УДК 669

С.Н.ТИТКОВ
ОАО «ВНИИГалургии», Санкт-Петербург

АКТИВАЦИЯ ДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ

Применение катионных собирателей – алифатических аминов и алкилморфолинов – обеспечило мировое развитие флотационной технологии переработки водорастворимых полезных ископаемых. Приведены результаты исследований по разработке новых реагентов (вспенивателей и депрессоров), позволяющих улучшить показатели катионной флотации руд, уменьшить расход собирателя. Рассмотрены направления усовершенствования технологических схем переработки калийных руд.

Applying of cation collectors, like as aliphatic amines and alkyl-morpholines, is providing of world development of flotation separation technology of processing of water-soluble useful minerals. Results of investigations of development of new reagents (frothing reagents and depressing agents) which allow to increasing of results of cation flotation process fnd decreasuing of collector rate is present in this paper. Possibilities of sophistication of technology of potassium ores processing is present here to.

В истории металлургии известны яркие примеры, когда появление нового типа флотационного реагента (например, ксантогенаты) по существу предопределило развитие переработки определенного типа полезных ископаемых (руды цветных металлов). Сходная картина наблюдается с появлением катионных собирателей – алифатических аминов и алкилморфолинов с длиной углеводородного радикала C_{14}-C_{22}.

Предложение Кирби в 1936 г. применять первичные алифатические амины в качестве собирателя для высокоселективной флотации сильвина (KCl) крупностью 3 мм и более послужило основой для создания новой технологии переработки водорастворимых полезных ископаемых – флотационной, и оказало революционное воздействие на развитие мирового производства калийных солей. В настоящее время флотационным способом перерабатывается около 200 млн т руды в год, около 80 % мирового производства хлористого калия осуществляется на флотационных фабриках.

В последние 10-15 лет применение алкилморфолинов в качестве реагента-собирателя для флотации галита (NaCl) позволило разработать новую низкоэнергоемкую технологию переработки карналлитсодержащего сырья методом обратной флотации с получением обогащенного карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в виде камерного продукта флотации галита. Из обогащенного карналлита осуществляется промышленное производство хлористого калия, металлического магния, окиси магния и других химических продуктов [4, 5].

В Институте галургии совместно с ОАО «Сильвинит» разработаны технологии флотационной и флотохимической переработки карналлитовых руд Верхне-Камского месторождения [1, 7]. Применение в качестве собирателя катионных ПАВ с длиной углеводородного радикала C_{14} и более, наличие в рудах легкошламующихся глинисто-карбонатных примесей, активно сорбирующих катионные ПАВ, приводят к увеличению расхода собирателя, если не применять специальных технологических и реагентных режимов переработки руды. В связи с этим в лаборатории флотации и реагентов ОАО «ВНИИГалургии» совместно с ОАО «Уралкалий» и ОАО «Сильвинит» были разработаны новые реагентные режимы обогащения калийных и карналлитовых руд, позволяющие значительно уменьшить расход алкиламинов и алкилморфолинов и улучшить показатели обогащения.

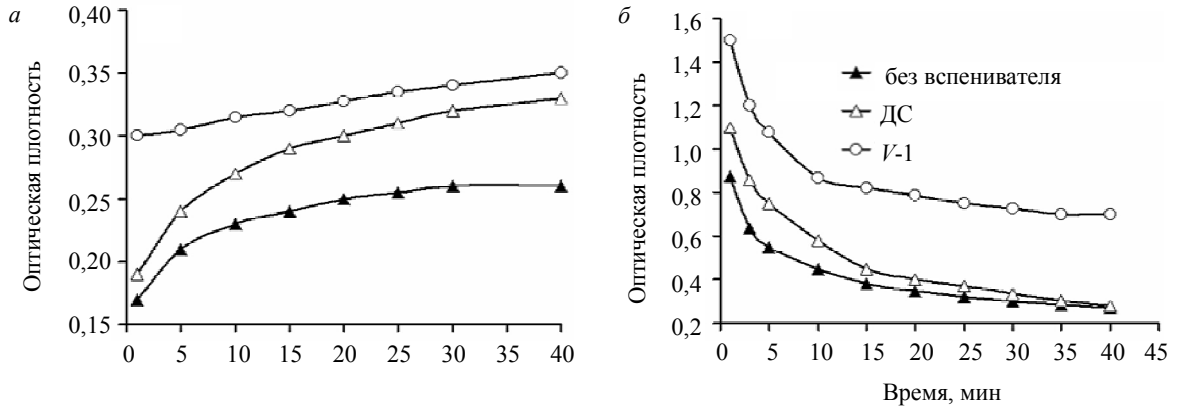


Рис.1. Влияние гликолевого эфира на коллоидное состояние раствора амина C_{16}-C_{18} в воде (*а*) и кинетику его высаливания в насыщенном солевом растворе KCl – NaCl – H_2O (*б*)

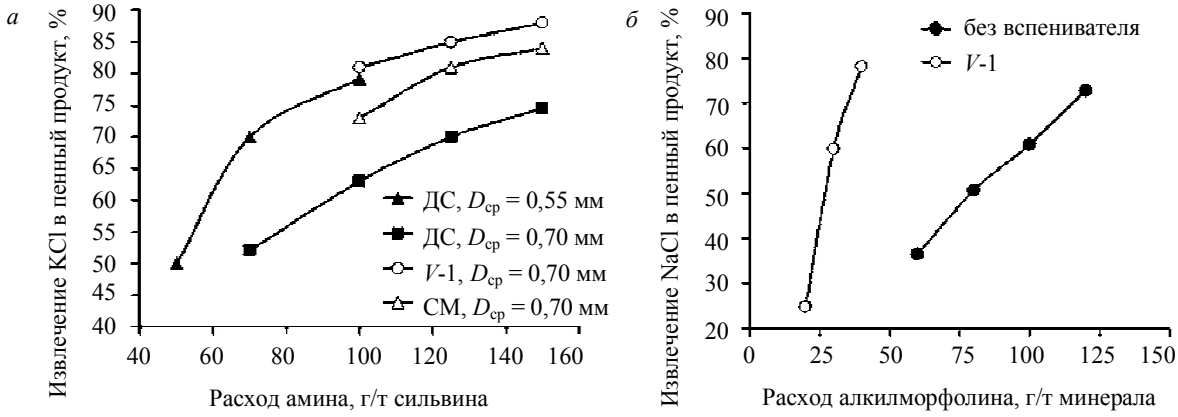


Рис.2. Влияние вспенивателя *V*-1 на флотацию сильвина амином C_{16}-C_{18} (*а*) и галита алкилморфолином C_{16}-C_{18} (*б*)

Нами были проведены исследования влияния на эффективность действия алкиламинов и алкилморфолинов таких широко применяемых вспенивателей, как сосновое масло (СМ), диоксановые спирты (ДС) – товарный продукт «Оксаль», и разработанного в Институте галургии вспенивателя на основе гликолевых эфиров (*V*-1) [6]. Было установлено, что введение вспенивателя *V*-1 в водный раствор амина с длиной углеводородного радикала C_{16}-C_{18} значительно уменьшает по сравнению с диоксановыми спиртами оптическую плотность растворов аминов, что говорит о более сильной диспергации мицелл амина в присутствии гликолевого эфира (рис.1, *а*). Введение раствора амина с добавленными в него различными вспенивателями в насыщенный солевой раствор хлоридов калия и натрия значительно уменьшает высаливание амина в солевом растворе (рис.1, *б*). В случае добавления *V*-1 это эффект наибольший. Введение в состав катионного собирателя гликолевого эфира значительно повышает его сорбционную активность и прочность закрепления на поверхности минеральных частиц.

Улучшение коллоидных и сорбционных свойств алкиламинов и алкилморфолинов при добавлении к ним в качестве вспенивателя *V*-1 значительно в большей степени по сравнению с сосновым маслом и диоксановыми спиртами активирует процесс катионной флотации, значительно уменьшая расход собирателя. Одновременно с этим повышается флотируемость крупных минеральных частиц. Применение вспенивателя *V*-1 позволило увеличить среднюю крупность сфлотированного сильвина с 0,55 до 0,70 мм (рис.2).

Испытания гликолевого эфира в качестве вспенивателя на флотационной фабрике 2-го Березниковского рудоуправления ОАО «Уралкалий» показали, что его применение позволяет снизить расход собирателя на 20 % с одновременным уменьшением потерь KCl с хвостами флотации. В настоящее время гликолевый эфир применяется в качестве вспенивателя на калийных флотационных фабриках ОАО «Уралкалий».

Содержащиеся в калийных рудах водонерастворимые примеси (н.о.) представлены глинистыми (алюмосиликаты) и карбонатными (кальцит, доломит) минералами. Они легко шламуются в жидкой фазе и активно сорбируют катионный собиратель. В связи с этим устранение отрицательного влияния шламов на флотацию соляных минералов является важнейшей задачей технологии флотационной переработки калийных руд. С этой целью технологическими схемами предусмотрено проведение предварительного обесшламливания руды. При содержании н.о. в руде более 2,5 % обесшламливание осуществляется с применением методов многостадийного центробежно-гравитационного и флотационного выделения шламов. При меньшем содержании н.о. в руде обесшламливание проводится только флотационным методом. Шламовый продукт в виде суспензии складируется в шламохранилище.

Отрицательное влияние остаточного количества шламов на флотацию KCl устраняется обработкой питания сильвиновой флотации органическими реагентами-депрессорами. Особенность механизма действия реагента-депрессора при катионной флотации руд по сравнению с анионной флотацией заключается в том, что основной его задачей является создание «экранирующего покрытия», уменьшающего сорбцию амина на шламах. Как показали исследования с применением фотоколориметрического метода и метода радиоактивных индикаторов [2, 3], наблюдается полное соответствие между уменьшением сорбции амина на шламах и степенью активирующего действия реагентов-депрессоров на флотацию сильвина. Уменьшение сорбции амина на шламах на 25-40 % обеспечивает условия для практически полной флотации сильвина. Одновременно с этим происходит снижение флотируемости шламов в пенный продукт. В связи с проведением флотационной переработки водорастворимых руд в строго замкнутом цикле по жидкой фазе, в оборотных солевых растворах происходит накопление реагентов-депрессоров и, в зависимости от их состава (степени анионности, молекулярной массы), остаточное количество депрессора может оказывать отрицательное влияние на флотируемость KCl, сгущение глинистых шламов и осветление оборотных солевых растворов.

Проведенные исследования показали, что реагент-депрессор для катионной флотации должен обладать следующими свойствами [8]: обеспечивать уменьшение сорбции амина на шламах не менее чем на 25 %; оказывать гидрофилизирующее действие на глинисто-карбонатные шламы для подавления их флотируемости; в наименьшей степени взаимодействовать с катионным собирателем; оказывать минимальное стабилизирующее действие на суспензию шламов.

На основании этих требований в качестве реагента-депрессора нами предложен недорогой синтетический полимер КС-МФ, содержащий в своем составе катионные ионогенные группы. Исследования показали высокую эффективность его действия [8]. Предварительная обработка глинисто-карбонатных шламов депрессором КС-МФ уменьшает сорбцию амина на шламах на 50-60 %, одновременно увеличивая закреплением амина на сильвине (см. таблицу).

Влияние КС-МФ на сорбцию амина C_{16}-C_{18} на глинисто-карбонатных примесях калийных руд

Расход КС-МФ, г/г н.о.	Исходное количество амина, мг/г н.о.	Сорбция амина на н.о.		Относительное уменьшение сорбции амина, %
		мг/г н.о.	% от исходного количества амина	
0	12,30	12,15	98,8	–
0,15	12,36	5,93	48,0	51,4
0,30	12,35	4,35	35,2	64,4

В отличие от других известных депрессоров положительной стороной КС-МФ яв-

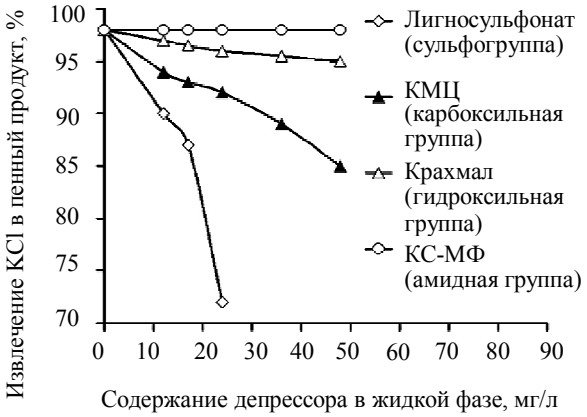


Рис.3. Влияние содержания различных депрессоров в жидкой флотационной фазе на флотацию KCl алифатическими аминами

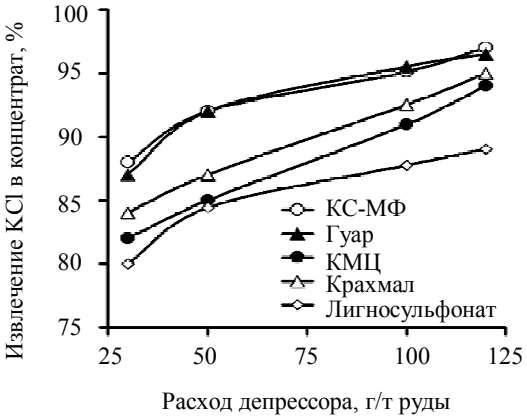


Рис.4. Флотация сильвина из калийной руды АОА «Уралкалий» при применении различных реагентов-депрессоров

ляется отсутствие его взаимодействия с катионным собирателем. Подтверждением этому служат опыты по мономинеральной флотации KCl с различной содержанием депрессоров в солевом растворе (рис.3). Остаточная концентрация КС-МФ не ухудшает флотируемость KCl в отличие от других реагентов-депрессоров, в состав которых входят анионные ионогенные группы. Это позволяет регулировать расход депрессора в широком интервале значений без ухудшения основной флотации сильвина, а также осуществить подачу КС-МФ не только на основную, но и на перечистные операции флотации для повышения качества концентрата. Остаточная концентрация КС-МФ в солевом растворе в отличие от лигносульфонатов и карбоксиметилцеллюлозы положительно влияет на сгущение глинисто-карбонатных шламов и улучшает осветление оборотных солевых растворов [8].

Сравнение эффективности действия при флотации калийных руд депрессора КС-МФ с такими известными депрессорами, как карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, лигносульфонаты, показало более высокую эффективность действия КС-МФ (рис.4). Гуар, широко применяемый в качестве депрессора на зарубежных калийных фабриках, и КС-МФ близки по эффективности действия, но последний значительно дешевле.

Применение депрессора КС-МФ с 1999 г. на флотационной фабрике 2-го Березниковского рудоуправления ОАО «Уралкалий» позволило повысить товарное извлечение KCl в концентрат на 1-2 % и уменьшить расход амина на 20-25 %, обеспечить работу фабрики без увеличения потерь KCl при переработке руд с увеличенным содержанием н.о. (до 7 %). С 2003 г. депрессор КС-МФ начал применяться на 3-м Березниковском рудоуправлении ОАО «Уралкалий», ведется подготовка к опытно-промышленным испытаниям депрессора КС-МФ на флотационных фабриках ОАО «Сильвинит».

Анализ работы калийных флотационных фабрик показывает, что в отсутствии недорогого и эффективного реагента-депрессора применяются схемы глубокого предварительного обесшламливания руды. Это 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 KCl 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. Это упростит схемы обесшламливания руды, уменьшит количество жидких отходов, улучшит водный баланс производства, повысит извлечение готового продукта, улучшит экологию.

Исследования выполнены при непосредственном участии: Т.М.Гурковой, Н.Н.Пантелеевой, Т.Г.Чумаковой (ОАО ВНИИГ); Е.В.Коноплева, А.М.Вахрушева, И.А.Михайловой, А.А.Чистякова (ОАО «Уралкалий»); Р.Х.Сабирова, Н.В.Кололеева, Н.Г.Лебедевой (ОАО «Сильвинит»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка технологии флотационного обогащения карналлитовых руд / С.Н.Титков, Р.Х.Сабиров, Н.Н.Пантелеева, Н.В.Кололеев // Обогащение руд. 1997. № 1. С.45-50.

2. *Разумов К.А.* Адсорбция амина на глинистых шламах и влияние на нее реагентов-депрессоров при флотации сильвинитов / К.А.Разумов, Л.Я.Сквирский, С.Н.Титков // Межвузовский сборник «Обогащение неметаллических полезных ископаемых» / Свердловский горный ин-т. 1974. Вып.1. С.89-91.

3. *Сквирский Л.Я.* Особенности действия реагентов-модификаторов при катионной флотации калийных руд / Л.Я.Сквирский, С.Н.Титков // Обогащение руд. 1974. С.12-16.

4. *Darius R.* Concentration of carnallite ore by gravitational separation and flotation / R.Darius, G.Amira // XVII International Mineral Processing Congress. 1991. Vol.6. P.16-20.

5. Exploiting Dead Sea potash // Phosphorus & Potassium. 1996. № 202. March – April. P.26-33.

6. Investigations of activating effect of frothers and organic depressors under cationic flotation / S.Titkov, T.Gurkova, N.Panteleeva and others // XXI International Mineral Processing Congress. Cape Town. South Africa. 2003. 28 September – 3 October. Vol.2. P.1063-1071.

7. *Sabirov R.H.* New process for production of beneficiated carnallite – the basis of manufacturing complex Mg-bearing fertilizers / R.H.Sabirov, S.N.Titkov // Fertilizers Focus. 1997. October. P.60-62.

8. *Titkov S.N.* Use of polymer reagents for processing of potash ores containing clay slimes / S.N.Titkov, N.N.Panteleeva, T.M.Gurkova // 38th Annual Conference of Metallurgists of CIM. International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing «Polymers in Mineral Processing». Quebec. 1999. P.375-392.