водородной связью между атомом кислорода морфолина и гидратированным ионом натрия на поверхности NaCl.

## **1.2 Проблемы и способы повышения эффективности реагентов основной сильвиновой флотации**

В настоящее время в России часть лучших сырьевых источников калийных удобрений уже выработана или вырабатывается, что отражается на технологических и экономических показателях калийной промышленности [182, 196, 197]. По мере использования руды худшего качества (с меньшим содержанием полезного компонента и с более высоким содержанием глинистых примесей), это приведёт к осложнению технологического процесса обогащения руд, снижению показателей разделения и повышению себестоимости калийных удобрений. Поэтому совершенствование процесса флотации сильвинитовых руд – необходимое условие дальнейшего развития теории флотационного процесса и на её основе технологии производства калийных удобрений.

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 по повышению эффективности действия флотационных реагентов. Вследствие чего, важно понимать основные проблемы флотации сильвинитовых руд, связанные в первую очередь с флотационными реагентами – собирателями, вспенивателями и депрессорами.

### **1.2.1 Основные проблемы использования реагентов основной сильвиновой флотации**

#### *Реагент-собиратель*

Наиболее распространёнными собирателями для флотации калийных солей являются катионоактивные реагенты – соли высших алифатических аминов с длиной углеводородной цепи  $C_{12}-C_{20}$  [63, 179]. Первичный амин – ионогенное ПАВ, состоящее из одной алкильной цепи и одной гидрофильной группы с положительным зарядом. Широкое его использование в обогащении калийных руд объясняется тем, что данный реагент эффективно действует в кислых и нейтральных средах, более поверхностно активен при низких расходах, чем схожие ПАВ, обладает высокой собирательной способностью в отношении КС1, имеет пенообразующие свойства [22, 64, 65, 68]. 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 сильвина [66, 67]. С повышением дисперсности собирателя возрастают гидрофобизирующие и собирательные свойства, а также селективность реагента [68–70]. Кроме того, 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 солями аминов 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 нерациональному использованию дорогостоящего реагента [71, 72]. Поэтому весьма важны с точки зрения интенсификации флотационного процесса обогащения калийных солей исследования и разработка путей уменьшения мицеллообразования, коагуляции и высаливания аминов в солевых водных растворах [179].

#### *Реагент-вспениватель*

Кроме собирателей в процессе флотации важную роль играют реагенты-вспениватели, которые могут диспергировать мицеллярные структуры собирателя, например, при катионной флотации водорастворимых полезных ископаемых, а также способствуют образованию в объёме пульпы мелких пузырьков воздуха, необходимых для прикрепления гидрофобных минеральных частиц, а на поверхности пульпы — образование стабильного пенного слоя [70, 73, 74, 77]. Процесс флотации минералов является достаточно сложным для исследования, т.к. во взаимодействии принимают участие твёрдая, жидкая и газообразная фазы. От свойств этих фаз и результатов их взаимодействия при определенных условиях зависят конечные показатели процесса, а именно количество и качество пенного концентрата в камере флотационной машины [75, 76].

Стабильность пен влияет на интенсивность осыпания частиц, однако пена при удалении из камеры машины должна легко разрушаться и не вызывать технологические осложнения на последующих стадиях обогащения [77, 78]. Разрушение пен вызвано истечением междуплечной жидкости из каналов Плато-Гиббса, разделяющих воздушные оболочки пузырьков, которое носит

название синерезиса [79, 80]. В пене происходит также диффузионный перенос газа за счёт разности давлений в пузырьках разных размеров, т.к. пузырьки в пене имеют разную дисперсность [74,81]. Этот процесс способствует увеличению или уменьшению размеров воздушных пузырьков, изменяя гранулометрический состав пены. Пузырьки воздуха, образовавшиеся в объёме флотационной пульпы, при столкновении друг с другом активно коалесцируют, так как любая термодинамическая система стремится к минимуму внутренней энергии, чему способствуют истечение жидкости из пены и диффузия газа [82, 83]. Устойчивость пен зависит от прочности их плёночного каркаса: пены с жидкими плёнками, как правило, неустойчивы [84]. Количественной характеристикой любой пены является её кратность (отношение объёма пены к объёму жидкости, образующей стенки пузырьков), влияющая на осыпание частиц, и влажность [9].

От свойств пены зависят эффективность извлечения и качество получаемого при флотации продукта. 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.

#### *Реагент-депрессор*

В настоящее время часть лучших сырьевых источников калийных удобрений в Российской Федерации – Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей – уже выработана, в связи с чем начинают использоваться пласты с меньшим содержанием полезного компонента и с более высоким содержанием глинисто-солевого шлама (ГСШ), что приводит к ухудшению показателей флотации [85, 86]. При этом наиболее негативное влияние на флотацию калийных солей оказывают глинисто-солевые минералы ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) [175], которые обладают большей катионной ёмкостью к солям первичных алифатических аминов,

применяемых в качестве реагентов-собирателей сильвиновой флотации, что является одной из основных причин их негативного воздействия на флотацию КС1 [22, 87, 88]. Конкурирующая адсорбция аминов на ГСШ препятствует их адсорбции на кристаллах хлорида калия, что приводит к ухудшению или прекращению процесса флотации [8, 89].

С целью снижения содержания ГСШ в руде перед сильвиновой флотацией применяют механическое или флотационное обесшламливание калийных руд [10, 86, 90]. Однако такие методы не способны полностью удалить ГСШ [175]. Оставшиеся в руде даже десятые доли процента глинисто-солевых примесей уменьшают извлечение хлорида калия во флотационный концентрат, а также вызывают необходимость дополнительного введения в процесс дорогостоящих собирателей (алифатических аминов) [91, 92]. В связи с этим 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 [175], а также уменьшается расход реагента-собирателя [86, 87, 93, 94].

Известно большое число реагентов-депрессоров для флотации калийных руд, из которых можно отметить органические реагенты: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), модифицированные карбамидформальдегидные смолы, модифицированный крахмал (например, амилодекстрин), гуаровая камедь, эпоксидная смола и др. [8, 87]. Перечисленные химические соединения хорошо зарекомендовали себя в качестве реагентов, депрессирующих действие ГСШ. Однако молекулы органических депрессоров (например, КМЦ и крахмала) в растворах склонны к образованию ассоциатов и надмолекулярных структур, образование которых возрастает с повышением

концентрации реагента [175]. Кроме того, для ионогенных полимеров, в частности, КМЦ, также характерны глобулизация молекул и усиление внутримолекулярного взаимодействия [95–97]. С увеличением концентрации растворов органических депрессоров наблюдается рост вязкости раствора и одновременно ухудшение депрессирующих свойств [8]. Поэтому на производстве стремятся использовать разбавленные растворы реагентов-депрессоров (например, КМЦ  $<2\%$ ), что позволяет повысить депрессирующее действие реагентов и снизить его удельный расход. Однако применение разбавленных растворов реагентов-депрессоров ведёт к дополнительному введению воды в технологический процесс, что вызывает потери хлорида калия вследствие растворения и накопления избыточных насыщенных солевых растворов [175].

### 1.2.2 Способы повышения эффективности реагентов

Для решения проблем, описанных в п.п. 1.2.1, а также с целью повышения эффективности флотации сильвинитовых руд используются различные способы и методы, которые можно разделить на следующие категории: обесшламливание (механическое и химическое) сильвинитовой руды (косвенный метод повышения эффективности реагентов), применение новых реагентов, использование новых реагентных режимов, модернизация флотационного оборудования (косвенный метод), энергетические методы повышения эффективности реагентов.

#### *Обесшламливание сильвинитовой руды*

В работе [98] рассмотрены проблемы, влияющие на степень извлечения хлористого калия из руды при её флотационном обогащении. Для улучшения качества измельчения руды используется конструкция ударно-центробежной мельницы, состоящей из общего вала с установленными тремя роторами с лопатками, причём после первого и второго ротора имеются конусы, что

позволяет материалу подвергаться трёхстадийному измельчению, благодаря которой снижается в четыре раза количество переизмельчённых фракций с размером менее 0,1 мм и улучшается качество раскрытия кристаллов хлористого калия. Кроме того, расход электроэнергии на измельчение сильвинита снижается как минимум в два раза в сравнении с барабанно-стержневыми мельницами, используемыми в настоящее время. Также авторами предложен способ обесшламливания руды перед флотацией и конструкция аппарата для её осуществления, в которой используется воздействие на плёнку суспензии сопутствующим вихревым потоком воздуха. Результаты исследований показали высокую работоспособность разработанной конструкции – при оптимальных параметрах классификатора степень извлечения мелкой фракции из суспензии достигает 90 %, что является высокими показателями для любого способа классификации суспензии.

В исследовании [99] показано, что полимерные оксиэтилированные анионные поверхностно-активные вещества являются хорошими собирателями при флотации глинисто-карбонатных шламов из сильвинитовой руды. Исследован механизм закрепления анионных поверхностно-активных веществ при адсорбции на глинисто-карбонатных шламах. Показана взаимосвязь между строением молекул анионных поверхностно-активных веществ, их адсорбционной способностью и флотационной активностью.

В статье [100] приведены данные анализа работы первой очереди калийного производства на сильвинитовой руде Тюбегатанского месторождения. Проведенные исследования показали возможность повышения эффективности процесса обесшламливания сильвинитовой руды Тюбегатанского месторождения на имеющемся оборудовании предприятия путем установки дополнительного оборудования – гидросепаратора, что позволяет поднять степень обесшламливания с 39,1-39,6 до 55,7-56,2 % при содержании н.о., соответствующего требованиям технологического регламента, и низких 28,0-

30,0 % содержаниях хлористого калия. При низких содержаниях хлористого калия (20,1-30,25) и высоких н.о. (3,25-5,30) установка дополнительного гидросепаратора позволяет поднять степень обесшламливания до 56,0-62,8 %, что позволяет также вовлекать в технологический процесс и низкосортные сильвинитовые руды с высоким содержанием н.о.

В статье [101] представлены исследования по влиянию предварительной ультразвуковой обработки проб питания шламовой флотации сильвинитовой обогатительной фабрики на процесс дальнейшего обогащения сильвинитовой руды. Показано, что использование комбинированного способа очистки (ультразвуковая обработка с последующим гравитационным обесшламливанием руды) на стадии шламовой флотации повышает эффективность очистки минерального сырья от нерастворимых примесей и снижает потери хлорида калия со шламами. Повышение извлечения нерастворимого остатка в слив гидроциклонов при комбинированном способе обесшламливания без дополнительного расхода реагентов приведет к снижению нормы расхода реагентов на механическое обесшламливание, сокращению фронта шламовой флотации и увеличению производительности оборудования в технологии обогащения сильвинитовой руды флотационным способом.

В работе [102] проведены исследования по разработке эффективных собирателей глинисто-карбонатных примесей при флотационном обогащении калийных руд. Показано, что использование собирателей шламов в виде эмульсолов на основе карбоновых кислот (использования сочетания полиакриламида с эмульсолами ЭМ-1 и Аквол в качестве собирателя глинисто-карбонатных шламов) обеспечивает их высокую устойчивость к высаливающему действию электролитов и интенсифицирует шламовую и последующую сильвинитовую флотации калийной руды.

Несмотря на высокую эффективность перечисленных методов, важно выделить и основные недостатки, связанные с высокими энергетическими

затратами (например, при применении ударно-центробежной мельницы с целью снижения количества переизмельчённых фракций и улучшения качества раскрытия кристаллов хлористого калия, энергозатраты на измельчение руды остаются высокими), недостаточной эффективностью удаления шламов, содержание которых при дальнейших операциях по флотационному обогащению сильвина будут снижать эффективность действия собирателей, с зависимостью данного метода от дополнительного и дорогостоящего оборудования (требуется установка и эксплуатация дополнительных сложных и дорогих устройств, например, гидросепараторов и специальных мельниц), которые увеличивают капитальные и эксплуатационные затраты калийных предприятий); а также с экономичностью, дефицитностью и экологичностью использования предложенных реагентов.

#### *Применение новых реагентов сильвиновой флотации*

В работе [103] синтезирован и исследован новый реагент-собиратель сильвиновой флотации – поверхностно-активное вещество Gemini, N,N'-бис(октадецилдиметил)-1,4-бутандиаммонийдибромид (BOBD), которое было рекомендовано в качестве собирателя для пенного флотационного отделения сильвина от галита. Эффективность BOBD сравнивалась с результатами, полученными при использовании традиционного мономерного поверхностно-активного вещества гидрохлорида октадециламина (ОАН). Результаты лабораторной флотации показали, что BOBD обладает высокой собирающей способностью и значительной селективностью по отношению к галиту при нейтральном pH. Кроме того, BOBD показал более высокую эффективность в процессе обезвоживания, чем ОАН. Результаты флотации (степень извлечения и содержания KCl), полученные с собирателем BOBD, были выше, чем результаты, полученные с более высокими дозировками обычного мономерного поверхностно-активного вещества ОАН.

В исследовании Титкова С.Н. и др. [62] рассмотрена технология обратной флотации карналлита с применением реагента ацилморфолина, адаптированная для обогащения карналлитовых руд Верхнекамского месторождения. Представлены результаты исследований сорбционных и флотационных свойств ацилморфолина различного состава. Показана возможность повышения эффективности действия ацилморфолина и снижения их расхода в 1,5–2 раза. Разработаны технологические и реагентные схемы подавления глинисто-карбонатных шламов при флотации галита. Авторами обсуждается возможность применения галитовой флотации для предварительного обогащения калийных руд. Результаты исследований позволили снизить себестоимость производства обогащенного карналлита и расширить область применения галитовой флотации.

В статье [7] изучен процесс обогащения калийной руды с добавлением в базовую собирательную смесь индустриальных масел И-8А, И-12А, И-30А в качестве дополнительного гидрофобизатора. В результате исследования установлено, что введение индустриальных масел в систему флотации обеспечило извлечение  $KCl$  на том же уровне, что и при использовании коллективной смеси с жидкими парафинами, и составило 93,25–94,86 %, что на 10,2–11,5 % выше, чем при использовании собирательной смеси без неполярных реагентов. Преимуществом использования индустриальных масел в собирательной смеси является их меньшая стоимость ( $\leq 35$  %) по сравнению с жидкими парафинами.

В исследовании [104] коллектив авторов использовал хлорид аммония в качестве нового депрессанта и додецилморфолин в качестве собирателя в процессе обратной флотации. Лабораторные флотационные испытания показали, что извлечение  $NaCl$  увеличилось до 97 % после добавления  $NH_4Cl$ , в то время как извлечение  $KCl$  снизилось до  $<1$  %. Примечательно, что  $NH_4Cl$  действовал не только как селективный депрессор  $KCl$ , но и активировал флотацию  $NaCl$ . Измерения ИК-Фурье спектроскопии показали, что  $NH_4Cl$  физически



адсорбируется на поверхности  $KCl$  и  $NaCl$ . Эксперименты по изучению адсорбционной ёмкости и моделированию молекулярной динамики подтвердили более эффективную адсорбцию  $NH_4Cl$  на поверхности  $KCl$ , чем на поверхности  $NaCl$ . Кроме того, поверхность минерала  $KCl$  была более гидрофильной, а поверхность  $NaCl$  – более гидрофобной.

В работе [20] коллективом авторов АО «ВНИИ Галургии» приведены результаты исследований по изысканию новых реагентов-вспенивателей, входящих в состав катионного собирателя для флотации сильвина, альтернативных применяемым в настоящее время на фабриках ПАО «Уралкалий» гликолевому эфиру (флотофабрики Березниковского участка Верхнекамского месторождения) и смеси оксаля и полиэтиленгликоля (флотофабрики Соликамского участка). Определены наиболее перспективные вспениватели с позиции эффективности флотации и стоимости реагентов. Выявленные реагенты (флотанол С-07 и реагенты фирмы «Сутес») значительно активизируют флотацию хлористого калия и примерно в 2 раза снижают расход амина по сравнению с использованием смеси «Оксаля» и полиэтиленгликоля, что способствует уменьшению затрат на производство хлористого калия, несмотря на более высокую их стоимость по сравнению со смесью «Оксаль» + ПЭГ.

В работе [105] представлены результаты испытаний, направленных на определение наиболее подходящего(ых) модифицирующего(их) реагента(ов) и оптимальной дозировки для оптимизации качества и извлечения  $KCl$ , а также на оценку различных флокулянтов, используемых при флотационном обесшламливании, с целью определения факторов, влияющих на эффективность флотационного обесшламливания. Сделан вывод, что гуаровая камедь является наиболее эффективным нерастворимым депрессором шлама для руд в лабораторных условиях. Депрессирующее действие гуаровой камеди даже при малых дозировках (50 г/т) имеет высокое значение. Карбоксиметилцеллюлоза

проявляет низкую депрессивную способность при небольших дозировках, а с повышением дозировки до 200 г/т способность к депрессии шламов возрастает. Синтетические полиакриламиды нельзя считать реагентами-депрессорами нерастворимых шламов, поскольку значительное количество нерастворимых шламов, присутствующих в питании сильвиновой флотации, поступает во флотационный концентрат. Анионогенные флокулянты увеличивают извлечение нерастворимых шламов при использовании вместо неионогенного флокулянта в той же дозировке.

В исследовании [21] автор проводит анализ работы калийных флотационных фабрик, который указывает на то, что в отсутствие недорогого и эффективного реагента-депрессора в производстве применяются схемы глубокого предварительного обесшламливания руды, что обеспечивает низкое содержание н.о. в питании флотации сильвина и хорошие ее показатели, но обуславливает образование значительного количества жидких глинисто-солевых отходов, увеличивающего общие потери КС1 и ухудшающего экологию производства. Применение недорогого и эффективного депрессора шламов (например, депрессора КС-МФ) и вспенивателей с сильными диспергирующими свойствами позволяет по-новому подойти к структуре технологической схемы калийной флотационной фабрики, а именно: уменьшить количество предварительно выделяемых шламов с осуществлением флотации сильвина при содержании н.о. в питании флотации 1,0-1,8 %; подавить отрицательное влияние остаточного количества шламов увеличенным расходом депрессора с выводом оставшегося количества шламов вместе с отфильтрованными хвостами флотации, что в итоге упростит схемы обесшламливания руды, уменьшит количество жидких отходов, улучшит водный баланс производства, повысит извлечение готового продукта, улучшит экологию» [21].

В патенте на изобретение [106] коллективом авторов под руководством Титкова С.Н. предложен способ флотационного обогащения калийных руд,

включающий измельчение, классификацию, флотационное обесшламливание руды и флотацию сильвина с кондиционированием питания сильвиновой флотации с реагентом депрессором шламов и собирателем сильвина, отличающийся тем, что в качестве депрессора шламов применяется продукт поликонденсации карбамида, формальдегида, аммиака и полиэтиленполиамина с весовыми соотношениями карбамида, формальдегида, аммиака и полиэтиленполиамина в интервале  $1:(1,12\div 2,70):(0,03\div 0,15):(0,010\div 0,049)$ , соответственно. Реализация данного способа позволяет снизить потери полезного компонента с отходами производства и уменьшить затраты на производство.

В работе [107] выполнен комплекс исследований по разработке и применению новых видов ПАВ-аминов, полученных на основе жирных кислот соапстока (отстой, образующийся в результате щелочного рафинирования растительных масел и жиров в жироперерабатывающей промышленности), для флотации сильвинитовых руд на основе вторичного сырья. Доказана возможность рационального и целевого использования данного сырья для создания эффективных импортозамещающих флотореагентов для обогащения сильвина. Определены оптимальные условия проведения процесса выделения жирных кислот из соапстока и синтеза на их основе смеси алифатических аминов: сначала жирные кислоты превращают в амиды при  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов под действием аммиака. Полученный амид далее переводят в нитрилы в присутствии катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $270\text{--}295\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для получения смесей аминов чистотой 98 % необходимо проводить гидрирование нитрилов в присутствии никелевого катализатора при температуре  $170\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Авторами установлено, что флотируемость сильвина повышается при совместном использовании амина и жидкого парафина, что также связано с высоким содержанием фракции  $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{24}$  в амине и циклических соединений в жидком парафине.

Основные недостатки данного метода интенсификации реагентов сильвиновой флотации связаны в первую очередь с экономичностью, дефицитностью и экологичностью использования новых реагентов.

#### *Использование новых реагентных режимов*

Кроме создания новых и модернизации уже существующих флотационных реагентов, «важным является реагентный режим, под которым подразумевается ассортимент применяемых реагентов, их расход, порядок подачи в процесс и время контакта с пульпой. Для эффективного управления процессом флотации необходимо исследовать факторы, влияющие на расходы реагентов, а для этого, в свою очередь, исследовать принципы построения технологической схемы обогащения, выявить цели управления, возмущения и управляющие воздействия. Кроме того, без стабилизации некоторых параметров или приведения их к оптимальному режиму проведение мероприятий по управлению реагентным режимом окажется неэффективным из-за наложения многих возмущающих факторов» [91]. Для эффективного ведения процесса флотации допускается небольшой избыток реагентов по отношению к оптимальному расходу, т.к. значительное превышение содержания реагентов над оптимальным расходом приводит не только к дорогостоящим потерям, но и может существенно ухудшить извлечение ценного продукта [25]. Наиболее существенное влияние на расход реагентов в пульпе оказывает неравномерная подача руды. В этих условиях должен использоваться метод пропорционального регулирования для обеспечения требуемой концентрации реагентов в пульпе и расхода его на тонну руды. Однако регулирование соотношения реагенты–руда не учитывает изменения свойств руды. Поэтому более совершенным является дозирование реагентов по содержанию полезного компонента и нерастворимого остатка в руде при стабилизации расхода руды с учётом размеров частиц компонентов [108,109].

Коллектив авторов [15] при исследовании флотации сильвинитовых руд обнаружил, что разница в скорости флотации сильвина и галита уменьшается с увеличением дозировки собирателя, что приводит к высокому содержанию  $\text{Na}^+$  в сильвиновом концентрате. Было обнаружено, что сильвин, связанный с галитом, является основной причиной флотации галита в соответствии с флотационными кинетическими тестами и анализом SEM-EDS. Авторами была предложена новая технологическая схема флотации, при которой собиратель вводится в небольшом количестве для увеличения разницы скоростей флотации между сильвином и галитом, что является эффективным методом снижения содержания  $\text{Na}^+$  в сильвиновом концентрате. По сравнению с действующей схемой флотации новая технологическая схема позволяет не только улучшить разделение сильвина и галита, но и снизить расход собирателя в процессе флотации.

В работе Алиферовой С.Н. [218] исследовалась активация процессов флотации шламов и сильвина при обогащении калийных руд на основе разработки новых реагентных режимов с учётом изменчивости минерального состава водонерастворимых примесей. Было обнаружено, что флотация шламов наиболее эффективна высокооксиэтилированными алкилфенолами и высокомолекулярным полиакриламидным флокулянтom с анионностью 1,2-1,4 мг-экв/г, также было обнаружено, что повышение эффективности действия первичных алифатических аминов при флотации сильвина обеспечивается путём изменения в них соотношения октадециламина и гексадециламина. Применение на флотационной фабрике ОАО «Сильвинит» нового высокомолекулярного полиакриламидного флокулянта (Аккофлок А97) и собирателя шламов оксиэтилированного алкилфенола Неонол АФ 9-25 повысило эффективность и селективность флотационного обесшламливания калийных руд, уменьшило расход собирателя в цикле сильвиновой флотации на 15 % и увеличило извлечение хлористого калия в товарный продукт в среднем на 0,6 %.

Данный способ повышения эффективности реагентов сильвиновой флотации имеет определённые недостатки, такие как: сложность в разработке оптимальных режимов (необходимо учитывать множество факторов, влияющих на расходы реагентов, включая ассортимент, порядок подачи, время контакта с пульпой и параметры технологической схемы. Это делает процесс разработки и внедрения оптимальных режимов реагентов сложным и трудоёмким); избыточное использование реагентов (для обеспечения стабильности процесса допускается небольшой избыток реагентов по отношению к оптимальному расходу, однако значительное превышение содержания реагентов может привести к дорогостоящим потерям по реагентам и ухудшению извлечения ценного продукта); введение новых реагентных режимов часто требует изменения существующих технологических схем флотации, что может быть сложным и дорогостоящим процессом.

#### *Модернизация флотационного оборудования*

В работе Титкова С.Н. и др. [110] проведены исследования возможности применения колонной флотации для обесшламливания калийных руд. Показано, что флотационное извлечение водонерастворимых легкошламуемых примесей в колонной машине современной конструкции позволяет осуществить эффективное обесшламливание руды с высокоселективным флотационным выделением в одну стадию нерастворимых примесей из фракции руды крупностью менее 0,4 мм с получением шламового продукта с отвальным содержанием хлористого калия в твердой фазе не более 5 %; уменьшить расход флокулянта в 2 раза вследствие проведения флотации шламов в колонной флотомашине без интенсивного гидромеханического воздействия на комплекс флокула шламов – пузырек воздуха.

Коллективом авторов [111] с целью интенсификации процесса флотации, направленной на повышение качества флотационного концентрата при уменьшении трудозатрат, связанных с проведением процесса, предложено

использовать способ каскадной флотации, совмещенного с методом вторичного обогащения. Сущность способа каскадной флотации состоит в том, что создание пены в поверхностном слое осуществляется за счет струй маточного раствора, подаваемых на поверхность пульпы через специальные форсунки, обеспечивающие эжекционный подсос атмосферного воздуха. Аэрированная воздухом струя маточного раствора ударяется о поверхность пульпы и при этом увлекает с собой вглубь жидкой фазы дополнительное количество воздуха, который затем подымается вверх в виде мелко дисперсных пузырьков, создавая на поверхности пульпы минерализованный слой пены.

В статье [112] представлен перечень основного технологического оборудования от ведущих производителей, предложена технологическая схема современной калийной флотационной фабрики с применением как традиционного оборудования, используемого в калийной отрасли, так и вновь внедряемого и осваиваемого современного оборудования, благодаря чему возможно получение высококачественных калийных удобрений с минимальными потерями основного вещества и высокими технико-экономическими показателями.

В работе Лавриненко А.А. [217] исследованы физические эффекты, возникающие при взаимодействии флотационных фаз в условиях вертикальных знакопеременных колебаний среды с целью развития теории процесса пневмопульсационной колонной флотации и создания высокопроизводительных колонных аппаратов, которые были успешно испытаны и внедрены при обогащении сильвинитовых руд Верхнекамского месторождения ОФ ОАО «Уралкалий» (ныне ПАО «Уралкалий»).

При модернизации флотационного оборудования важно учитывать тот факт, что замена и обновление текущих аппаратов требуют значительных финансовых вложений, кроме того, внедрение новых технических и

технологических решений, таких как колонная и каскадная флотации, требует адаптации существующих технологических процессов и обучению персонала новым методам работы, что может привести к временной остановке производства и снижению его эффективности на этапе перехода. Новое оборудование может требовать более сложного обслуживания и более высоких эксплуатационных затрат.

*Нетрадиционные энергетические методы повышения эффективности реагентов*

#### *Магнитная обработка*

Применение магнитных полей для интенсификации процессов флотации проводятся многими учёными и исследователями-инженерами как в нашей стране, так и за рубежом. Данный метод привлекателен своей технологической простотой и минимальными затратами при внедрении. В общем случае методика магнитной обработки заключается в пропускании воды или водных систем (рудные суспензии, растворов реагентов) через магнитные поля. Эти поля создаются с помощью электромагнитов, питаемых постоянным или переменным током. Напряженность магнитного поля варьируется от десятков до 2—3 тыс. Э ( $1 \text{ А/м} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ Э}$ ). Воду или водную систему пропускают через магнитные поля по трубе из диамагнитного материала (стекло, пластмасса, асбоцемент и др.) [183].

Работы [184] по изучению омагничивания водных растворов флотационных реагентов указывают на то, что после магнитной обработки может образовываться новое соединение. Так в обычных условиях при добавлении раствора нитрата свинца к раствору едкого калия образуются мелкие звёздчатые кристаллики гидроксида свинца. Однако действие магнитного поля изменяет ход химической реакции в водной среде: образуется иное соединение — карбонат свинца.



В работе [185] после виброструйной магнитной активации нефтешламов рудника «Интернациональный» была получена водонефтяная эмульсия, которая характеризовалась тонким диспергированием водного раствора и солей и обладала хорошими собирательными свойствами. При применении обработанной водонефтяной эмульсии извлечение алмазов в концентрат достигло 99,1%, что на 5,6% выше, чем при использовании в качестве собирателя мазута флотского Ф-5.

Была исследована [186] возможность повышения технологических показателей флотации графитовой руды после обработки воды в магнитном поле, после которой установлено повышение качества графитового концентрата на 3,78 % при увеличении извлечения углерода на 7,74 %. Кроме того, было изучено влияние напряженности магнитного поля на свойства двухфазных пен из раствора реагента ВКП.

Также в некоторых моментах [187, 188] оказывалась полезной магнитная обработка растворов реагентов и безводных реагентов. Например, обработка раствора олеата натрия увеличивала адсорбцию данного реагента на фосфорите, флюорите, доломите и кварце. Обработка 1 %-го водного раствора жидкого стекла усиливала подавляющую способность этого реагента.

При этом важно отметить то, что физическая сущность процессов, происходящих при магнитной обработке воды и водных систем, до конца не выяснена [183, 189]. Существующие гипотезы сводятся к тому, что происходит изменение структуры воды под действием магнитного поля. Имеется множество разноречивых сведений об изменениях в магнитном поле таких свойств воды, как вязкость, плотность, электропроводность, поверхностное натяжение и некоторых других. Для флотационных систем особый интерес представляют следующие феномены: эффективность магнитной обработки воды возрастает с повышением в ней концентрации различных ионов; в результате магнитной обработки сильно изменяется поверхностное натяжение растворов ряда

флотационных собирателей; смачиваемость минералов водой после воздействия на неё магнитного поля также изменяется; при определенных режимах магнитной обработки значительно возрастает химическая активность растворённого в воде кислорода.

Несмотря на простоту и существенный технологический эффект, магнитную обработку флотационных систем нельзя признать достаточно подготовленным к внедрению в практику по причине низкой воспроизводимости результатов, а также зависимость действия магнитного поля от состояния магнитного поля Земли, солнечной активности и других ещё не изученных факторов [183, 189].

#### *Обработка электрическим током*

Принцип воздействия электрическим током на растворы флотационных реагентов основан на электрохимических процессах, которые происходят в растворе под воздействием электрического поля. Основные принципы, лежащие в основе этого воздействия, включают следующие аспекты [190]:

- электрический ток вызывает электролиз, при котором происходят окислительно-восстановительные реакции. В зависимости от природы реагентов и условий электролиза (напряжение, плотность тока, тип электродов), могут происходить изменения в химической структуре и активности реагента [191].
- электрическое поле может изменить заряд поверхностей минеральных частиц и молекул флотационных реагентов, что может способствовать увеличению адсорбции и изменению гидрофильности/гидрофобности [190, 192].
- электрические силы могут помочь разрушить агломераты мелких частиц. Это улучшает их дисперсию в растворе и повышает эффективность флотации [193].
- появление в пульпе атомарных кислорода и водорода, энергично воздействующих на поверхность минералов [194].

В работе [193] описывается электрохимическая обработка (ЭХО) раствора амина при постоянном электрическом токе в бездиафрагменной ячейке. Результаты экспериментальных исследований показали, что ЭХО амина при напряжениях ниже потенциала разложения воды ( $< 1,2$  В) повышает его активность по отношению к кварцу, способствуя повышению его извлечения в пенный продукт на 6-7 %.

В работах [191, 195] установлено, что флотационные свойства таких реагентов, как ксантогенаты жирных кислот, сернистый натрий и др., усиливаются после обработки электрическим током. При пропускании постоянного электрического тока через перемешиваемый раствор ксантогената на аноде происходит окислительный процесс с образованием тонкодисперсных капелек диксантогенида. Окисляя таким путем часть ксантогената, получают эмульсию диксантогенида в растворе ксантогената, использование которой в качестве собирателя позволяет улучшить показатели флотации ряда руд.

Было подтверждено [191] в полупромышленных и промышленных условиях, что флотация с бутиловым ксантогенатом, частично окисленным с помощью электрического тока, обеспечивает более высокое извлечение свинца и цинка из колчеданной руды, а также получение более качественного коллективного концентрата из сульфидной ртутно-сурьмяной руды.

Несмотря на перспективность данного метода обработка электрическим током имеет существенные недостатки, которые могут ограничивать её применение в промышленности [183]: процесс требует значительных затрат электроэнергии, что может увеличивать операционные расходы, что особенно актуально для крупномасштабных производственных процессов, где используемая энергия составляет существенную часть затрат; контроль и регулирование параметров процесса, таких как напряжение, плотность тока и время обработки, требуют точной настройки и постоянного мониторинга – малейшие отклонения могут привести к нежелательным изменениям в свойствах

реагентов и эффективности флотации; электроды, используемые в процессе, подвержены коррозии и износу, особенно при работе с агрессивными растворами, что может привести к дополнительным затратам на замену и обслуживание оборудования; электрохимические реакции могут приводить к образованию побочных продуктов, которые могут быть токсичными или требовать дополнительной стадии очистки; работа с электрическим оборудованием в условиях влажной среды требует строгого соблюдения мер безопасности для предотвращения коротких замыканий, электрических ударов и других аварийных ситуаций.

Перечисленные выше способы интенсификации реагентов сильвиновой флотации имеют как свои преимущества, так и недостатки. Перспективным способом повышения эффективности флотационных реагентов, характеризующимся отсутствием указанных недостатков других методов, является ультразвуковая обработка растворов флотационных реагентов. Благодаря ультразвуковой кавитации и повышению температуры растворов реагентов за счёт воздействия высокоэнергетического ультразвукового облучения, изменяются многие физико-химические свойства реагентов, вследствие чего повышаются технологические показатели основной сильвиновой флотации (выход пенного продукта, содержание сильвина в пенном продукте, а также извлечение  $KCl$ ). Кроме того, акустическая кавитация создаёт однородное и равномерное воздействие на реагенты; возможно контролировать температуру и мощность облучения, что важно при минимизации денатурации и разложения частиц реагентов; ультразвуковая обработка является малоэнергоёмким, безопасным для человека и экологичным методом интенсификации флотационных реагентов, проста при монтаже и обслуживании [113, 121, 155].

В последующих разделах диссертационной работы доказывается эффективность и перспективность использования способа 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; также получены положительные результаты опытно-промышленных испытаний влияния ультразвуковой обработки собирательной смеси реагентов на эффективность основной сильвиновой флотации, проведённых на флотофабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий».

Ниже представлен теоретический обзор возможностей применения ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд, включающий теоретические основы сонохимии, влияние сонохимии на флотацию минеральных руд, а также примеры использования ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд.

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

#### **1.3.1 Основы сонохимии**

Сонохимия, или звукохимия, изучает взаимодействия мощных акустических волн с веществом, при которых возникают химические и физико-химические эффекты. Для возникновения данных эффектов в среде (обычно – в жидкости) необходимо действие акустических волн достаточной мощности – т.н. сонолиз, при котором происходит образование и рост парогазовых пузырьков в жидкости, которые колеблются, пульсируют, быстро сжимаются и схлопываются. Образование и изменения такого рода пузырьков называется кавитацией (нарушение сплошности жидкости). Кроме кавитации в процессе ультразвуковой обработки также возникает сила акустического излучения. При этом, если кавитация связана с поведением динамики парогазовых пузырьков, то

сила акустического излучения относится к движению частиц или пузырьков в звуковом поле [113,174].

Одновременно с кавитацией и силой акустического излучения в звуковом поле могут возникать различные физико-химические эффекты: сонолюминесценция (свечение жидкости), диспергирование твёрдых тел, эрозия их поверхности, эмульгирование (образование эмульсий несмешивающихся жидкостей). Перечисленные физико-химические эффекты, возникающие под действием ультразвука, оказывают значительное влияние на протекание физико-химических реакций в акустическом поле, которые отличаются большим разнообразием: ускорение некоторых химических реакций за счёт эмульгирования жидких компонентов, диспергирование твёрдых компонентов реакции или катализаторов, дегазации или, наоборот, образования более мелких пузырьков газа, предотвращения коагуляции или, наоборот, агрегация частиц вещества, десульфурация, интенсификация перемешивания и т.д. [114,115,174].

Как известно [116,117], парогазовые зародыши изначально существуют в жидкой среде (например, в воде). Кавитация является разновидностью гетерогенной кавитации, которая описывает зарождение и динамику (поведение) пузырьков в жидкой среде. На основе уравнений идеального одиночного пузырька Rayleigh [118] и движения кавитационного пузырька Plesset [119] Noltingk и Neppiras [120] получили модифицированное уравнение (1.1) с учётом изменения температуры в процессе кавитации:

$$P_B(T_\infty) - P_\infty(t) = \frac{2\sigma}{R} + \rho_L \left( \ddot{R}R + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) + 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \left( P_\infty(0) - P_V(T_\infty) + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3k} \quad (1.1),$$

где  $R$  – радиус пузырька;  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$  – плотность, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, соответственно;  $P$  – давление газа в жидкости;  $T_\infty$  – неизменная температура жидкости;  $k$  – отношение теплоёмкостей.

«После численного интегрирования уравнения (1.1) можно получить кривую с сильной нелинейностью [121]». На рисунке 1.1 показаны кривые изменения размера пузырька под действием ультразвука с частотой 20 кГц, построенные по уравнению (1.1) [174].

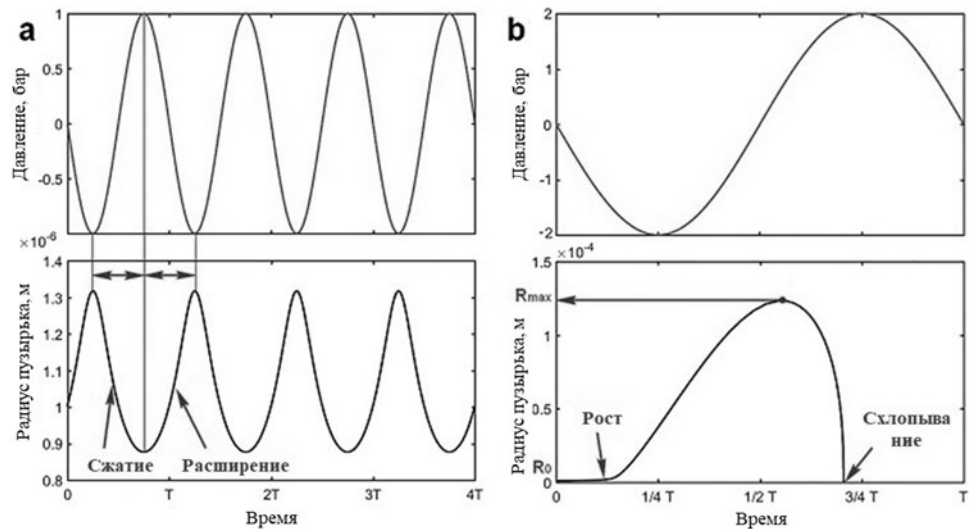


Рисунок 1.1 – Воздействие ультразвука частотой 20 кГц на рост и схлопывание переходного пузырька из зародыша размером 1 мкм:  $T$  – период; а – максимальное давление в 1 бар (100 кПа); б – максимальное давление в 2 бара (200 кПа) [121]

При максимальном давлении в 1 бар зародыши радиусом 1 мкм бесконечно колеблются в воде, не увеличиваясь в размерах. Однако при достижении давления в 2 бара зародыши быстро увеличиваются в размерах, а затем схлопываются в течение одного периода. Этот феномен известен как «переходная, или инерционная кавитация». При схлопывании кавитационного пузырька локально возникают высокая температура (5 000 °С) и высокое давление (2 000 атм.). Схлопывание зародышей также является причиной кавитационного эффекта [174].

Однако в уравнениях Rayleigh–Plesset–Noltingk–Neppiras не учитываются взаимодействия пузырьков между собой, при этом данные уравнения могут применяться только для одиночного кавитационного пузырька в условиях, когда

пузырёк неподвижен (стоячая волна) [174]. В работе [122] получены уравнения динамики пузырька в кавитационном поле с учётом взаимодействия пульсирующих и совершающих поступательное движение пузырьков. При этом анализ полученной системы уравнений для динамики пузырька в кавитационном поле указывает на то, что кавитационное поле – это не просто сумма большого числа пульсирующих совместно и независимо друг от друга пузырьков, а сложная система, между элементами которой существуют многочисленные и разнообразные связи.

Как видно выше, при повышении давления динамика парогазовых зародышей существенно изменяется. С целью обозначения минимально необходимого давления, которое требуется для изменения динамики пузырьков, используют термин «кавитационный порог» [123]. Динамика пузырьков (их поведение) в акустическом поле подразделяется на три типа: осцилляция (колебание), рост и схлопывание [124]. Минимальное давление, которое требуется для перехода от осцилляции к росту пузырька, называется «диффузионным порогом». Если же давление продолжит увеличиваться, то пузырёк перейдёт от роста к схлопыванию. При этом минимальное давление, которое требуется для данного процесса, называется «порог Блейка» (или «нижний переходный порог кавитации»). Таким образом, повышение давления является основной причиной изменения поведения пузырьков или парогазовых зародышей [125]. Однако если размер пузырька больше, чем его резонансный радиус, то дальнейший рост пузырька будет ограничиваться, в этом случае пузырёк будет расширяться до тех пор, пока не выйдет на поверхность воды [126]. С помощью перечисленных порогов кавитации можно предсказать поведение пузырьков при различных акустических условиях [127,174].

Ультразвуковое воздействие на пузырьки будет усиливаться, если размер пузырька близок к резонансному радиусу этого пузырька. Резонансный радиус пузырька зависит от частоты звукового поля (1.2) [128]:



$$\omega_r = \frac{1}{R_0 \sqrt{\rho_L}} \left[ 3k \left( P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} - P_v \right) - \frac{2\sigma}{R_0} - \frac{4\mu^2}{\rho_L R_0^2} \right]^{1/2} \quad (1.2),$$

где  $\omega_r$  – резонансная частота пузырька;  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$  – плотность, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, соответственно;  $P_0$  – гидростатическое давление;  $R_0$  – радиус пузырька;  $k$  – отношение теплоёмкостей.

Сила акустического излучения возникает из-за градиента давления вокруг частиц или пузырьков, который становится особенно заметным в ультразвуковом поле стоячей волны [129]. При этом сила акустического излучения, воздействующая на пузырьки, будет отличаться от силы, направленной на частицы, которая зависит только от размера пузырьков.

### 1.3.2 Влияние сонохимии на флотацию

Кавитация и сила акустического излучения являются основными эффектами ультразвука, возникающие в воде, которые зависят от различных факторов воздействия. При этом кавитационные эффекты изменяются при разных частоте и давлении и в зависимости от типов кавитационных порогов подразделяются на два вида: переходная и стабильная кавитации. Именно различные виды кавитации, а также сила акустического излучения могут изменять эффективность флотации [174].

Например, используя низкочастотный ультразвук (20–50 кГц), будет проявляться переходный вид кавитации: при схлопывании переходных кавитационных пузырьков наблюдаются такие эффекты, как удаление частиц или оксидных плёнок с поверхности кристаллов, диспергирование. При этих частотах ультразвука на вещество оказывает влияние не само ультразвуковое воздействие, а схлопывание кавитационных пузырьков. В работе [121] показано кратковременное воздействие переходной кавитации на газовый пузырёк и каплю масла, находящиеся в воде. Пузырёк и капля масла формировались и

закреплялись на пружинной игле. При схлопывании кавитационных пузырьков пузырек и капля масла разрушаются мощным струйным потоком. Благодаря переходной кавитации крошечные пузырьки отрываются от большого пузыря, а капли масла диспергируются [174].

Кроме того, гидрофобная поверхность минерала под воздействием ультразвука может подвергаться глубокой очистке от гидрофильных частиц вследствие образования переходных кавитационных пузырьков. После чего поверхность минерала становится более гидрофобной, что позволяет ей лучше флотироваться [130].

Важно отметить, что после переходной кавитации локально возрастают температура (5 000 °С) и давление (2 000 атм) [131], под действием которых могут разрываться молекулярные связи на две свободнорадикальные молекулы со свободным электроном, например, молекулы воды на радикалы:  $\cdot\text{H}$  и  $\cdot\text{OH}$  [132]. При этом свободные радикалы могут соединяться друг с другом, что приводит к различным реакциям, например, к реакциям окисления [133,174].

При дальнейшем увеличении частоты ультразвука (до 1 000 кГц) влияние переходной кавитации ослабевает, тогда как влияние стабильной кавитации и силы акустического излучения на парогазовые пузырьки возрастает. В отсутствие переходной кавитации и вызванной ею схлопываний пузырьков стабильные кавитационные пузырьки начинают образовываться на поверхности частиц, при этом сила акустического излучения направлена не на частицы, а на парогазовые пузырьки, благодаря чему частицы начинают агрегироваться [134]. Большое количество пузырьков образуется за счет диффузии и коалесценции. Вследствие чего, стабильные пузырьки, образуясь на гидрофобной поверхности минерала, могут улучшать его флотирруемость [135]. Как правило, размер стабильных кавитационных пузырьков намного меньше, чем у обычных флотационных пузырьков, что полезно для повышения эффективности столкновения с небольшими частицами при флотации [136,174].

На частоте более 1 000 кГц (1 МГц) влияния кавитационных эффектов ослабевают, при этом значительным становится влияние силы акустического излучения на частицы, благодаря чему проявляется интересный эффект «акустофорез» (направленное расположение частиц под действием ультразвуковых стоячих волн) [137]. Акустофорез аналогичен электрофорезу капель в электростатическом поле. Акустические стоячие волны способствуют агрегации однородно взвешенных частиц благодаря разнице в плотности и величине сжимаемости между диспергированной частицей и жидкостью. Направление расположения частиц зависит от знака коэффициента акустофореза. Такие агрегированные частицы образуют полосы, которые и способствуют слиянию частиц [138,174].

### **1.3.3 Использование ультразвуковой обработки при флотации минеральных руд**

Применение ультразвука в процессе флотационного обогащения полезных ископаемых может оказывать положительное влияние на извлечение ценных продуктов. В работах [139,140] авторы сообщают, что модификация поверхностей минеральных частиц за счёт ультразвуковой кавитации может вызвать значительные изменения в адсорбции собирателей на минеральных поверхностях, что, соответственно, повлияет на эффективность флотации [174].

Исследования влияния ультразвука на эффективность минеральной флотации включают два разных направления: ультразвуковая обработка пульпы или флотационных реагентов до флотации, при этом рассматриваются процессы эмульгирования или диспергирования реагентов, удаление оксидных плёнок с поверхности минеральной частицы, обесшламливание под действием ультразвукового поля; и ультразвуковая обработка в процессе флотации [174].

*Обесшламливание поверхности частиц минералов*

В процессе флотации различных минеральных руд глинисто-солевой шлам (ГСШ) налипает к поверхности ценного минерала, тем самым образуя на ней гидрофильную «броню», из-за чего ухудшается адгезия между частицами и пузырьками или флотационными реагентами [141,142]. Основываясь на эффектах ультразвуковой кавитации, налёт ГСШ можно удалить с поверхности минерала.

Вахрушев В.В. и др. [143] выявили, что при ультразвуковой обработке водно-солевых суспензий степень обесшламливания сильвинитовых руд повышается на 20-38 % за счёт диспергирования агрегатов нерастворимого остатка, имеющих низкую энергию связи между частицами, и эффекта кавитации, вызывающего образование и разрыв микропузырьков на границе раздела фаз сильвин-частица ГСШ.

Bandini и др. [144] исследовали очистку поверхности кварца от шлама с помощью ультразвуковой ванны. Эффективность очистки определяли с помощью спектрофотометра UV-Vis NIR, чтобы показать удаление шламовых налётов в отсутствие и при наличии ультразвуковой обработки. После обработки звуковыми волнами мощностью 150 Вт в течение 10 минут доля удаленных шламов увеличилась с 20 % до 95 % при pH 4.

Altun и др. [140] изучали влияние ультразвуковой обработки на флотационные характеристики горючих сланцев. Процесс флотации горючего сланца фракции <150 мкм проводили при УЗ-обработке мощностью от 50 до 250 Вт. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что после ультразвуковой обработки из пор и полостей поверхности флотационного концентрата высвобождаются мелкие неорганические частицы. Кроме того, анализ дифракции рентгеновских лучей флотационного концентрата показал, что неорганическая составляющая значительно уменьшилась. В результате зольность двух образцов горючих сланцев при ультразвуковой обработке была снижена на 23 % и 35 %.

В работах Лановецкого С.В. и Нисиной О.Е. [211, 212] изучалось влияние способа обогащения сильвинитовой руды на дислокацию сульфата кальция в агрегированных кристаллических частицах галита. Для оценки локализации примесей сульфата кальция в кристаллах галита были проведены исследования по влиянию гидромеханической и ультразвуковой обработки суспензии галитовых отходов на остаточное содержание  $\text{CaSO}_4$ . Было установлено, что для отделения частиц микропримеси сульфата кальция, слабо закреплённого на поверхности агрегатов галита, достаточно гидромеханической обработки суспензии солевых отходов, а для очистки от включений  $\text{CaSO}_4$ , внедрённых в поверхностный слой галитовых частиц за счёт окклюзии и адсорбции, эффективно использовать метод ультразвуковой обработки.

#### *Удаление оксидных плёнок*

Известно [145], что при флотации сульфидов и угля образуемая на поверхности флотируемых частиц оксидная плёнка снижает эффективность флотации. Например, на поверхности угля могут образовываться такие гидрофильные кислородсодержащие функциональные группы, как карбоксильная, фенольная, карбонильная, которые уменьшают вероятность адгезии и увеличивают вероятность отрыва частицы от воздушного пузырька из-за снижения гидрофобности поверхности угольных частиц [146]. Ультразвуковая обработка может использоваться в решении данной проблемы.

Misra и др. [147] обнаружили, что предварительная ультразвуковая обработка рудной суспензии улучшает флотационное извлечение арсенопирита. Флотацию образца арсенопирита размером 38–120 мкм проводили с использованием модифицированной трубки Холлимонта. После длительного воздействия ультразвуком знак электрокинетического потенциала изменился с отрицательного на положительный. При этом оксидная плёнка с поверхности минерала была удалена, так как частицы арсенопирита стали флотируемыми.

Сао и др. [148] изучали флотацию окисленного пирита с использованием ультразвуковой обработки с частотой 28 кГц и мощностью до 100 Вт. Образцы пирита окисляли в растворе  $H_2O_2$  в течение 12 и 20 мин. После ультразвуковой обработки в течение 20 с контактный угол смачивания пирита увеличился с 30 до 60 град. Кроме того, авторы исследования определили, что эффективность воздействия ультразвука на оксидную плёнку определяется длительностью и интенсивностью ультразвуковой обработки. При том более длительная ультразвуковая обработка может снизить гидрофобность окисленного пирита. Используя оптимальные режимы ультразвуковой обработки, степень извлечения железа улучшилось с 61,09 % до 81,03 %.

Хи и др. [149], используя результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оценили эффект ультразвуковой очистки от оксидной плёнки на поверхности угля. Образцы угля, окисленные в растворе  $H_2O_2$  (30 %) в течение 24 ч, были предварительно обработаны ультразвуковым излучателем, имеющим частоту 40 кГц, в течение 0, 3, 5, 10 и 20 мин. Отношение C–C/C–H увеличилось после ультразвуковой обработки в течение 10 минут, что указывает на то, что поверхность угля была очищена (обнажена), при этом оксидные плёнки были удалены ультразвуковой обработкой. Кроме того, результаты флотации показали, что максимальное улучшение степени извлечения было отмечено после обработки ультразвуком длительностью 10 минут.

Во многих работах также указывалось, что ультразвук может как удалять, так и создавать оксидную пленку на поверхности минералов [121,148,149]. Максимальная эффективность флотации достигается при оптимальной длительности ультразвуковой обработки. Однако после превышения оптимальной длительности ультразвуковой обработки поверхность частиц может снова окисляться, что отрицательно сказывается на эффективности флотации [174].

*Образование флотационных пузырьков*

Известно [150], что на эффективность флотации влияет размер флотационных (воздушных) пузырьков, который обратно пропорционален вероятности столкновения флотируемых частиц с пузырьком. Ранее авторы работы [151] обнаружили, что ультразвуковая обработка пульпы в процессе флотации уменьшает размер воздушных пузырьков, что положительно сказывается на эффективности флотации.

Образование более мелких воздушных пузырьков при ультразвуковой обработке может быть обусловлено двумя факторами: 1) стабильными кавитационными пузырьками, образующимися из парогазовых зародышей, и 2) небольшими пузырьками, которые образуются из более крупных пузырьков за счет эффекта схлопывания.

В то же время авторами работы [4] сообщалось, что с увеличением мощности ультразвукового воздействия на пульпу устойчивость агрегатов «пузырёк-частица» снижается из-за отрыва крупных частиц под действием акустического поля, тем самым ухудшая эффективность флотации сильвина фракции 0,5–1,0 мм.

Как и в случае с ультразвуковой обработкой минеральных поверхностей, содержащих оксидную плёнку, следует учитывать длительность и мощность воздействия ультразвука, чтобы эффект для флотации был максимальным [174].

### *Агрегация*

Под воздействием ультразвукового поля твёрдые частицы, капли масла или воздушные пузырьки могут агрегироваться, причём в ультразвуковых полях стоячей волны благодаря силе акустического излучения данный процесс можно контролировать [129].

Широко известно использование ультразвука в процессах разделения нефти и воды [138,152]. В данном случае капли масла, находясь в ультразвуковом поле стоячей волны, под воздействием силы акустического

излучения начинают агрегироваться. Однако применение ультразвукового агрегирования в процессах минеральной флотации мало изучено [174].

Chen и др. [153] исследовали флотацию угля с использованием ультразвуковой обработки. Было показано, что на поверхности угольных частиц образуются устойчивые кавитационные пузырьки, которые соединяются с другими угольными частицами, образуя агрегаты. После агрегации частиц скорость флотации заметно улучшилась. Извлечение флотации увеличилось с 57 % до 68 % при времени флотации 2 мин.

#### *Акустическое эмульгирование флотационных реагентов*

В практике флотационного обогащения полезных ископаемых иногда приходится иметь дело с нерастворимыми и труднорастворимыми в воде реагентами, эффективность использования которых в значительной степени зависит от их подготовки к флотации [198, 199]. В связи с этим важное значение приобретает проблема предварительного эмульгирования труднорастворимых реагентов [199, 200]. Наиболее эффективными являются методы эмульгирования флотационных реагентов с применением ультразвуковых и акустических устройств различного типа, обеспечивающие получение тонкодисперсных, однородных по гранулометрическому составу и стабильных эмульсий.

Эмульгирование веществ с помощью ультразвуковых колебаний впервые было осуществлено Wood и Loomis в 1927 году [201]. Первые эксперименты по ультразвуковому диспергированию флотационных реагентов были проведены Petersen в 1937 году [202]. С помощью пьезокварцевого преобразователя были получены однопроцентные эмульсии олеиновой и нафтеновых кислот и различного рода смол. Сравнительные испытания по флотации чистых минералов (кальцит, барит, флюорит, халькопирит и галенит) показали, что при использовании собирателей, эмульгированных ультразвуком, извлечение минералов в концентрат повышается.



Ouama и Tanaka отмечали [203], что предварительная ультразвуковая обработка раствора этилового ксантогената калия, используемого при флотации халькопирита и галенита, повышает скорость процесса и эффективность действия этого реагента.

Sun, Tu и Askerman эмульгировали разнообразные реагенты, обладающие большой вязкостью [204]. Применение эмульгированных ультразвуком собирателей для флотации битуминозного угля резко увеличило скорость процесса и на 30 % повысило извлечение горючих ископаемых в концентрат.

Ozkan и Kuyumcu определили [205], что расход собирателя, необходимого для флотации угля, уменьшился после его ультразвуковой обработки. При этом результаты показали, что извлечение угля увеличивается на 20–35 % при низкой дозировке обработанного ультразвуком реагента (100 г/л).

Kursun и Ulusoy полагали [206], что диспергирование ультразвуком при оптимальных условиях приводит к улучшению адсорбции собирателя на поверхности минеральных частиц.

Возможность ультразвукового эмульгирования флотационных реагентов, используемых для флотации чистых минералов, изучалась Кирилловым О.Д. [207]. Влияние эмульгированных аполярных реагентов на эффективность их действия при флотации различных минералов и руд изучалось Глембоцким В.А. и Байшулаковым А.А. [208, 209] Кроме того, Глембоцким В.А. был обоснован новый метод ультразвукового эмульгирования аполярных реагентов, основанный на том, что процесс их эмульгирования проводят не в воде, а в водном растворе гетерополярных собирателей (ксантогенатов, дитиофосфатов, мыл), а также сульфатов, сульфонов и различных неионогенных ПАВ. Совместно с Байшулаковым А.А. этот метод был развит и описан в работе [209].

Можейко Ф.Ф. и др. был описан способ [210], при котором возможно сократить расход карбоксиметилцеллюлозы (реагент-депрессор, например, при

флотации сильвинитовых руд) за счёт повышения эффективности действия и продления стабильности модифицированного ультразвуком раствора реагента.

Филипповым Л.О. и др. [213] изучалась возможность повышения селективности сильвиновой флотации между  $KCl$  и  $NaCl$  с помощью ультразвуковой обработки пульпы. Использование ультразвуковой обработки при кондиционировании реагентами и в процессе флотации примерно вдвое снизила извлечение  $NaCl$  в пенный концентрат (с 17,9 % до 9,9 %) и увеличила извлечение  $KCl$  с 89,9 % до 95,9 %. Десорбция коллектора с поверхности галита, не выявляемая методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, была предложена авторами как фактор, контролирующий селективное отделение малогидрофобных частиц при обработке ультразвуком.

#### **1.4 Обоснование цели и задач исследования**

Анализ научно-технической литературы показал, что повышение эффективности реагентов для улучшения технологических показателей флотации сильвинитовых руд является актуальной проблемой зарубежных и отечественных калийных предприятий. Перечисленные гипотезы и модели дают лишь удовлетворительное объяснение химии флотации водорастворимых солей с участием реагентов-собирателей. Большое количество факторов, которые необходимо учитывать при процессе флотации: кристаллическая решётка, размер ионов, поверхностный заряд, гидратация ионов и поверхностей минеральной частицы, растворимость собирателей и их комплексов, полярность и длина цепи собирателя. Кроме того, большое влияние на флотацию оказывают физические параметры (гидродинамика и перемешивание). Каждый параметр (физический или химический) может стать критическим для флотации при определённых условиях. Неудовлетворительность описания процессов с использованием приведённых выше гипотез в основном связана с двумя аспектами: сложная поверхностная и коллоидная химия в

высококонтрированных солевых растворах и экспериментальные трудности при получении результатов.

Для решения основных проблем сильвиновой флотации, связанных с интенсификацией реагентов (в первую очередь, собирателя), имеется ряд способов и методов – повышение эффективности действия уже существующих собирателей за счёт добавления в собирательную смесь реагентов активаторов и модификаторов; использование новых более совершенных реагентов; применение различных реагентных режимов; обесшламливание сильвинитовой руды различными способами; модификация основного флотационного оборудования, применение нетрадиционных энергетических методов для интенсификации флотационных реагентов – магнитная обработка и воздействие электрическим током.

Однако перечисленные методы имеют ряд недостатков, связанных 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.

Перспективным способом повышения эффективности реагентов основной сильвиновой флотации, лишённым перечисленных недостатков других методов, является ультразвуковая обработка реагентов до стадии флотации, которая приводит к улучшению технологических показателей основной сильвиновой флотации.

Ультразвуковая обработка широко и успешно применяется в различных отраслях промышленности [121, 154]. Кроме того, ультразвуковая обработка является малоэнергоёмким и безопасным процессом [113, 155]. Применение ультразвука при флотационном обогащении полезных ископаемых 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 [4, 121, 156, 157, 199].

Кроме того, коллективом кафедры Химические технологии ФГАОУ ВО «ПНИПУ» были начаты эксперименты по изучению влияния ультразвуковой обработки раствора реагента-собирателя основной сильвиновой флотации на изменение его физико-химических свойств: исследование адсорбции обработанного ультразвуком собирателя на хлориде калия [214]; оценка вспенивающей способности и устойчивости пен раствора собирателя после ультразвуковой обработки [215]; изучение влияния ультразвуковой обработки на водную эмульсию солянокислого амина [216].

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

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы являлось комплексное изучение влияния ультразвуковой обработки наиболее распространённых в калийной промышленности флотационных реагентов, применяемых на стадии основной сильвиновой флотации, на физико-химические характеристики реагентов и установление принципиальной возможности повышения эффективности процесса сильвиновой флотации за счёт ультразвуковой обработки реагентов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние УЗ-обработки наиболее распространённых в калийной промышленности флотационных реагентов основной сильвиновой флотации (собиратель – амин 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 растворов реагентов; вязкость; вспенивающую 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.

## ГЛАВА 2. Характеристики используемых реагентов, методики проведения экспериментов и анализа

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

### 2.1 Характеристика используемых реагентов и сырья

**Амин первичный (химическая формула: R-NH<sub>2</sub>).** Амины — органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Для приготовления амина солянокислого, применяемого в качестве собирателя основной сильвиновой флотации, использовались амины первичные (дистиллированные) гранулированные фракции C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> (марка С, тип «летний») производства АО «ОХК «УРАЛХИМ», филиал «Азот». Подробная характеристика аминов представлена в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные показатели аминов первичных (дистиллированных) гранулированных

Наименования показателей	Нормы для марки С
1. Плотность при температуре 70 °С, г/см <sup>3</sup>	0,779
2. Фракционный состав аминов:	—
C <sub>8</sub> , %	0,0
C <sub>10</sub> , %	0,01
C <sub>12</sub> , %	0,06
C <sub>14</sub> , %	0,57
C <sub>16</sub> , %	24,62

Продолжение таблицы 2.1

Наименования показателей	Нормы для марки С
C <sub>18</sub> , %	74,56
C <sub>20</sub> , %	0,11
C <sub>22</sub> , %	0,08
3. Массовое соотношение аминов фракций C <sub>18</sub> :C <sub>16</sub>	3,00
4. Массовая доля первичных аминов, %, не менее	96,7
5. Массовая доля вторичных аминов, %, не более	0,3
6. Массовая доля углеводов, %, не более	2,9
7. Массовая доля воды, %, не более	0,1
8. Относительная молекулярная масса вещества	262
9. Йодное число, г йода / 100 г продукта, не более	0,9

**Кислота соляная (химическая формула: HCl).** Сильная химическая неорганическая кислота. Бесцветная, прозрачная, едкая жидкость, «дымящаяся» на воздухе (техническая соляная кислота — желтоватого цвета из-за примесей железа, хлора и пр.). Соляная кислота относится к веществам III класса опасности. В исследованиях использовалась соляная кислота химически чистая, концентрация 36 мас. %, плотность 1,179 г/см<sup>3</sup>, температура кипения 61 °С, температура плавления –30 °С.

**Гликолевый эфир «Тексанол» (химическая формула: C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>; 2,2,4-триметил-1,3-пентадиол моноизобутират).** Коалесцент (органический растворитель) для латексных архитектурных красок, значительно снижает температуру пленкообразования, является пластификатором, также используется в качестве флотационного агента (вспенивателя) при флотационном обогащении некоторых природных ископаемых. Молекулярная масса 216,32, плотность 0,949 г/см<sup>3</sup>, температура плавления –50 °С, температура кипения 296,74 °С.

**Карбоксиметилцеллюлоза (химическая формула:  $[C_6H_7O_2(OH)_3-x(OCH_2COOH)_x]_n$ , где  $x = 0,08-1,5$ ).** Степень полимеризации: 750–850. Светло-бежевый кристаллический порошок. Массовая доля воды не более 10 %. Производное целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ( $-CH_2-COOH$ ) соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров. Во флотационном обогащении различных природных ископаемых используется в качестве реагента-депрессора глинисто-солевых шламов. Индекс преломления водного 4-% раствора карбоксиметилцеллюлозы составляет 1,515; плотность водного 4-% раствора карбоксиметилцеллюлозы при 30 °С – 1,02 г/см<sup>3</sup>.

**Крахмал растворимый (амилодекстрин) (химическая формула:  $14C_6H_{10}O_5 + H_2O$ ).** Массовая доля воды не более 12 %. Представляет собой начальный продукт гидролитического расщепления крахмала ( $[C_6H_{10}O_5]_n$ ). Растворим в тёплой воде. Во флотационном обогащении различных природных ископаемых используется в качестве реагента-депрессора глинисто-солевых шламов. Индекс преломления водного 4-% раствора амилодекстрина составляет 1,340; плотность водного 4-% раствора амилодекстрина при 30 °С – 1,01 г/см<sup>3</sup>. ГОСТ 10163-76 «ЧДА».

**Газойль каталитический.** Смесь ароматических углеводородов с короткими алкильными цепями и представляет собой темно-коричневую жидкость с характерным запахом. Газойль каталитический получают в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля первичной переработки нефти, экстрактов селективной очистки масел и гачей установок депарафинизации. Технические условия (ТУ) регламентируются 38.301-19-87-97. Плотность вещества 1,050 г/см<sup>3</sup>. Во флотационном обогащении различных природных ископаемых используется в качестве аполярного реагента (активатора).

**Хлористый калий (химическая формула: KCl).** Белое кристаллическое вещество без запаха, хорошо растворимое в воде. Относится к структурному



типу NaCl. В природе встречается в виде минералов сильвина и карналлита, а также входит в состав сильвинита. ГОСТ 42-34-77 изм. 1, 2 «ХЧ».

**Хлористый натрий (химическая формула: NaCl).** Встречается в природе в виде минерала галита (каменной соли). Чистый хлорид натрия представляет собой бесцветные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде. ГОСТ 42-33-77 изм. 1, 2 «ХЧ».

**Камерный продукт шламовой флотации сильвинитовых руд (питание для основной сильвиновой флотации).** Для получения флотационного хлорида калия в качестве сырья используется питание основной сильвиновой флотации, которое, в свою очередь, получают путём шламовой флотации сильвинитовых руд. Исходное сырьё было предоставлено флотофабрикой СКРУ-3 ПАО «Уралкалий». Усреднённый химический состав сильвинитовых руд и питания основной сильвиновой флотации представлен в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав сухих сильвинитовых руд и питания основной сильвиновой флотации флотофабрики СКРУ-3

Наименование сырья	Массовая доля компонентов, %				
	KCl	NaCl	Н.О.*	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>
Сильвинитовая необесшламленная руда	25,52	69,02	2,63	0,13	2,70
Питание основной сильвиновой флотации	25,83	72,25	0,51	0,10	1,31

Примечание к таблице 2.2:

Н.О. – нерастворимый остаток

Основными составляющими необесшламленных сильвинитовых руд и питания основной сильвиновой флотации являются сильвин (KCl), галит (NaCl), водонерастворимый остаток (н.о. – нерастворимый остаток) и ангидрит (CaSO<sub>4</sub>). Нерастворимая часть руд представлена алюмосиликатами (гидрослюда, полевой шпат типа адуляр), гематитом (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и карбонатами (доломит, магнезит).

Для проведения основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях использовалось питание основной сильвиновой флотации фракционного состава менее 0,900 мм.

## **2.2 Методики приготовления флотационных реагентов и насыщенного по NaCl-KCl раствора**

### **2.2.1 Методика приготовления солянокислого амина**

Амин в качестве собирателя хлористого калия используют в виде 0,8 % водного раствора. Амин – основание, нерастворимое в воде. Для перевода амина в растворимую форму применяют соляную кислоту.

Расчёта навески амина проводится по формуле (2.1):

$$Q = \frac{D \cdot 0,5}{100} \quad (2.1),$$

где Q – навеска амина, г; D – объём раствора амина, мл.

Расчёт количества соляной кислоты проводится по формуле (2.2):

$$V_{\text{HCl}} = \frac{Q \cdot M_{\text{HCl}} \cdot 100}{M_{\text{ам}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot \rho} \quad (2.2),$$

где V<sub>HCl</sub> – объём соляной кислоты, мл; M<sub>HCl</sub> – молекулярная масса соляной кислоты; M<sub>ам</sub> – молекулярная масса амина; C<sub>HCl</sub> – концентрация соляной кислоты, мас. доля, %; ρ – плотность соляной кислоты, г/см<sup>3</sup>.

Для получения рН раствора амина в пределах 2,5–3,0 необходим избыток соляной кислоты в количестве 5-10 %, т. е. (2.3):

$$V' = \frac{110 \cdot V}{100} \quad (2.3).$$

Расчёт количества воды проводится по формуле (2.4):

$$V_{\text{вода}} = D - Q - V_{\text{HCl}} \quad (2.4),$$

где  $V_{\text{вода}}$  – объём воды, мл.

*Порядок приготовления раствора.* В стеклянную посуду (в данном исследовании использовались лабораторные стаканы объёмом 600 и 250 мл) помещают навеску предварительно измельчённого в ступке амина, прибавляют 1/3 необходимого количества воды с температурой 70 °С и расчетное количество соляной кислоты. При постоянном перемешивании в термостате поддерживают температуру 70 °С до полного растворения амина (примерно 90 мин). Далее добавляют оставшееся количество воды. Определяют рН раствора и при необходимости доводят до показателя 2,5-3,0. Затем снижают температуру раствора до рабочей 60 °С.

### **2.2.2 Методика приготовления собирательной смеси состава «собиратель – вспениватель – (активатор)»**

Собирательную смесь готовят аналогично описанной выше методике (п.п. 2.2.1) с тем отличием, что после доведения температуры раствора солянокислого амина до 60 °С при перемешивании добавляется 30 % от расхода собирателя реагент-вспениватель (гликолевый эфир «Тексанол»). Затем в полученную смесь при перемешивании вносится аполярный реагент (газойль каталитический) в количестве 55 % от расхода собирателя.

Дозировка добавочных реагентов рассчитывается по формуле (2.5).

$$g = \frac{m_{\text{ам}} \cdot g_{\text{доб}}}{g_{\text{ам}} \cdot \rho_{\text{доб}}} \quad (2.5),$$

где  $g$  – дозировка добавки (вспенивателя или активатора), мл;  $m_{\text{ам}}$  – масса амина, г;  $g_{\text{доб}}$  – расход добавки, г/т питания;  $g_{\text{ам}}$  – расход собирателя, г/т питания;  $\rho_{\text{доб}}$  – плотность добавки, г/см<sup>3</sup>.

### 2.2.3 Методика приготовления растворов регентов-депрессоров

Для приготовления раствора депрессора используется крахмал растворимый (амилодекстрин) или карбоксиметилцеллюлоза. Для использования в лабораторной флотации в качестве растворителя применяется насыщенный по NaCl-KCl раствор, в остальных случаях – дистиллированная вода.

Депрессор применяют в виде 2 мас. доля, % раствора (в пересчете на сухое вещество). Расчет навески депрессора ведут по формуле (2.6).

$$Q = \frac{V \cdot C}{100 - W} \quad (2.6),$$

где  $Q$  – навеска депрессора, г;  $V$  – объём раствора, мл;  $C$  – концентрация раствора, мас. доля, %;  $W$  – влажность депрессора, мас. доля, %.

Расчёт количества растворителя проводится по формуле (2.7).

$$V_p = V - Q \quad (2.7),$$

где  $V_p$  – объём растворителя, мл;  $V$  – объём раствора, мл;  $Q$  – количество депрессора, г.

*Порядок приготовления раствора амилодекстрина.* Взвешенную навеску депрессора переносят в стеклянную посуду (в данном исследовании использовались лабораторные стаканы объёмом 600 и 250 мл), приливают 1/2 часть необходимого количества растворителя и при постоянном интенсивном

перемешивании в термостате нагревают до 90 °С в течение 15 мин. Далее раствор депрессора доводят до полного объема холодным растворителем и тщательно перемешивают.

*Порядок приготовления раствора карбоксиметилцеллюлозы.* Взвешенную навеску депрессора переносят в стеклянную посуду (в данном исследовании использовались лабораторные стаканы объёмом 600 и 250 мл), приливают необходимое количество растворителя и при постоянном интенсивном перемешивании в термостате нагревают до 50 °С в течение 20-30 мин.

#### **2.2.4 Методика приготовления насыщенного по NaCl-KCl водного раствора**

В ёмкость вместимостью 5 л засыпают хлорид натрия «ХЧ» 1195,2 г и хлорид калия «ХЧ» 651 г. Подогревают 2 л водопроводной воды до температуры 35 °С и заливают в ёмкость с солями. Доливают 2 л холодной водопроводной воды и затем периодически 1 раз в 20-30 мин перемешивают содержимое ёмкости. Дают отстояться и делают контрольный замер плотности полученного насыщенного раствора, которая должна быть не менее 1,233 г/см<sup>3</sup> при 20-21 °С. Далее раствор отделяют от твердой фазы.

### **2.3 Методики проведения экспериментов и анализов**

#### **2.3.1 Методика ультразвуковой обработки флотационных реагентов**

Ультразвуковую обработку флотационных реагентов в лабораторных условиях проводили с помощью ультразвуковой установки, представленной на рисунке 2.1.

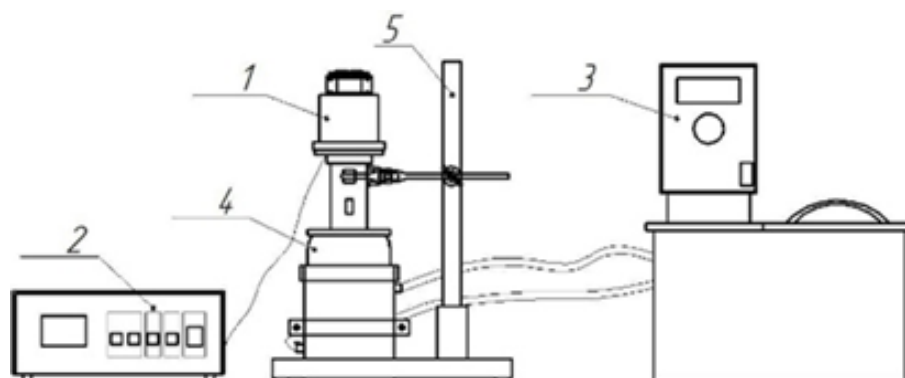


Рисунок 2.1 – Схематичное изображение лабораторной установки для ультразвуковой обработки флотационных реагентов: 1 – излучательный элемент; 2 – ультразвуковой генератор; 3 – термостат; 4 – реактор с рубашкой; 5 – штатив

В качестве источника ультразвуковых колебаний в лабораторной установке использовался ультразвуковой генератор с пьезоэлектрической колебательной системой развитой излучающей поверхностью из титанового сплава в металлическом корпусе с принудительным воздушным охлаждением модели УЗТА-0,8/22-ОМУ серии «Волна» ООО «Центр ультразвуковых технологий» (Россия). Лабораторный УЗ-аппарат «Волна» предназначен для интенсификации технологических процессов (экстрагирование, диспергирование, эмульгирование, растворение, очистка и т.п.) в жидких средах (преимущественно вязких) за счет введения в них ультразвуковых колебаний высокой интенсивности и реализации оптимального режима развитой кавитации.

В процессе опытно-промышленных испытаний применялись два проточных ультразвуковых аппарата «БУЛАВА–П» модели УЗАП-10/18-ОПг (ООО «Центр ультразвуковых технологий», Россия). Данные промышленные ультразвуковые аппараты предназначены для интенсификации физико-химических процессов в дисперсных системах с жидкой фазой в проточном режиме. Принцип действия ультразвуковых аппаратов основан на использовании свойств ультразвуковых колебаний высокой интенсивности

ускорять массообменные процессы в дисперсных системах с жидкой фазой (растворение, экстракция, диспергирование, эмульгирование, дегазация и т.п.). Отличительной особенностью является преобразование энергии промышленной электрической сети в механические колебания с ультразвуковой частотой излучающей поверхности титанового рабочего инструмента в виде стержня с расположенными в пучностях колебаний утолщениями. Ультразвуковая колебательная система одного аппарата с технологическим объёмом представлена на рисунке 2.2.

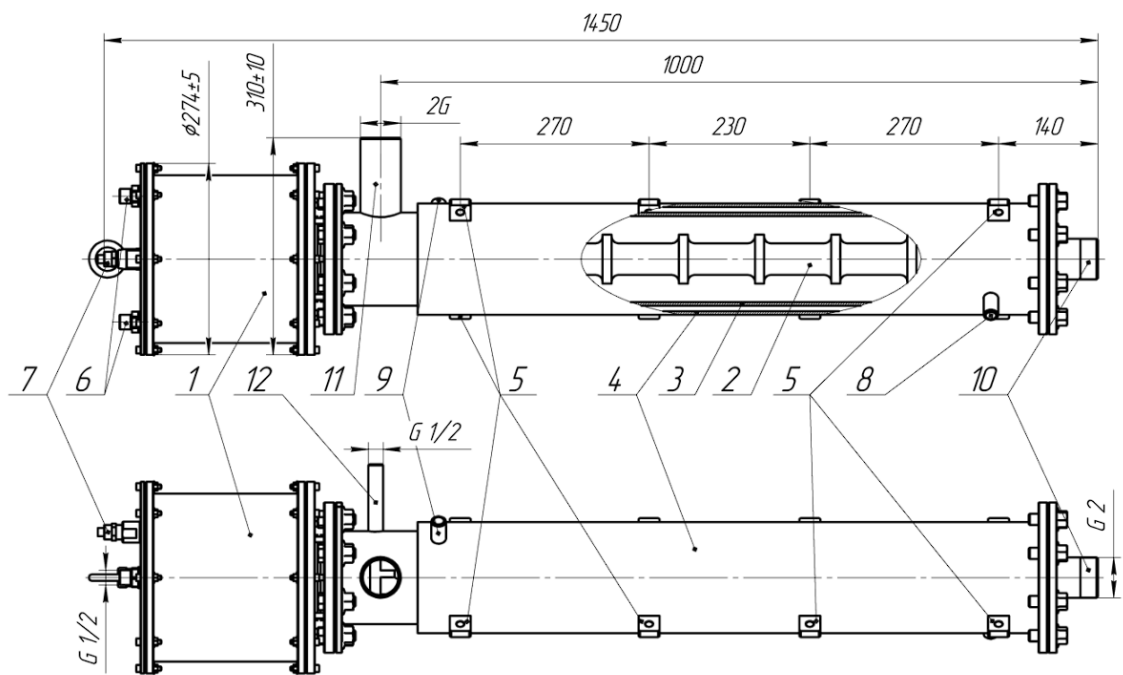


Рисунок 2.2 – Ультразвуковая колебательная система с технологическим объёмом: 1 – корпус; 2 – многополуволновой рабочий инструмент; 3 – проточный технологический объём с рубашкой охлаждения (поз. 4); 5 – крепёжные проушины; 6 – патрубки для подключения к системе охлаждения пьезоэлектрического преобразователя УЗКС; 7 – кабель питания; 8, 9 – патрубки рубашки охлаждения; 10 – входной патрубок; 11 – выходной патрубок; 12 – сливной патрубок.

Для охлаждения промышленных УЗ-установок предусмотрено использование технической воды. Подвод воды к каждой УЗ-установке производился в две точки, к патрубку системы охлаждения пьезоэлектрического преобразователя УЗКС и к патрубку рубашки охлаждения корпуса. Расход воды на охлаждение составлял 5 л/мин на каждую установку.

В таблице 2.3 перечислены основные технические и энергетические параметры ультразвукового технологического оборудования, применявшегося в настоящем исследовании.

Таблица 2.3 – Технические и энергетические параметры ультразвукового технологического оборудования

Аппарат Характеристика	УЗ-аппарат «Волна» для лабораторных испытаний	УЗ-аппарат «БУЛАВА–П» для опытно-промышленных испытаний
Модель	УЗТА-0,8/22-ОМУ	УЗАП-10/18-ОПг
Тип обработки	Погружной	Проточный
Тип охлаждения	принудительное воздушное охлаждение	принудительное жидкостное охлаждение
Частота УЗ-колебаний, кГц	22±1,65	18±1,65
Полная потребляемая мощность, В·А	1600	10 000



Продолжение таблицы 2.3

Активная потребляемая мощность, Вт	650	3700
Акустическая мощность при максимальной уставке мощности в 100 %, Вт	420	2600
Объём обрабатываемой среды, см <sup>3</sup>	500	20 000
Объёмная интенсивность при максимальной уставке мощности в 100 %, Вт/см <sup>3</sup>	0,84	0,13
Длительность обработки, с	150	200

Длительность ультразвуковой обработки реагентов в процессе лабораторных испытаний составляла 150 с. Выбор этой длительности объясняется результатами предыдущих исследований [4, 172, 173], которые указывают на то, что 150 секунд являются оптимальным временем обработки при данных технических параметрах лабораторного УЗ-аппарата, а также при воздействии ультразвуком на растворы флотационных реагентов.

Объём обрабатываемой среды при лабораторных испытаниях всегда был постоянным, равным 500 см<sup>3</sup>. Данный выбор объёма среды объясняется тем, что для эффективной и полной УЗ-обработки флотационных реагентов важно, чтобы рабочий излучательный элемент полностью погружался в обрабатываемую среду, при этом не касаясь стенок сосуда во избежание его поломки (в данных исследованиях в качестве сосуда использовался стеклянный химический стакан объёмом 600 см<sup>3</sup>).

Длительность обработки флотационных реагентов при проведении опытно-промышленных испытаний была рассчитана на основе среднего расхода собирательной смеси, равной 6 л/мин и применяемого на флотационной фабрике по норме.

### **2.3.2 Методика измерения размеров и электрокинетического потенциала мицелл солянокислого амина и агломератов амилодекстрина и карбоксиметилцеллюлозы**

Измерение размеров частиц и электрокинетического потенциала осуществлялась с помощью системы регистрации наночастиц «Zetasizer Nano ZS» компании Malvern Panalytical (Нидерланды, Великобритания).

Анализ размеров частиц проводится по методу динамического рассеяния света с использованием технологии неинвазивного обратного рассеяния. Оценка размеров проводится в интервале от 0,6 нм до 10 мкм. Для определения размеров частиц флотационных реагентов проводится отбор 1,2-1,7 мл реагента. Пробу помещают в специальную чистую кювету (одноразовая кювета из полистирола DTS0012), установленную в ячейку прибора и прогретую до рабочей температуры: для солянокислого амина – 60 °С, для реагентов-депрессоров – 30 °С.

Основными характеристиками, используемыми для описания дисперсных систем в нашем исследовании, являлись:

- Характеристический размер частиц. В нашем случае мы приняли геометрию всех частиц солянокислого амина за сферу, имеющей диаметр, который был измерен анализатором размеров частиц.
- Объём частицы солянокислого амина.
- Удельная поверхность (для сферы), т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объёма дисперсной фазы.

Для расчёта объёма ( $V$ ) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) частиц (мицелл) солянокислого амина использовали следующие формулы [171]:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (2.8),$$

$$S_{уд} = \frac{\pi \cdot d^2}{1/k \cdot \pi \cdot d^3} = \frac{k}{d} \quad (2.9),$$

где  $\pi$  – число Пи;  $d$  – диаметр частицы, нм;  $k$  – коэффициент формы (для сферической частицы  $k = 6$ ).

Для определения электрокинетического потенциала применяется комбинация лазерной доплеровской велосиметрии и фазового анализа светорассеяния для измерения электрофоретической подвижности частиц, что позволяет анализировать образцы с очень низкой подвижностью и рассчитывать их распределения подвижности.

Значения вязкости, использованные для измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц реагентов, были взяты равными справочным значениям вязкости для воды при заданной температуре. Индекс преломления раствора солянокислого амина составляет 1,441; амилодекстрина – 1,340; карбоксиметилцеллюлозы – 1,515. На приборе производили последовательно 10 замеров размеров частиц в объёме образца, затем усредняли

их и заносили данные в протокол измерения. На один образец приходилось три параллельных измерения].

### **2.3.3 Методика измерения вязкостно-температурных свойств флотационных реагентов**

Для измерения динамической вязкости и температуры растворов флотационных реагентов использовали вибровискозиметр SV-10, A&D (Япония). Принцип действия прибора основан на зависимости мощности, которая затрачивается на возбуждение вибрации двух тонких сенсорных пластин с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм, от произведения динамической вязкости на плотность жидкости. Прибор включает в себя сенсор температуры, предназначенный для определения температуры образца. При вибрационном методе измерения плотность образца существенно влияет на значение вязкости. Вибровискозиметр отображает значение, равное  $(\text{мПа}\cdot\text{с})\cdot(\text{г}/\text{см}^3)$ . Чтобы получить значение динамической вязкости, отображённое значение на дисплее прибора необходимо разделить на плотность образца  $(\text{г}/\text{см}^3)$ . Плотность образцов измеряли ареометрами общего назначения (ГОСТ 1300-74) при заданных температурах.

### **2.3.4 Методика измерения величин краевого угла смачивания порошков KCl, обработанных солянокислым амином**

Для изучения краевого угла смачивания порошков KCl, обработанных солянокислым амином, был использован галургический 98 % хлорид калия (не обработанный реагентами, производства СОФ БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий») крупностью  $(-0,900+0,630)$  мм. Измерение краевого угла смачивания обработанных реагентом-собирателем порошков KCl осуществляли на процессорном тензиометре K100C, «KRUSS» (Германия) по методу Вашбурна.

В данном методе порошок, по которому поднимается жидкость, представляется как пачка капилляров. В результате можно рассчитать нарастающий угол  $\theta$ , который соответствует краевому углу смачивания между твёрдой поверхностью и жидкостью. Для расчёта капиллярных эффектов используют уравнение Вашбурна (2.10).

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma \cdot r \cdot \cos\theta}{2 \cdot \eta} \quad (2.10),$$

где  $l$  – скорость поднятия жидкости по порошку,  $t$  – длительность процесса подъема жидкости,  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $r$  – радиус капилляра;  $\theta$  – нарастающий угол смачивания,  $\eta$  – вязкость жидкости.

Поскольку скорость поднятия жидкости невозможно определить напрямую, то она рассчитывается исходя из увеличения массы и физических свойств жидкости по преобразованному уравнению (2.11).

$$\cos\theta = \frac{m^2}{t} \cdot \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot c} \quad (2.11),$$

где  $m$  – масса раствора, смочившего порошок, г;  $t$  – время измерения, с;  $\eta$  – вязкость жидкости, мПа·с;  $\rho$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, мН/м;  $c$  – постоянная капилляра.

Постоянная капилляра ( $c$ ) определяется при помощи жидкости, которая полностью смачивает порошок. В данном исследовании в качестве такой жидкости используется н-гексан. Для н-гексана известны вязкость, плотность, поверхностное натяжение, а угол смачивания принимается равным 0 (т.е.  $\cos\theta = 1$ ), отражающим полное смачивание твердой поверхности. В результате проведения эксперимента по смачиванию порошка KCl н-гексаном получают график в координатах  $m^2$ - $t$ , при помощи которого по вычисленной прямой рассчитывается константа капилляра.

Полученные значения константы капилляра порошка KCl при обработке раствором солянокислого амина представлены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Значения константы капилляра порошка KCl

	Удельная акустическая мощность ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина, Вт/см <sup>3</sup>				
	Без ультразвуковой обработки	0,34	0,51	0,68	0,85
Константа капилляра	$3,184 \cdot 10^{-5}$	$3,770 \cdot 10^{-5}$	$3,248 \cdot 10^{-5}$	$3,658 \cdot 10^{-5}$	$2,696 \cdot 10^{-5}$

Для измерения краевого угла смачивания порошка KCl раствором, насыщенным по хлоридам калия и натрия, вычисленная константа порошка подставляется в уравнение (2.11), а измерение проводится аналогично измерению константы порошка.

Смачивание порошка хлорида калия проводится в следующей последовательности. В стеклянную трубку прибора помещается хлорид калия крупностью  $(-0,900+0,630)$  мм и заполняется на высоту не менее 1 см. В каждом измерении масса навески была постоянной (составляла 1 г) при одинаковом значении насыпной плотности порошка. Трубка с порошком крепится на датчике силы и погружается в раствор, насыщенный по KCl-NaCl. После соприкосновения с раствором производится измерение массы жидкости, смочившей порошок, и далее, на основании измеренных значений плотности, вязкости и поверхностного натяжения жидкости вычисляется краевой угол смачивания порошка с помощью программного обеспечения «LabDesk».

Разные порошки имеют разную насыпную плотность, чтобы получить достоверные результаты, эксперимент надо провести несколько раз на каждом образце.

### 2.3.5 Методика измерения величины адсорбции солянокислого амина на порошках КСІ

Для измерения величины адсорбции реагента-собиранителя на хлориде калия используется разработанная на кафедре «Химические технологии» ФГАОУ ВО ПНИПУ методика с использованием ИК-Фурье спектрометра «TENSOR 27», Bruker (Германия), совмещенного с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) «ATR Miracle». Суть метода заключается в определении оптической плотности полос поглощения в области волновых чисел 3000-2840  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих полосам поглощения связи «С–С». Метод позволяет по величине оптической плотности, которая определяется как площадь пиков под кривой поглощения, определять содержание адсорбированного на поверхности кристаллов хлорида калия солянокислого амина.

Перед проведением анализа проба кристаллического хлорида калия просушивается при температуре 50 °С. Перед началом съёмки пробы кристаллического хлорида калия производится съёмка спектра фона, который измеряет ответ спектрометра в отсутствии образца. Наличие спектра фона позволяет устранить влияние, оказываемое прибором и атмосферными условиями, получить итоговый спектр, все пики которого принадлежат только образцу.

После получения спектра фона проба помещается на кристалл приставки НПВО ИК-спектрометра и производится съёмка спектров поглощения в диапазоне от 4000  $\text{см}^{-1}$  до 630  $\text{см}^{-1}$ , число сканов – 72. Спектр обрабатывается при помощи программного обеспечения «OPUS». Фиксируется оптическая плотность полос поглощения в области волновых чисел 3000-2840 $\text{см}^{-1}$ , соответствующих полосам поглощения связи «С–С». Каждое измерение производится 5 раз.

### **2.3.6 Методика оценки вспенивающей способности, устойчивости и влажности пен флотационных реагентов состава «собиратель», «собиратель – вспениватель»**

Оценку вспенивающей способности, устойчивости и влажности пен флотационных реагентов различного состава производили с помощью динамического анализатора пен DFA100, Kruss (Германия). Суть метода заключается в анализе скорости распада пены: определяется способность жидкости к пенообразованию, стабильность пены и её распад.

От растворов флотационных реагентов шприцом отбирали пробу объёмом 50 мл и аккуратно впрыскивают в стеклянную измерительную колонку пенного анализатора. Запускали прибор и при помощи расходомера воздуха задавали требуемое количество подачи газа (0,3 л/мин). Пропускание воздуха через раствор производится в течение 10 с. Продолжительность каждого измерения составляла 360 с. Встроенный фотодетектор позволяет фиксировать снижение светового потока по мере увеличения пены и увеличение светового потока по мере распада пены. Контроль конца измерения может производиться по времени или по высоте пены.

Программное обеспечение отображает высоту столба пены, жидкости и общую высоту (пена + жидкость) в виде таблиц и диаграмм в режиме реального времени.

В процессе работы анализатора измеряются следующие показатели:

- Пенообразование, мл/мл – отношение объёма пены к объёму пропущенного газа, характеризует пенообразование на основе связывания газа.



- Содержание влаги в пене, мл/мл – отношение жидкой части в пене к объёму пены по окончании процесса пенообразования, характеризует содержание влаги в пене.
- Кратность пены, мл/мл – отношение объёма пены к объёму жидкости в пене по окончании пенообразования, описывает пенообразующие свойства жидкости.
- Оценка степени разрушения пены модифицированным методом Росс-Майлса ISO 696, согласно которому оставшийся объём пены измеряется через 30, 180 и 300 с.

Вспенивающая способность пенообразующих композиций оценивается по пенообразованию и кратности пен, влажность – по содержанию влаги в пене.

### **2.3.7 Методика измерения поверхностного натяжения растворов флотационных реагентов**

Измерение поверхностного натяжения растворов флотационных реагентов проводили при помощи метода пластины Вильгельми на тензиометре K100C-MK2, Kruss (Германия). В методе пластины Вильгельми платиновая пластина (известных размеров) взаимодействует с поверхностью жидкости. При этом жидкость смачивает пластину вдоль вертикального контура. Стандартная пластина остаётся своим нижним краем на нулевом уровне (на уровне поверхности жидкости) на протяжении всего измерения. В этом случае нет необходимости вводить поправку на силу веса жидкости под пластиной, кроме того, не надо знать плотности жидкости, а также то, что не происходит перемешивания фаз (пластина только касается жидкости).

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мН/м) рассчитывается по формуле (2.12) на основании измеряемой силы ( $F$ , мН), длины смачиваемой поверхности ( $L$ , м) и

краевого угла смачивания ( $\theta$ ). Стандартная пластина выполнена из платины, которая очень хорошо смачивается, т.е.  $\theta = 0^\circ$ .

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (2.12).$$

### **2.3.8 Методика измерения динамики высаливания аминов из солевых растворов**

Для характеристики степени высаливания высших алифатических аминов определяется мутность растворов во времени (изменение оптической плотности) с помощью фотоколориметра КФК-2-УХЛ 4.2 (СССР). Длина волны при измерении 400 нм, толщина кювет 50,070 мм. В качестве кюветы сравнения использовался насыщенный по NaCl и KCl раствор.

Насыщенный раствор электролитов готовится из солей KCl и NaCl марки ХЧ (температура раствора 22 °С, плотность 1,235 г/см<sup>3</sup>), после приготовления солевой раствор фильтруется на вакуумном насосе. Флотационные реагенты состава «собиратель», «собиратель – вспениватель» вводятся в насыщенный солевой раствор в виде 0,8 % водного раствора, концентрация реагентов в солевом растворе соответствует флотационному и составляет  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### **2.3.9 Методика вычисления энергии активации Гиббса вязкого течения раствора собирателя**

Для характеристики структурных изменений, происходящих в растворах солей аминов, на основании температурной зависимости вязкости растворов рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения растворов ( $\Delta G_\eta^\ddagger$ ) солянокислого амина, обработанных и не обработанных ультразвуком, с добавлением различных вспенивателей.

На основе теории Эйринга [158, 159] динамическая вязкость ( $\eta$ ) определяется по формуле (2.13).

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.13),$$

где

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2.14).$$

В выражениях (2.13) и (2.14):  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);  $N_A$  – число Авогадро, равное  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $M$  – молярная масса раствора, г/моль;  $\eta$  – динамическая вязкость раствора при данной температуре, Па·с;  $T$  – температура раствора, К;  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  – энергия активации Гиббса вязкого течения, кДж/моль.

### 2.3.10 Методика проведения лабораторной флотации сильвина

Эксперименты по флотации проводили с использованием лабораторной флотационной машины модели ФМЛ 3/240 ФЛ, НПК «МЕХАНОБР ТЕХНИКА» (Россия). Сухое питание сильвиновой флотации смешивают с насыщенным по NaCl-KCl раствором при соотношении фаз Ж/Т = 2,5 и перемешивают в течение 180 с. Далее в пульпу вносят реагент-депрессор с заданным расходом (г/т питания), кондиционируют смесь в течение 120 с. Затем добавляют собирательную смесь различного состава с заданным расходом (г/т питания) и кондиционируют в течение 60 с. Готовой рудной суспензией заполняют камеру лабораторной флотационной машины объёмом 500 мл. Включают флотационную машину с частотой вращения импеллера 1 560 об/мин и расходом воздуха 40 л/ч. Продолжительность процесса флотации составляла 5 мин (на одну серию проводились три флотации, результаты которых усредняли). Отобранные пенный и камерный продукты фильтровали с помощью вакуумного

фильтра, затем сушили до постоянной массы при температуре 105 °С. После сушки проводили гравиметрический анализ полученных продуктов и определяли элементное содержание веществ с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8100P, Shimadzu (Япония) в вакууме. При этом к Н.О. относили элементы Si, Al и Fe; производили перерасчёт элементов Na, K, Cl, Ca, S, Mg на вещества NaCl, KCl, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>. Степень извлечения хлорида калия и Н.О. определяли по формуле (2.15).

$$\varepsilon = \frac{\gamma_{\text{к}} \cdot \beta}{\alpha} \% \quad (2.15),$$

где  $\varepsilon$  – степень извлечения KCl или Н.О., %;  $\gamma_{\text{к}}$  – выход пенного концентрата, %;  $\beta$  – содержание KCl или Н.О. в концентрате, %;  $\alpha$  – содержание KCl или Н.О. в руде, %.

## 2.4 Статистическая обработка результатов исследования

Статистическая обработка полученных в ходе исследования данных проводилась с использованием пакетов программ RStudio 2022.12.0 Build 353 (Posit Software, PBC) и Microsoft Office профессиональный плюс 2019 Excell версия 2006 (сборка 13001.20266).

В ходе статистической обработки данных были выполнены следующие шаги для оценки влияния УЗ-обработки флотационных реагентов на изменения их физико-химических характеристик:

- Расчёт среднего значения и стандартного отклонения. Для каждого уровня удельной акустической мощности были рассчитаны средние значения полученных данных физико-химических свойств. Кроме того, для оценки разброса данных вокруг средних значений было вычислено стандартное отклонение.
- Проверка на нормальность распределения. Для оценки соответствия данных нормальному распределению был проведен тест на нормальность с помощью

критерия Шапиро-Уилка (Shapiro-Wilk). Этот тест позволяет определить, насколько данные соответствуют нормальному распределению.

- Определение коэффициента корреляции. Для оценки связи между удельной акустической мощностью и некоторыми физико-химическими свойствами были рассчитаны коэффициенты корреляции, включая коэффициент Пирсона или Спирмена в зависимости от результатов теста на нормальность распределения. Коэффициент корреляции позволяет оценить направление и силу связи между переменными.
- Определение значимости коэффициентов корреляции. Для оценки статистической значимости коэффициентов корреляции были рассчитаны р-значения (p-value).

### **ГЛАВА 3. Исследование влияния ультразвуковой обработки на изменение физико-химических свойств флотационных реагентов**

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

Исходя из указанных условий п. 2.3.1. значения удельной акустической мощности для УЗ-обработки различных растворов флотационных реагентов были следующими:  $\min 0,34 \text{ Вт/см}^3$ ,  $\max 0,85 \text{ Вт/см}^3$  (шаг  $0,17 \text{ Вт/см}^3$ ).

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

В первом разделе третьей главы описываются результаты влияния ультразвуковой обработки реагента-собирателя солянокислого амина на величины электрокинетического потенциала частиц реагента собирателя и рН раствора солянокислого амина, вязкостно-температурные свойства и энергию активации Гиббса вязкого течения растворов солянокислого амина, размерные характеристики мицелл амина, высаливание аминов из насыщенных солевых растворов NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, степень гидрофобизации и показатель адсорбции аминов на порошках KCl. Объектом исследований являлся реагент-собиратель амин солянокислый, характеристика которого представлена в п. 2.1. Методика приготовления реагента-собирателя описана в п.п. 2.2.1.

Результаты определения величин электрокинетического потенциала частиц реагента-собирателя и рН раствора солянокислого амина без и с использованием ультразвуковой обработки раствора СКА представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

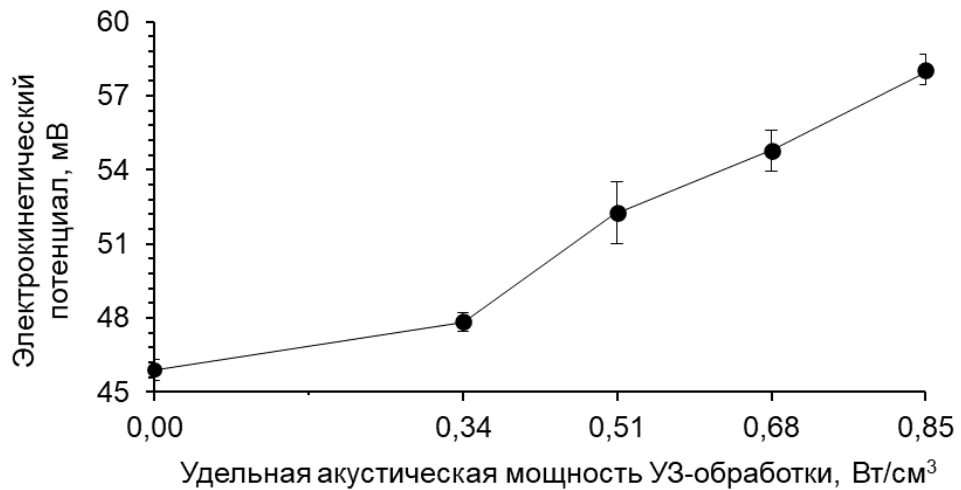


Рисунок 3.1 – Влияние УЗ-обработки на изменение электрокинетического потенциала солянокислого амина

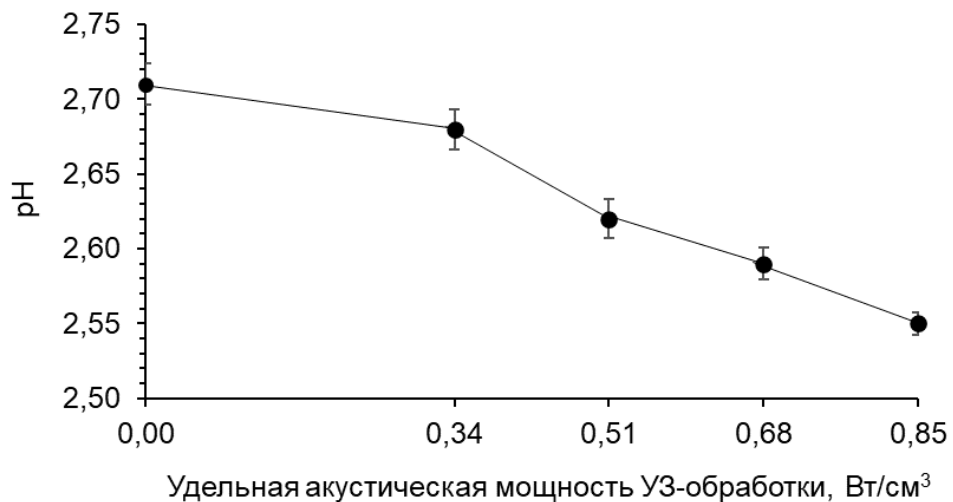


Рисунок 3.2 – Влияние УЗ-обработки на pH раствора солянокислого амина

Как видно из кривой рисунка 3.1, электрокинетический потенциал частиц солянокислого амина положителен при всех удельных акустических мощностях УЗ-обработки. С повышением удельной мощности ультразвукового воздействия на раствор солянокислого амина электрокинетический потенциал частиц амина постепенно повышается. При этом обратную зависимость имеет кривая значений pH раствора собирателя (рис. 3.2) – с увеличением удельной акустической мощности pH раствора незначительно понижается.

Повышение электрокинетического потенциала раствора солянокислого амина 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 солянокислого амина стабильность коллоидного раствора будет увеличиваться.

Статистическая обработка данных, представленных на рисунках 3.1 и 3.2, указывает на то, что данные распределены нормально: для значений электрокинетического потенциала тест Shapiro-Wilk  $p\text{-value} = 0,8363$ ; для значений pH солянокислого амина  $p\text{-value} = 0,8405$ . Коэффициент корреляции Пирсона для значений электрокинетического потенциала равен 0,97 ( $p\text{-value} = 0,0058$ ); для pH  $-0,98$  ( $p\text{-value}=0,0042$ ). В случае с данными электрокинетического потенциала коэффициент Пирсона указывает на положительную линейную корреляцию между удельной акустической мощностью и электрокинетическим потенциалом, при этом коэффициент корреляции статистически значим, т.к.  $p\text{-value} < 0,05$ . В случае с результатами pH раствора солянокислого амина коэффициент Пирсона имеет отрицательную связь, коэффициент корреляции также статистически значим.

Проведено исследование влияния ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на изменение вязкостно-температурных свойств. Данные представлены в Таблице 3.1.



Таблица 3.1 – Значения динамической вязкости и плотности при разных температурах для растворов солянокислого амина, не обработанных и обработанных ультразвуком

№ п.п.	Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Температура, °С	Динамическая вязкость, мПа·с	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1.	Без УЗ-обработки	60	5,95±0,06	0,985
2.	0,34	62	2,64±0,03	0,983
3.	0,51	63	0,85±0,001	0,982
4.	0,68	65	0,77±0,002	0,980
5.	0,85	66	0,69±0,002	0,979
6.	Без УЗ-обработки	62	5,46±0,05	0,983
7.		63	5,31±0,05	0,982
8.		65	5,00±0,05	0,980
9.		66	4,85±0,05	0,979

Как видно из таблицы 3.1, при увеличении удельной акустической мощности УЗ-обработки повышается температура и снижается динамическая вязкость растворов солянокислого амина (№ 1-5). При максимальной удельной акустической мощности облучения температура раствора повышается на 6 °С, а динамическая вязкость снижается до 0,69 мПа·с, что в 8,6 раз ниже, чем вязкость раствора солянокислого амина, необработанного ультразвуком.

Известно [160], что при действии ультразвука на жидкие среды происходят повышение температуры раствора и диспергирование вещества, в данном случае, мицелл амина. Чтобы оценить влияние каждого эффекта, были проведены дополнительные исследования по влиянию повышения температуры раствора

солянокислого амина на динамическую вязкость (табл. 3.1, № 6-9). Использовались те же температуры, которые фиксировались при различных интенсивностях УЗ-обработки растворов собирателя. Как видно из данных таблицы 3.1 (№ 6-9), повышение температуры незначительно снижает динамическую вязкость растворов реагентов. То есть на изменение вязкости наибольший вклад вносит ультразвуковая кавитация.

Проведённый тест Shapiro-Wilk для данных № 1–5, представленных в таблице 3.1, указывает на то, что значения динамической вязкости при УЗ-обработки раствора солянокислого амина распределены ненормально, т.к.  $p\text{-value} = 0,0397$ . Вследствие чего, для определения корреляционной зависимости между удельной акустической мощностью и динамической вязкостью была проведена ранговая корреляция Спирмена, при которой коэффициент корреляции равен  $-1$  ( $p\text{-value} = 0,01667$ ). Таким образом, рассчитанный коэффициент Спирмена указывает на сильную отрицательную нелинейную корреляцию, при этом сам коэффициент корреляции статистически значим.

Статистическая обработка данных № 1 и 6–9 (табл. 3.1) указывает на то, что данные распределены нормально: для значений динамической вязкости, зависимой от повышения температуры раствора, тест Shapiro-Wilk  $p\text{-value} = 0,799$ . Коэффициент корреляции Пирсона  $= -1$  ( $p\text{-value} = 0,0003$ ). Следовательно, рассчитанный коэффициент Пирсона указывает на сильную отрицательную линейную зависимость, коэффициент корреляции статистически значим.

Для характеристики структурных изменений, происходящих в растворах солей аминов под действием УЗ-обработки, на основании температурной зависимости измеренной динамической вязкости (по табл. 3.1) рассчитана кажущаяся энергия активации вязкого течения растворов солянокислого амина (энергия, требуемая для перехода 1 моля молекул жидкости из начального состояния в текучее состояние при данных давлении и температуре). Результаты расчётов представлены на рисунке 3.3.

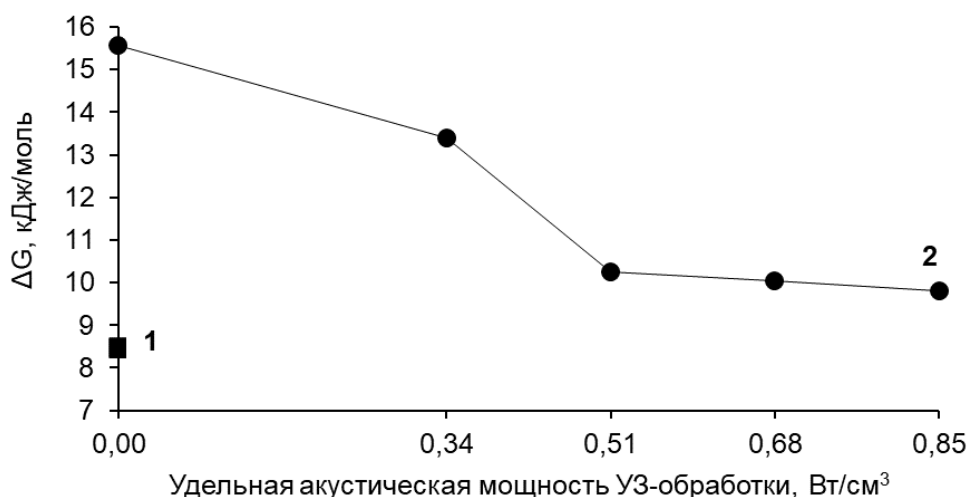


Рисунок 3.3 – Кажущаяся энергия активации (энергия активации Гиббса) вязкого течения растворов СКА: 1 – дистиллированная вода при 60 °С; 2 – УЗ-обработка раствора СКА

Как видно из кривой рисунка 3.3, использование УЗ-обработки раствора солянокислого амина при разной удельной акустической мощности понижает кажущуюся энергию активации вязкого течения и при максимальной удельной мощности 0,85 Вт/см<sup>3</sup> энергия активации близка к значениям дистиллированной воды при 60 °С.

Из работ [161, 162] известно, что в растворах ПАВ возможно существование разнообразных мицеллярных структур, которые образуются в тех или иных условиях. Установлено и подтверждено данными рентгеноструктурного анализа существование двух типов мицелл – сферического и пластинчатого [8]. Форма и размер мицелл зависят от молекулярной природы ПАВ, его концентрации в растворе, температуры раствора, характера межмолекулярных сил, различного рода добавок и т.д. [163]. Образуемые сложные мицеллы (цилиндрической или пластинчатой формы) первичных длинноцепочечных аминов обладают меньшим зарядом, чем сферические и сфероидальные. Вследствие чего такие мицеллы, скорее всего, ориентируются параллельно друг другу, причём соседние частицы обращены

одна к другой своими гидратированными ионогенными группами. В результате такого расположения в водном растворе могут образоваться сплошные мицеллярные слои или сетчатые структуры, состоящие из большого числа нитеобразных пластинчатых агрегатов, что приводит к резкому возрастанию их мутности и вязкости, а также к потере флотационной активности собирателя [8]. Высокие значения энергии активации Гиббса солянокислого амина, не обработанного ультразвуком, в сравнении со значением энергии активации дистиллированной воды при 60 °С (рис. 3.3) свидетельствует о сложном строении мицеллярной структуры аминов. Вместе с тем, ультразвуковая обработка растворов собирателя сопровождается снижением энергии активации Гиббса, что указывает на переход сложной мицеллярной структуры аминов к менее структурированной.

Проведённая статистическая обработка данных по кажущейся энергии активации вязкого течения растворов солянокислого амина, не обработанных и обработанных ультразвуком, показывает, что данные распределены нормально и имеют линейную зависимость (тест Shapiro-Wilk  $p$ -value = 0,1201). Коэффициент корреляции Пирсона, равный  $-0,95$ , указывает на отрицательную линейную зависимость между двумя переменными, при этом коэффициент корреляции значим ( $p$ -value = 0,0149).

Проведены исследования влияния ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на размерные характеристики мицелл амина. Результаты представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Влияние ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на размерные характеристики мицелл амина

Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Размер мицелл амина, нм	Объём мицелл амина <sup>1</sup> , нм <sup>3</sup>	Удельная поверхность <sup>1,2</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> Теоретически рассчитанные данные на основании измеренных размеров мицелл амина.

<sup>2</sup> Удельная поверхность (для сферы), т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объёма дисперсной фазы.

Данные, представленные в Таблице 3.2, указывают на то, что ультразвуковая обработка раствора солянокислого амина с повышением удельной акустической мощности позволяет уменьшить размер мицелл реагента в 2,5 раза. Минимальный размер мицелл амина после ультразвуковой обработки составил 4,0±0,4 нм (при начальном размере мицелл 10,5±1,1 нм) при удельной акустической мощности 0,85 Вт/см<sup>3</sup>. В свою очередь снижение размера мицелл амина приводит к уменьшению объёма частиц с 605,8 нм<sup>3</sup> до 36,1 нм<sup>3</sup> и увеличению удельной поверхности в 2,5 раза (с 0,57 нм<sup>-1</sup> до 1,46 нм<sup>-1</sup>) при максимальной удельной акустической мощности УЗ-обработки. Эффект диспергирования при УЗ-обработке подтверждается результатами других исследований. Так Chen и др. [121] с помощью высокоскоростной камеры изучили влияние ультразвука на каплю масла: при воздействии УЗ-обработки от изначальной большой масляной капли отделилось множество мелких. Kursun и Ulusoy [164] при изучении флотации Pb-Zn-Cu руд установили, что предварительная обработка ультразвуком диспергирует мицеллы реагента-собираателя, что в свою очередь ведёт к улучшению флотации.

Статистическая обработка изменения размеров мицелл амина от повышения удельной акустической мощности УЗ-обработки раствора солянокислого амина показывает, что данные распределены нормально, т.к. тест Shapiro-Wilk  $p$ -value = 0,06478. Коэффициент корреляции Пирсона =  $-0,94$  ( $p$ -value = 0,0182), т.е. переменные имеют отрицательную линейную корреляцию, при этом коэффициент корреляции Пирсона статистически значим.

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

На рисунке 3.4 приведены данные по влиянию УЗ-обработки солянокислого амина на динамику коагуляции аминов.

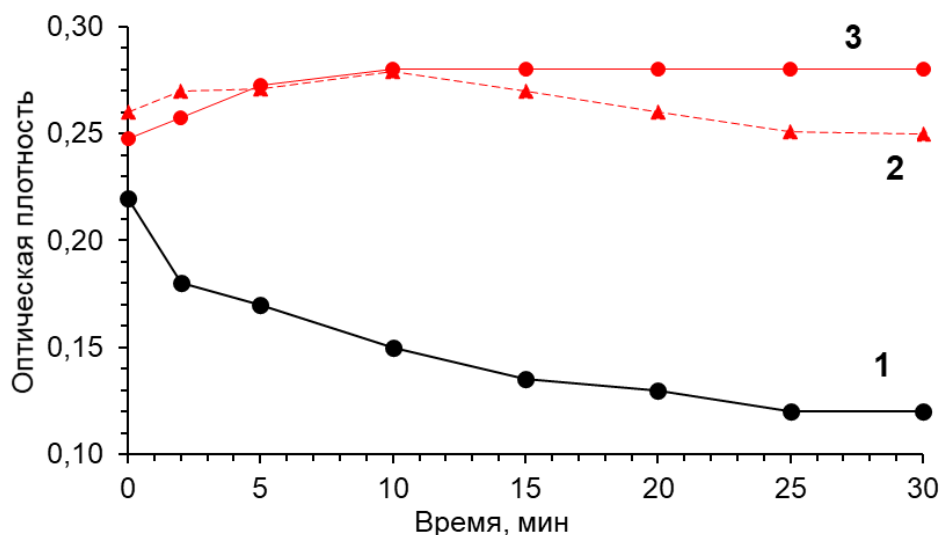


Рисунок 3.4 – Влияние УЗ-обработки раствора солянокислого амина на оптическую плотность, отражающую динамику коагуляции амина в насыщенном солевом растворе NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O:

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 3.4, для кривой 1 раствора солянокислого амина, 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 солянокислого амина, 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 собиратель, добавленный в насыщенный солевой раствор, более длительное время не будет терять свою флотационную активность.

Результаты измерений значений краевого угла смачивания поверхности хлорида калия, покрытой не обработанным и обработанным ультразвуком собирателем, и величины адсорбции не обработанного и обработанного ультразвуком раствора реагента-собирателя на порошке KCl, представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Влияние режимов ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина на краевой угол смачивания поверхности сальвина и величину адсорбции аминов (величину площади характеристического пика) на порошке KCl

№ п.п.	Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Краевой угол смачивания, град.	Площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820 см <sup>-1</sup>
1	Без УЗ-обработки	72,02±1,44	1,054
2	0,34	79,22±1,58	1,195

Продолжение таблицы 3.3

№ п.п.	Удельная акустическая мощность УЗ-обработки, Вт/см <sup>3</sup>	Краевой угол смачивания, град.	Площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820 см <sup>-1</sup>
3	0,51	81,77±2,45	1,281
4	0,68	83,65±1,67	1,307
5	0,85	81,40±0,81	1,202

Из анализа данных Таблицы 3.3 видно, что величина краевого угла смачивания порошка KCl после адсорбции на нём раствора солянокислого амина, обработанного ультразвуком, больше, чем после обработки порошка раствором, приготовленным без обработки ультразвуком. Это свидетельствует о том, что после адсорбции на хлориде калия аминов, обработанных ультразвуком, гидрофобность порошка KCl возрастает, при этом смачиваемость хлористого калия снижается. Данное предположение подтверждается анализом величины адсорбции реагента. При этом наибольшая гидрофобизация KCl достигается при адсорбции аминов, обработанных ультразвуком удельной акустической мощностью 0,68 Вт/см<sup>3</sup>. При увеличении мощности УЗ-обработки до максимального значения 0,85 Вт/см<sup>3</sup> краевой угол смачивания уменьшается, что, по-видимому, связано с частичной десорбцией солянокислого амина с поверхности частиц KCl при высокой энергии ультразвука. С увеличением удельной акустической мощности УЗ-обработки раствора реагента-собираателя повышается площадь характеристических пиков, что пропорционально увеличению сорбции амина на кристаллах сильвина. При этом максимальная сорбция наблюдается при удельной акустической мощности 0,68 Вт/см<sup>3</sup>. Однако при дальнейшем увеличении мощности УЗ-воздействия показатель адсорбции незначительно уменьшается.

Ниже приведена статистическая обработка данных, представленных в Таблице 3.3 (переменная-предиктор: удельная акустическая мощность;



переменные-отклики: краевой угол смачивания и величины площади характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820  $\text{см}^{-1}$ ).

*Тест Shapiro-Wilk на соответствие выборки данных нормальному распределению:*

1) краевой угол смачивания:  $p\text{-value} = 0,1939$

2) величины площади характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820  $\text{см}^{-1}$ :  $p\text{-value} = 0,4912$

Как видно из  $p$ -значений теста Shapiro-Wilk все данные соответствуют нормальному распределению ( $p\text{-value} > 0,05$ ). В связи с чем можно применить коэффициент корреляции Пирсона ( $r$ ).

1) краевой угол смачивания:  $r = 0,88$  ( $p\text{-value} = 0,0467$ )

2) величины площади характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820  $\text{см}^{-1}$ :  $r = 0,74$  ( $p\text{-value} = 0,1537$ )

Из расчётов коэффициента корреляции Пирсона видно, что, в случае со значениями краевого угла смачивания, переменные имеют положительную линейную корреляцию, при этом коэффициент корреляции Пирсона статистически значим. В случае с величиной площади характеристического пика ИК-спектра переменные также имеют положительную линейную связь, однако при этом коэффициент корреляции статистически незначим, что, скорее всего, связано с небольшим влиянием УЗ-обработки на данный параметр.

Информации о причинах негативного воздействия ультразвука высоких мощностей на эффективность сорбции реагента-собирателя на целевом минерале очень мало. Одной из причин данного явления может быть термическое разложение газов и пара внутри кавитационного пузырька, благодаря чему образуются свободные радикалы  $\cdot\text{H}$  и  $\cdot\text{OH}$ , которые могут приводить к созданию  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\cdot\text{HO}_2$  [132,149]. Свободный радикал  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  обладают сильной окислительной и высокой реакционной способностью. Кроме того,  $\text{H}_2\text{O}_2$  нестабилен и при распаде выделяет кислород, содержание которого после ультразвуковой обработки увеличивается. Образующийся кислород также очень

активен и вступает в реакцию с поверхностью минерала, увеличивая таким образом её гидрофильность.

Таким образом, после УЗ-обработки раствора солянокислого амина происходит упрощение мицеллярной структуры аминов, уменьшение размеров мицелл, повышение электрокинетического потенциала, снижение скорости коагуляции аминов в насыщенных по NaCl-KCl водных растворах, в связи с чем мицеллы амина лучше адсорбируются на поверхности частиц KCl. При этом наибольшие гидрофобизация KCl и величина адсорбции достигаются при сорбции аминов, обработанных ультразвуком с удельной мощностью 0,68 Вт/см<sup>3</sup>. При увеличении удельной мощности УЗ-обработки до максимального значения 0,85 Вт/см<sup>3</sup> краевой угол смачивания и величина адсорбции незначительно уменьшаются.

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

Во втором разделе третьей главы обсуждаются результаты влияния ультразвуковой обработки раствора реагента-собирателя без и с добавлением реагента-вспенивателя (25 г/т питания) на вспенивающую способность и влажность пен пенообразующих композиций, устойчивость пен, поверхностное натяжение водных растворов вспенивающих композиций и насыщенных солевых растворов NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O при добавлении в них различных вспенивающих композиций; размер мицелл амина в присутствии гликолевого эфира. Объектами исследований являлись реагент-собиратель амин солянокислый и реагент-вспениватель гликолевый эфир, характеристики которых представлены в п. 2.1. Методики приготовления реагентов описаны в п.п. 2.2.1 и 2.2.2.

Вспенивающую способность пенообразующих композиций без и с использованием УЗ-обработки оценивали по пенообразованию (отношение объёма пены к объёму пропущенного газа) и кратности пен (отношение объёма

пены к объёму жидкости по окончании пенообразования), влажность – по содержанию влаги в пене. Результаты исследований перечисленных характеристик представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – 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 3.4 видно, что ультразвуковая обработка всех видов композиций увеличивает пенообразование при повышении удельной акустической мощности до максимальной 0,85 Вт/см<sup>3</sup>. При этом наибольшее пенообразование наблюдается с использованием раствора солянокислого амина без добавления реагента-вспенивателя.

С применением ультразвуковой обработки собирателя без вспенивателя и увеличении удельной акустической мощности ультразвука незначительно повышается кратность пен, достигая максимального значения при мощности 0,34 Вт/см<sup>3</sup>. При этом постепенно понижается содержание влаги в пене.

В случае с пенообразующей композицией «собиратель – вспениватель» с удельной акустической мощностью УЗ-обработки равной  $0,34 \text{ Вт/см}^3$  наблюдается повышение кратности пен, однако при дальнейшем увеличении удельной акустической мощности кратность пен начинает значительно снижаться, достигая  $7,624 \text{ мл/мл}$  при мощности  $0,85 \text{ Вт/см}^3$ . Обратный эффект отмечается при рассмотрении содержания влаги в пене: с увеличением удельной акустической мощности УЗ-обработки повышается влажность пен композиции реагентов «собиратель – вспениватель».

Ниже приведена статистическая обработка данных таблицы 3.4 (переменная-предиктор: удельная акустическая мощность; переменные-отклики: пенообразование, содержание влаги в пене и кратность).

*Тест Shapiro-Wilk на соответствие выборки данных нормальному распределению:*

1) пенообразование

– раствор солянокислого амина:  $p\text{-value} = 0,5826$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $p\text{-value} = 0,6267$

2) кратность пен

– раствор солянокислого амина:  $p\text{-value} = 0,5358$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $p\text{-value} = 0,7535$

3) содержание влаги в пене

– раствор солянокислого амина:  $p\text{-value} = 0,4064$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $p\text{-value} = 0,7483$

Как видно из  $p$ -значений теста Shapiro-Wilk все данные соответствуют нормальному распределению и линейны. В связи с чем можно применить коэффициент корреляции Пирсона ( $r$ ).

1) пенообразование

– раствор солянокислого амина:  $r = 0,99$

$t_{\text{наб}}(|-7,58|) > t_{\text{кр}}(3,18)$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $r = 0,98$

$$t_{\text{наб}}(|-6,42|) > t_{\text{кр}}(3,18)$$

2) кратность пен

– раствор солянокислого амина:  $r = 0,56$

$$t_{\text{наб}}(|-1,15|) < t_{\text{кр}}(3,18)$$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $r = -0,81$

$$t_{\text{наб}}(|-3,22|) > t_{\text{кр}}(3,18)$$

3) содержание влаги в пене

– раствор солянокислого амина:  $r = -0,57$

$$t_{\text{наб}}(|-2,29|) < t_{\text{кр}}(3,18)$$

– композиция «собиратель-вспениватель»:  $r = 0,83$

$$t_{\text{наб}}(|-1,68|) < t_{\text{кр}}(3,18)$$

Из расчётов коэффициента корреляции Пирсона видно, что, в случае, с пенообразованием переменные имеют сильную положительную связь, при этом корреляция статистически значима, т.к.  $t_{\text{наб}} > t_{\text{кр}}$ .

В случае с кратностью пен при рассмотрении раствора собирателя без добавления вспенивателя наблюдается слабая связь, при этом корреляция статистически незначима. В этом случае, возможно, УЗ-обработка слабо влияет на изменение кратности пен. Однако при рассмотрении композиции «собиратель – вспениватель» наблюдается сильная отрицательная и статистически значимая корреляция.

При рассмотрении данных содержания влаги в пене всех композиций наблюдается статистически незначимая корреляция, что может указывать на слабое влияние УЗ-обработки флотационных реагентов на влагосодержание пен.

Кроме того, экспериментально были получены зависимости степени разрушения пены модифицированным методом Росс-Майлса, указывающие на устойчивость пен. Результаты представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Оценка степени разрушения пены модифицированным методом Росс-Майлса при использовании различных режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций длительностью воздействия 150 с

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
Водный 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
Водный раствор «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 3.5 видно, что с применением ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина без вспенивателя повышается устойчивость пен – степень разрушения пены через определённые промежутки времени снижается в сравнении с раствором солянокислого амина, не обработанного ультразвуком. В интервале времени 30-180 с при использовании УЗ-обработки мощностью 0,85 Вт/см<sup>3</sup> степень разрушения пены составила 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 понижается с увеличением удельной акустической мощности УЗ-воздействия. Например, в интервале 0-30 при удельной акустической

мощности  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  степень разрушения пены составила 15,3 %, тогда как без использования ультразвука степень разрушения равна 13,0 %.

Интересно отметить тот факт, что при рассмотрении композиции реагентов «собиратель – вспениватель» устойчивость пен повышается от интервала 0-30 с до 180-300 с, т.е. с течением времени пены менее подвержены разрушению. Иная ситуация с раствором солянокислого амина без добавления реагента-вспенивателя: наибольшая устойчивость пен наблюдается в начальный интервал времени 0-30 с, затем в интервале 30-180 с пены наименее устойчивы к разрушению.

Данные таблицы 3.5 согласуются с результатами, представленными в таблице 3.4, – 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 [9]. И наоборот, если пены имеют низкую кратность и высокое содержание влаги, то такие пены менее устойчивы к разрушению [84,165].

Основную роль в устойчивости пены, кроме кратности и влагосодержания, играет также поверхностное натяжение пенообразующей жидкости [9].

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 3.5 и 3.6.

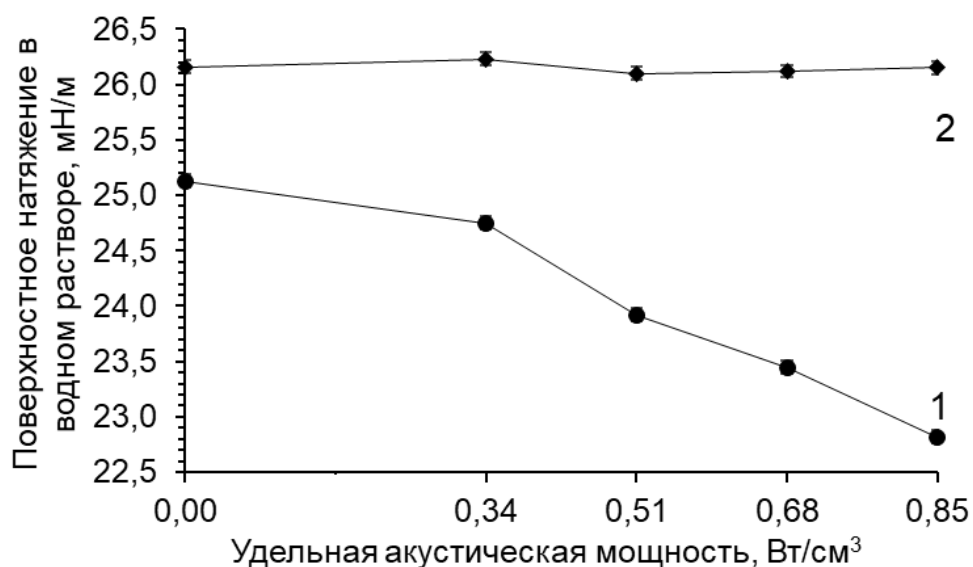


Рисунок 3.5 – Влияние режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций на поверхностное натяжение в водных растворах:

1 – раствор солянокислого амина; 2 – раствор солянокислого амина с добавлением гликолевого эфира

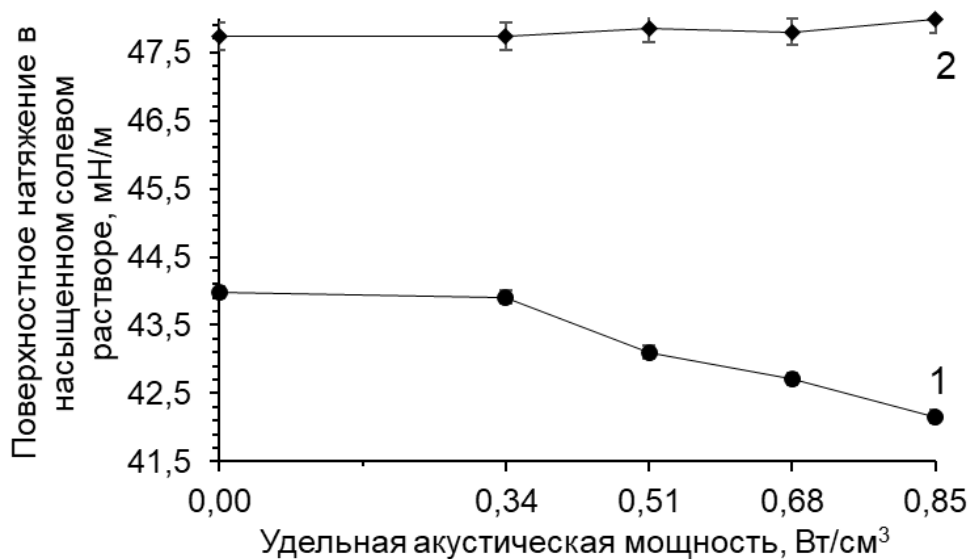


Рисунок 3.6 – Влияние режимов ультразвуковой обработки пенообразующих композиций на поверхностное натяжение в насыщенном солевом растворе NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: 1 – раствор солянокислого амина; 2 – раствор солянокислого амина с добавлением гликолевого эфира

Как видно из кривых рисунка 3.5, с увеличением удельной акустической мощности ультразвуковой обработки раствора солянокислого амина 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. Ту же зависимость можно наблюдать при добавлении вспенивающих композиций в насыщенный солевой раствор (рис. 3.6).

Ниже приведена статистическая обработка данных рисунков 3.5 и 3.6 (переменная-предиктор: удельная акустическая мощность; переменная-отклик: поверхностное натяжение).

*Тест Shapiro-Wilk на соответствие выборки данных нормальному распределению:*

1) водные растворы композиций реагентов

– раствор солянокислого амина: p-value = 0,8447

– композиция «собиратель – вспениватель»: p-value = 0,6233

2) добавление композиций реагентов в насыщенный водный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O

– раствор солянокислого амина: p-value = 0,5373

– композиция «собиратель – вспениватель»: p-value = 0,3937

Как видно из p-значений теста Shapiro-Wilk все данные соответствуют нормальному распределению и линейны. В связи с чем можно применить коэффициент корреляции Пирсона (r).

1) водные растворы композиций реагентов

– раствор солянокислого амина:  $r = -0,97$  (p-value = 0,006)

– композиция «собиратель – вспениватель»:  $r = -0,36$  (p-value = 0,551)

2) добавление композиций реагентов в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O

– раствор солянокислого амина:  $r = -0,94$  (p-value = 0,018)

– композиция «собиратель – вспениватель»:  $r = 0,80$  (p-value = 0,100)

Из расчётов коэффициента корреляции Пирсона видно, что как в случае с водным раствором солянокислого амина, так и с его добавлением в насыщенный солевой раствор, переменные имеют сильную отрицательную связь, при этом корреляция статистически значима, т.к.  $p\text{-value} < 0,05$ . Однако в случае с композицией «собиратель – вспениватель» наблюдается статистически незначимая корреляция, что может указывать на слабое влияние УЗ-обработки флотационных реагентов на поверхностное натяжение композиции «собиратель – вспениватель».

Снижение поверхностного натяжения при УЗ-обработке раствора солянокислого амина без реагента-вспенивателя объясняется тем, что изначально крупные мицеллы солянокислого амина незначительно влияют на изменение поверхностного натяжения, однако при снижении размера мицелл (таблица 3.2) и повышении температуры раствора (таблица 3.1), 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, что подтверждается работой [166], в которой изучалось влияние концентраций флотационных реагентов (собирателей и вспенивателей) на изменение поверхностного натяжения. В совокупности с изменениями в поверхностном натяжении, кратности и влагосодержании пен после УЗ-воздействия 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 ПАВ (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, данные которых представлены на рисунке 3.7.

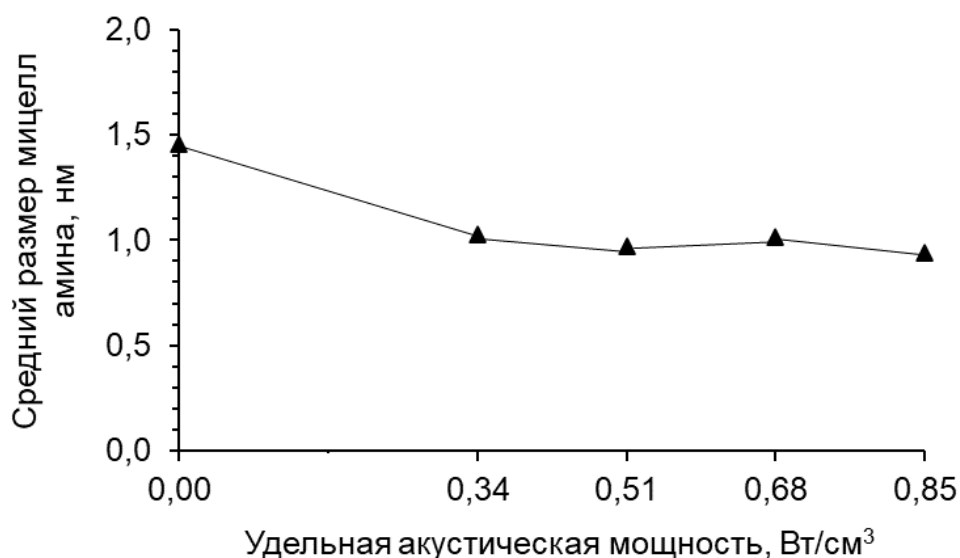


Рисунок 3.7 – Влияние ультразвуковой обработки композиции «собиратель – вспениватель» на размер мицелл амина

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.

Следует также отметить, что для успешного проведения флотационного процесса необходима пена с оптимальной устойчивостью (временем существования): малоустойчивая пена не обеспечивает высокого извлечения флотированного продукта, а пена с большим временем жизни может вызвать технологические осложнения на последующих стадиях процесса (понижение эффективности перечистных операций, снижение эффективности фильтрации и потери концентрата при сгущении). Поэтому на обогатительных фабриках стремятся получить пены, которые не разрушались бы до удаления их из камеры, но быстро распадались в желобах флотационных машин.

### 3.3 Влияние ультразвуковой обработки депрессоров на изменение физико-химических свойств реагентов

В третьем разделе третьей главы обсуждаются результаты влияния ультразвуковой обработки реагентов-депрессоров (карбоксиметилцеллюлозы – КМЦ, и крахмала растворимого – амилодекстрин) на дифференциальные кривые распределения агломератов по размерам, электрокинетический потенциал частиц депрессоров и вязкостно-температурные свойства растворов депрессоров. Объектом исследований являлись водные растворы депрессоров – КМЦ и амилодекстрин. Характеристика реагентов представлена в п. 2.1. Методика приготовления реагентов-депрессоров описана в п.п. 2.2.3.

Результаты исследований влияния режимов ультразвуковой обработки растворов депрессоров на размер агломератов (дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов молекул КМЦ и крахмала по размеру) представлены на рисунках 3.8 и 3.9.

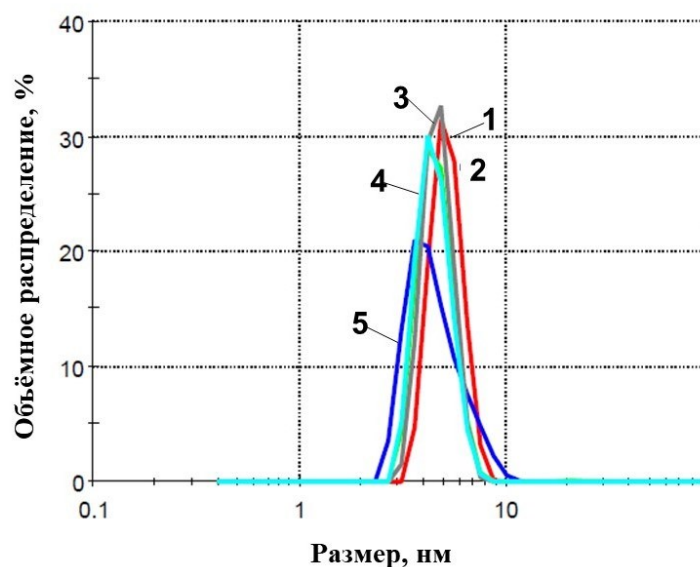


Рисунок 3.8 – Дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов обработанного и не обработанного ультразвуком раствора КМЦ: 1 – без ультразвуковой обработки; 2 – 0,34 Вт/см<sup>3</sup>; 3 – 0,51 Вт/см<sup>3</sup>; 4 – 0,68 Вт/см<sup>3</sup>; 5 – 0,85 Вт/см<sup>3</sup>

Как видно из кривых рисунка 3.8, с увеличением удельной акустической мощности УЗ-воздействия размер агломератов молекул КМЦ смещается в сторону уменьшения: от 6 нм (без ультразвуковой обработки) до 4 нм (при удельной акустической мощности ультразвука  $0,85 \text{ Вт/см}^3$ ). При воздействии ультразвука на концентрированные растворы КМЦ (выше 1 %) происходит разрыв связей макромолекул, которые разрыхляются и приобретают более развёрнутую форму. Подобный эффект наблюдался в работах [167, 168] при ультразвуковой обработке хитозана. Обработка ультразвуком позволила разложить хитозан на низкомолекулярный хитозан, олигомеры хитозана и глюкозамин, при этом произошли изменения в морфологических и кристаллоструктурных свойствах обработанного ультразвуком хитозана, но не в химической структуре вещества.

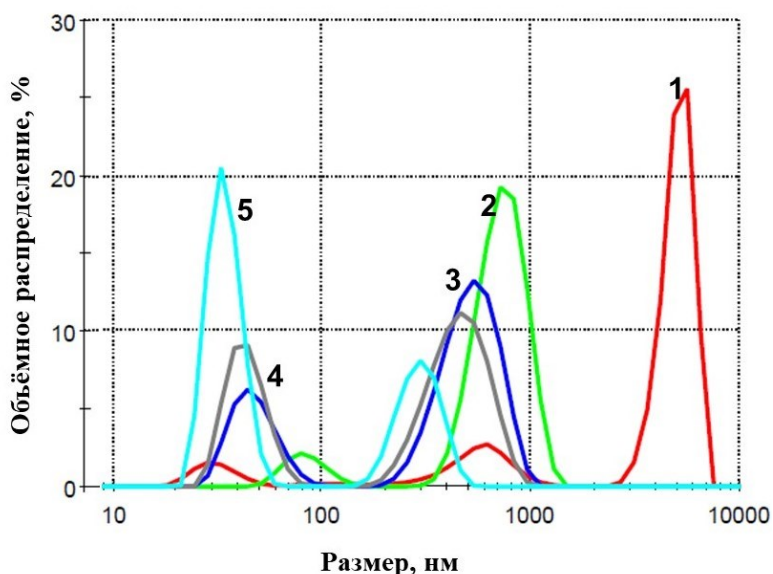


Рисунок 3.9 – Дифференциальные кривые объёмного распределения агломератов обработанного и не обработанного ультразвуком раствора амилодекстрина: 1 – без ультразвуковой обработки; 2 –  $0,34 \text{ Вт/см}^3$ ; 3 –  $0,51 \text{ Вт/см}^3$ ; 4 –  $0,68 \text{ Вт/см}^3$ ; 5 –  $0,85 \text{ Вт/см}^3$

Как видно из анализа дифференциальных кривых объёмного распределения агломератов молекул амилодекстрина, представленных на рисунке 3.9, крупные

крахмальные агломераты без УЗ-воздействия имели различный размер: около 50, 900 и 8 000 нм. Больше всего наблюдались агломераты размером около 8 000 нм, на что указывает кривая объёмного распределения (кривая 1). При постепенном увеличении удельной акустической мощности ультразвукового воздействия кривые распределения агломератов амилодекстрина смещались в сторону уменьшения размеров частиц, также снижалась высота пиков объёмного распределения. При этом после ультразвуковой обработки пик распределения агломератов в области 8 000 нм исчезает. При акустической мощности 0,85 Вт/см<sup>3</sup> наблюдается максимальное уменьшение агломератов до 60 нм с объёмным распределением 20 % и 600 нм с объёмным распределением менее 10 %. Таким образом, после воздействия ультразвуком максимальной удельной акустической мощности размер агломератов амилодекстрина снизился более чем в 133 раза: с 8 000 нм до 60 нм.

Также было исследовано влияние ультразвуковой обработки растворов реагентов-депрессоров на электрокинетический потенциал агломератов. Результаты представлены на рисунке 3.10.

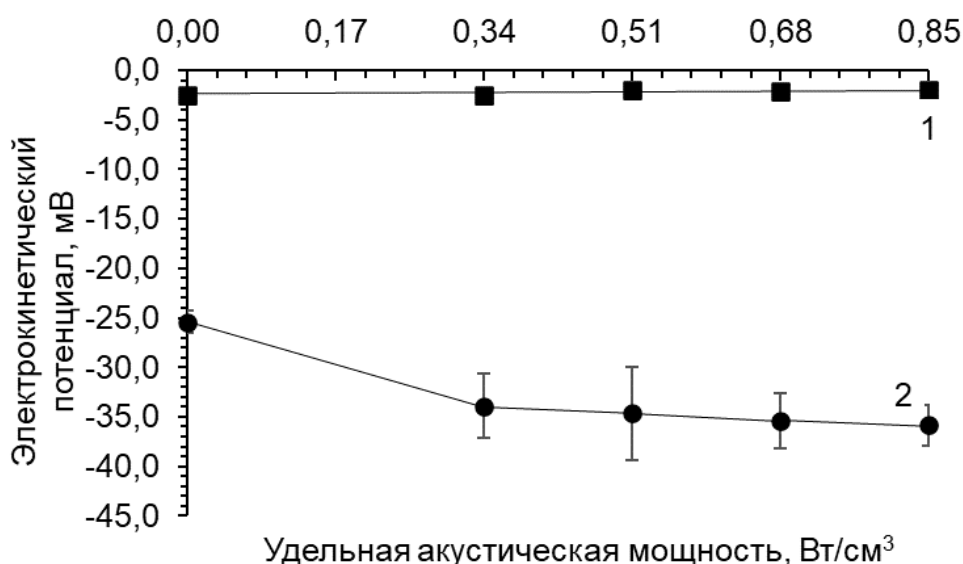


Рисунок 3.10 – Влияние ультразвуковой обработки растворов депрессоров на изменение электрокинетического потенциала агломератов: 1 – амилодекстрин;

2 – КМЦ

Как видно из рисунка 3.10 (кривая 2), значение электрокинетического потенциала агломератов КМЦ постепенно смещается в область отрицательных значений с увеличением удельной акустической мощности ультразвуковой обработки. При этом максимальное отрицательное значение электрокинетического потенциала наблюдается при удельной акустической мощности ультразвука  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  и составляет  $-35,85 \pm 2,05 \text{ мВ}$ . Следует учесть, что КМЦ относится к группе ионогенных анионных депрессоров, имеющих в своём составе карбоксильную группу, которая придаёт данному реагенту отрицательное значение электрокинетического потенциала. Как уже было отмечено ранее, ультразвук разрывает внутренние связи надмолекулярных структур КМЦ, что ведёт к развёртыванию формы и увеличению анионных структур, которые смещают электрокинетический потенциал в область отрицательных значений. Поскольку УЗ-обработка раствора КМЦ снижает электрокинетический потенциал частиц депрессора, сорбция агрегатов КМЦ на поверхности положительно заряжённой частицы шлама, например гематита, может возрасти, за счёт чего, возможно, увеличится гидрофильность этих частиц.

Из анализа кривых 1 рисунка 3.10 видно, что УЗ-обработка при любой удельной акустической мощности незначительно влияет на электрокинетический потенциал агломератов амилодекстрина. При этом значение электрокинетического потенциала при всех акустических мощностях ультразвуковой обработки близко к  $0 \text{ мВ}$ . Выявленные особенности объясняются тем, что амилодекстрин (крахмал растворимый) относится к группе неионогенных органических депрессоров, не несущих заряд [8]. Закрепление данного депрессора на поверхности силикатных шламов, например кварца, происходит путём образования водородных связей, где участвует большое число полярных групп каждой молекулы депрессора, при этом достигается прочная связь депрессора с минералом [8, 169]. При воздействии ультразвука на раствор амилодекстрина агломераты реагента, как и в случае с КМЦ, разрыхляются и

пептизируются (рисунок 3.9), возможно, увеличивая тем самым количество активных полярных групп, которые могут прочнее связываться с поверхностью минералов шлама и вести к повышению их гидрофильности.

Проведённая статистическая обработка данных рисунка 3.10 указывает на то, что вариационный ряд значений электрокинетического потенциала КМЦ подчиняется ненормальному распределению (тест Shapiro-Wilk  $p$ -value = 0,01209), в случае со значениями электрокинетического потенциала амилодекстрина данные имеют нормальное распределение (тест Shapiro-Wilk  $p$ -value = 0,1134). Для переменных «удельная акустическая мощность – электрокинетический потенциал КМЦ» была проведена ранговая корреляция Спирмена: коэффициент корреляции =  $-1$  ( $p$ -value = 0,01667), т.е. данные имеют между собой сильную отрицательную корреляцию, при этом корреляция статистически значима. Для переменных «удельная акустическая мощность – электрокинетический потенциал амилодекстрина» был найден коэффициент корреляции Пирсона: коэффициент корреляции = 0,86 ( $p$ -value = 0,0588), т.е. между двумя переменными есть относительно сильная положительная корреляционная связь, однако корреляция незначима.

Влияние ультразвуковой обработки водных растворов КМЦ и амилодекстрина на изменение вязкостно-температурных свойств представлены в таблице 3.6.



Таблица 3.6 – Влияние ультразвуковой обработки и повышения температуры водных растворов КМЦ и амилодекстрина на динамическую вязкость

Тип депрессора	С применением УЗ-обработки			Без использования УЗ-обработки	
	Удельная акустическая мощность, Вт/см <sup>3</sup>	Температура раствора, °С	Динамическая вязкость раствора, мПа·с	Температура раствора, °С	Динамическая вязкость раствора, мПа·с
КМЦ	Без УЗ-обработки	30	9,01±0,09	30	9,01±0,09
	0,34	32	7,27±0,07	32	8,74±0,09
	0,51	35	5,70±0,06	35	8,44±0,08
	0,68	37	5,18±0,05	37	8,24±0,08
	0,85	38	5,05±0,05	38	8,14±0,08
Амилодекстрин	Без УЗ-обработки	30	8,87±0,09	30	8,87±0,09
	0,34	32	4,18±0,04	32	8,27±0,08
	0,51	35	3,33±0,03	35	8,07±0,08
	0,68	38	2,92±0,03	38	7,78±0,08
	0,85	41	2,66±0,03	41	7,49±0,07

Из анализа Таблицы 3.6 видно, что с увеличением удельной акустической мощности УЗ-воздействия на реагенты динамическая вязкость растворов снижается, тогда как их температура возрастает. Максимальное снижение

динамической вязкости и повышение температуры раствора КМЦ наблюдаются при ультразвуковой обработке мощностью  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  и составляют  $5,05 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  и  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно; при ультразвуковой обработке удельной акустической мощности равной  $0,85 \text{ Вт/см}^3$  раствора амилодекстрина вязкость снижается до  $2,66 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , а температура раствора повышается до  $41 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наибольшее воздействие УЗ-обработка оказала на раствор амилодекстрина, в котором при использовании максимальной удельной акустической мощности ультразвука динамическая вязкость снизилась в 3,3 раза.

При этом, как видно из таблицы 3.6, повышение температуры растворов реагентов без использования ультразвуковой обработки незначительно понижает динамическую вязкость растворов, что свидетельствует о том, что наибольший вклад в изменение вязкости оказывает ультразвуковая обработка.

Проведённая статистическая обработка данных таблицы 3.6 указывает на то, что вариационный ряд значений динамической вязкости раствора амилодекстрина подчиняется ненормальному распределению (тест Shapiro-Wilk  $p\text{-value} = 0,02623$ ), в случае со значениями динамической вязкости раствора КМЦ данные имеют нормальное распределение (тест Shapiro-Wilk  $p\text{-value} = 0,2501$ ). Для переменных «удельная акустическая мощность – динамическая вязкость раствора амилодекстрина» была проведена ранговая корреляция Спирмена: коэффициент корреляции =  $-1$  ( $p\text{-value} = 0,01667$ ), т.е. данные имеют между собой сильную отрицательную корреляцию, при этом корреляция статистически значима. Для переменных «удельная акустическая мощность – динамическая вязкость раствора КМЦ» был найден коэффициент корреляции Пирсона: коэффициент корреляции =  $-0,97$  ( $p\text{-value} = 0,0062$ ), т.е. между двумя переменными есть сильная отрицательная корреляционная связь, при этом корреляция статистически значима.

Таким образом, УЗ-обработка растворов КМЦ и амилодекстрина способствует диспергированию (пептизации) размеров агломератов депрессоров,

изменению электрокинетического потенциала частиц (в случае с раствором КМЦ), а также понижению вязкости растворов, вследствие чего возможно повышение адсорбционной способности депрессоров по отношению к глинисто-солевым шламам, увеличивая тем самым гидрофильность последних, что в итоге приведёт к снижению содержания н.о. в пенном продукте сильвиновой флотации, а также к возможному снижению расхода реагентов-депрессоров.

### Выводы по главе 3

1. Впервые комплексно исследовано влияние ультразвуковой обработки флотационных реагентов – раствор собирателя (солянокислый первичный амин), композиция растворов реагентов «собиратель – вспениватель» (вспениватель – эфир гликолевый) и растворы депрессоров (КМЦ и амилодекстрин) на изменение их физико-химических характеристик.
2. Ультразвуковая обработка раствора собирателя удельной акустической мощностью  $0,34\text{--}0,85\text{ Вт/см}^3$  понижает кажущуюся энергию активации вязкого течения (энергия активации Гиббса) на  $2,16\text{--}5,76\text{ кДж/моль}$ , что указывает на переход сложноструктурированной мицеллярной формы аминов к более упрощённой, при этом мицеллы амина, вводимые в насыщенный солевой раствор  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ , находятся в более устойчивом к коагуляции состоянии.
3. Ультразвуковая обработка раствора собирателя удельной акустической мощностью  $0,34\text{--}0,85\text{ Вт/см}^3$  уменьшает размер мицелл реагента на  $4,7\text{--}6,5\text{ нм}$ , благодаря чему мицеллы амина способны лучше распределяться на поверхности кристалла сильвина и гидрофобизировать поверхность, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц КС1 на  $7,2\text{--}11,6\text{ град}$ . и повышением величины показателя адсорбции (площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне  $3000\text{--}2820\text{ см}^{-1}$ ) амина на кристалле хлорида калия на  $13\text{--}24\%$ .

4. Ультразвуковое диспергирование мицелл раствора солянокислого амина 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.
5. Ультразвуковая обработка растворов реагентов-депрессоров удельной акустической мощностью 0,34–0,85 Вт/см<sup>3</sup> смещает дифференциальные кривые объёмного распределения по размерам агломератов в область малых размеров. Кроме того, ультразвуковая обработка понижает отрицательный электрокинетический потенциал раствора карбоксиметилцеллюлозы на 8,50–10,45 мВ.

#### **ГЛАВА 4. Исследование влияния ультразвуковой обработки флотационных реагентов на технологические показатели основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях и при опытно-промышленных испытаниях**

В четвёртой главе обсуждаются результаты исследования по влиянию ультразвуковой обработки флотационных реагентов на технологические показатели основной сильвиновой флотации в лабораторных условиях, а также результаты проведения опытно-промышленных испытаний.

В процессе проведения лабораторных испытаний в качестве собирателя использовали амин солянокислый (расход на флотацию – 65 г/т питания, флотационная концентрация – 25,2 мг/л), вспенивателя – гликолевый эфир (расход на флотацию – 25 г/т питания, флотационная концентрация – 10 мг/л), реагента-депрессора – растворимый крахмал амилодекстрин (расход на флотацию – 160 г/т питания, флотационная концентрация – 62 мг/л). Кроме того, с целью моделирования флотации в промышленных условиях в собирательную смесь «солянокислый амин – гликолевый эфир» был добавлен реагент-активатор газойль каталитический, характеристика которого дана в п. 2.1 (расход на флотацию – 37 г/т питания, флотационная концентрация – 14,4 мг/л). Расходные нормы всех реагентов моделируют расходные нормы в промышленных условиях.

Описание методик приготовления флотационных реагентов для основной сильвиновой флотации, а также приготовления насыщенных по NaCl-KCl водных растворов, использованных в качестве маточного раствора, даны в разделе 2.2.

УЗ-обработку флотационных реагентов проводили по методике, описанной в п.п. 2.3.1.

В лабораторных условиях флотацию сильвина проводили на флотационной машине модели ФМЛ 3/240 ФЛ, для определения содержания KCl, NaCl и н.о. использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр

EDX-8100P. Более подробная методика флотации сильвина в лабораторных условиях дана в п.п. 2.3.12.

Исходя из результатов, описанных в третьей главе, а также по ранее проведённым и опубликованным исследованиям для собирательной смеси «собиратель – вспениватель – активатор» использовали УЗ-обработку с удельной акустической мощностью  $0,68 \text{ Вт/см}^3$ ; для реагента-депрессора – с удельной акустической мощностью  $0,51 \text{ Вт/см}^3$ . Результаты исследования сильвиновой флотации на лабораторной установке представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели сильвиновой флотации на лабораторной установке с использованием ультразвуковой обработки флотационных реагентов

№ п.п.	Вид обработки реагентов	Выход пенного продукта, %	Содержание в пенном продукте, масс. %		Степень извлечения в пенный продукт, %	
			КСI	н.о.	КСI	н.о.
1	Без УЗ-обработки и без снижения расхода реагентов	37,80	56,94	0,85	84,34	37,80
2	УЗ-обработка без снижения расхода реагентов	38,44	57,89	0,65	87,20	38,44
3	УЗ-обработка со сниженным расходом реагентов на 10 %	37,62	59,00	0,84	86,97	37,62

Примечание к таблице 4.1:  
н.о. – нерастворимый остаток.

Как видно из данных, представленных в Таблице 4.1, при использовании ультразвуковой обработки флотационных реагентов изменяются показатели флотации (№ п.п. 2) в сравнении с показателями, где флотационные реагенты не обрабатывались ультразвуком (№ п.п. 1): наблюдается повышение выхода пенного продукта на 0,64 %, улучшается качество пенного продукта за счёт увеличения содержания КСI в пенном продукте флотации на 0,95 масс. %, а также снижения содержания Н.О. на 0,2 масс. % (с 0,85 до 0,65 масс. %), что в конечном итоге ведёт к повышению извлечения КСI на 2,86 %.

При снижении расходной нормы флотационных реагентов на 10 % (№ п.п. 3), обработанных ультразвуком, незначительно снижается выход пенного

продукта до 37,62 % относительно выхода продукта, где флотационные реагенты применялись без снижения расхода и не обрабатывались ультразвуком. Содержание Н.О. в пенном продукте практически не изменяется: в п.п. 1 – 0,85 масс. %, в п.п. 3 – 0,84 масс. %. При этом наблюдается увеличение содержания КСl в пенном продукте на 2,06 и 1,11 масс. % относительно содержания КСl по № п.п. 1 и 2, соответственно, а также повышение извлечения КСl до 86,97 % относительно результатов, где не применяли ультразвук и не снижали расходную норму реагентов.

Таким образом, изменение физико-химических свойств флотационных реагентов под воздействием УЗ-обработки, описанных в 3 главе, приводит к увеличению флотационной активности реагентов, благодаря чему повышается выход пенного продукта сильвиновой флотации, увеличивается степень извлечения хлорида калия на стадии основной сильвиновой флотации, повышается качество пенного продукта за счёт снижения содержания н.о. и повышения содержания КСl. Кроме того, возможно снижение расхода обработанных ультразвуком флотационных реагентов без существенного ухудшения показателей флотации.

На флотационной фабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий» были проведены опытно-промышленные испытания 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 сильвиновой флотации) в двух УЗ-аппаратах проточного типа серии «Булава-П» модели УЗАП-10/18-ОПг (ООО «Центр ультразвуковых технологий», Россия) при различной удельной акустической мощности (объёмной интенсивности) УЗ-обработки: 0,04, 0,08 и 0,13 Вт/см<sup>3</sup>, с расходом собирательной смеси по регламентной норме (в среднем 6 л/мин), а также при расходе собирательной смеси с пониженной нормой на 10 % на стадии основной



сильвиновой флотации. УЗ-аппараты были расположены последовательно после расходомерного узла на трубопроводе подачи собирательной смеси на флотационную машину поз. Ф-5А на второй секции отделения обогащения.

На рисунке 4.1 представлена принципиальная схема проточной УЗ-обработки собирательной смеси.

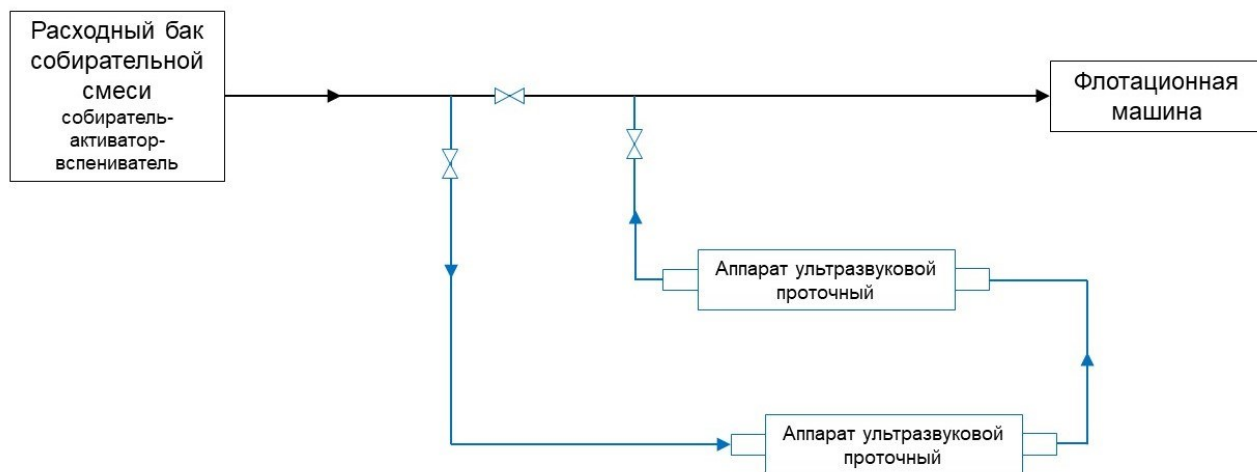


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема проточной УЗ-обработки собирательной смеси в процессе проведения опытно-промышленных испытаний на флотационной фабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий» (поз. Ф-5А, вторая секция)

Результаты проведённых опытно-промышленных испытаний представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технологические показатели основной сильвиновой флотации при проведении опытно-промышленных испытаний на второй секции флотационной фабрики БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий»

		Без УЗ- обработки (контроль)	УЗ- обработка 0,04 Вт/см <sup>3</sup>	Без УЗ- обработки (контроль)	УЗ- обработка 0,08 Вт/см <sup>3</sup>	Без УЗ- обработки (контроль)	УЗ- обработка 0,13 Вт/см <sup>3</sup>	Без УЗ- обработки (контроль)	УЗ- обработка 0,04 Вт/см <sup>3</sup>	УЗ- обработка 0,08 Вт/см <sup>3</sup>
Расход собирательной смеси		По норме						По норме	Снижение расхода на 10 %	Снижение расхода на 10 %
Пенный продукт основной сильвиновой флотации	Н.О., масс. %	0,60	0,53-0,56	0,56	0,58-0,61	0,64	0,60-0,75	0,8	0,72-0,77	0,73-1,22
	KCl, масс. %	85,3	87,0-87,9	78,7	78,8-81,0	79,5	78,7-80,9	75,0	78,8-81,2	67,9-80,2
Камерный продукт основной сильвиновой флотации	KCl, масс. %	1,9	1,5-1,7	1,4	1,7-2,1	1,5	1,4-1,8	2,0	2,3-2,8	1,8-2,5
Извлечение KCl в пенный продукт, %		95,6	95,7-96,5	95,7	95,0-95,4	96,1	95,3-96,1	95,1	93,5-95,0	94,3-95,8

Как видно из данных, представленных в таблице 4.2, при УЗ-воздействии различной интенсивности на собирательную смесь (расход по норме) отмечалось повышение содержания КС1 в пенном продукте флотации, наибольшее из которых наблюдалось при объёмной интенсивности  $0,04 \text{ Вт/см}^3$ , в остальных случаях содержание КС1 было незначительно выше в сравнении с контрольными режимами, где УЗ-обработка не применялась. Содержание Н.О. в пенном продукте флотации уменьшилось только при объёмной интенсивности  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  на  $0,03-0,07 \text{ масс. \%}$  в сравнении с контрольным режимом, где УЗ-обработка не применялась. В остальных случаях УЗ-обработки отмечалось повышение содержания Н.О.

При объёмной интенсивности УЗ-воздействия  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  (расход реагентов по норме) содержание КС1 в камерном продукте флотации имело тенденцию к снижению в сравнении с контрольным режимом: отмечалось понижение потерь хлорида калия на  $0,20-0,40 \text{ масс. \%}$ . При интенсивности УЗ-воздействия  $0,08 \text{ Вт/см}^3$  (расход реагентов по норме) и УЗ-воздействии  $0,13 \text{ Вт/см}^3$  (расход реагентов по норме) содержание КС1 в камерном продукте флотации возрастало относительно контрольных значений на  $0,30-0,70$  и  $0,10-0,30 \text{ масс. \%}$ , соответственно.

В связи с различным влиянием УЗ-обработки собирательной смеси на такие параметры, как содержание КС1 в пенном и камерном продуктах флотации, содержание Н.О. в пенном продукте, извлечение сильвина в пенный продукт изменялось по-разному: при удельной мощности УЗ-воздействия  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  наблюдались изменения в сторону повышения извлечения КС1. При удельных мощностях УЗ-обработки  $0,08$  и  $0,13 \text{ Вт/см}^3$  наблюдалась тенденция к снижению извлечения КС1.

При использовании удельной мощности УЗ-обработки  $0,08 \text{ Вт/см}^3$  и *снижении расхода собирательной смеси на 10 %* содержание сильвина в пенном продукте флотации было нестабильным в сравнении с контролем:  $75,0 \text{ масс. \%}$

без УЗ-обработки и 67,90-80,20 масс. % с применением УЗ-обработки. Содержание Н.О. в пенном продукте флотации, а также содержание КСІ в камерном продукте флотации имели схожую тенденцию – нестабильность значений в сравнении с контролем. При этом значения извлечения КСІ в пенный продукт с применением УЗ-обработки удельной мощностью 0,08 Вт/см<sup>3</sup> при сниженном расходе собирательной смеси были близкими к значениям извлечения в контрольной серии.

При использовании удельной мощности УЗ-обработки 0,04 Вт/см<sup>3</sup> и сниженном на 10 % расходе собирательной смеси наблюдалась тенденция к повышению содержания хлорида калия в пенном продукте (с 75,0 до 81,20 масс. %), а также к снижению содержания Н.О. в пенном продукте (с 0,80 до 0,73 масс. %). Однако при этом отмечалось повышение содержания КСІ в камерном продукте флотации относительно контроля, извлечение КСІ в пенный продукт флотации относительно контрольных значений снижалось вплоть до 93,5 %.

Таким образом, только при удельной мощности УЗ-воздействия 0,04 Вт/см<sup>3</sup> и расходе собирательной смеси по норме получен положительный эффект, который выражается в повышении извлечения КСІ на 0,46 % (среднее значение) и снижении содержания КСІ в камерном продукте на 0,30 масс. % (среднее значение). При повышении удельной мощности УЗ-воздействия до 0,08 и 0,13 Вт/см<sup>3</sup> приводит к нестабильным результатам технологических показателей флотации, что, скорее всего, связано с высокими энергиями ультразвука, приводящие к десорбции амина с поверхности минерала сильвина (см. раздел 3.1), а также к образованию малоустойчивой пены, в связи с чем возможно быстрое осыпание частиц минерала сильвина.

Экономическая оценка влияния УЗ-обработки собирательной смеси на технологические показатели основной сильвиновой флотации показала, что определяющим фактором является повышение извлечения хлорида калия за счёт снижения содержания хлорида калия в камерном продукте основной

сильвиновой флотации, что достигается благодаря использованию двух УЗ-установок удельной мощностью  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  каждая при регламентном расходе реагентов. На основании результатов опытно-промышленных испытаний рассчитано, что применение 2-х УЗ-установок на одной технологической нитке удельной мощностью  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  каждая при регламентном расходе собирательной смеси приводит к следующим изменениям в технологических показателях сильвиновой флотации одной технологической нитке: снижению содержания КС1 на 0,30 масс. % (среднее значение) в камерном продукте основной сильвиновой флотации, повышению извлечения сильвина на 0,46 % (среднее значение) и получению экономического эффекта 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, перечислены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные эксплуатационные расходы двух УЗ-установок «БУЛАВА-П» модели УЗАП-10/18-ОПг при оптимальном режиме (в год)

№ п.п.	Вид расхода	Стоимость, руб.
1.	Амортизация УЗ-аппаратов (срок полезного использования – 3 года)	733 333
2.	Электропотребление	150 380
3.	Техническая вода на охлаждение УЗ-установок	27 432

Таким образом, ожидаемая прибыль от использования двух УЗ-установок при оптимальном режиме на одной технологической нитке с учётом издержек, перечисленных в таблице 4.3, составит 28 125 713 руб. в год.

При режиме работы двух ультразвуковых установок и сниженном на 10 % расходе собирательной смеси технологические показатели близки к контрольным значениям. Однако, содержание КС1 в камерном продукте основной сильвиновой флотации повышается на 0,30 масс. % (в среднем), что

влечет за собой повышение потерь KCl с галитовым отвалом на 239,53 рубля на тонну готового хлористого калия. При этом снижение расхода собирательной смеси на 10 % приводит к экономии 5,2 рублей на тонну готового хлористого калия, что недостаточно для получения положительного экономического эффекта для режима со сниженным расходом эмульсии. Суммарные затраты при сниженном расходе эмульсии амина увеличатся на 243,82 рубля на тонну готового KCl, что приведет к убытку в размере 74 787 533 рублей в год (на одну технологическую нитку). В связи с этим экономически целесообразно реализовать в промышленных условиях режим УЗ-обработки с удельной мощностью 0,04 Вт/см<sup>3</sup> при регламентном расходе собирательной смеси.

#### Выводы по главе 4

1. В результате испытаний сильвиновой флотации в лабораторных условиях выявлено, что УЗ-обработка раствора депрессора (амилодекстрина) удельной акустической мощностью 0,51 Вт/см<sup>3</sup> и композиции растворов реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» удельной акустической мощностью 0,68 Вт/см<sup>3</sup> 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 на 0,20 масс. % в пенном продукте флотации.
2. По итогам проведения опытно-промышленных испытаний установлено, что при использовании УЗ-обработки собирательной смеси «собиратель – вспениватель – активатор» в оптимальном режиме (две последовательно подключённые УЗ-установки акустической интенсивностью 0,04 Вт/см<sup>3</sup> каждая) содержание хлорида калия в камерном продукте (хвостах) сильвиновой флотации снижается на 0,2-0,4 масс. %, увеличивается извлечение хлорида калия на 0,9 масс. %.
3. На основании результатов опытно-промышленных испытаний рассчитано, что применение 2-х УЗ-установок на одной технологической нитке удельной

мощностью  $0,04 \text{ Вт/см}^3$  каждая при регламентном расходе собирательной смеси приводит к получению экономического эффекта в размере 29 036 858 рублей в год (без учёта издержек, связанных с приобретением УЗ-установок и их обслуживанием). Результаты исследований могут найти своё применение на горно-обогатительных предприятиях калийной промышленности РФ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Российская Федерация обладает уникальными месторождениями сильвинитовых руд, использующимися в качестве сырьевой базы для производства калийных удобрений. На многих действующих калийных предприятиях России обогащение сильвинитовых руд осуществляется флотационным способом, ключевым моментом которого является применение реагентов разных типов. Однако применение известных флотационных реагентов и их композиций несёт в себе определённые недостатки, не обеспечивающих высокую эффективность флотации калийных солей. Рассмотренные существующие традиционные и альтернативные способы модифицирования реагентов характеризуются высокой себестоимостью, дефицитностью использования новых реагентов; дополнительным вводом химических веществ в собирательную смесь, что в итоге способствует загрязнению целевого продукта флотации; а использование новых конструкций флотационных машин сопряжено со сложностью и высокой стоимостью монтажа и эксплуатации.

Перспективным направлением повышения эффективности флотации сильвинитовых руд, лишённым перечисленных недостатков, может являться малоэнергоёмкая, безопасная и экологичная ультразвуковая обработка флотационных реагентов. Применение ультразвука при флотационном обогащении полезных ископаемых исследуется 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.

Однако до настоящего момента не было проведено комплексных исследований влияния ультразвуковой обработки на основные типы реагентов сильвиновой флотации (собиратель, вспениватель и депрессор) и изменение их



физико-химических характеристик. Кроме того, до сих пор не было установлено влияние обработанных ультразвуком перечисленных реагентов на эффективность основной сильвиновой флотации.

В диссертационной работе впервые проведено комплексное изучение 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 физико-химические характеристики реагентов (размерные характеристики мицелл и агломератов реагентов, вязкостные свойства, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, показатель адсорбции собирателя на частицах КС1, электрокинетический потенциал, величина рН, пенообразующие свойства и устойчивость пен композиций флотационных реагентов).

Выявлено, что ультразвуковая обработка раствора собирателя 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 к более упрощённой, при этом мицеллы амина, вводимые в насыщенный солевой раствор NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, находятся в более устойчивом к коагуляции состоянии.

Показано, что ультразвуковая обработка раствора собирателя удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> уменьшает размер мицелл реагента, благодаря чему мицеллы амина способны лучше распределяться на поверхности кристалла сильвина и гидрофобизировать поверхность, что подтверждено ростом краевого угла смачивания частиц КС1 солянокислым амином и повышением величины адсорбции (площадь характеристического пика ИК-спектра в диапазоне 3000-2820 см<sup>-1</sup>) амина на кристалле хлорида калия.

Установлено, что за счёт ультразвукового диспергирования мицелл амина удельной акустической мощностью от 0,34 до 0,85 Вт/см<sup>3</sup> понижается поверхностное натяжение и содержание влаги в пене раствора собирателя, а

также увеличивается кратность пен и пенообразование раствора собирателя, в связи с чем пены становятся более устойчивыми. При этом УЗ-обработка композиции «собиратель – вспениватель» 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.

Выявлено, что ультразвуковая обработка реагентов-депрессоров удельной акустической мощностью 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.

В процессе проведения сильвиновой флотации в лабораторных условиях установлено, что изменение физико-химических свойств флотационных реагентов под воздействием УЗ-обработки приводит к увеличению флотационной активности реагентов, благодаря чему повышается выход флотоконцентрата КС1 на 0,64 %, увеличивается содержание сильвина в пенном продукте на 0,95 масс. % и степень извлечения хлорида калия на 2,86 %. С другой стороны, за счёт УЗ-обработки флотационных реагентов появляется возможность снижения их расхода на 10 % без существенного ухудшения показателей флотации.

Проведённые на флотофабрике БКПРУ-3 ПАО «Уралкалий» опытно-промышленные испытания основной сильвиновой флотации с УЗ-обработкой композиции реагентов «собиратель – вспениватель – активатор» подтвердили факт повышения извлечения КС1 на 0,2-0,4 масс.% и снижения содержания КС1 в камерном продукте (хвостах) флотации до 0,9 масс. %. Экономическая оценка показала перспективность использования ультразвуковой обработки флотационных реагентов, используемых для флотации сильвинитовых руд, в калийной промышленности РФ.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Jena, S. K. A Review on Potash Recovery from Different Rock and Mineral Sources / S. K. Jena // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2021. – Vol. 38, N 1. – P. 47–68. – DOI: 10.1007/s42461-020-00286-7. – URL: <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00286-7>
2. Potash flotation practice for carnallite resources in the Qinghai Province, PRC / X. Wang, J. D. Miller, F. Cheng, H. Cheng // *Minerals Engineering*. – 2014. – Vol. 66–68. – P. 33–39. – DOI: 10.1016/j.mineng.2014.04.012. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514001228>
3. Zörb, C. Potassium in agriculture – Status and perspectives / C. Zörb, M. Senbayram, E. Peiter // *Journal of Plant Physiology*. – 2014. – Т. 171, № 9. – С. 656–669. – DOI: 10.1016/j.jplph.2013.08.008. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0176161713003611>
4. Intensification of the flotation separation of potash ore using ultrasound treatment / L. O. Filippov, I. V. Filippova, O. Barres, T. P. Lyubimova, O. O. Fattalov // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 171. – P. 107092. – DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107092. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687521003216>
5. A Review on the Beneficiation Methods of Borate Minerals / S. B. Powoe, V. Kromah, M. Jafari, S. Chehreh Chelgani // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, N 3. – P. 318. – DOI: 10.3390/min11030318. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/3/318>
6. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения: Учебник / А. А. Абрамов. – Москва : Горная книга, 2016. – 595 с.
7. Intensification of potash ore flotation by the introduction of industrial oils / E. Osipova, V. Shevchuk, A. Stromski, V. Romanovski // *A Review on the Beneficiation Methods of Borate Minerals*. – 2021. – Vol. 97. – P. 312–318. – DOI: 10.1002/jctb.6945. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.6945>

8. Физикохимия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович, Ф. Ф. Можейко, Э. Ф. Коршук, А. Д. Маркин. – Минск : Наука и техника, 1983. – 272 с.
9. Сорокин, М. М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации / М. М. Сорокин. – Москва : Издательский Дом МИСиС, 2011. – 411 с.
10. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения / А. А. Абрамов. – Москва : Недра, 1993. – 412 с.
11. Understanding the role of ion interactions in soluble salt flotation with alkylammonium and alkylsulfate collectors / O. Ozdemir, H. Du, S. I. Karakashev, A. V. Nguyen, M. S. Celik, J. D. Miller // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 163, N 1. – P. 1–22. – DOI: 10.1016/j.cis.2011.01.003. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186861100011X>
12. Laskowski, J. S. Flotation in Seawater / J. S. Laskowski, S. Castro, L. Gutierrez // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2019. – Vol. 36, N 1. – P. 89–98. – DOI: 10.1007/s42461-018-0018-6. – URL: <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0018-6>
13. Laskowski, J. Flotation in concentrated electrolyte solutions / J. Laskowski, S. Castro // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – Vol. 144. – P. 50–55. – DOI: 10.1016/j.minpro.2015.09.017. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751615300351>
14. Buckley, A. Surface Science and Flotation. In *Surface and Interface Science* / A. Buckley. – Wiley Online Library : K. Wandelt, 2020. – 798 p.
15. Improvement of sylvite flotation from halite by starvation feeding the collector octadecylamine / S. Li, B. Xu, P. Chen, Y. Zhao, G. Nie, S. Song // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, N 43. – P. 24182–24187. – DOI: 10.1039/C8RA04166K. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra04166k>
16. Leja, J. On the action of long chain amines in potash flotation / J. Leja // *Potash Technology: Mining, Processing, Maintenance, Transportation, Occupational*

- Health and Safety, Environment. – 1983. – Выпуск. – P. 623–629. – URL: [http://refhub.elsevier.com/S0001-8686\(22\)00177-4/rf0100](http://refhub.elsevier.com/S0001-8686(22)00177-4/rf0100)
17. Hancer, M. The flotation chemistry of potassium double salts: Schoenite, kainite, and carnallite / M. Hancer, J. D. Miller // Minerals Engineering. – 2000. – Vol. 13, N 14. – P. 1483–1493. – DOI: 10.1016/S0892-6875(00)00132-1. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687500001321>
18. Hancer, M. The Significance of Interfacial Water Structure in Soluble Salt Flotation Systems / M. Hancer, M. S. Celik, J. D. Miller // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 235, N 1. – P. 150–161. – DOI: 10.1006/jcis.2000.7350. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979700973508>
19. Hanumantha Rao, K. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation / K. Hanumantha Rao, K. S. E. Forssberg // Minerals Engineering. – 1991. – Vol. 4, N 7. – P. 879–890. – DOI: 10.1016/0892-6875(91)90071-3. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0892687591900713>
20. Альтернативные вспениватели для флотационного обогащения сильвинитовых руд / Н. Н. Пантелеева, Т. М. Гуркова, М. Е. Альтер, И. В. Делюкина // Горный Журнал. – 2016. – № 4. – С. 61–66. – DOI: 10.17580/gzh.2016.04.12. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26468985>
21. Титков, С. Н. Активация действия катионных реагентов-собирателей / С. Н. Титков // Записки Горного института. – 2005. – Т. 165. – С. 191–195. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/aktivatsiya-deystviya-kationnyh-reagentov-sobirateley>
22. Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, Е. О. Осипова, В. В. Шевчук, Ф. Ф. Можейко // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 277–287. – URL: <https://vestichem.belnauka.by/jour/article/view/405>
23. Кибанова, М. С. Анализ современных флотационных пенообразователей в производстве хлорида калия / М. С. Кибанова, Н. О. Пепеляев, А. Г. Старостин

- // Colloquium-Journal. – 2019. – № 16-2 (40). – С. 51–56. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=39242756>
24. Кибанова, М. С. Обзор флотационных реагентов, используемых в технологии обогащения сильвинитовых руд / М. С. Кибанова, С. В. Лановецкий // Молодежная Наука В Развитии Регионов. – 2020. – Т. 1. – С. 287–291. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42846565>
25. Взаимное влияние депрессора и вспенивателя на флотацию сильвина / С. Н. Титков, Т. М. Гуркова, Е. И. Алексеева, Н. Н. Пантелева // Обогащение Руд. – 2008. – № 1. – С. Страницы. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9902589>
26. Some physicochemical aspects of water-soluble mineral flotation / Z. Wu, X. Wang, H. Liu, H. Zhang, J. D. Miller // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 235. – P. 190–200. – DOI: 10.1016/j.cis.2016.06.005. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868616300112>
27. Boström, M. Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems / M. Boström, D. R. M. Williams, B. W. Ninham // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 87, N 16. – P. 168103. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.168103. – URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.168103>
28. Fuerstenau, D. W. Minerals Beneficiation - Ionic Size in Flotation Collection of Alkali Halides / D. W. Fuerstenau, M. C. Fuerstenau // The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. – 1956. – Vol. 205. – P. 302–306.
29. Rogers, G. Flotation of soluble salts / G. Rogers // Bulletin-Institution of Mining and Metallurgy. – 1957. – N 607. – P. 439–452.
30. Singewald, A. Zum gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse in der Salzflotation. Teil I: Diskussion über Struktureinflüsse auf die selektive Flotation / A. Singewald, R. Bachmann // Chemie Ingenieur Technik. – 1961. – Т. 33, № 5. – С. 376–393. – DOI: 10.1002/cite.330330520. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cite.330330520>

31. Singewald, A. An investigation of the mechanism of selective salt flotation and discussion of underlying theories / A. Singewald // *Quart Colorado School of Mines*. – 1961. – N 56. – P. 63–88.
32. Чураев, Н. В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений / Н. В. Чураев // *Успехи Химии*. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 26–38. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9082628>
33. Roman, R. J. Mechanisms of Soluble Salt Flotation. Part I / R. J. Roman, M. C. Fuerstenau, D. C. Seidel // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. – 1968. – Vol. 241, N 1. – P. 56–64.
34. Miller, J. D. Surface charge of alkali halide particles as determined by laser-Doppler electrophoresis / J. D. Miller, M. R. Yalamanchili, J. J. Kellar // *Langmuir*. – 1992. – Vol. 8, N 5. – P. 1464–1469. – DOI: 10.1021/la00041a036. – URL: <https://doi.org/10.1021/la00041a036>
35. Veeramasuneni, S. Influence of surface charge on interaction forces in soluble salt flotation systems as determined by atomic force microscopy / S. Veeramasuneni // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 1998. – Vol. 15, N 1. – P. 35–40. – DOI: 10.1007/BF03402784. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF03402784>
36. Du, H. Interfacial Water Structure and Surface Charge of Selected Alkali Chloride Salt Crystals in Saturated Solutions: A Molecular Dynamics Modeling Study / H. Du, J. D. Miller // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, N 27. – P. 10013–10022. – DOI: 10.1021/jp071702e. – URL: <https://doi.org/10.1021/jp071702e>
37. Miller, J. D. Fundamental aspects of soluble salt flotation / J. D. Miller, M. R. Yalamanchili // *Minerals Engineering*. – 1994. – Vol. 7, N 2. – P. 305–317. – DOI: 10.1016/0892-6875(94)90072-8. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0892687594900728>
38. Yalamanchili, M. R. Adsorption of collector colloids in the flotation of alkali halide particles / M. R. Yalamanchili, J. J. Kellar, J. D. Miller // *International Journal of Mineral Processing*. – 1993. – Vol. 39, N 1. – P. 137–153. – DOI: 10.1016/0301-

- 7516(93)90058-I. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030175169390058I>
39. Yalamanchili, M. R. The Surface Charge of KCl as Influenced by Crystal Lattice Defects / M. R. Yalamanchili, J. D. Miller // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol. 163, N 1. – P. 137–144. – DOI: 10.1006/jcis.1994.1089. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979784710897>
40. Schubert, H. What goes on during potash flotation / H. Schubert // *Engineering and Mining Journal*. – 1967. – Vol. 168, N 3. – P. 94–97.
41. Miller, J. D. Recent contributions to the analysis of soluble salt flotation systems / J. D. Miller, S. Veeramasuneni, M. R. Yalamanchili // *International Journal of Mineral Processing*. – 1997. – Vol. 51, N 1. – P. 111–123. – DOI: 10.1016/S0301-7516(97)00037-9. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751697000379>
42. Nakama, Y. Chapter 15 - Surfactants / Y. Nakama // *Cosmetic Science and Technology* / ed. K. Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, Y. Yamashita. – Amsterdam : Elsevier, 2017. – P. 231–244.
43. Laskowski, J. S. Effect of brine concentration on the Krafft point of long chain primary amines / J. S. Laskowski, M. Pawlik, A. Ansari // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2007. – Vol. 46, N 3. – P. 295–300.
44. Schreithofer, N. Investigation of KCl Crystal/NaCl-KCl Saturated Brine Interface and Octadecylamine Deposition with the use of AFM / N. Schreithofer, J. S. Laskowski // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2007. – Vol. 46, N 3. – P. 285–293. – DOI: 10.1179/cmqr.2007.46.3.285. – URL:  
<https://doi.org/10.1179/cmqr.2007.46.3.285>
45. Burdukova, E. Effect of insoluble amine on bubble surfaces on particle–bubble attachment in potash flotation / E. Burdukova, J. S. Laskowski // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – Vol. 87, N 3. – P. 441–447. – DOI: 10.1002/cjce.20177. – URL:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.20177>



46. Leja, J. Flotation theory: molecular interactions between frothers and collectors at solid–liquid–air interfaces / J. Leja, J. H. Schulman // *Trans. AIME.* – 1954. – Vol. 199. – P. 221–228.
47. Burdukova, E. Precipitation of dodecyl amine in KCl–NaCl saturated brine and attachment of amine particles to KCl and NaCl surfaces / E. Burdukova, J. S. Laskowski, G. R. Forbes // *International Journal of Mineral Processing.* – 2009. – Vol. 93, N 1. – P. 34–40. – DOI: 10.1016/j.minpro.2009.05.001. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609001185>
48. Arsentiev, V. A. Interactions of alkali halides with insoluble films of fatty amines and acids / V. A. Arsentiev, J. Leja // *Colloid and Interface Science* / ed. M. Kerker. – Место : Academic Press, 1976. – P. 251–270.
49. Ozcan, O. Flotation of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts from their saturated brines / O. Ozcan, J. D. Miller // *Minerals Engineering.* – 2002. – Vol. 15, N 8. – P. 577–584. – DOI: 10.1016/S0892-6875(02)00087-0. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687502000870>
50. Salehi, R. Microflotation investigations of soluble salts (Salts) : M.S. / R. Salehi. – Reno, 1990. – 1 c.
51. Rogers, J. A mechanism of the selective flotation of soluble salts in the saturated solutions / J. Rogers, J. H. Schulman // *Electrical Phenomena and Solid/Liquid Interface, Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity III.* – 1957. – Vol. 3. – P. 243–251.
52. Schubert, H.  
The mechanisms of collector adsorption on salt-type minerals from solutions containing high electrolyte concentrations / H. Schubert // *Aufbereitungs Technik (1960-1989).* – 1988. – Vol. 29, N 8. – P. 427–435.
53. Du, H. Structural and Dynamic Properties of Concentrated Alkali Halide Solutions: A Molecular Dynamics Simulation Study / H. Du, J. C. Rasaiah, J. D. Miller // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – Vol. 111, N 1. – P. 209–217. – DOI: 10.1021/jp064659o. – URL: <https://doi.org/10.1021/jp064659o>

54. FTIR analysis of water structure and its influence on the flotation of arcanite ( $K_2SO_4$ ) and epsomite ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) / F. Cheng, Q. Cao, Y. Guan, H. Cheng, X. Wang, J. D. Miller // *International Journal of Mineral Processing*. – 2013. – T. 122. – C. 36–42. – DOI: 10.1016/j.minpro.2013.04.007. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751613001014>
55. Bubble attachment time and FTIR analysis of water structure in the flotation of sylvite, bischofite and carnallite / Q. Cao, X. Wang, J. D. Miller, F. Cheng, Y. Jiao // *Minerals Engineering*. – 2011. – Vol. 24, N 2. – P. 108–114. – DOI: 10.1016/j.mineng.2010.10.006. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510002840>
56. Molecular features of the air/carbonate solution interface / H. Du, J. Liu, O. Ozdemir, A. V. Nguyen, J. D. Miller // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 318, N 2. – P. 271–277. – DOI: 10.1016/j.jcis.2007.09.097. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707014397>
57. Peng, H. Evaluation of interfacial properties of concentrated KCl solutions by molecular dynamics simulation / H. Peng, M. Firouzi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – Vol. 538. – P. 703–710. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.063. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717310749>
58. A different view of structure-making and structure-breaking in alkali halide aqueous solutions through x-ray absorption spectroscopy / I. Waluyo, D. Nordlund, U. Bergmann, D. Schlesinger, L. G. Pettersson, A. Nilsson // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140, N 24. – P. 244506. – DOI: 10.1063/1.4881600
59. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water / A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker // *Science*. – 2003. – Vol. 301, N 5631. – P. 347–349. – DOI: 10.1126/science.1084801
60. Peng, H. A link between viscosity and cation-anion contact pairs: Adventure on the concept of structure-making/breaking for concentrated salt solutions / H. Peng, A. V. Nguyen // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 263. – P. 109–117. –

- DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.145. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218300126>
61. Effect of thermal stability on the flotation response of sodium carbonate salts / Ö. Özcan, M. S. Çelik, Z. S. Nickolov, J. D. Miller // *Minerals Engineering*. – 2003. – Vol. 16, N 4. – P. 353–358. – DOI: 10.1016/S0892-6875(03)00023-2. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687503000232>
62. Titkov, S. Investigations of alkyldimorpholines—collectors for a new halite flotation process / S. Titkov, R. Sabirov, N. Panteleeva // *Minerals Engineering*. – 2003. – Vol. 16, N 11. – P. 1161–1166. – DOI: 10.1016/j.mineng.2003.07.011. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687503003261>
63. Bachurin, B. A. Technogenic-Mineral Formations of Potash Processing: Forming, Transformation, Ecological Evaluation / B. A. Bachurin, E. S. Khokhriakova // Название конференции : Название трудов. – Место : European Association of Geoscientists & Engineers, 2020. – Vol. 2020. – P. 1–8.
64. Specific Ion Effects of Salt Solutions on Colloidal Properties of Octadecylamine Hydrochloride / E. Li, Z. Du, D. Li, F. Cheng // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2017. – Vol. 20, N 2. – P. 483–491. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1923-7>. – URL: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11743-016-1923-7>
65. Влияние ультразвука на пенообразующие композиции реагентов, используемых при флотации руд / В. Е. Буров, В. З. Пойлов, М. М. Сажина, Z. Huang // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2022. – Т. 65, № 9. – С. 81–89. – DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6624
66. Laskowski, J. S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism / J. S. Laskowski // *Minerals Engineering*. – 2013. – Vol. 45. – P. 170–179. – DOI: 10.1016/j.mineng.2013.02.010. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513000678>
67. Adsorption process of Octadecylamine Hydrochloride on KCl crystal surface in various salt saturated solutions: Kinetics, isotherm model and thermodynamics

- properties / E. Li, H. Liang, Z. Du, D. Li, F. Cheng // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 221. – P. 949–953. – DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.050. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216313629>
68. Пойлов, В. З. Сонохимическая активация раствора солянокислого амина, используемого в качестве собирателя в технологии флотации сильвинитовых руд / В. З. Пойлов, В. Е. Буров, А. Н. Галлямов // *Обогащение Руд*. – 2021. – № 5. – С. 20–26. – DOI: 10.17580/or.2021.05.04. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54221485>
69. Исследование адсорбции активированного солянокислого амина на хлориде калия / И. Г. Колпащиков, В. В. Вахрушев, А. Л. Казанцев, И. С. Потапов, В. З. Пойлов, С. Н. Алиферова // *Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета. Химическая Технология и Биотехнология*. – 2015. – № 1. – С. 40–48. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23234342>
70. Kapiamba, K. F. The effects of partially replacing amine collectors by a commercial frother in a reverse cationic hematite flotation / K. F. Kapiamba, M. Kimpiab // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7, N 3. – P. e06559. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06559. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844021006629>
71. The flotation behavior of chalcopyrite in the presence of bentonite in salt water containing Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> / G. Gu, S. Song, S. Du, Y. Wang // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 186. – P. 107767. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107767. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687522003776>
72. Flotation surface chemistry of water-soluble salt minerals: from experimental results to new perspectives / K. Sun, C. V. Nguyen, N. N. Nguyen, A. V. Nguyen // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 309. – P. 102775. – DOI: 10.1016/j.cis.2022.102775. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868622001774>

73. Bournival, G. The interaction of a bubble with a particle-laden interface in frother solutions / G. Bournival, X. Yang, S. Ata // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 621. – P. 126609. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126609. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775721004787>
74. Laskowski, J. S. Effect of frothers on bubble size and foam stability in potash ore flotation systems / J. S. Laskowski, Y. S. Cho, K. J. Ding // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2003. – Vol. 81, N 1. – P. 63–69. – DOI: 10.1002/cjce.5450810107. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.5450810107>
75. Foaming performance evaluation of frother emulsions in the slime flotation: Foamability, foam stability, and foam flow / H. Cui, G. Cao, S. Zhu, J. Mu, X. Liu, X. Chou // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 638. – P. 128310. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128310. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775722000644>
76. A dynamic flotation model for predictive control incorporating froth physics. Part I: Model development / P. Quintanilla, S. J. Neethling, D. Navia, P. R. Brito-Parada // *Minerals Engineering*. – 2021. – Vol. 173. – P. 107192. – DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107192. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687521004210>
77. Fang, J. Effects of particle size and wettability on froth stability in a collophane flotation system / J. Fang, Y. Ge, J. Yu // *Powder Technology*. – 2021. – Vol. 379. – P. 576–584. – DOI: 10.1016/j.powtec.2020.11.028. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591020310810>
78. Foam formation and destruction during phosphate ores flotation / F. F. Mozheyko, I. I. Goncharik, T. N. Potkina, A. I. Vaitenka, V. V. Shevchuk // *Izvestiya Natsional'noy Akademii Nauk Belarusi*. – 2015. – N 4. – P. 81–86. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24869254>

79. Flint, I. M. FLOTATION | Froth Processes and the Design of Column Flotation Cells / I. M. Flint, M. A. Burstein // Encyclopedia of Separation Science / ed. I. D. Wilson. – Oxford : Academic Press, 2000. – P. 1521–1527.
80. Proussevitch, A. Stability of Foams in Silicate Melts / A. Proussevitch, D. Sahagian, V. Kutolin // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1993. – Vol. 59, N 1-2. – P. 161–178. – DOI: 10.1016/0377-0273(93)90084-5. – URL: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:A1993MV46200010>
81. Regulation of bubble size in flotation: A review / H. Wang, W. Yang, X. Yan, L. Wang, Y. Wang, H. Zhang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8, N 5. – P. 104070. – DOI: 10.1016/j.jece.2020.104070. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720304188>
82. Cho, Y. S. Bubble coalescence and its effect on dynamic foam stability / Y. S. Cho, J. S. Laskowski // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 80, N 2. – P. 299–305. – DOI: 10.1002/cjce.5450800216. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.5450800216>
83. Pan, Y. Foaming behaviour of frothers in the presence of PAX and salt / Y. Pan, G. Bournival, S. Ata // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 178. – P. 107405. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107405. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687522000152>
84. Responsive Aqueous Foams / A. Fameau, A. Carl, A. Saint-Jalmes, R. Klitzing // ChemPhysChem. – 2015. – Vol. 16, N 1. – P. 66–75. – DOI: 10.1002/cphc.201402580. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201402580>
85. Кудряшов, А. И. Верхнекамское месторождение солей / А. И. Кудряшов. – Москва : Эпсилон Плюс, 2013. – 371 с.
86. Чернышев, А. В. Совершенствование стадии шламовой флотации в переработке сильвинита / А. В. Чернышев, М. В. Черепанова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 1. – С.

- 113–129. – DOI: 10.15593/2224-9400/2020.1.09. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42724057>
87. Кибанова, М. С. Исследование влияния реагентов-депрессоров шламов на технологические показатели основной сильвиновой флотации хлорида калия / М. С. Кибанова, С. В. Лановецкий // Молодежная Наука В Развитии Регионов. – 2021. – Т. 1. – С. 301–303. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45556254>
88. Иванов, А. Г. Дифференциация минералов галопелитов в процессе флотационного обогащения сильвинитовых руд Верхнекамского месторождения / А. Г. Иванов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, нефтегазовое и горное дело. – 1999. – № 1. – С. 74–76.
89. Интенсификация процессов обезвоживания глинисто-солевых дисперсий, модифицированных высокомолекулярными защитными реагентами-депрессорами / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук, С. Ч. Стефанович // Труды Бгту. №3. Химия И Технология Неорганических Веществ. – 2015. – № 3 (176). – С. 35–40. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27338344>
90. Титков, С. Н. Обогащение калийных руд / С. Н. Титков, А. И. Мамедов, Е. И. Соловьёв. – Москва : Недра, 1982. – 216 с.
91. Анализ и учет факторов, влияющих на технологический процесс флотации калийных руд / Д. С. Олиферович, Л. Ю. Шилин, С. В. Батюков, В. Н. Пригара // Доклады Белорусского Государственного Университета Информатики И Радиоэлектроники. – 2009. – № 2 (40). – С. 59–66. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32423726>
92. Активация катионной флотации калийных и калийно-магниевых руд с применением новых реагентов / С. Н. Титков, Т. М. Гуркова, Н. Н. Пантелеева, Т. Г. Чумакова, Е. И. Алексеева, Е. В. Коноплев, И. А. Михайлова // Обогащение Руд. – 2005. – № 6. – С. 37–42. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19011530>

93. Surface chemistry features in the flotation of KCl / Q. Cao, H. Du, J. D. Miller, X. Wang, F. Cheng // *Minerals Engineering*. – 2010. – Vol. 23, N 5. – P. 365–373. – DOI: 10.1016/j.mineng.2009.11.010. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750900288X>
94. Inhibited mechanism of carboxymethyl cellulose as a galena depressant in chalcopyrite and galena separation flotation / Q. Xuemin, Y. Hongying, C. Guobao, Z. Shuiping, C. Chuangkai, L. Bibo // *Minerals Engineering*. – 2020. – Vol. 150. – P. 106273. – DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106273. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687520300935>
95. Effects of ultrasonication on the properties of maize starch/stearic acid/ sodium carboxymethyl cellulose composite film / P. Liu, W. Gao, X. Zhang, B. Wang, F. Zou, B. Yu, L. Lu, Y. Fang, Z. Wu, C. Yuan, B. Cui // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2021. – Vol. 72. – P. 105447. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105447. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041772031751X>
96. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization / Y. Iida, T. Tuziuti, K. Yasui, A. Towata, T. Kozuka // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2008. – Vol. 9, N 2. – P. 140–146. – DOI: 10.1016/j.ifset.2007.03.029. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856407001099>
97. Sujka, M. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour / M. Sujka, J. Jamroz // *Food Hydrocolloids*. – 2013. – Vol. 31, N 2. – P. 413–419. – DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.11.027. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X12002925>
98. Левданский, Э. И. Совершенствование процессов измельчения и обесшламливания сильвинитовой руды перед флотацией / Э. И. Левданский, И. А. Левданский // *Труды БГТУ. №3. Химия И Технология Неорганических Веществ*. – 2015. – № 3 (176). – С. 152–158. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27338363>



99. Шуляк, И. В. Исследование флотационной активности полимерных анионных поверхностно-активных веществ при флотационном обесшламливании сильвинитовой руды / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Журнал Прикладной Химии. – 2013. – Т. 86, № 2. – С. 223–231. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43789720>
100. Исследование процесса обесшламливания сильвинитовой руды Тюбегатанского месторождения / Х. Ч. Мирзакулов, М. А. Самадий, И. И. Усманов, Л. А. Мамажонова // Universum: Технические Науки. – 2018. – № 7 (52). – С. 30–33. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35280688>
101. Косвинцев, О. К. Исследование влияния ультразвукового воздействия на стадии шламовой флотации сильвинитовой руды / О. К. Косвинцев, С. А. Миронова, С. В. Лановецкий // Инженерный Вестник Дона. – 2015. – № 2-2 (36). – С. 111. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24132525>
102. Дихтиевская, Л. В. Использование эмульсолов в качестве собирателей глинисто-карбонатных шламов при флотации калийных руд / Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, В. В. Шевчук // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2015. – № 3. – С. 111–115. – URL: <https://vestichem.belnauka.by/jour/article/view/144>
103. Flotation of sylvite from potash ore by using the Gemini surfactant as a novel flotation collector / Z. Huang, C. Cheng, H. Zhong, L. Li, Z. Guo, X. Yu, G. He, H. Han, L. Deng, W. Fu // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 132. – P. 22–26. – DOI: 10.1016/j.mineng.2018.11.055. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687518305351>
104. Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride / R. Liu, H. Lu, L. Wang, M. Tian, W. Sun // Minerals. – 2019. – Vol. 9, N 1. – P. 41. – DOI: 10.3390/min9010041. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-163X/9/1/41>

105. Perucca, C. F. Testing and evaluation of modifying reagents in potash flotation : Text / C. F. Perucca. – Vancouver : University of British Columbia Library, 2000. – 135 с.
106. Пат. 2745890 Российская Федерация, МПК В03D 1/02. Способ флотационного обогащения калийных руд / Титков С. Н., Конобеевских А. В., Алиферова С. Н. [и др.]; патентообладатель Публичное акционерное общество "Уралкалий". – № 2020114869; заявл. 23.04.2020; опубл. 02.04.2021, Бюл. № 10. – 5 с.
107. Vakkosov, S. Obtaining Flotation Reagents Based on Local Raw Materials for Flotation of Silvinite / S. Vakkosov, S. Orzikulova, X. Kadirov // Eurasian Journal of Research, Development and Innovation. – 2021. – Vol. 9. – P. 1–9. – URL: <https://www.geniusjournals.org/index.php/ejrди/article/view/1696>
108. Олиферович, Д. С. Математическое моделирование процесса флотации при производстве калийных удобрений / Д. С. Олиферович, Л. Ю. Шилин, В. Л. Бусько // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств : Сборник материалов V международной научно-технической конференции: в 3-х томах. Том III.. – Новополоцк (Беларусь) : Учреждение образования «Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой»=Установа адукацыі "Полацкі дзяржаўны ўніверсітэт імя Еўфрасінні Полацкай", 2008. – Т. 3. – С. 208–210.
109. Автоматизация технологического процесса обработки калийной руды / В. Л. Бусько, Л. Ю. Шилин, А. М. Заболотников, И. М. Калачик, Д. Л. Шилин // Доклады Белорусского Государственного Университета Информатики И Радиоэлектроники. – 2008. – № 6 (36). – С. 84–89. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32422695>
110. Исследования колонной флотации для интенсификации флотационной переработки калийных руд / Е. И. Афонина, С. Н. Титков, С. Н. Алиферова, И. Ю. Тупицин // Горный Журнал. – 2021. – № 4. – С. 77–81. – DOI: 10.17580/gzh.2021.04.11. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=53958068>

111. Интенсификация процесса флотации сильвинитовой руды / Ю. П. Ледян, В. В. Селивончик, А. В. Пастухов, Е. А. Башкардина // Наука - образованию, производству, экономике : материалы Пятой международной научно-технической конференции : в 2 т.. – Минск : БНТУ, 2007. – Т. 1. – С. 356–358.
112. Вишняк, Б. А. О технологии обогащения и автоматизации процессов современной калийной флотационной фабрики / Б. А. Вишняк, А. А. Поздеев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 9. – С. 138–150.
113. Ультразвук. Аппараты и технологии / В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов, С. С. Хмелев, С. Н. Цыганок. – Барнаул : ООО "Издательский дом "Бия", 2015. – 687 с.
114. Adewuyi, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications / Y. G. Adewuyi // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40, N 22. – P. 4681–4715. – DOI: 10.1021/ie010096l. – URL: <https://doi.org/10.1021/ie010096l>
115. Маргулис, М. А. Основы звукохимии (химические реакции в звуковых полях) / М. А. Маргулис. – Москва, 1984. – 272 с.
116. Mørch, K. A. Reflections on cavitation nuclei in water / K. A. Mørch // Physics of Fluids. – 2007. – Vol. 19, N 7. – P. 072104. – DOI: 10.1063/1.2747210. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2747210>
117. Экспериментальное исследование возникновения парогазовых пузырьков в воде и растворах солей, под действием ультразвука / А. А. Кугаевская, Т. П. Любимова, К. А. Рыбкин, О. О. Фатталов, М. В. Козлов // Пермские гидродинамические научные чтения : Материалы VII всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти профессоров Г. З. Гершуни, Е. М. Жуховицкого и Д. В. Любимова.. – Пермь : Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2020. – С. 253–256.

118. Rayleigh, L. VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity / L. Rayleigh // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1917. – Vol. 34, N 200. – P. 94–98. – DOI: 10.1080/14786440808635681. – URL: <https://doi.org/10.1080/14786440808635681>
119. Plesset, M. S. The Dynamics of Cavitation Bubbles / M. S. Plesset // *Journal of Applied Mechanics*. – 2021. – Vol. 16, N 3. – P. 277–282. – DOI: 10.1115/1.4009975. – URL: <https://doi.org/10.1115/1.4009975>
120. Neppiras, E. A. Cavitation Produced by Ultrasonics: Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation / E. A. Neppiras, B. E. Noltingk // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1951. – Vol. 64, N 12. – P. 1032–1038. – DOI: 10.1088/0370-1301/64/12/302. – URL: <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/12/302>
121. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation / Y. Chen, V. N. T. Truong, X. Bu, G. Xie // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 60. – P. 104739. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104739. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417719307503>
122. Маргулис, М. А. Динамика ансамбля пузырьков в кавитационном поле / М. А. Маргулис, И. М. Маргулис // *Журнал Физической Химии*. – 2007. – Т. 81, № 12. – С. 2290–2295. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9572720>
123. Юр, Г. С. Численное исследование процесса кавитации в капле жидкости / Г. С. Юр, С. В. Пинясов // *Морские интеллектуальные технологии*. – 2019. – № 1-3. – С. 53–56.
124. Neppiras, E. A. Acoustic cavitation thresholds and cyclic processes / E. A. Neppiras // *Ultrasonics*. – 1980. – Vol. 18, N 5. – P. 201–209. – DOI: 10.1016/0041-624X(80)90120-1. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0041624X80901201>
125. Расчёт зависимости звукокапиллярного эффекта от частоты ультразвука на основе критерия пороговой кавитации / Н. В. М. Михайлова, И. В. С. Смирнов,

- А. Ш. Шарипова, В. С. Слесаренко // Проблемы прочности и пластичности. – 2020. – Т. 82, № 1. – С. 64–74. – DOI: 10.32326/1814-9146-2020-82-1-64-74. – URL: <http://ppp.mech.unn.ru/index.php/ppp/article/view/559>
126. The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions / K. Yasui, T. Tuziuti, J. Lee, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 128, N 18. – P. 184705. – DOI: 10.1063/1.2919119. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2919119>
127. Young, F. R. *Cavitation* / F. R. Young. – London : World Scientific, 1999. – 444 p.
128. Leighton, T. G. Primary Bjerknes forces / T. G. Leighton, A. J. Walton, M. J. W. Pickworth // *European Journal of Physics*. – 1990. – Vol. 11, N 1. – P. 47. – DOI: Trujillo. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0143-0807/11/1/009/meta>
129. Separation of suspensions and emulsions via ultrasonic standing waves – A review / F. J. Trujillo, P. Juliano, G. Barbosa-Cánovas, K. Knoerzer // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2014. – Т. 21, № 6. – С. 2151–2164. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.016. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417714000650>
130. Обесшламливание сильвинитовой руды при ультразвуковой обработке / В. В. Вахрушев, В. А. Рупчева, В. З. Пойлов, О. К. Косвинцев // *Инженерный Вестник Дона. Сетевое издание*. – 2012. – № 4. – С. 1369. – URL: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1369>
131. Herbert, E. Cavitation pressure in water / E. Herbert, S. Balibar, F. Caupin // *Physical Review E*. – 2006. – Vol. 74, N 4. – P. 041603. – DOI: Chemical Beneficiation. – URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.74.041603>
132. Chemical Beneficiation of High-Ash Indian Noncoking Coal by Alkali Leaching under Low-Frequency Ultrasonication / S. Deb Barma, S. R, P. K. Baskey, S. K. Biswal // *Energy & Fuels*. – 2018. – Vol. 32, N 2. – P. 1309–1319. – DOI:

- 10.1021/acs.energyfuels.7b03291. – URL:  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03291>
133. Barma, S. D. Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review / S. D. Barma // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – Vol. 50. – P. 15–35. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.08.016. – URL:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718309854>
134. Muramatsu, H. The relationship between bubble motion and particle flocculation pattern under 20-kHz-ultrasound radiation in water / H. Muramatsu, T. Saito // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 170. – P. 195–203. – DOI: 10.1016/j.ces.2017.03.040. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250917302063>
135. Ozkan, S. G. Effects of simultaneous ultrasonic treatment on flotation of hard coal slimes / S. G. Ozkan // *Fuel*. – 2012. – Vol. 93. – P. 576–580. – DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.032. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111006508>
136. Oliveira, H. Nanobubbles generation in a high-rate hydrodynamic cavitation tube / H. Oliveira, A. Azevedo, J. Rubio // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 116. – P. 32–34. – DOI: 10.1016/j.mineng.2017.10.020. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687517302741>
137. Bruus, H. Acoustofluidics 1: Governing equations in microfluidics / H. Bruus // *Lab on a Chip*. – 2011. – Vol. 11, N 22. – P. 3742–3751. – DOI: 10.1039/C1LC20658C. – URL:  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/lc/c1lc20658c>
138. Droplets banding characteristics of water-in-oil emulsion under ultrasonic standing waves / X. Luo, J. Cao, H. Yin, H. Yan, L. He // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 41. – P. 319–326. – DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.055. – URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417717304583>
139. Ambedkar, B. Investigation of High-Frequency, High-Intensity Ultrasonics for Size Reduction and Washing of Coal in Aqueous Medium / B. Ambedkar, R.

- Nagarajan, S. Jayanti // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, N 23. – P. 13210–13219. – DOI: 10.1021/ie200222w. – URL: <https://doi.org/10.1021/ie200222w>
140. Altun, N. E. Enhancement of flotation performance of oil shale cleaning by ultrasonic treatment / N. E. Altun, J. Hwang, C. Hicyilmaz // *International Journal of Mineral Processing*. – 2009. – Vol. 91, N 1. – P. 1–13. – DOI: 10.1016/j.minpro.2008.10.003. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751608001531>
141. The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation / Y. Wang, Y. Peng, T. Nicholson, R. A. Lauten // *Applied Clay Science*. – 2015. – Vol. 114. – P. 48–52. – DOI: 10.1016/j.clay.2015.05.008. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715001763>
142. Slime coatings in froth flotation: A review / Y. Yu, L. Ma, M. Cao, Q. Liu // *Minerals Engineering*. – 2017. – Vol. 114. – P. 26–36. – DOI: 10.1016/j.mineng.2017.09.002. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687517302339>
143. Вахрушев, В. В. Удаление хлорида натрия из флотоконцентрата KCl при ультразвуковой обработке / В. В. Вахрушев, В. З. Пойлов, О. К. Косвинцев // *Известия Томского Политехнического Университета*. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 15–18. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18974407>
144. Bandini, P. Colloidal iron oxide slime coatings and galena particle flotation / P. Bandini, C. A. Prestidge, J. Ralston // *Minerals Engineering*. – 2001. – Vol. 14, N 5. – P. 487–497. – DOI: 10.1016/S0892-6875(01)00036-X. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268750100036X>
145. Xia, W. A short review of improvement in flotation of low rank/oxidized coals by pretreatments / W. Xia, J. Yang, C. Liang // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 237. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.017. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101300034X>

146. Flotation behavior of different size fractions of fresh and oxidized coals / W. Xia, G. Xie, C. Liang, J. Yang // Powder Technology. – 2014. – Vol. 267. – P. 80–85. – DOI: 10.1016/j.powtec.2014.07.017. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014006391>
147. Misra, M. Improved flotation of arsenopyrite by ultrasonic pretreatment / M. Misra, A. M. Raichur, A. P. Lan // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2003. – Vol. 20, N 2. – P. 93–97. – DOI: 10.1007/BF03403138. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF03403138>
148. Surface cleaning and oxidative effects of ultrasonication on the flotation of oxidized pyrite / Q. Cao, J. Cheng, Q. Feng, S. Wen, B. Luo // Powder Technology. – 2017. – Vol. 311. – P. 390–397. – DOI: 10.1016/j.powtec.2017.01.069. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101730089X>
149. Effect of Ultrasonic Pretreatment on Oxidized Coal Flotation / M. Xu, Y. Xing, X. Gui, Y. Cao, D. Wang, L. Wang // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31, N 12. – P. 14367–14373. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02115. – URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02115>
150. Miettinen, T. The limits of fine particle flotation / T. Miettinen, J. Ralston, D. Fornasiero // Minerals Engineering. – 2010. – Vol. 23, N 5. – P. 420–437. – DOI: 10.1016/j.mineng.2009.12.006. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687509003033>
151. Ultrasonic flotation cleaning of high-ash lignite and its mechanism / Y. Peng, Y. Mao, W. Xia, Y. Li // Fuel. – 2018. – Vol. 220. – P. 558–566. – DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.049. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118302084>
152. Aqueous extraction of virgin olive oil using industrial enzymes / L. Najafian, A. Ghodsvali, M. H. Haddad Khodaparast, L. L. Diosady // Food Research International. – 2009. – Vol. 42, N 1. – P. 171–175. – DOI: 10.1016/j.foodres.2008.10.002. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996908001956>



153. A study of coal aggregation by standing-wave ultrasound / Y. Chen, G. Xie, J. Chang, J. Grundy, Q. Liu // *Fuel*. – 2019. – Vol. 248. – P. 38–46. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.030. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119303977>
154. 13 - Application of Ultrasound / T. J. Mason, E. Riera, A. Vercet, P. Lopez-Buesa // *Emerging Technologies for Food Processing* / ed. D. Sun. – London : Academic Press, 2005. – P. 323–351.
155. Федюшко, Ю. М. Экологический характер энергии ультразвуковых волн технологических процессов / Ю. М. Федюшко, М. П. Федюшко // *Вестник Аграрной Науки Дона*. – 2013. – № 4 (24). – С. 34–39. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21968124>
156. Ultrasound treatment on tailings to enhance copper flotation recovery / A. R. Videla, R. Morales, T. Saint-Jean, L. Gaete, Y. Vargas, J. D. Miller // *Minerals Engineering*. – 2016. – Vol. 99. – P. 89–95. – DOI: 10.1016/j.mineng.2016.09.019. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516303272>
157. Enhancement of galena-potassium ethyl xanthate flotation system by low power ultrasound / C. Gungoren, Y. Baktarhan, I. Demir, S. G. Ozkan // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2020. – Vol. 30, N 4. – P. 1102–1110. – DOI: 10.1016/S1003-6326(20)65281-5. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632620652815>
158. Параметры активации вязкого течения воды, тяжелой воды и сверхтяжелой воды / Э. А. Масимов, Б. Г. Пашаев, Г. Ш. Гасанов, Н. Г. Гасанов // *Успехи современного естествознания*. – 2015. – № 10. – С. 32–35. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25068653>
159. Глесстон, С. Теория абсолютных скоростей / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1948. – 600 с.
160. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г. И. Волкова, И. В. Прозорова, Р. В. Ануфриев, Н. В. Юдина, М. С. Муллакаев, В. О. Абрамов // *Нефтепереработка*

- И Нефтехимия. Научно-Технические Достижения И Передовой Опыт. – 2012. – № 2. – С. 3–6. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17349248>
161. Структура и динамика концентрированных мицеллярных растворов додецилсульфата натрия / А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, А. И. Самигуллина, О. С. Зуева, В. С. Рухлов, Б. З. Идиятуллин, Ю. Ф. Зуев // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2016. – № 1. – С. 158–166. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25379433>
162. Смирнова, Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ / Н. А. Смирнова // Успехи Химии. – 2005. – Т. 74, № 2. – С. 138–154. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9085802>
163. Миттела, К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Миттела. – Москва : Мир, 1980. – 579 с.
164. Kursun, H. Zinc Recovery from a Lead–Zinc–Copper Ore by Ultrasonically Assisted Column Flotation / H. Kursun, U. Ulusoy // Particulate Science and Technology. – 2015. – Vol. 33, N 4. – P. 349–356. – DOI: 10.1080/02726351.2014.970314. – URL: <https://doi.org/10.1080/02726351.2014.970314>
165. Zhang, N. Effects of froth properties on dewatering of flotation products– A critical review / N. Zhang, X. Chen, Y. Peng // Minerals Engineering. – 2020. – Т. 155. – С. 106477. – DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106477. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687520302971>
166. Synergistic effects of frothers, collector and salt on bubble stability / Y. Pan, I. Gresham, G. Bournival, S. Prescott, S. Ata // Powder Technology. – 2022. – Vol. 397. – P. 117028. – DOI: 10.1016/j.powtec.2021.117028. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591021010378>
167. Liu, H. Hydration energy of the 1,4-bonds of chitosan and their breakdown by ultrasonic treatment / H. Liu, Y. Du, J. F. Kennedy // Carbohydrate Polymers. – 2007. – Vol. 68, N 3. – P. 598–600. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.11.004. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706005546>

168. Degradation of chitosan by sonication in very-low-concentration acetic acid / E. Savitri, S. R. Juliastuti, A. Handaratri, Sumarno, A. Roesyadi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 110. – P. 344–352. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.010. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014003565>
169. О выборе способов разделения сульфидного медно-молибденового концентрата с использованием высокомолекулярных органических депрессоров / В. А. Бочаров, Л. С. Хачатрян, В. А. Игнаткина, Ж. Баатархуу // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2007. – № 8. – С. 235–242.
170. Маргулис, И. М. Измерение акустической мощности при исследовании кавитационных процессов / И. М. Маргулис, М. А. Маргулис // *Акустический журнал*. – 2005. – Т. 51, № 6. – С. 802–812. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9154479>
171. *Коллоидная Химия. Примеры и задачи* / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева. – Москва : Издательство Юрайт, 2016. – 186 с.
172. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption / K. Shu, L. Xu, H. Wu, S. Fang, Z. Wang, Y. Xu, Z. Zhang // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 137. – P. 124–132. – DOI: 10.1016/j.mineng.2019.04.001. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687519301566>
173. Dyatlov, Y. V. Preparation of flotation reagents before flotation by means of ultrasonic waves / Y. V. Dyatlov // *Koks Khim.; (USSR)*. – 1983. – Vol. 9. – P. 22–23. – URL: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6942264>
174. 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.

- URL: <https://www.giab-online.ru/catalog/vozmozhnosti-primeneniya-sonohimii-pri-flotacii-mineralnyh-rud>
175. Влияние предварительной ультразвуковой обработки депрессоров шламов на эффективность сильвиновой флотации / В. Е. Буров, В. З. Пойлов, Ч. Хуан, А. В. Чернышев, К. Г. Кузьминых // Горные науки и технологии. – 2022. – Т. 7, № 4. – С. 298–309. – DOI: 10.17073/2500-0632-2022-08-09. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50012792>
176. Буров, В. Е. Перспективная технология ультразвуковой активации депрессоров шламов, применяемых для сильвиновой флотации / В. Е. Буров // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2022. – С. 106.1–106.5.
177. Буров, В. Е. Оценка влияния ультразвуковой обработки на изменение пенообразующих свойств композиций флотационных реагентов состава «собиратель-вспениватель» / В. Е. Буров, В. З. Пойлов // Современные наука и образование: достижения и перспективы развития : Сборник трудов по материалам III Национальной научно-практической конференции. – Керчь : ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет», 2023. – С. 144–149.
178. Буров, В. Е. Влияние ультразвуковой обработки на коллоидно-химические свойства флотационных реагентов состава «собиратель-вспениватель» / В. Е. Буров // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова : Сборник докладов. – Белгород : БГТУ им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 58–62.
179. Влияние ультразвуковой обработки собирателя сильвиновой флотации на его структурные свойства и коллоидное состояние / В. Е. Буров, В. З. Пойлов, И. С. Потапов, К. Г. Кузьминых // Физико-Технические Проблемы Разработки Полезных Ископаемых. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 165–174. – DOI: 10.15372/FTPRPI20240117. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=63357400>

180. Морозова Д. А. Обзор рынка минеральных удобрений В РФ // Инновации. Наука. Образование. – 2020. – № 15. – С. 91–101. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43796646>
181. Формирование мирового рынка минеральных удобрений: тенденции развития экспорта / С. В. Сенотрусова, К. Н. Христианов, Р. Е. Левкевич // Инновации и Инвестиции. – 2023. – № 5. – С. 54–57. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=53945493>
182. Калийная промышленность России: проблемы рационального и безопасного недропользования / А.А. Барях, Э.В. Смирнов, С.Ю. Квиткин, Л.О. Тенисон // Горная промышленность. – 2022. – № 1. – С. 41–50. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48155889>
183. К вопросу изучения влияния ультразвука, магнитных полей и электрического тока на флотацию золота / С.И. Черных, О.И. Рыбакова, Н.М. Лебедев, Т.И. Жирнова // Цветная металлургия. – 2003. – № 6. – С. 15–18.
184. Кузнецова, С. Ю. Магнитные свойства воды / С. Ю. Кузнецова // Успехи Современного Естествознания. – 2010. – № 10. – С. 49–51. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14627782>
185. Махрачев, А. Ф. Повышение эффективности реагентов-собирателей для флотации алмазов на основе виброструйной магнитной активации / А. Ф. Махрачев // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : Материалы XXIII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург : Издательство "Форт Диалог-Исеть", 2018. – С. 122–125.
186. Масыгутова, И. Р. Исследование влияния магнитного поля на пенообразующие свойства реагента ВКП и флотацию графитовой руды различных участков Тайгинского месторождения / И. Р. Масыгутова // Записки Горного Института. – 2009. – Т. 181. – С. 170–172. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13065042>

187. Классен, В. И. Магнитная обработка пульпы перед пиритной флотацией / В. И. Классен // Цветные металлы. – 1969. – № 6.
188. Об улучшении флотации несulfидных минералов магнитной обработкой водных растворов реагентов / В. И. Классен, М. А. Орел, Н. Т. Цапков, Р. А. Кабирова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1968. – № 1.
189. Классен, В. И. Омагничивание водных систем / В. И. Классен. – Москва : Химия, 1978. – 240 с.
190. Bard, A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White : John Wiley & Sons, 2022. – 1112 p.
191. Шафеев, Р. Ш. Промышленные испытания электровосстановления флотационной пульпы на Белоусовской обогатительной фабрике / Р. Ш. Шафеев // Цветная металлургия. – 1970. – № 8.
192. Леонов, С. Б. Формы закрепления ксантогената и диксантогенида на поверхности металлов и эффективность их собирательного действия / С. Б. Леонов, Б. В. Комогорцев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1972. – № 1.
193. Журавлева (Томская), Е. С. Перспективы использования электрофизических методов обработки при обогащении железных руд / Е. С. Журавлева (Томская) // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2013. – № 11. – С. 66–67. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20886991>
194. Зозуля, И. И. Об интенсификации флотационного процесса сульфидных минералов / И. И. Зозуля // Известия АН СССР. ОТН. – 1963. – № 7.
195. Электрофизические методы в комбинированных схемах основного обогащения сульфидных руд / В. В. Коростовенко, Т. А. Стрекалова, Л. П. Коростовенко, Н. М. Капличенко // Успехи Современного Естествознания. – 2018. – № 6. – С. 84–89. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35311935>
196. Левданский, Э. И. Совершенствование технологии производства калийных удобрений / Э. И. Левданский, П. С. Гребенчук, А. Э. Левданский // Известия

- Национальной Академии Наук Беларуси. Серия Химических Наук. – 2007. – № 4. – С. 99–105. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32726550>
197. Влияние несоляных минералов на технологические свойства руды и продукты обогащения Верхнекамского месторождения солей / Н. Н. Тетерина, С. Н. Алиферова, В. Н. Апполонов, Н. Е. Молоштанова // Обогащение Руд. – 2005. – № 1. – С. 16–19. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19002635>
198. Глембоцкий, В. А. Исследование ультразвуковых колебаний в процессах флотационного обогащения руд цветных металлов / В. А. Глембоцкий // Техничко-информационный бюллетень. – 1959. – № 4/10.
199. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых / В. А. Глембоцкий, М. А. Соколов, И. А. Якубович, А. А. Байшулаков, О. Д. Кириллов, А. Е. Колчманова. – Алма-Ата : Наука, 1972. – 227 с.
200. Кириллов, О. Д. Современное состояние техники ультразвукового эмульгирования / О. Д. Кириллов, Б. А. Агранат, И. А. Якубович // Применение ультразвука в машиностроении. – 1963. – № 2.
201. Wood, R. W. XXXVIII. The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity / R. W. Wood, A. L. Loomis // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1927. – Vol. 4, N 22. – P. 417–436. – DOI: 10.1080/14786440908564348. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786440908564348>
202. Petersen, W. Der Einflub. de Zerteilung auf die Wirksamkeit wasserun - loslichep Schwimmitel / W. Petersen // Metall und Erz. – 1937. – N 39.
203. Ouama, T. On the Emulsification of the Flotation Reagents by Means of Ultrasonic Waves / T. Ouama, S. Tanaka // Sci. Repts. Res. Inst. Tokyo Univ.. – 1950. – Vol. 2
204. Sun, C. S. Mineral flotation with ultrasonically emulsified collecting ragents / C. S. Sun, L. Y. Tu, R. Ackerman // Mining Engineering. – 1955. – Vol. 7, N 7.
205. Ozkan, S. G. Investigation of mechanism of ultrasound on coal flotation / S. G. Ozkan, H. Z. Kuyumcu // International Journal of Mineral Processing. – 2006. – Vol.

- 81, N 3. – P. 201–203. – DOI: 10.1016/j.minpro.2006.07.011. – URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751606001578>
206. Kursun, H. Zinc Recovery from a Lead–Zinc–Copper Ore by Ultrasonically Assisted Column Flotation / H. Kursun, U. Ulusoy // *Particulate Science and Technology*. – 2015. – Vol. 33, N 4. – P. 349–356. – DOI: 10.1080/02726351.2014.970314. – URL: <https://doi.org/10.1080/02726351.2014.970314>
207. Кириллов, О. Д. Эмульгирование флотационных реагентов при помощи ультразвуковых волн / О. Д. Кириллов // *Применение ультразвука к исследованию вещества*. – 1958. – № 7.
208. Байшулаков, А. А. Применение ультразвука для эмульгирования труднорастворимых реагентов-собирателей с целью повышения эффективности их действия при флотационном обогащении полезных ископаемых : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук / А. А. Байшулаков. – Алма-Ата, 1963. – 16 с.
209. Байшулаков, А. А. Эмульгирование реагентов ультразвуком в присутствии стабилизаторов / А. А. Байшулаков, В. А. Глембоцкий, М. А. Соколов // *Вестник АН КазССР*. – 1962. – № 1.
210. Способ флотационного обогащения калийных руд : пат. SU 1286291 A1: Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, Д. Г. Домовская, Н. П. Крутько, В. Т. Борода, А. С. Горбачёв, Г. В. Жевжик ; № 3934392; заявл. 02.08.1985; опубл. 30.01.1987, Институт общей и неорганической химии АН БССР.
211. Нисина, О. Е. Разработка технологических основ ультразвуковой очистки галитового сырья от примеси сульфата кальция : кандидат наук / О. Е. Нисина. – Пермь, 2020. – 136 с.
212. Исследование процесса извлечения примеси сульфата кальция из галитовых отходов различного происхождения / О. Е. Нисина, С. В. Лановецкий, О. К. Косвинцев, М. А. Куликов // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия И Химическая Технология*. – 2022. – Т. 65, № 4. – С. 101-107. – DOI:



- 10.6060/ivkkt.20226504.6483. – URL:  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48175606>
213. Intensification of the flotation separation of potash ore using ultrasound treatment / L. O. Filippov, I. V. Filippova, O. Barres, T. P. Lyubimova, O. O. Fattalov // Minerals Engineering. – 2021. – Vol. 171. – P. 107092. – DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107092. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687521003216>
214. Исследование адсорбции активированного солянокислого амина на хлориде калия / И. Г. Колпащиков, В. В. Вахрушев, А. Л. Казанцев, И. С. Потапов, В. З. Пойлов, С. Н. Алиферова // Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета. Химическая Технология и Биотехнология. – 2015. – № 1. – С. 40–48. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23234342>
215. Мунин, Д. А. Оценка вспенивающей способности и устойчивости пен раствора солянокислого амина после ультразвуковой обработки / Д. А. Мунин, В. В. Вахрушев, В. З. Пойлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 101–109.
216. Влияние ультразвуковой обработки на водную эмульсию солянокислого амина / А. Э. Осипович, В. В. Вахрушев, А. Л. Казанцев, В. З. Пойлов, С. Н. Алиферова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – № 3. – С. 89–96.
217. Лавриненко, А. А. Развитие теории процесса пневмопульсационной флотации и создание высокопроизводительных колонных аппаратов : диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук / А. А. Лавриненко. – Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (ИПКОН РАН), 2005. – 280 с.

218. Алиферова, С. Н. Активация процессов флотации шламов и сильвина при обогащении калийных руд : диссертация на соискание учёной степени канд. технических наук / С. Н. Алиферова. – ГОУ ВПО "Уральский государственный горный университет", 2007. – 178 с.