

УДК 622.363.2:622.765

РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ КАЛИЙНЫХ РУД



А. В. КОНОБЕЕВСКИХ,
заведующий лабораторией
флотации и реагентов,
Aleksey.Konobeevskikh@uralkali.com



Т. М. ГУРКОВА,
ведущий научный сотрудник



Е. И. АФОНИНА,
ведущий научный сотрудник



Н. Н. ПАНТЕЛЕВА,
ведущий научный сотрудник,
канд. техн. наук

Филиал АО «ВНИИ Галургии» в Санкт-Петербурге, Россия

Введение

Значительную часть добываемых в мире калийсодержащих руд, представленных в основном смесью сильвина (KCl) и галита (NaCl), перерабатывают флотационным методом. В настоящее время сильвиниты Верхнекамского месторождения перерабатывают на четырех флотационных и двух химических калийных фабриках ПАО «Уралкалий». Особенности флотационного обогащения калийных руд являются осуществление процесса флотации в насыщенных растворах хлорида калия и натрия с примесью хлорида магния и применение в качестве катионного собирателя сильвина первичных алифатических аминов с длиной углеводородного радикала $C_{16} - C_{18}$ [1–5].

Основные трудности, с которыми приходится сталкиваться при флотационном обогащении калийных руд отечественных месторождений, — наличие в них силикатно-карбонатных и сульфатных легкошламующихся водонерастворимых примесей и примесей карналлита (нерастворимый остаток). Шламы, образующиеся в процессе измельчения руды, обладают высокой сорбционной способностью и активно сорбируют катионный собиратель (первичные алифатические амины), ухудшают или вообще прекращают процесс флотации. Уже небольшое содержание «свободных» силикатно-карбонатных шламов в питании сильвиновой флотации (0,2–0,4 %) приводит к значительному ухудшению показателей флотации и увеличению расхода катионного собирателя. Наличие карналлита в руде обуславливает

Представлены результаты исследований по разработке реагентных режимов флотационного обогащения калийных руд Верхнекамского месторождения в насыщенных растворах хлоридов калия и натрия. Проведены промышленные испытания нового реагентного режима при переработке калийных руд изменчивого состава с увеличенным содержанием шламообразующих силикатно-карбонатных и ангидридных водонерастворимых примесей.

Ключевые слова: калийная руда, флотация, шламы, собиратель шламов, депрессор шламов, собиратель сильвина.

DOI: 10.17580/gzh.2021.04.12

увеличение содержания хлористого магния в жидкой флотационной фазе, ухудшение закрепления амина на KCl и снижение флотуемости сильвина [6–11].

Для устранения отрицательного влияния нерастворимых примесей на процесс флотации сильвина осуществляют предварительное обесшламливание руды центробежно-гравитационным, флотационным способами или их сочетанием. Для подавления остаточного количества шламов в сильвиновой флотации выполняют обработку питания сильвиновой флотации реагентом-депрессором. Целью настоящих исследований является разработка реагентного режима флотационного обогащения калийных руд при изменении содержания в руде нерастворимого остатка, температуры и состава насыщенных растворов хлорида калия и хлорида натрия.

Объекты и методы исследований

Объекты исследований — сильвинитовая руда Верхнекамского месторождения с содержанием нерастворимого остатка 3,5 %.

Лабораторные опыты по флотации руды проводили в механической флотомашине. Опытнo-промышленные испытания разработанных реагентных режимов осуществляли на флотационных калийных фабриках.

Реагенты: флокулянт — полиакриламид (ПАА); собиратель шламов — оксизетилированный амин (ОА), оксизетилированный реагент ФР-1; депрессор шламов — продукт синтеза мочевины и формальдегида; собиратель сильвина — алифатический амин C_{16} , C_{18} с различным содержанием непредельных аминов (АФ 2,5; АФ 5; АФ 7; АФ 10; АФ 15; АФ 27).

Результаты исследований

Флотационное обогащение калийных руд Верхнекамского месторождения с учетом их состава и расположения осуществляют в насыщенных растворах хлоридов калия и натрия при содержании в растворе хлоридов магния до 2–2,5 % и сезонном повышении температуры солевых растворов от 15–18 до 35–37 °С, что существенно влияет на показатели флотации сильвина. В зависимости от состава жирных кислот,

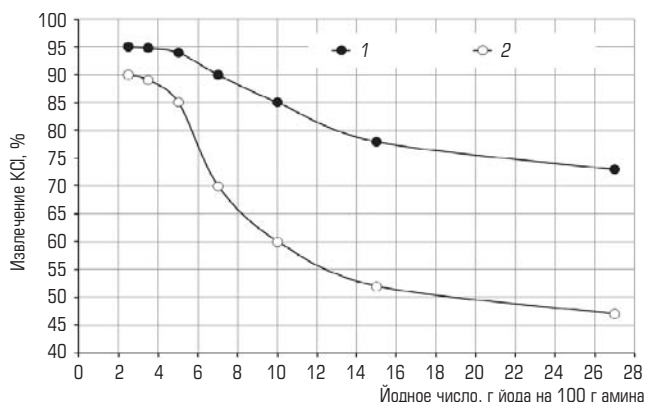


Рис. 1. Влияние температуры флотационной жидкой фазы и йодного числа аминов на флотирруемость сильвина:

1, 2 — при T , равной 20 и 35 °C соответственно

используемых для производства алифатических аминов, и условий синтеза аминов получаемые алифатические амины могут содержать непредельные амины, количество которых характеризуется показателем «йодное» число. Исследовано влияние количества непредельных аминов на эффективность действия аминного собирателя при флотации сильвина. Исследования показали, что с увеличением количества непредельных аминов в аминном собирателе флотирруемость сильвина уменьшается (рис. 1). С повышением температуры солевого раствора $KCl - NaCl - H_2O$ и при увеличении в нем примеси хлорида магния усиливается отрицательное влияние находящихся в аминном собирателе непредельных алифатических аминов C_{16} , C_{18} (рис. 1 и 2). Наилучшие показатели флотации сильвина были получены при применении аминов C_{16} , C_{18} с йодным числом 3,5. В связи с этим дальнейшие исследования были проведены при использовании этого состава аминов.

Исследование эффективности действия собирателя шламов

Технология флотационного обесшламливания позволяет более эффективно и селективно выделять водонерастворимые примеси и в наибольшей степени улучшать последующую флотацию сильвина, так как при этом происходит выделение в пенный шламовый продукт не только тонкодисперсных шламов, но и шламовых частиц, обладающих наибольшей флотоактивностью.

Для флотации силикатно-карбонатных шламов в настоящее время применяют оксизтилированные ПАВ — оксизтилированные фенолы (ОЗФ) [12] и оксизтилированные амины (ОЗА) [13]. Оксизтилированные амины, характеризующиеся более развернутой структурой молекулы по сравнению с оксизтилированными фенолами, в большей степени сорбируются на шламах и обеспечивают более высокое извлечение нерастворимых примесей в пенный продукт флотации шламов, что особенно важно при переработке калийных руд с высоким содержанием водонерастворимых примесей.

Для обеспечения стабильной работы калийных предприятий АО «ВНИИ Галургии» выполнены исследования по изысканию

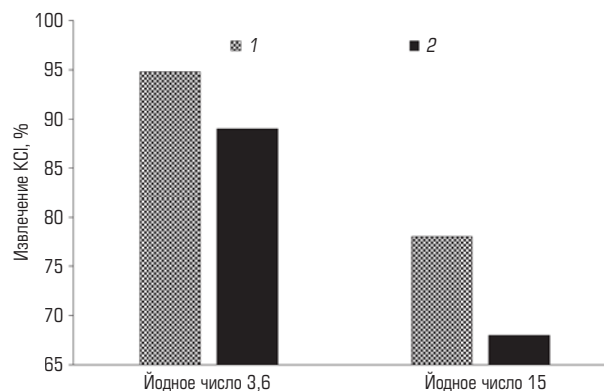


Рис. 2. Влияние содержания хлористого магния во флотационной жидкой фазе и йодного числа аминов на флотирруемость сильвина:

1, 2 — содержание $MgCl_2$ в солевом растворе 0 и 3,5 % соответственно

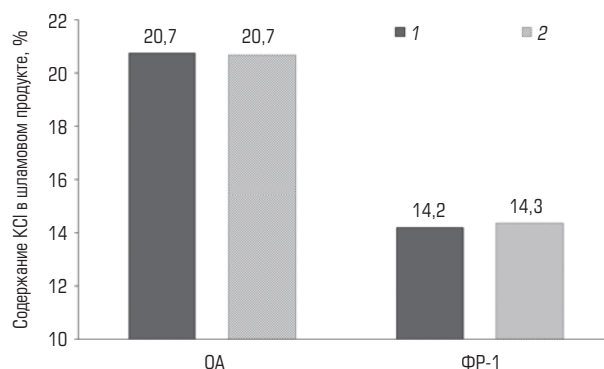


Рис. 3. Содержание KCl в шламовом продукте в зависимости от типа и расхода собирателя шламов:

1, 2 — 30 и 40 г/т соответственно

альтернативных флотационных реагентов, обеспечивающих эффективное обогащение калийных руд Верхнекамского месторождения.

В результате совместного сотрудничества АО «ВНИИ Галургии» и ПАО «Уралхимпласт» разработан оксизтилированный собиратель шламов ФР-1. Использование реагента ФР-1 на стадии флотационного обесшламливания характеризуется снижением потерь хлористого калия с пенным продуктом шламовой флотации (рис. 3) и возможностью уменьшения расхода флокулянта. Применение реагента ФР-1 уменьшает содержание водонерастворимых примесей в питании последующей сильвиновой флотации (рис. 4), что улучшает условия флотации сильвина и уменьшает потери KCl с хвостами флотации. Результаты лабораторных исследований подтверждены промышленными испытаниями.

Исследование эффективности депрессора шламов

Механизм действия реагентов-депрессоров при флотации различных видов полезных ископаемых с применением анионных собирателей в основном заключается в подавлении

флотируемости определенных минералов за счет гидрофилизации их поверхности. При катионной флотации калийных руд основной задачей действия реагентов-депрессоров является создание «экранирующего» покрытия, уменьшающего сорбцию амина на шламах и тем самым обеспечивающего сорбцию амина на КСІ в необходимом количестве. Исследования действия депрессоров шламов при катионной флотации калийных руд выявили необходимые свойства депрессоров шламов, которыми они должны обладать [14–18]:

- обеспечивать уменьшение сорбции амина на шламах не менее чем на 25–40 %;
- оказывать гидрофилизирующее действие на глинисто-карбонатные шламы для подавления их флотируемости;
- в наименьшей степени взаимодействовать с катионным собирателем;
- оказывать минимальное влияние на флокуляцию шламов и осветление от водонерастворимых примесей оборотных солевых растворов.

До недавнего времени при переработке калийных руд с содержанием водонерастворимых примесей до 2–2,5 % осуществляли только предварительное флотационное обесшламливание без добавления депрессора в питание основной сальвиновой флотации. При переработке калийных руд с содержанием водонерастворимых примесей 3–3,5 % и более, наряду с предварительным обесшламливанием руды, в питание основной сальвиновой флотации подают депрессор шламов для подавления отрицательного влияния остаточного количества водонерастворимых примесей. В качестве депрессора шламов Институтом галургии разработаны продукты синтеза мочевины и формальдегида – реагент КС-МФ и альтернативный реагент-депрессор шламов АР-2.

Положительными свойствами данных реагентов-депрессоров являются:

- уменьшение сорбции амина на шламах на 60–70 % и высокая эффективность действия;
- отсутствие взаимодействия с аминным собирателем сальвина;
- низкая стоимость по сравнению с другими депрессорами шламов (карбоксиметилцеллюлоза, гуар, крахмал и др.);
- простота приготовления рабочих растворов;
- сниженное до 0,3–0,5 % содержание свободного формальдегида (АР-2).

Несмотря на относительно низкое содержание в руде водонерастворимых глинисто-карбонатных примесей (1,3–1,6 %), незначительные колебания их содержания и применение флотационного обесшламливания всей руды, в процессе работы фабрик было выявлено периодическое снижение показателей сальвиновой флотации (увеличение содержания КСІ в хвостах, ухудшение селективности основной сальвиновой флотации) при практически неизменном содержании в руде общих водонерастворимых примесей.

Были использованы депрессоры шламов на флотационной фабрике Второго Соликамского рудоправления (СКРУ-2), перерабатывающей в настоящее время руды с содержанием

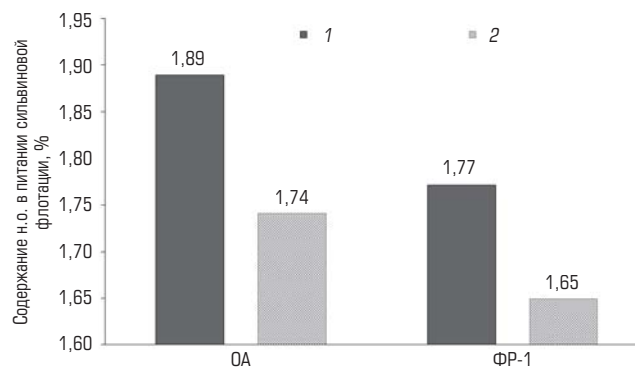


Рис. 4. Содержание н.о. в питании сальвиновой флотации в зависимости от типа и расхода собирателя шламов: 1, 2 – 30 и 40 г/т соответственно

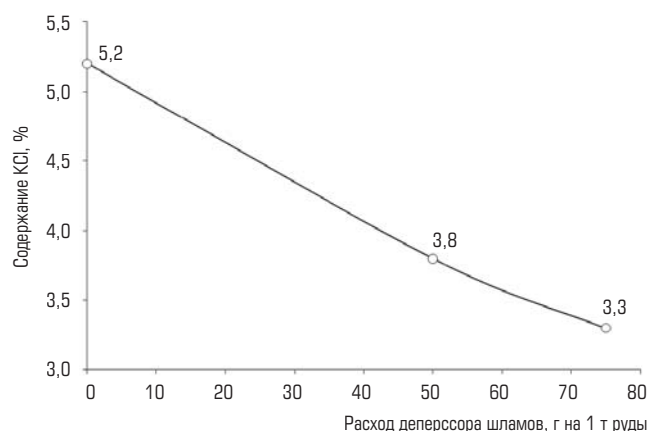


Рис. 5. Содержание КСІ во фракции крупности +0,8 мм хвостов сальвиновой флотации (расход амина 40 г/т руды)

водонерастворимых примесей до 2,7 %. Анализ распределения хлористого калия по фракциям крупности хвостов флотации на флотационных фабриках Соликамских рудоправлений показал, что основные потери хлористого калия концентрируются в крупных фракциях хвостов флотации сальвина. Исследования на питании сальвиновой флотации со средней крупностью, соответствующей фактической крупности питания на фабриках, показали снижение общего содержания хлористого калия в хвостах флотации при применении реагента-депрессора шламов, причем самое заметное снижение содержания КСІ наблюдается именно в крупных фракциях (рис. 5).

При переработке руд с повышенным содержанием водонерастворимых примесей с целью сохранения достигнутых технологических показателей на Втором Соликамском калийном рудоправлении (СКРУ-2) потребовалась разработка нового реагентного режима. Применение депрессора шламов на стадии сальвиновой флотации позволило минимизировать отрицательное воздействие водонерастворимых примесей на процесс флотации и повысить стабильность процесса (см. таблицу).

Таким образом, применение депрессора шламов при флотации калийных руд при изменчивом их составе позволяет при

Результаты промышленного применения сочетания флотационного обесшламливания руды и депрессора шламов КС-МФ при переработке руд с повышенным содержанием водонерастворимых примесей

Реагентный режим	Руда		Готовый продукт		Расход реагентов, г/т руды				Хвосты	Шламы
	Содержание, %		Извлечение, %		Флокулянт	Собирабель шламoв	Депрессор шламoв	Собирабель сильвина	Содержание, %	
	КСI	Н.о.	КСI	КСI					КСI	КСI
Руда СКРУ-2 с содержанием водонерастворимых примесей ~1,5 % (до 2019 г.)										
Без депрессора	26,4	1,52	95,5	92,7	8,9	17,5	–	40,4	2,4	15,8
Руда СКРУ-2 с повышенным содержанием водонерастворимых примесей (с 2019 г.)										
Без депрессора	23,7	2,63	95,6	90,3	9,6	22,8	–	32,3	2,2	10,1
С депрессором	26,6	2,43	95,7	93,0	9,8	26,3	188	30,5	2,1	12,1

существующей технологии обогащения этих руд стабилизировать процесс сильвиновой флотации и уменьшить потери хлористого калия преимущественно за счет активации флотации хлористого калия из крупных фракций хвостов флотации, что способствует снижению расхода собирателя сильвина и улучшению технологических показателей процесса.

Заключение

На основании выполненных исследований разработаны реагентные режимы, обеспечивающие эффективное обогащение калийных руд с различным содержанием водонерастворимых примесей:

- для флотации шламов — оксиэтилированные фенолы, оксиэтилированные амины и альтернативные им аналоги,

показавшие возможность улучшения показателей обесшламливания руды;

- для уменьшения отрицательного влияния шламов на сильвиновую флотацию — применение депрессора шламов КС-МФ и аналогичного ему реагента АР-2 на основе синтеза мочевины и формальдегида.

Совместное флотационное обесшламливание руды и применение депрессора шламов позволило обеспечить эффективную промышленную переработку руд смешанного состава с увеличенным содержанием водонерастворимых примесей. Эффективная флотация сильвина осуществляется с применением первичных алифатических аминов с длиной углеводородного радикала в основном от C_{16} до C_{18} при минимальном содержании в радикале непредельных связей (йодное число не более 5).

Библиографический список

- Иванова Т. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю. Исследование возможности использования дитиопириметана при флотации сульфидных минералов // Обогащение руд. 2018. № 6. С. 38–44. DOI: 10.17580/or.2018.06.07
- Лавриненко А. А. Состояние и тенденции развития флотационных машин для обогащения твердых полезных ископаемых в России // Цветные металлы. 2016. № 11. С. 19–26. DOI: 10.17580/tsm.2016.11.02
- Карнаухова С. Н., Плясовица С. С., Иванова Н. В. Исследование технологии флотации медных руд скарнового месторождения // Обогащение руд. 2018. № 2. С. 19–22. DOI: 10.17580/or.2018.02.04
- Тусупбаев Н. К., Семушкина Л. В., Турысбеков Д. К., Сузурбекова А. К., Мухамеддилова А. М. Флотационная переработка техногенного минерального сырья с использованием композиционного реагента // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : матер. Междунар. науч.-практ. конф. — Екатеринбург, 2016. С. 214–216.
- Дихтеевская Л. В., Шломина Л. Ф., Осипова Е. О., Шевчук В. В., Можейко Ф. Ф. Флотационное обогащение калийных руд // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2019. Т. 55. № 3. С. 277–287.
- Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И. Обогащение калийных руд. — М. : Недра, 1982. — 216 с.
- Тетерина Н. Н., Сабиров Р. Х., Скворский Л. Я., Кириченко Л. Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. — Пермь — Соликамск — Березники : Соликамская типография, 2002. — 484 с.
- Janžaitienė K., Šlinkienė R. Influence of cellulose additive on the granulation process of potassium dihydrogen phosphate // Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. 2020. Vol. 26. No. 4. P. 359–367.
- Bo Feng, Wenpu Zhang, Yutao Guo, Tao Wang, Guodong Luo et al. The flotation separation of galena and pyrite using serpentine depressant // Powder Technology. 2019. Vol. 342. P. 486–490.
- Zhong Ai, Shoujiang Li, Yunliang Zhao, Hao Yi, Licai Chen et al. Effect of magnesium ion on sylvite flotation: An experiment and molecular dynamic simulation study // Chemical Physics Letters. 2020. Vol. 752. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137586
- Laskowski J. S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism // Minerals Engineering. 2013. Vol. 45. P. 170–179.
- Hainan Wang, Wenqing Yang, Xiaokang Yan, Lijun Wang, Yongtian Wang, Haijun Zhang. Regulation of bubble size in flotation: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. Vol. 8. Iss. 5. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104070
- Yue Hua Tan, James A. Finch Surfactant Structure-Property Relationship: Effect of Alkyl Chain Length and Methyl Branch Position in Aliphatic Alcohols and Polyglycol Ethers on Bubble Rise Velocity // Proceedings of the XV Balkan mineral Processing Congress. — Sozopol, 2013. P. 423–427.
- Greff R. A., Setzkorn E. A., Leslie W. D. A colorimetric method for the determination of parts/million of nonionic surfactants // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1965. Vol. 42. Iss. 3. P. 180–185.
- Пат. 2278739 РФ. Способ флотационного обогащения руд / С. Н. Титков, Н. Н. Пантелеева, Е. В. Коноплев и др. ; заявл. 07.07.2004 ; опубл. 27.06.2006, Бюл. № 18.
- Пат. 2237521 РФ. Способ флотационного обогащения калийных руд / В. М. Бусыгин, Р. Х. Сабиров, В. А. Новоселов и др. ; заявл. 23.05.2003 ; опубл. 10.10.2004.
- Titkov S. N., Panteleeva N. N., Gurkova T. M. Use of polymer reagents for processing of potash ores containing clay slimes // Polymers in Mineral Processing : Proceedings of the Third UBC-McGill Bi-annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing. — Quebec, 1999. P. 375–392.
- Титков С. Н., Пантелеева Н. Н., Гуркова Т. М. Физико-химические закономерности флотационного разделения солей // Актуальные вопросы добычи и переработки природных солей : сб. науч. тр. — СПб., 2001. Т. 2. С. 11–24. [ГЖ](#)

«GORNYI ZHURNAL», 2021, № 4, pp. 82–86
DOI: 10.17580/gzh.2021.04.12

New reagent regimes for potash flotation

Information about authors

A. V. Konobeevskikh¹, Head of Laboratory of Flotation and Reagents,
Aleksey.Konobeevskikh@uralkali.com,
T. M. Gurova¹, Leading Researcher
E. I. Afonina¹, Leading Researcher
N. N. Panteleeva¹, Leading Researcher, Candidate of Engineering Sciences
¹Branch of "VNII Galurgii" JSC in Saint Petersburg

Abstract

The article presents the results of the VNII Galurgii's studies into development of reagent regimes for flotation of potash ores of the Upper Kama deposit in fat solutions of potassium and sodium chlorides. The influence of the temperature of the saline solution and the content of magnesium chloride in it on the efficiency of aliphatic amines—collector of sylvin—was investigated. An alternative ethoxylated sludge collector for flotation de-sludging of potash ores is tested. The effect of a modified sludge depressant obtained by the synthesis of urea and formaldehyde is studied. The developed reagents are tested in full-scale processing of potash ore with variable composition and an increased content of sludge-forming silicate-carbonate and anhydrite water-insoluble impurities have been carried out. It is shown that the process stability and the production performance improve. Application of the sludge depressant in flotation of potash ore of variable composition allows stabilization of sylvin flotation and reduction in potassium chloride loss owing to stimulation of potassium chloride flotation from coarse tailings, which enables the decrease in the sylvin collector consumption and favors improvement of the process performance.

Keywords: potash ore, flotation, sludge, sludge collector, sludge depressor, sylvin collector.

References

- Ivanova T. A., Zimbovskiy I. G., Getman V. V., Karkeshkina A. Yu. Study on the possibility of using dithiopyrimethane in flotation of sulfide minerals. *Obogashchenie Rud.* 2018. No. 6. pp. 38–44. DOI: 10.17580/or.2018.06.07
- Lavrinenko A. A. State and trends of development of flotation machines for solid mineral concentration in Russia. *Tsvetnye Metally.* 2016. No. 11. pp. 19–26. DOI: 10.17580/tsm.2016.11.02
- Karnaukhov S. N., Plyasovitsa S. S., Ivanova N. V. Research of skarn deposit copper ore flotation technology. *Obogashchenie Rud.* 2018. No. 2. pp. 19–22. DOI: 10.17580/or.2018.02.04
- Tusupbaev N. K., Semushkina L. V., Turyzbekov D. K., Sugurbekova A. K., Mukhamedilova A. M. Flotation of mineral mining waste using a composite reagent. *Theory and Practice of Ore and*

- Waste Processing : International Scientific-and-Practical Conference Proceedings.* Yekaterinburg, 2016. pp. 214–216.
- Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk.* 2019. Vol. 55, No. 3. pp. 277–287.
 - Titkov S. N., Mamedov A. I., Solovov E. I. Potash ore processing. Moscow : Nedra, 1982. 216 p.
 - Teterina N. N., Sabirov R. H., Skvirskiy L. Y., Kirichenko L. N. Technique for flotation beneficiation of potash ores). Perm – Solikamsk – Berezniki : Solikamskaya tipografiya, 2002. 484 p.
 - Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Influence of cellulose additive on the granulation process of potassium dihydrogen phosphate. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly.* 2020. Vol. 26, No. 4. pp. 359–367.
 - Bo Feng, Wenpu Zhang, Yutao Guo, Tao Wang, Guodong Luo et al. The flotation separation of galena and pyrite using serpentineas depressant. *Powder Technology.* 2019. Vol. 342. pp. 486–490.
 - Zhong Ai, Shoujiang Li, Yunliang Zhao, Hao Yi, Licai Chen et al. Effect of magnesium ion on sylvite flotation: An experiment and molecular dynamic simulation study. *Chemical Physics Letters.* 2020. Vol. 752. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137586
 - Laskowski J. S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism. *Minerals Engineering.* 2013. Vol. 45. pp. 170–179.
 - Hainan Wang, Wenqing Yang, Xiaokang Yan, Lijun Wang, Yongtian Wang, Haijun Zhang. Regulation of bubble size in flotation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2020. Vol. 8, Iss. 5. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104070
 - Yue Hua Tan, James A. Finch Surfactant Structure-Property Relationship: Effect of Alkyl Chain Length and Methyl Branch Position in Aliphatic Alcohols and Polyglycol Ethers on Bubble Rise Velocity. *Proceedings of the XV Balkan mineral Processing Congress.* Sozopol, 2013. pp. 423–427.
 - Greff R. A., Setzkorn E. A., Lesle W. D. A colorimetric method for the determination of parts/million of nonionic surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 1965. Vol. 42, Iss. 3. pp. 180–185.
 - Titkov S. N., Panteleeva N. N., Konoplev E. V. et al. Method of floating enrichment of ores. Patent RF, No. 2278739. Applied: 07.07.2004. Published: 27.06.2006. Bulletin No. 18.
 - Busygina V. M., Sabirov R. Kh., Novoselov V. A. et al. Method of floatation concentration of potassium ores. Patent RF, No. 2237521. Applied: 23.05.2003. Published: 10.10.2004.
 - Titkov S. N., Panteleeva N. N., Gurova T. M. Use of polymer reagents for processing of potash ores containing clay slimes. *Polymers in Mineral Processing : Proceedings of the Third UBC-McGill Bi-annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing.* Quebec, 1999. pp. 375–392.
 - Titkov S. N., Panteleeva N. N., Gurova T. M. Physicochemical patterns of flotation-based separation of salts. *Actual Problems in Natural Salt Extraction and Processing : Collection of Scientific Papers.* Saint-Petersburg, 2001. Vol. 2. pp. 11–24.

