

## УДАЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА KCl ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

В.В. Вахрушев, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев\*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

\*Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Березники

Email: vahvv@rambler.ru

Изучен процесс ультразвуковой обработки единичного кристалла флотоконцентрата хлорида калия в насыщенных солевых растворах  $KCl-H_2O$  и  $KCl-NaCl-H_2O$ . С использованием метода электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа установлено, что при ультразвуковом воздействии происходит удаление адсорбированных и вросших блоков примеси  $NaCl$  с поверхности кристаллов флотоконцентрата  $KCl$ .

### Ключевые слова:

Флотоконцентрат хлорида калия, хлорид натрия, ультразвуковая обработка, рентгеноспектральный анализ.

### Key words:

Float concentrate of potassium chloride, sodium chloride, ultrasonic treatment, X-ray analysis.

В производстве хлорида калия флотационным способом для повышения содержания основного компонента ( $KCl$ ) в готовом продукте флотоконцентрат  $KCl$  выщелачивают водой или растворами, ненасыщенными по хлоридам калия и натрия. При этом происходит растворение основной примеси  $NaCl$  и частичное растворение хлорида калия. Эффективность удаления  $NaCl$  зависит от различных факторов (размер частиц, температура, гидродинамический режим, состав выщелачивающего раствора), а также от природы внедрения и расположения примеси  $NaCl$  в кристаллах флотоконцентрата (капсулированного внутри объема кристалла  $KCl$ ; капсулированного кристалла, граничащего с поверхностью  $KCl$ ; адсорбированного на поверхности кристалла  $KCl$ ) [1, 2]. Согласно литературным [3] и нашим данным [4] эффективность процесса выщелачивания можно повысить за счет применения ультразвуковой обработки (УЗО). Целью настоящей работы являлось определение влияния ультразвуковой обработки на отделение примеси хлорида натрия с поверхности кристалла флотоконцентрата хлорида калия, помещенного в насыщенные солевые растворы  $KCl-H_2O$  и  $KCl-NaCl-H_2O$ .

В качестве объекта исследований использовались отдельные кристаллы флотоконцентрата  $KCl$  крупностью +2 мм флотационной обогатительной фабрики БКПРУ-2 ОАО «Уралкалий». В качестве жидкой фазы использовали два вида растворов, насыщенных при температуре 25 °C: 1) раствор хлорида калия; 2) раствор, насыщенный по хлоридам калия и натрия. Для проведения экспериментов применяли установку, включавшую в себя ультразвуковой генератор с излучателем погружного типа и термостат. На рис. 1 изображен фрагмент установки, представляющий собой вертикально расположенный излучатель ультразвука 1, на торцевой части которого находится насыщенный раствор 2 с помещенным в него кристаллом флотоконцентрата хлорида калия 3.

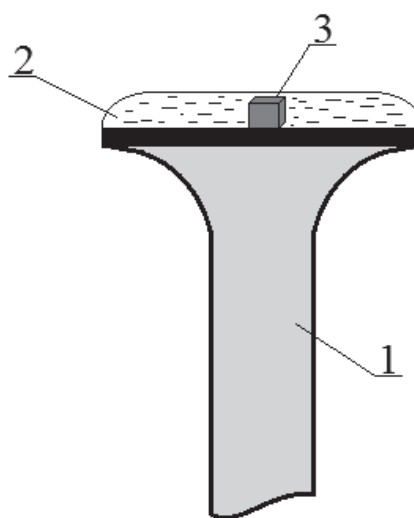
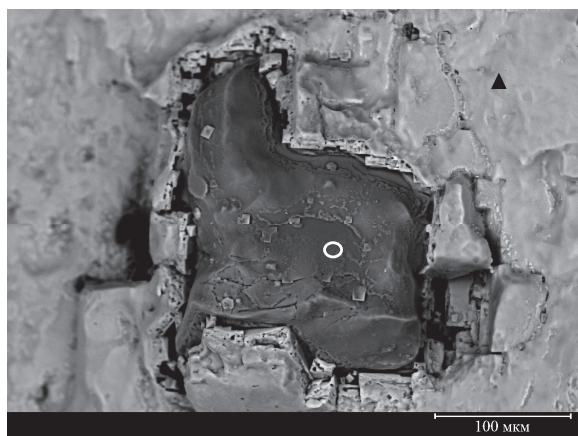


Рис. 1. Фрагмент установки для обработки единичного кристалла флотоконцентрата хлорида калия: 1) ультразвуковой излучатель; 2) насыщенный раствор; 3) кристалл флотоконцентрата хлорида калия

Состояние поверхности кристаллов флотоконцентрата оценивали по микрофотографиям, полученным с использованием метода сканирующей электронной микроскопии в режиме регистрации отраженных (обратно-рассеянных) электронов [5]. Наличие примесной фазы  $NaCl$  на поверхности флотоконцентрата определяли с помощью рентгеноспектрального анализа. Такой анализ позволил снизить влияние топографического изображения поверхности кристалла флотоконцентрата  $KCl$  на отображение примеси хлорида натрия [6].

Методика проведения эксперимента и анализа заключалась в следующем. Из общей массы флотоконцентрата отбирали единичный прозрачный кристалл с включениями хлорида натрия, не содержащий примеси нерастворимых веществ. Исходный кристалл флотоконцентрата хлорида калия анализировали с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой фирмы «Bru-

кет» для рентгеноспектрального анализа. Далее кристалл помещали в насыщенный раствор на поверхность ультразвукового излучателя и подвергали изучаемый объект ультразвуковой обработке частотой 22 кГц с интенсивностью 25 Вт/см<sup>2</sup> и продолжительностью 30 с. Сушку обработанного кристалла осуществляли галогеновой лампой, после чего кристалл анализировали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа.



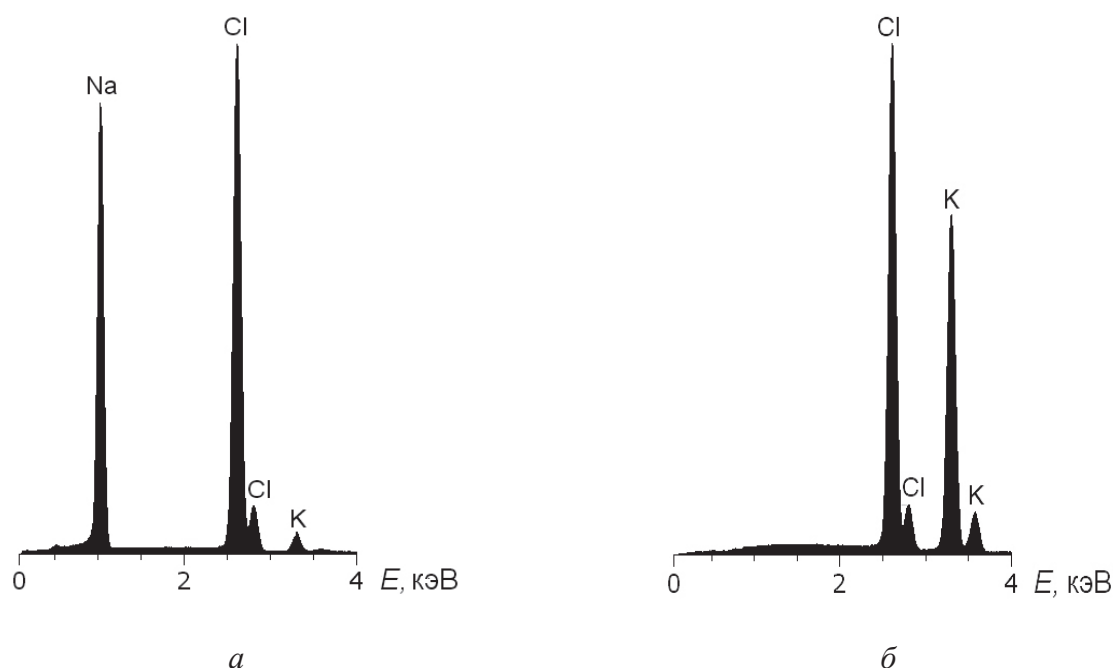
**Рис. 2.** Поверхность исходного кристалла флотоконцентрата KCl (светлая область) с вросшим блоком NaCl (темная область)

На рис. 2 представлена микрофотография поверхности исходного кристалла флотоконцентрата с метками  $\circ$  и  $\blacktriangle$  в точках, в которых осуществляли рентгеноспектральный анализ. Видно, что на поверхности кристалла флотоконцентрата KCl присутствует примесная фаза, внедренная в основную

фазу в виде отдельного блока, видимая часть которого имеет размеры 200×150 мкм. Рентгеноспектральный анализ (рис. 3) показал, что данная примесь состоит из хлорида натрия с небольшим содержанием хлорида калия, который представлен в виде разрозненных прозрачных микрокристаллов, адсорбированных на поверхности блока примеси. Такие примеси NaCl сложно полностью удалить при обычном выщелачивании в растворе, не насыщенном по хлориду натрия, поскольку оно протекает за счет послойного растворения примеси NaCl с поверхности в глубь кристалла KCl.

Поверхность кристалла флотоконцентрата KCl после проведения ультразвуковой обработки приведена на рис. 4, на котором метки  $\circ$  и  $\blacktriangle$  обозначают области рентгеноспектрального анализа. Видно, что в среде раствора 1 наблюдается полное удаление вросшего блока NaCl. Область поверхности кристалла флотоконцентрата KCl, где ранее находилась примесь хлорида натрия, после УЗО представлена в виде лунки с большей площадью, чем у видимой части примеси в исходном кристалле флотоконцентрата. При этом на всей поверхности лунки присутствует значительное количество каверн, которые образуются в результате воздействия кавитационных пузырьков, генерируемых при ультразвуковой обработке.

Для установления возможности удаления примеси хлорида натрия в среде растворов, насыщенных по KCl и NaCl, проведена ультразвуковая обработка единичного кристалла флотоконцентрата KCl в растворе 2. На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности кристалла флотоконцентрата до и после ультразвуковой обработки заданной интенсивности и частоты в растворе 2.



**Рис. 3.** Характеристические спектры поверхности исходного кристалла флотоконцентрата KCl: а) фаза примеси NaCl с меткой  $\circ$ ; б) основная фаза KCl с меткой  $\blacktriangle$



**Рис. 4.** Поверхность лунки флотоконцентрата KCl после удаления вросшего блока NaCl с помощью ультразвука

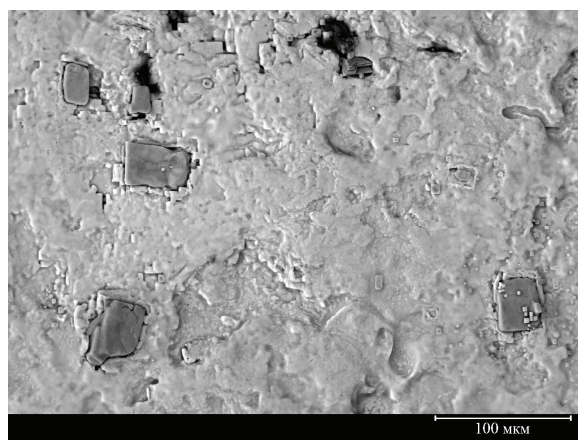
Из полученных результатов (рис. 5, а) видно, что примесь NaCl в исходном кристалле флотоконцентрата KCl находится на поверхности в виде отдельных (темных) блоков различных геометрических размеров. Примесь хлорида натрия представлена в виде адсорбированных (слабо закрепленных) кристаллов и прочно закрепленных (капсулированных) кристаллов, граничащих с поверхностью флотоконцентрата. Части наиболее крупных блоков имеют размер  $50 \times 20$  мкм. После УЗО в среде насыщенного по KCl и NaCl раствора (рис. 5, б) все примесные включения хлорида натрия полностью удаляются с поверхности кристалла флотоконцентрата, что подтверждено результатами рентгеноспектрального анализа. Состояние поверхности кристаллов после ультразвукового воздействия в растворах 1 (рис. 4) и 2 (рис. 5, б) не имеет значительных отличий. Поскольку раствор 2 насыщен по хлоридам калия и натрия, то растворение примеси NaCl протекать не может. Из этого следует, что удаление блоков NaCl с поверхности флотоконцентрата происходит за счет ультразвуковой обработки. После такой обработки на поверхности

кристалла наблюдается также незначительная эрозия поверхности кристалла флотоконцентрата KCl.

Исходя из анализа литературных данных [3, 7] и полученных результатов следует, что удаление вросшего блока хлорида натрия из кристалла флотоконцентрата хлорида калия происходит следующим образом. В граничном слое раздела твердых фаз KCl–NaCl, пропитанном насыщенным раствором, за счет воздействия ультразвука возникает большое количество микропузырьков. В процессе их разрушения образуются ударные волны, создающие микротрещины на границе раздела фаз KCl–NaCl, по которым происходит разрушение пограничного слоя. Развитие микротрещин и разрушение пограничного слоя способствует дальнейшему проникновению жидкой фазы вглубь мест спайности и отделению частиц примеси хлорида натрия от поверхности кристалла флотоконцентрата. В результате этого за короткий промежуток времени (порядка 30 с) происходит удаление всего блока NaCl. Применение ультразвуковой обработки позволяет перевести процесс удаления примесей хлорида натрия (как слабо, так и прочно закрепленных на поверхности флотоконцентрата KCl) из режима послойного растворения блока NaCl, происходящего при выщелачивании, в режим отделения частиц NaCl в виде блоков, что существенно увеличивает скорость процесса отделения примеси хлорида натрия.

#### Выводы

Показано, что примеси хлорида натрия на поверхности флотоконцентрата KCl присутствуют в виде адсорбированных (слабо закрепленных) кристаллов и прочно закрепленных (капсулированных) кристаллов. Установлено, что ультразвуковая обработка флотоконцентрата KCl, помещенного в насыщенные солевые растворы KCl–H<sub>2</sub>O и KCl–NaCl–H<sub>2</sub>O, позволяет интенсифицировать процесс удаления примесей хлорида натрия за счет отделения частиц NaCl в виде блоков.



а



б

**Рис. 5.** Микрофотографии поверхности кристалла флотоконцентрата KCl: а) исходный; б) после ультразвуковой обработки в растворе 2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тетерина Н.Н., Сабиров Р.Х., Сквирский Л.Я., Кириченко Л.Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. — Пермь, ОГУП «Соликамская типография», 2002. — 484 с.
2. Пойлов В.З. Основы технологий некоторых кристаллических продуктов с заданными свойствами: дис. ... д-ра техн. наук. — Пермь, 1998. — 485 с.
3. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005. — 240 с.
4. Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Кузьминых К.Г. Исследование процесса выщелачивания флотоконцентрата хлорида калия // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. — 2010. — № 11. — С. 53–61.
5. Гулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. Кн. 1. — М.: Мир, 1984. — 303 с.
6. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. — М.: Техносфера, 2008. — 232 с.
7. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. — М.: Химия, 1977. — 272 с.

Поступила 18.09.2012 г.

УДК 543.544.45

## ЗАКРЕПЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ПОЛИМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

О.В. Ветрова\*, М.С. Бурметьева\*\*, М.А. Гавриленко

\*Институт мониторинга климатических и экологических систем ТНЦ СО РАН

\*\*Томский государственный университет

Томский политехнический университет

E-mail: dce@mail.ru

*Предложен сорбент на основе гуминовых кислот, нанесенных на силикагель через промежуточный слой полигексаметиленгуанидина, и изучены его сорбционные свойства по отношению к основным органическим загрязнителям водных сред. Рассчитаны константы стабильности комплексообразования и показана эффективность закрепления гуминовых кислот через аминоксодержащий полимер.*

### Ключевые слова:

Гуминовые кислоты, полигексаметиленгуанидин, силикагель, сорбция.

### Key words:

Humic acids, polyhexamethyleneguanidine, silica-gel, sorption.

В качестве сорбентов для очистки водных сред, загрязненных разнообразными отходами производств и химических процессов, применяется множество материалов естественного и искусственного происхождения: песок, глины, древесина, активированные угли, в т. ч. сорбенты на основе торфа [1–4]. Для этой цели используют как непосредственно торф, так и продукты его механического и химического модифицирования, включая минеральные вещества, связующие различной природы или наночастицы [5–9]. Определяющей сорбционной характеристикой являются константы стабильности комплексов, образуемых между сорбентами и гуминовыми кислотами (ГК). В настоящей работе изучена сорбционная способность и физико-химические характеристики ГК на поверхности силикагеля, закрепленных через слой полигексаметиленгуанидина.

Работа проведена на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парофазного ввода пробы Agilent 7694E Headspace Sampler. В работе использовали капиллярную колонку DB-5: длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, делитель потока 1:1. Скорость прохожде-

ния газа через колонку 4 мл/мин. Температура детектора и инжектора составляла 320 °С, использовали делитель потока 1:40, скорость гелия 2 мл/мин. Режим программирования температуры: 90...300 °С при скорости 10 град/мин и 13 мин при 300 °С.

В качестве источника гуминовых кислот использовали низинный торф со степенью разложения 22 %, предоставленный ИМКЭС ТНЦ СО РАН. Первоначально 100 г торфа растирали под сито с диаметром ячеек 2 мм, затем добавляли смесь этанол: гексан (1:1) до соотношения 3:1, затем жидкую фазу отфильтровывали. Твердый остаток промывали 0,1 моль/л HCl, встряхивая в течение часа для удаления остатков кремневых кислот, глины и карбонатов. Затем к обработанному торфу добавляли 900 мл 0,1 М NaOH, перемешивали на вибросмесителе 4 ч, выдерживали при комнатной температуре 12 ч и центрифугировали при 3000 об/мин. К щелочному экстракту добавляли 100 мл 5 н. HCl до pH=1, выдерживали при комнатной температуре 12 ч, затем также центрифугировали при 3000 об/мин. Полученный осадок гуминовых кислот промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при комнатной температуре. Выход ГК составил 21,9 % мас.