

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 622.765.06

Л. В. ДИХТИЕВСКАЯ, Л. Ф. ШЛОМИНА, В. В. ШЕВЧУК

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СОБИРАТЕЛЕЙ
ГЛИНИСТО-КАРБОНАТНЫХ ШЛАМОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ КАЛИЙНЫХ РУД**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 17.03.2015)

Введение. Калийные руды многих месторождений и, в частности, Старобинского характеризуются повышенным содержанием сложного по химико-минералогическому и гранулометрическому составу не растворимого в воде остатка (н. о.), который в водно-солевых растворах диспергируется с образованием значительного количества тонкодисперсных глинисто-солевых частиц. В процессе флотационного обогащения эти частицы сорбируют значительное количество собирателя хлорида калия (высших жирных аминов), а также образуют шламовые покрытия как на разделяемых минералах, так и на пузырьках воздуха, что в конечном итоге приводит к значительному снижению извлечения KCl в концентрат и ухудшению селективности процесса. В связи с этим целесообразно максимально удалять эти примеси из руды перед сильвиновой флотацией. Одним из наиболее эффективных способов удаления глинисто-карбонатных примесей из калийной руды является ее флотационное обесшламливание, основанное на извлечении в пенный продукт сфлуктурированных глинисто-карбонатных частиц, обработанных флокулянтom и реагентом-коллектором. Флотационный метод позволяет удалять в пенный шламовый продукт не только наиболее тонкодисперсные, но и наиболее флотоактивные шламовые частицы, что значительно повышает положительный эффект от обесшламливания руды. Известно применение в качестве собирателей-коллекторов при шламовой флотации калийных руд поверхностно-активных веществ различной химической природы и их сочетаний: карбоновые кислоты и их соли, оксиэтилированные амины, спирты, кислоты, фенолы, и др. [1–6]. Использование таких реагентов позволяет существенно повысить извлечение шламов в пенный продукт. В последнее время значительно возросли как рудные нагрузки, так и массовая доля н. о. в исходной руде, поэтому проблема извлечения н. о. при шламовой флотации калийной руды остается актуальной.

В настоящее время на обогатительных фабриках 2-го и 3-го Рудоуправлений в качестве собирателя глинисто-карбонатных примесей на шламовой флотации калийной руды используется водно-солевой раствор полиакриламида марки «Praestol 2500» (ПАА), на обогатительной фабрике 1-го Рудоуправления – реагентная смесь ПАА с реагентом СУП (средство универсальное полимерное) [7]. Однако ПАА не обеспечивает достаточного извлечения примесей в пенный продукт, а реагент СУП производится в РБ в недостаточных количествах.

Цель работы – разработка новых эффективных собирателей шламов калийной руды для более глубокого ее обесшламливания и интенсификации последующей сильвиновой флотации.

Объекты и методы исследования. В качестве собирателей шламов использованы эмульсолы отечественного производства, производимые на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Беларусь): эмульсол ЭМ-1 (ТУ РБ 600125053.001-2000) на основе таллового масла, состоящего в основном из смеси карбоновых кислот насыщенного и ненасыщенного ряда, а также эмульсол Аквол (ТУ РБ 600125053.012–2002) на основе синтетических жирных кислот СЖК 7-9.

Исследования проводили путем постановки флотационных опытов с рудой 3-го горизонта 1-го Рудоуправления ОАО «Беларуськалий» с содержанием KCl 26,0% и не растворимого в воде остатка 6,2%. Перед проведением флотационных опытов руда подвергалась механогидравлическому обесшламливанию путем частичной декантации взмученной пульпы. В питании шламовой флотации твердая фаза пульпы с крупностью частиц ($-0,8$) мм содержала 26,4% KCl и 3,9% не растворимого в воде остатка. Предварительное механогидравлическое обесшламливание в процессе лабораторных исследований проводилось для того, чтобы приблизиться к промышленным условиям флотофабрик ОАО «Беларуськалий», где перед шламовой флотацией калийная руда подвергается механогидравлическому обесшламливанию в гидроциклонах и гидросепараторах.

Флотационные опыты проводили во флотационной машине типа «Механобр» с объемом камеры 150 см³. Соотношение Ж : Т во флотационной пульпе составляло 3. Время флотации во всех опытах – 5 мин. Первоначально в пульпу вводился водно-солевой раствор ПАА 0,05%-ной концентрации, затем водная эмульсия эмульсола 0,1–1,0%-ной концентрации.

Поверхностное натяжение водных и водно-солевых растворов эмульсолов на границе раздела раствор–воздух определяли методом Вильгельми.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что индивидуальное использование эмульсолов ЭМ-1 и Аквол в качестве собирателей шламов не обеспечивает удовлетворительных технологических показателей по извлечению н. о. в пенный продукт и содержанию в нем KCl. Это связано с тем, что указанные реагенты не оказывают заметного флокулирующего действия на глинисто-карбонатные шламы. Обязательным условием эффективной флотации тонкодисперсных шламовых частиц является предварительная их флокуляция высокомолекулярными полимерами. Образование флокул шламов, устойчивых к гидромеханическому воздействию, создает энергетические условия для преодоления ими потока жидкости, омывающего всплывающий пузырек воздуха, и контакта шламовых частиц с пузырьком воздуха. Существует оптимум расхода флокулянта, превышение которого приводит к ухудшению флотации шламов.

Результаты исследований, проведенных с использованием сочетания флокулянта ПАА с указанными реагентами, представлены в табл. 1. Как видно, эмульсолы ЭМ-1 и Аквол в сочетании с полиакриламидом интенсифицируют процесс шламовой флотации, обеспечивая максимальное повышение извлечения глинисто-карбонатных примесей в пенный продукт в лабораторных условиях до 62,5 и 58,0% соответственно, против 15,9% при использовании одного полиакриламида.

Таблица 1. Технологические показатели шламовой флотации калийной руды смесями ПАА (фиксированный удельный расход 15 г/т руды) с эмульсолами при различных их удельных расходах

Удельный расход эмульсолов, г/т руды	Выход пенного продукта, %	Содержание в пенном продукте, %		Извлечение в пенный продукт, %	
		н. о.	KCl	н. о.	KCl
ЭМ-1					
0	1,2	51,7	9,9	15,9	0,4
10	1,7	50,2	11,3	21,9	0,7
20	2,3	48,9	16,8	28,8	1,5
30	3,0	48,3	17,5	37,1	2,0
50	3,9	47,7	17,6	47,7	2,6
70	4,3	47,5	17,9	52,4	2,9
100	4,6	47,5	18,3	56,0	3,2
200	5,2	46,9	19,1	62,5	3,8
Аквол					
10	1,6	51,3	10,8	21,0	0,6
20	2,1	49,4	16,6	26,6	1,3
30	2,8	48,8	17,7	35,0	1,9
50	3,9	47,9	17,8	47,9	2,6
70	4,4	47,6	17,9	53,7	3,0
100	4,8	47,1	18,7	58,0	3,4
200	5,6	46,5	19,8	58,0	4,2

Оптимальным массовым соотношением компонентов собирателя шламов, обеспечивающим высокое извлечение н. о. в шламовый продукт при относительно низком содержании в нем KCl, является соотношение ПАА к эмульсолу ЭМ-1 = 1 : 20, ПАА к эмульсолу Аквол = 1 : 10. В табл. 2 приведены технологические показатели шламовой флотации калийной руды, полученные при различных удельных расходах сочетания ПАА с эмульсолами при оптимальном массовом соотношении составляющих компонентов. Видно, что по эффективности собирательного действия на шламы эмульсолы ЭМ-1 и Аквол сопоставимы. В отличие от эмульсола ЭМ-1, эмульсол Аквол обладает более сильным пенообразующим действием, что в промышленных условиях может способствовать повышенному вспениванию оборотного маточника. Зависимость извлечения н. о. в пенный продукт от удельного расхода сочетания реагентов как при использовании эмульсола ЭМ-1, так и Аквола носит экстремальный характер. Максимальное извлечение в лабораторных условиях для эмульсола ЭМ-1, равное 62,6%, при потерях KCl с пенным продуктом 1,73% достигается при суммарном удельном расходе этих реагентов 252 г/т руды. При использовании Аквола максимальное извлечение н. о. составляет 58,2%, при потерях KCl с пенным продуктом 1,76% и при суммарном расходе реагентов 165 г/т руды.

Таблица 2. Технологические показатели шламовой флотации калийной руды при оптимальном соотношении компонентов в зависимости от их удельных расходов

Удельный расход реагентов, г/т руды		Массовое соотношение ПАА к эмульсолу	Выход пенного продукта, %	Содержание в пенном продукте, %		Извлечение в пенный продукт, %	
ПАА	ЭМ-1			н. о.	KCl	н. о.	KCl
3	60	1 : 20	2,3	45,1	9,2	32,4	0,81
6	120	1 : 20	3,2	42,6	9,7	42,6	1,19
9	180	1 : 20	4,1	41,8	9,8	53,6	1,54
12	240	1 : 20	4,7	42,6	9,6	62,6	1,73
15	300	1 : 20	4,9	40,1	10,4	61,4	1,95
18	360	1 : 20	5,0	38,6	13,6	60,3	2,60
21	420	1 : 20	5,1	34,6	16,1	55,1	3,15
24	480	1 : 20	5,1	34,1	18,2	54,3	3,56
ПАА	Аквол						
3	30	1 : 10	1,4	39,3	9,4	17,1	0,50
6	60	1 : 10	2,7	40,1	9,8	33,8	1,01
9	90	1 : 10	3,0	40,2	9,9	37,7	1,14
12	120	1 : 10	3,5	40,7	10,1	44,5	1,35
15	150	1 : 10	4,5	41,4	10,2	58,2	1,76
18	180	1 : 10	4,1	40,6	10,2	52,0	1,60
21	210	1 : 10	3,5	39,8	10,6	43,5	1,42
ПАА	СУП			Базовый режим			
15	240	1 : 16	3,9	56,7	15,1	56,7	2,2

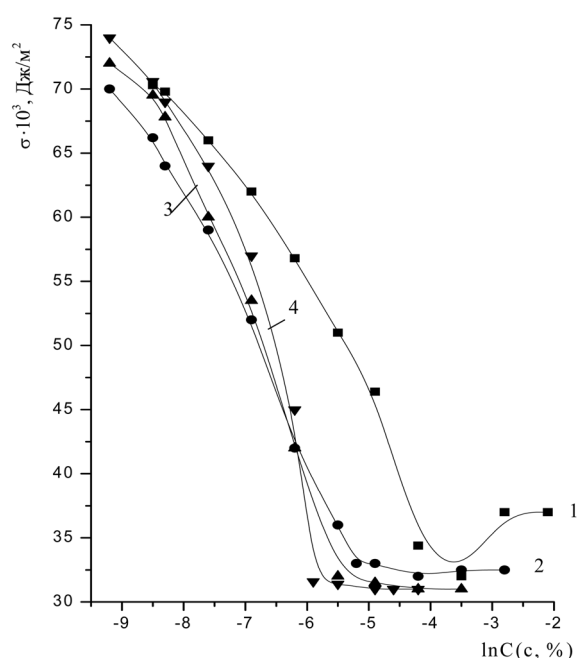
Следует отметить, что оптимальный удельный расход собирателя шламов в значительной степени зависит от характера аэрации пульпы в процессе флотации, содержания и свойств не растворимого в воде остатка, питания флотации, и поэтому, как правило, механический перенос данных, полученных в лабораторных условиях, на процесс флотации в промышленном масштабе не является корректным. Процесс шламовой флотации калийной руды в лабораторных условиях во флотомашинах механического типа сопровождается интенсивным турбулентным перемешиванием пульпы, что приводит к значительному разрушению флокул не растворимых в воде примесей калийной руды и в связи с этим к увеличению удельного расхода собирателя. Имеющийся опыт внедрения флотационных реагентов на обогатительных фабриках ОАО «Беларуськалий» показывает, что в промышленных условиях их оптимальный удельный расход примерно на порядок ниже установленного в лабораторных условиях на флотомашинах механического типа. В связи с этим рекомендуемый удельный расход сочетания ПАА и эмульсола ЭМ-1 в промышленных условиях составит ~25 г/т руды, сочетания ПАА и эмульсола Аквол – ~15 г/т руды.

В табл. 3 приведены технологические показатели сильвиновой флотации камерного продукта шламовой флотации, полученного при использовании сочетания ПАА и эмульсола ЭМ-1.

**Т а б л и ц а 3. Технологические показатели сальвиновой флотации камерного продукта шламовой флотации комплексным собирателем (солянокислый амин марки Флотигам – 50 г/т, сосновое масло – 15 г/т, жидкие парафины – 10 г/т, полиэтиленгликоль – 10 г/т руды).
Удельный расход депрессора шламов тапиковой муки – 200 г/т руды**

Удельный расход реагентов, г/т руды		Шламовая флотация					Сальвиновая флотация камерного продукта шламовой флотации				
		камерный продукт					сальвиновый концентрат				
ПАА	эмульсол ЭМ-1	выход, %	содержание, %		извлечение, %		выход, %	содержание, %		извлечение, %	
			н. о.	KCl	н. о.	KCl		н. о.	KCl	н. о.	KCl
3	60	97,7	2,2	26,5	67,6	99,2	29,3	1,9	81,1	25,2	89,7
6	120	96,8	1,9	26,6	57,4	98,8	29,7	1,7	81,2	26,5	90,6
9	180	95,9	1,5	26,8	46,4	98,5	29,9	1,6	81,6	31,1	91,2
12	240	95,3	1,2	26,9	37,4	98,3	30,3	1,2	82,1	29,1	92,4
15	300	95,1	1,3	26,9	38,6	98,1	30,3	1,3	82,3	30,3	92,6
18	360	95,0	1,3	26,8	39,7	97,4	30,1	1,4	82,3	31,4	92,1
21	420	94,9	1,5	26,6	44,9	96,9	29,8	1,3	81,6	25,6	91,8
Базовый собиратель											
15	0	98,8	2,7	26,3	84,7	99,6	29,2	2,1	80,6	22,4	89,4

В качестве собирателя хлорида калия в процессе сальвиновой флотации использовали комплексный собиратель на основе солянокислого амина марки «Флотигам». Приведенные данные свидетельствуют о том, что существует определенная корреляция между эффективностью шламовой и последующей сальвиновой флотации. Глубокое обесшламливание калийной руды, достигаемое при использовании на шламовой флотации сочетания полиакриламида с эмульсом ЭМ-1 в количестве 252 и 315 г/т руды, обеспечивает в процессе сальвиновой флотации высокое извлечение хлорида калия в концентрат (92,4 и 92,6%) при более высоком содержании в нем KCl (82,1 и 82,3%) и более низком содержании не растворимых в воде примесей (1,2 и 1,3%) по сравнению с показателями, достигаемыми при использовании базового режима. Снижение извлечения глинисто-карбонатных примесей в пенный продукт при других удельных расходах сочетания полиакриламида с эмульсом ЭМ-1 сопровождается соответственным снижением технологических показателей сальвиновой флотации.



Изотермы поверхностного натяжения водных растворов эмульсола ЭМ-1 в присутствии различных количеств неорганического электролита NaCl (мас.%): 1 – 0, 2 – 0,585, 3 – 5,85, 4 – 25,0

Однако при всех исследованных удельных расходах сочетания полиакриламида с эмульсом ЭМ-1 извлечение KCl в концентрат сальвиновой флотации выше по сравнению с извлечением, полученным при использовании базового реагентного режима.

Таким образом, применение сочетания полиакриламида с эмульсом ЭМ-1 в качестве собирателя глинисто-карбонатных примесей при шламовой флотации калийной руды интенсифицирует последующую сальвиновую флотацию камерного продукта комплексным собирателем, обеспечивая повышение извлечения хлористого калия в концентрат и качество концентрата.

Механизм собирательного действия эмульсолов ЭМ-1 и Аквол на процесс шламовой флотации обусловлен адсорбцией компонентов эмульсолов (углеводородов, карбоновых кислот и их солей) на поверхности шламовых частиц и пузырьков воздуха, в результате чего повышается степень их гидрофобизации и снижается поверхностное натяжение на границе раздела жидкая фаза–воздух. На рисунке представлены равновесные изотермы по-

Т а б л и ц а 4. Коллоидно-химические характеристики водных и водно-солевых растворов эмульсола ЭМ-1

Концентрация NaCl, %	Поверхностная активность, $G \cdot 10^3$, Дж/м ²	Критическая концентрация мицеллообразования, $C_k \cdot 10^3$, мас. %	Поверхностное натяжение при C_k , $\sigma_k \cdot 10^3$, Дж/м ²	Предельная адсорбция, $\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	Площадь на молекулу в насыщенном адсорбционном слое, $S_m \cdot 10^{20}$, м ²
0	0,23	15,0	36	3,9	42,7
0,585	0,69	6,1	33,3	4,5	37,0
5,85	0,80	5,5	31,2	6,0	27,7
25,0	1,43	3,3	31,0	10,3	16,2

верхностного натяжения водных и водно-солевых растворов эмульсола ЭМ-1, снятые при 20 °С, а в табл. 4 – характеристики адсорбционного слоя, рассчитанные из полученных изотерм по общепринятой схеме [8]: поверхностная активность G_m , критическая концентрация мицеллообразования C_k , поверхностное натяжение σ_k при C_k , предельная поверхностная адсорбция Γ_m , площадь на молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое S_m . Как видно, в присутствии неорганического электролита для эмульсола ЭМ-1 наблюдается повышение поверхностной активности и величины адсорбции, а следовательно, и плотности упаковки молекул в поверхностном слое на границе жидкость–газ, а также снижение критической концентрации мицеллообразования. Образование плотных адсорбционных слоев ПАВ на границе раздела раствор–воздух создает условия и возможность для прочного закрепления шламов на пузырьке воздуха и выноса сфлуктуируемых шламистых частиц в пенный продукт. Примечательно, что эмульсионные системы на основе эмульсолов ЭМ-1 и Аквол устойчивы не только в воде, но и в концентрированных солевых средах в течение длительного времени. Изотермы поверхностного натяжения сохранили свой вид и значения даже после выстаивания эмульсионных систем в течение 10 сут. Таким образом, использование эмульсолов, представленных смесью поверхностно-активных веществ и промышленных масел и обладающих повышенной устойчивостью к высаливающему действию неорганических электролитов, эффективно в насыщенных солевых растворах, являющихся дисперсионной средой в процессах флотационного обогащения калийных руд.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности использования сочетания полиакриламида с эмульсолами ЭМ-1 и Аквол в качестве собирателя глинисто-карбонатных шламов для интенсификации шламовой и последующей сильвиновой флотации калийных руд [9].

Литература

1. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: Справ. в 2 ч. Ч. 2 / Л. Я. Шубов, С. И. Иванков, Н. К. Щеглова / Под ред. Л. В. Кондратьевой. М., 1990. С. 89–101.
2. Запатентованные флотационные реагенты: Справ. пособие / Л. Я. Шубов, С. И. Иванков. М., 1992.
3. Можейко Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: Дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1978.
4. Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И. Обогащение калийных руд. М., 1982. С. 94–97.
5. Сабиров Р. Х. // Обогащение руд. 2001. № 3. С. 9–13.
6. Грушова Е. И., Юсевич А. И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции. Разд. 2. Применение сореагентов в процессе флотационного обогащения сильвинитовых руд. Минск, 2006. С. 71–95.
7. Пат. РБ № 10272. Оп. 2008.
8. Вережников В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж, 1984. С. 106–113.
9. Пат. РБ № 12629. Оп. 2009.

L. V. DIKHTIEVSKAYA, L. F. SHLOMINA, W. W. SHEWTSUK

USING EMULSIONS AS COLLECTORS FOR CLAY-CARBONATE SLIMES IN FLOTATION OF POTASH ORES

Summary

Studies on the development of efficient collectors for clay-carbonate impurities during the flotation enrichment of potassium ores have been conducted. It has been shown that using slime collectors in the form of emulsions based on carboxylic acids ensures their high stability in saturated salt solutions and intensifies flotation of slimes and subsequent flotation of potassium chloride.