

**ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ, ЭКОЛОГОБЕЗОПАСНЫЕ
И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ****NATUREMANAGEMENT, ECOLOGICALLY SAFE AND RESOURCE-SAVING
TECHNOLOGIES****ПРЫРОДАКАРЫСТАННЕ, ЭКОЛАГАБЯСПЕЧНЫЯ
І РЭСУРСАЗБЕРАГАЛЬНЫЯ ТЭХНАЛОГІІ**

УДК 66.081.3;541.18.041.2;622.765.06

П. Д. Воробьев, С. В. Буча, Д. В. Чередниченко, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, М. А. Астахова*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук, Минск, Беларусь,
e-mail: bucha1003@gmail.com***СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АМИНОВ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ В МЕТОДАХ ОЧИСТКИ ВТОРИЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Аннотация. Предложен эффективный способ очистки растворов хлорида натрия от органических и неорганических примесей, который может быть использован в методах очистки вторичных продуктов обогащения минерального сырья. В системе при введении осадителя формируется твердая неорганическая фаза, которая сорбирует аминосодержащие органические примеси, флокулируется и осаждается полимером (анионным полиэлектролитом). При использовании разработанного способа степень очистки растворов хлорида натрия от неорганических и органических примесей составляет не менее 99,5 %.

Ключевые слова: хлорид натрия, флотационный реагент, алкилморфолин, осаждение, сорбционное извлечение, флокуляция, очистка

E. V. Vorobyova, P. D. Vorobyov, S. V. Bucha, D. V. Cherednichenko, N. P. Krutko, M. A. Astakhova*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: bucha1003@gmail.com***SORPTION EXTRACTION OF AMINES FROM SALT SOLUTIONS IN SECONDARY PRODUCT PURIFICATION
METHODS MINERAL PROCESSING**

Abstract. An effective method of purification of sodium chloride solutions from organic and inorganic impurities is proposed, which can be used in methods of purification of secondary products of mineral enrichment. In the system, when the precipitator is introduced, a solid inorganic phase is formed, which sorbs the amino-containing organic impurities, flocculates and is precipitated by a polymer (anionic polyelectrolyte). When using the developed method, the degree of purification of sodium chloride solutions from inorganic and organic impurities is not less than 99.5 %.

Keywords: sodium chloride, flotation reagent, alkylmorpholine, precipitation, sorption extraction, flocculation, purification

A. В. Вараб'ёва, П. Дз. Вараб'ёў, С. В. Буча, Дз. В. Чараднічанка, М. П. Круцько, М. А. Астахава*Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Мінск, Беларусь,
e-mail: bucha1003@gmail.com***САРБЦЫЙНАЕ ВЫМАННЕ АМІНАЎ З САЛЯВЫХ РАСТВОРАЎ У МЕТАДАХ АЧЫСТКІ ДРУГАСНЫХ ПРАДУКТАЎ
УЗБАГАЧЭННЯ МІНЕРАЛЬНАЙ СЫРАВІНЫ**

Анотацыя. Прапанаваны эфектыўны спосаб ачысткі раствораў хларыду натрыю ад арганічных і неарганічных прымешак, які можа быць выкарыстаны ў метадах ачысткі другасных прадуктаў узбагачэння мінеральнай сыравіны. У сістэме пры ўвядзенні асаджальца фармуецца цвёрдая неарганічная фаза, якая сарбіруе арганічныя прымесі, якія змяшчаюць амін, флакуліруе і асаджаецца палімерам (аніённым поліэлектралітам). Пры выкарыстанні распрацаванага спосабу ступень ачысткі раствораў хларыду натрыю ад неарганічных і арганічных прымесей складае не менш як 99,5 %.

Ключавыя словы: хларыд натрыю, флатацыйны рэагент, алкілморфалін, асаджэнне, сарбцыйнае выманне, флакуляцыя, ачыстка

Введение. Применяемые в настоящее время технологии обогащения минеральных руд в условиях снижения качества рудного сырья и роста экологических требований к горным предприятиям предполагают максимальное использование минеральных ресурсов, высокую эффективность процессов обогащения сырья и переработку образующихся отходов. Обогащение руд флотационным методом предусматривает введение реагентов-собирателей, в качестве

которых часто используют аминоксодержащие соединения. В процессе флотации происходит избирательная сорбция на компонентах перерабатываемой руды, в результате чего поверхность последних становится гидрофобной. Гидрофобные частицы руды прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность в составе пенного продукта, который в дальнейшем фильтруют [1, 2].

При переработке полиминеральной калийной руды методом обратной флотации основной компонент концентрируется в камерном продукте, при этом пенный продукт на основе хлорида натрия, выведенный из технологического процесса, представляет собой многотоннажный вторичный продукт производства. В данном способе флотационного обогащения в качестве реагента-собирателя применяется алкилморфолин, который избирательно сорбируется на частицах хлорида натрия. Алкилморфолин является токсичным соединением и его присутствие в составе хлорида натрия крайне нежелательно. Помимо флотационных реагентов, в составе хлорида натрия, полученного из полиминеральной руды, присутствуют неорганические примеси, в частности соли магния.

Хлорид натрия широко используется для производства более полутора тысяч веществ и материалов, включая металлический натрий, хлор, соду, соляную кислоту, гидроксид натрия, гербициды для сельского хозяйства и др. [3–5]. Электролиз растворов хлорида натрия является одним из наиболее важных крупнотоннажных химических производств, который обеспечивает получение одновременно трех важнейших базовых химикатов – гидроксида натрия, хлора и водорода. В промышленной и полупромышленной водоподготовке большие объемы хлорида натрия применяют для регенерации ионообменных смол в натрий-катионитовых фильтрах [6, 7].

Возможности применения хлорида натрия, полученного в процессе обратной флотации полиминеральной руды, ограничены присутствием органических флотационных реагентов и неорганических примесей. Для дальнейшего использования хлорида натрия необходима его эффективная очистка.

Известны различные методы очистки от органических примесей (термический, окисление), которые являются недостаточно эффективными и энергозатратными. Одним из наиболее перспективных является сорбционный метод очистки растворов с использованием сорбентов различной природы [7–9]. Сорбционное извлечение алкилморфолина известными сорбентами (активированный уголь, силикагель, ионообменные смолы), как показали проведенные нами исследования, ограничивается высокой стоимостью промышленных сорбентов и их регенерации, кроме того, не позволяет одновременно с органическими удалять неорганические примеси. Сорбция алкилморфолина из концентрированных солевых растворов практически не изучена.

В данной статье приведены результаты исследования сорбционного извлечения аминоксодержащих продуктов из концентрированных растворов хлорида натрия в присутствии солей магния и кальция и полиакриламидных флокулянтов и разработан способ очистки вторичного продукта флотационного обогащения минерального сырья.

Экспериментальная часть. В работе использовали водно-солевую систему следующего состава, %: NaCl – 23,42, KCl – 1,16, MgSO₄ – 0,58, MgCl₂ – 1,16, соответствующую составу щелока после растворения пенного продукта и удаления нерастворимого остатка. В качестве реагента-осадителя применяли водную суспензию гидроксида кальция (25 % твердого вещества) и оксид кальция (ч. д. а.) в смеси с карбонатом натрия (безводный, х. ч.). Соотношение магния и кальция в исходной смеси – 1 : 1, 1 : 1,5, 1 : 5. Осаждение проводили при pH 7,0, комнатной температуре и постоянном перемешивании. После осаждения жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием. Определяли содержание ионов кальция, магния в жидкой и твердой фазе, проводили рентгенофазовый анализ твердой фазы.

Эксперименты по сорбции аминов проводили следующим образом: 1,0 г твердой фазы приводили в контакт со 100 мл раствора, содержащего определенное количество органической добавки в интервале от 10 до 50 мг/л при pH 7,0, 8,0, 9,0 и 10,0. pH регулировали введением гидроксида натрия. Смесь перемешивали и оставляли на несколько часов, затем добавляли полимерный флокулянт, после осаждения центрифугировали и в жидкой фазе спектрофото-

метрическим методом определяли равновесную концентрацию амина. На основе полученных экспериментальных данных построены изотермы адсорбции Ленгмюра в координатах $a = f(C_{\text{равн}})$ и $1/a = f(1/C_{\text{равн}})$, где a – адсорбция, мг/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация амина, мг/мл. Графическим путем определяли максимальную адсорбцию алкилморфолина и его содержание в твердой фазе в % от исходного содержания.

Растворы флокулянтов (полиакриламид – неионогенный флокулянт (НФ)) и сополимеры акриламида с акриловой кислотой (анионный флокулянт (АФ)) и триметиламмонийэтилакрилат хлоридом (катионный флокулянт (КФ)), содержащие 20 моль.% ионогенного компонента (производство «Ashland») с концентрацией 0,5 г/дл готовили на дистиллированной воде, хранили не более 3 сут. Непосредственно перед введением в дисперсную систему водный раствор полимера разбавляли насыщенным раствором соли (хлорид натрия). При разбавлении помутнения раствора или образования осадка не наблюдалось. В дисперсию при перемешивании вводили водно-солевой раствор полимера с содержанием 0,1 г/л.

Скорость осаждения (V , мм/с) определяли измерением времени перемещения границы раздела фаз в цилиндре объемом 250 мл между двумя метками на расстоянии 100 мм одна от другой. Измерения времени осаждения проводили с повторностью не менее трех раз с точностью $\pm 0,5$ с.

Результаты и их обсуждение. Как показали результаты рентгенофазового анализа, в исследуемой системе в состав осадка входит гидроксид магния, карбонат кальция, небольшое количество гидроксида кальция и хлорида натрия. При использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве осадителя количество хлорида натрия в составе осадка уменьшается по сравнению с другими осадителями. С увеличением количества осадителя состав твердой фазы существенно не меняется. При соотношении магния и кальция 1:1 количество хлорида натрия в осадке наименьшее, а гидроксида магния – наибольшее, количество карбоната кальция не меняется. Кроме того, в твердой фазе увеличивается содержание ионов кальция и уменьшается количество магния, растет объем твердой фазы в суспензии и масса сухого осадка.

В исследуемой системе размер частиц в начальный период осаждения 0,03–0,04 мкм, далее 0,1–10 мкм. Увеличение концентрации солей магния вызывает уменьшение размера вторичных частиц и замедляет процесс осаждения. Образование осадка карбоната кальция сопровождается появлением частиц 5–10 мкм, размер которых в процессе рекристаллизации увеличивается до 20–50 мкм.

Совместное осаждение гидроксида магния и карбоната кальция приводит к изменению структуры образующейся твердой фазы. Гидроксид магния, адсорбируясь на частицах карбоната кальция, задерживает их рост, при этом вследствие распределения частиц гидроксида магния на поверхности кристаллов карбоната кальция скорость осаждения бинарной суспензии увеличивается по сравнению с гидроксидом магния. При совместном присутствии мелкие кристаллы гидроксида магния и более крупные кристаллы карбоната кальция объединяются в агрегаты, что способствует их осаждению.

При использовании в качестве осадителя гидроксида кальция вследствие его относительно низкой растворимости возможно некоторое «запаздывание» формирования кристаллов гидроксида магния. В связи с этим рекомендуется предварительное смешение реагентов, в результате чего происходит обменная реакция с образованием хорошо растворимого гидроксида натрия. В исследованной системе мы использовали в качестве осадителя оксид кальция CaO , что упрощает подготовку стадии введения реагентов. Степень извлечения магния из концентрированного раствора хлорида натрия при соотношении магния и кальция в исходной смеси 1:1 составила $(99,6 \pm 0,2)$ %.

В системе при введении оксида кальция образуется агрегативно устойчивая суспензия с низкой скоростью осаждения. Наблюдается также увеличение пересыщения раствора по кальцию, как отмечалось выше, вследствие адсорбции гидроксида магния на поверхности частиц карбоната кальция, что приводит к снижению скорости кристаллизации и к уменьшению размера частиц карбоната кальция. Для ускорения процесса осаждения в систему вводили полиакриламидные флокулянты.

В присутствии флокулянтов даже при их низкой концентрации в системе (0,05 мг/г) наблюдается быстрое образование агрегатов и хлопьев и резкое увеличение скорости их осаждения по сравнению с системой без добавок полимера (рис. 1). Полимерный флокулянт различным образом влияет на компоненты суспензии: гидроксид магния образует быстрооседающие хлопья, причем скорость их образования и осаждения зависит от количества полимера; скорость осаждения частиц карбоната кальция увеличивается при добавлении полимерного флокулянта после образования кристаллических зародышей. В связи с тем что флокулянт ускоряет процесс осаждения только в структурированных суспензиях, его вводили не с осадителем, а после образования осадка во взвешенный слой.

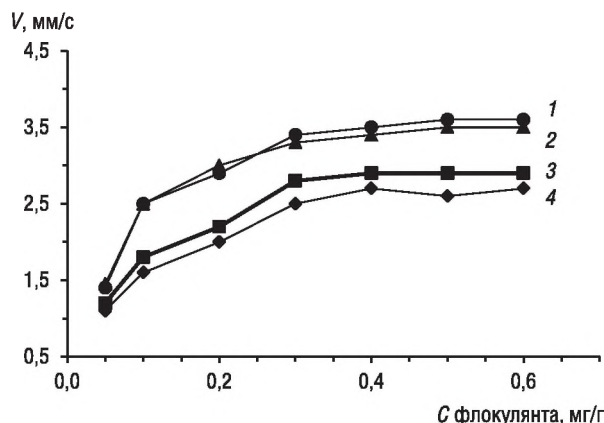


Рис. 1. Скорость осаждения солей магния и кальция в растворе хлорида натрия при введении анионного (1), неионогенного (2), катионного (3) флокулянтов и в системе с анионным флокулянтном и алкилморфолином (2)

Как видно из рис. 1, скорость осаждения солей магния и кальция в растворе хлорида натрия возрастает при увеличении содержания флокулянта от 0,05 до 0,3 мг/г, далее практически не меняется. Приведенные данные характеризуют увеличение флокулирующей эффективности полимеров с одинаковой молекулярной массой в ряду: катионный–неионогенный–анионный. Алкилморфолин практически не влияет на эффективность флокуляции анионным сополимером.

При введении полиакриламидных флокулянтов в дисперсию, в которой твердая фаза – осадок солей магния, кальция и натрия, жидкая фаза – концентрированный раствор хлорида натрия, извлечение алкилморфолина из жидкой фазы увеличивается (табл. 1). Твердая фаза сорбирует амин, однако точное определение содержания амина в жидкой фазе затруднено в связи с высокой дисперсностью осадка без флокуляции. Усредненные результаты большого количества экспериментов показали уменьшение содержания амина в жидкой фазе на 64,0–72,0 %.

Т а б л и ц а 1. Влияние полиакриламидных флокулянтов на извлечение алкилморфолина

в системе без флокулянта	Содержание алкилморфолина в твердой фазе (% от исходного содержания амина в системе)		
	природа полимерного флокулянта (концентрация 0,2 мг/г)		
	неионогенный	катионный	анионный
64,0–72,0 %	96,3	92,1	99,2

После флокуляции и осаждения твердой фазы флокулянтами жидкая фаза быстро осветляется, практически не содержит взвешенных частиц, сорбционное извлечение амина возрастает до 99,2 % при использовании анионного, 96,3 % – неионогенного, 92,1 % – катионного флокулянтов. Увеличение сорбционного извлечения амина при использовании анионного флокулянта можно объяснить взаимодействием катионного амина и анионного сополимера [10], что подтверждено изменением вискозиметрических свойств солевых растворов бинарных композиций по сравнению с отдельными компонентами. Можно предположить, что в жидкой фазе дисперсии анионный флокулянт взаимодействует с амином, что повышает эффективность его извлечения.

На основе полученных экспериментальных данных по сорбции амина по линеаризованным изотермам адсорбции Ленгмюра определяли максимальную адсорбцию алкилморфолина для систем с различными рН. Из рис. 2 видно, что с увеличением рН в интервале 7,0–10,0 сорбция амина в системе с анионным полиэлектролитом, введенным в качестве флокулянта, возрастает. Это может быть связано с тем, что растворимость амина уменьшается, молекулы агрегируют и могут удерживаться в порах сорбента и на поверхности твердой фазы за счет дисперсионных взаимодействий.

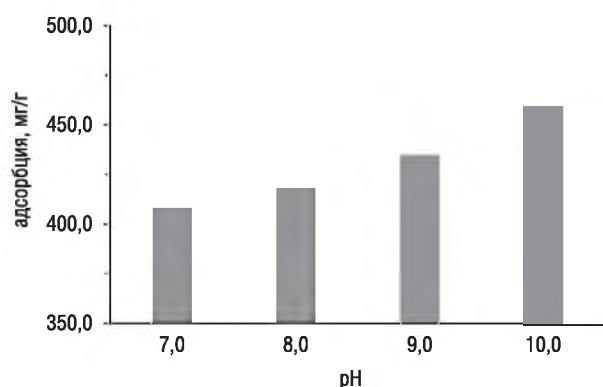


Рис. 2. Адсорбция (максимальная) алкилморфолина из раствора хлорида натрия в присутствии анионного флокулянта в зависимости от рН

сырья, в частности пенного продукта флотации, от примесей солей магния и флотационного реагента алкилморфолина. Разработанный способ очистки включает несколько стадий: растворение флотационного хлорида натрия в воде; формирование твердой фазы путем введения осадителя (оксид кальция в смеси с карбонатом натрия) в щелочной среде (рН 7,0–11,0); флокуляция твердой фазы полимером (анионным полиэлектролитом); осаждение твердой фазы и осветление жидкой фазы; разделение фаз центрифугированием [11].

В табл. 2 приведены результаты экспериментов, выполненных при аналогичных условиях (температура, рН, время перемешивания, отстаивания, скорость и время центрифугирования и т. д.), одинаковом количестве осадителя и при различном содержании флокулянта в системе. Расчет количества вводимого в систему осадителя (СаО и Na₂СО₃) основан на стехиометрии реакции, в ходе которой в процессе очистки раствора синтезируется твердая фаза из оксида кальция, карбоната натрия и содержащихся в растворе ионов магния и кальция.

Показатели осветления надосадочного раствора и степень очистки от неорганических примесей достигают максимальных значений с ростом концентрации полимера в системе от 0,012 до 0,05 г/л, что обусловлено зависимостью

Таблица 2. Влияние полиакриламидных флокулянтов на извлечение алкилморфолина

Концентрация Аф, г/л	Степень очистки от примесей, %		Осветление надосадочного раствора, %
	органических	неорганических	
0,012	99,6	95,3	94,4
0,025	99,7	97,8	96,3
0,050	99,6	99,5	99,7
0,075	99,7	99,6	99,6
0,10	99,6	99,7	99,5

Таблица 3. Результаты лабораторных испытаний способа очистки хлорида натрия от неорганических и органических примесей

Параметры системы	Характеристики жидкой фазы	
	до очистки	после очистки
Концентрация алкилморфолина, мг/л	18,0	0,03
Концентрация ионов магния, г/л	3,7	0,007
Показатель кислотности, рН	7,1	7,0
Содержание взвешенных частиц (до и после флокуляции), мг/л	255,4	0,8
Концентрация хлорида натрия, г/л	250,0	246,8

Взаимодействие катионного ПАВ и анионного полиэлектролита происходит как с участием противоположно заряженных гидрофильных групп, так и за счет гидрофобного связывания молекул ПАВ с неполярными группами полимера [10]. Образование смешанных агрегатов алкилморфолина и полимера и их взаимодействие с частицами твердой фазы приводит к увеличению сорбции амина.

На основании результатов выполненных исследований разработан способ очистки растворов хлорида натрия от органических и неорганических примесей, который может быть использован в методах очистки вторичных продуктов обогащения минерального

сырья, в частности пенного продукта флотации, от примесей солей магния и флотационного реагента алкилморфолина. Разработанный способ очистки включает несколько стадий: растворение флотационного хлорида натрия в воде; формирование твердой фазы путем введения осадителя (оксид кальция в смеси с карбонатом натрия) в щелочной среде (рН 7,0–11,0); флокуляция твердой фазы полимером (анионным полиэлектролитом); осаждение твердой фазы и осветление жидкой фазы; разделение фаз центрифугированием [11].

В табл. 2 приведены результаты экспериментов, выполненных при аналогичных условиях (температура, рН, время перемешивания, отстаивания, скорость и время центрифугирования и т. д.), одинаковом количестве осадителя и при различном содержании флокулянта в системе. Расчет количества вводимого в систему осадителя (СаО и Na₂СО₃) основан на стехиометрии реакции, в ходе которой в процессе очистки раствора синтезируется твердая фаза из оксида кальция, карбоната натрия и содержащихся в растворе ионов магния и кальция.

Показатели осветления надосадочного раствора и степень очистки от неорганических примесей достигают максимальных значений с ростом концентрации полимера в системе от 0,012 до 0,05 г/л, что обусловлено зависимостью флокуляции осадка от содержания флокулянта. Степень очистки от амина не зависит от концентрации флокулянта в исследуемом интервале 0,012–0,1 г/л, что может быть связано с взаимодействием катионного алкилморфолина с анионным полиэлектролитом.

На основании результатов лабораторных испытаний, приведенных в табл. 3 и характеризующих параметры системы до и после очистки, можно сделать вывод об эффективности использования разработанного способа. В систему, содержащую (г/л) хлорид натрия 250,0; соли магния (в пересчете на ионы магния) 3,7; кальция 0,34; алкилморфолина 0,018, добавляли оксид кальция и раствор карбоната натрия с концентрацией 30 % и раствор анионного флокулянта (0,05 г/л). После очистки концентрация хлорида натрия практически не меняется (уменьшается менее чем на 1,5 %), амина и ионов магния остается менее 0,2 % от исходного.

К преимуществам разработанного способа очистки можно отнести высокую эффективность очистки солевых систем как от неорганических, так и органических примесей. Способ предусматривает применение принципа взаимосвязанного осаждения и сорбции, когда в системе при введении осадителя формируется твердая фаза, которая сорбирует аминокислотосодержащие органические примеси, при этом эффективность осаждения и сорбции амина увеличивается при использовании полимерного флокулянта.

Заключение. Предложен способ очистки растворов хлорида натрия от органических и неорганических примесей, который может быть использован для очистки вторичных продуктов обогащения минерального сырья, в частности пенного продукта флотации, от примесей солей магния и флотационного реагента алкилморфолина. Способ основан на принципе взаимосвязанного осаждения и сорбции, когда в системе при введении осадителя (оксид кальция) формируется твердая неорганическая фаза, которая сорбирует аминокислотосодержащие органические примеси и далее флокулируется и осаждается полимером (анионным полиэлектролитом). При использовании разработанного способа степень очистки от неорганических и органических примесей и осветление солевого раствора составляет не менее 99,5 %.

Список использованных источников

1. *Классен, В.И.* Обогащение руд / В.И. Классен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
3. *Жбанников, П.С.* Коррекция гемодинамики гипертоническим раствором хлорида натрия при критических состояниях / П.С. Жбанников, А.Н. Ганерт, А.В. Забусов // *Общая реаниматология*. – 2007. – №5–6. – С. 179–182.
4. *Polcaro, A. M.* Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions / A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – Vol. 38. – P.979–984.
5. *Аблонин, Б.Е.* Основы химических производств / Б.Е. Аблонин. – М.: Химия, 2001. – 563 с.
6. *Ромашин, О.П.* Электролизеры. Мембраны и их регенерация / О.П. Ромашин // *Хим. пром-сть сегодня. Сер. Развитие мембранного метода и производства хлора и каустической соды*. – 2012. – №9. – С. 12–22.
7. *Рябчиков, Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.
8. *Шкуратов, А.Л.* Получение сорбентов и мембран на основе природных силикатов для очистки растворов от загрязнителей различной природы : автореф. дис. ...канд. хим. наук : 03.02.08 / А.Л. Шкуратов ; Рос. акад. наук, Дальневосточный федеральный ун-т. – Владивосток, 2018. – 23 с.
9. *Goh, P. S.* A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment / P. S. Goh, A. F. Ismail // *Desalination*. – 2018. – Vol. 434. – P. 60–80.
10. *Воробьева, Е.В.* Влияние поверхностно-активных веществ на свойства растворов амфифильных полимеров / Е.В. Воробьева // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2020. – Т. 56, №3. – С. 278–283. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-278-283>
11. Способ очистки раствора хлорида натрия: пат. ВУ 22142 / Д.Н. Давлюд, Е.В. Воробьева, Д.В. Чередниченко, П.Д. Воробьев, Ю.В. Матрунчик, Е.В. Лаевская, И.В. Шестак, Н.П. Крутько, В.В. Шевчук, А.Д. Смычник, Л.В. Овсеенко. – Оубл. 25.05.2018.

Поступила 15.06.2021