

Ф.Ф. Можейко, Н.С. Иванова, Х.М. Александрович

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАГРЕВА КАЛИЙНЫХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЛИНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ИХ ФЛОТАЦИЮ

Флотационный метод получения калийных удобрений из сильвинитовых руд нашел в последнее время в Советском Союзе, в том числе на комбинате "Белорускалий", широкое практическое применение. Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическим: сокращаются капитальные затраты на сооружение фабрик, процесс обогащения протекает в холодных насыщенных растворах, что резко уменьшает коррозию оборудования и др. [1]. При этом флотационный концентрат в отличие от химического обладает лучшими физико-химическими свойствами, он не слеживается, содержит микроэлементы, необходимые для нормального роста растений.

Практика эксплуатации флотационных фабрик, перерабатывающих природные сильвинитовые руды, показала, что флотационный метод, особенно при переработке калийных руд с повышенным содержанием глинистых примесей (н.о.), имеет ряд серьезных недостатков. При невысоком содержании н.о. в руде обогащение ее флотационным методом проводится по схеме полной депрессии глинистых шламов высокомолекулярными защитными реагентами типа карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). При этом обогащение связано с высоким расходом относительно дорогостоящих и дефицитных реагентов, который непропорционально резко возрастает с увеличением содержания н.о. в руде (расход КМЦ 600 г/т руды при содержании н.о. 3,5 % и более 1500 г/т — при 5 % н.о.).

Существенным осложнением метода является также низкая эффективность процессов последующего сгущения и фильтрации глинисто-солевых суспензий. Это вызвано тем, что в глинисто-солевой пульпе под действием высокомолекулярных реагентов-депрессоров образуются пространственные сетчатые структуры, снижающие скорость осветления глинистых шламов в десятки раз по сравнению с исходными, необработанными реагентами, суспензиями [2]. При низкой скорости осветления и фильтрации глинисто-солевых шламов необходимо увеличение числа аппаратов-сгустителей и вакуум-фильтров, что существенно осложняет технологический процесс и повышает капитальные затраты на сооружение флотационных фабрик.

При высоком содержании глинистых примесей в калийной руде переработка ее флотационным методом по схеме полной депрессии шламов практически невозможна, так как при этом резко уменьшается избирательность процесса флотации: извлечение КСl в концентрат падает, а извлечение глинистых частиц, напротив, сильно возрастает. Получаемые флотоконцентраты являются низкокачественными, плохо



фильтруются и сушатся, а при длительном хранении сильно слеживаются. Поэтому при высоком содержании н.о. в калийной руде с целью сокращения расхода флотореагентов и повышения селективности процесса флотации обогащение руды проводится по схеме предварительного обесшламливания с последующей депрессией оставшейся в руде части н.о.

Однако механическое обесшламливание калийной руды, осуществляемое в среде насыщенного солевого раствора, из-за взаимодействия солевых и глинистых частиц является малоэффективным и дорогостоящим процессом. Сложность узлов обесшламливания, сгущения и промывки шламов, большое разжижение пульпы, малая производительность аппаратуры, необходимость подогрева свежих рассолов, направляемых в процесс выщелачивания шламов -- вот основные недостатки предварительного обесшламливания высокоглинистых силивинитовых руд. Потери  $K_2CO_3$  со шламами при этом достигают 10% и более, что является одной из основных причин низкого извлечения  $K_2CO_3$  в концентрат на флотационных фабриках комбината "Белорускалий", работающих по схеме предварительного обесшламливания.

Образующиеся в процессе оттирки и механического обесшламливания тонкодисперсные глинистые частицы обуславливают низкую скорость сгущения глинисто-солевых шламов в отстойной аппаратуре и затрудняют проведение их совместной фильтрации с хвостами флотации. Поэтому складирование отходов производства после механического обесшламливания и сгущения, при отношении Ж:Т = 2:3, производится на специально сооружаемых шламохранилищах. Последние занимают огромную территорию плодородных земель и создают опасность засоления почв и водоемов.

В настоящей работе излагаются результаты лабораторных исследований по новому способу предварительной обработки глинистых шламов силивинитовых руд, осуществление которого на практике позволило бы устранить ряд отмеченных выше недостатков применяемых в настоящее время флотационных способов обогащения калийных руд. Сущность способа состоит в том, что исходная руда после сухого измельчения выдерживается при температуре 200-400°C в течение 15-30 минут, а затем после ее охлаждения направляется на процесс флотации по обычной схеме.

Предварительный нагрев высокоглинистой калийной руды существенно изменяет физико-химические свойства поверхности ее составных компонентов, в особенности глинистых примесей: гидрофильность, дисперсность, рН суспензий и их структурно-механические свойства.

Гидрофильность исходных и предварительно нагретых соленосных глин изучалась путем определения теплот смачивания, которые наиболее полно характеризуют величину эффективной удельной поверхности и количество связанной воды, перешедшей из свободного состояния в связанное [3]. В результате исследований показано, что теплота смачивания исходных глинистых примесей калийной руды наиболее глинистого III горизонта Старобинского месторождения составляет 2,27 кал/г, а прогретых в течение 1 часа при 200°C - 2,97 кал/г и при 500°C - 1,24 кал/г.

Температурная активация соленосных глин изменяет прежде всего молекулярную природу органических соединений, включенных в нераст-



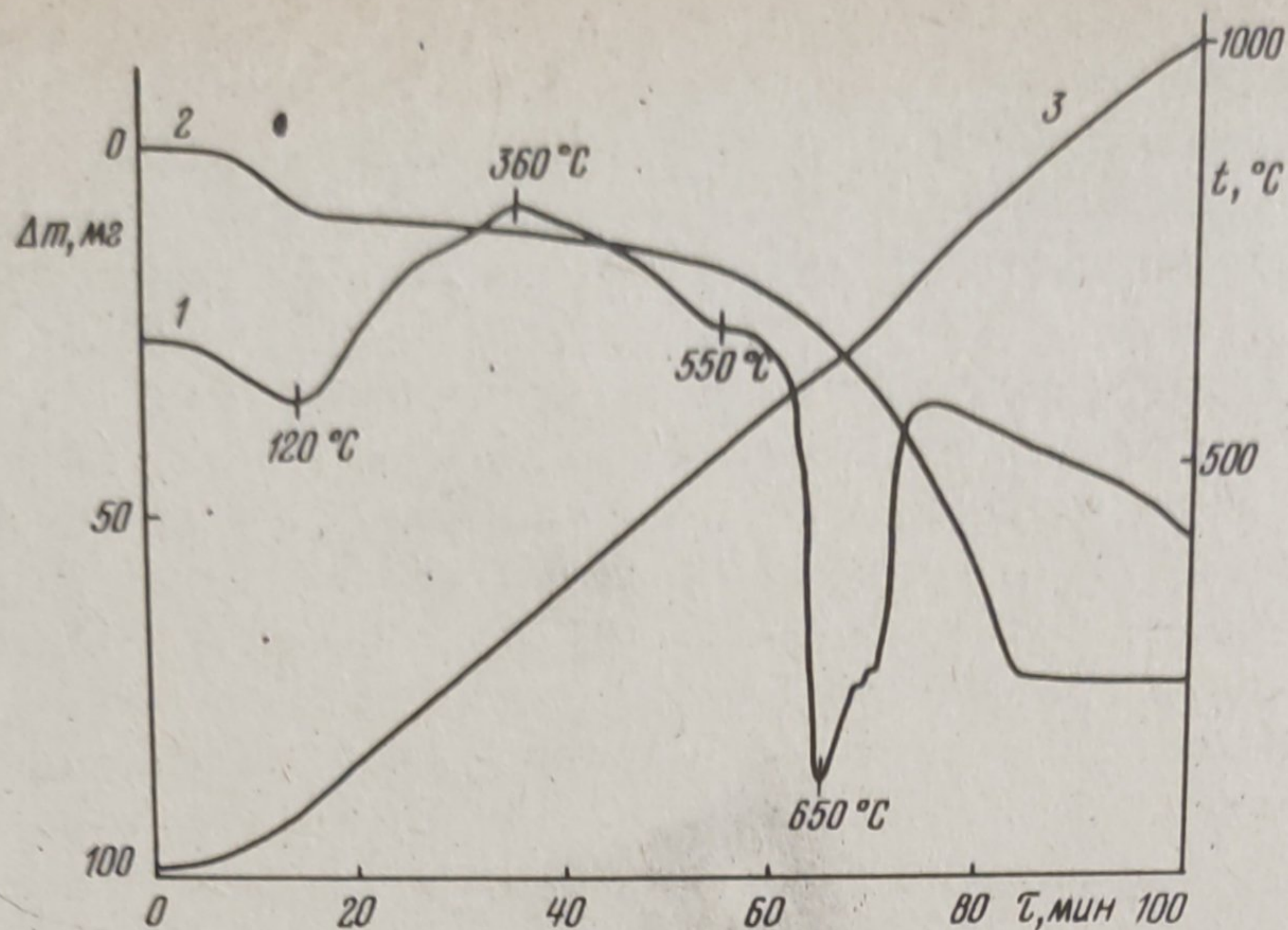


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа (1), термогравиметрии (2) и температуры (3) глинистых примесей калийной руды Старобинского месторождения ( $\tau$  — время,  $T^{\circ}\text{C}$  — температура,  $\Delta m$  — убыль в весе)

воримые примеси, а также карбонатсодержащих минералов. Данные дифференциально-термического нагрева высокоглинистой калийной руды (рис. 1) показывают, что кривые нагревания характеризуются значительным экзотермическим эффектом при температуре  $360^{\circ}\text{C}$ , который может быть обусловлен окислением битуминозных, углистых и других органических веществ. Переход их в более гидрофильные соединения способствует образованию в водной среде на поверхности глинистых частиц структурированных гидратных слоев, снижающих величину адсорбции реагентов на поверхности предварительно прогретых глин. Особенно заметное снижение адсорбции реагентов наблюдается на глинах, обработанных при температурах  $400^{\circ}\text{C}$  и выше.

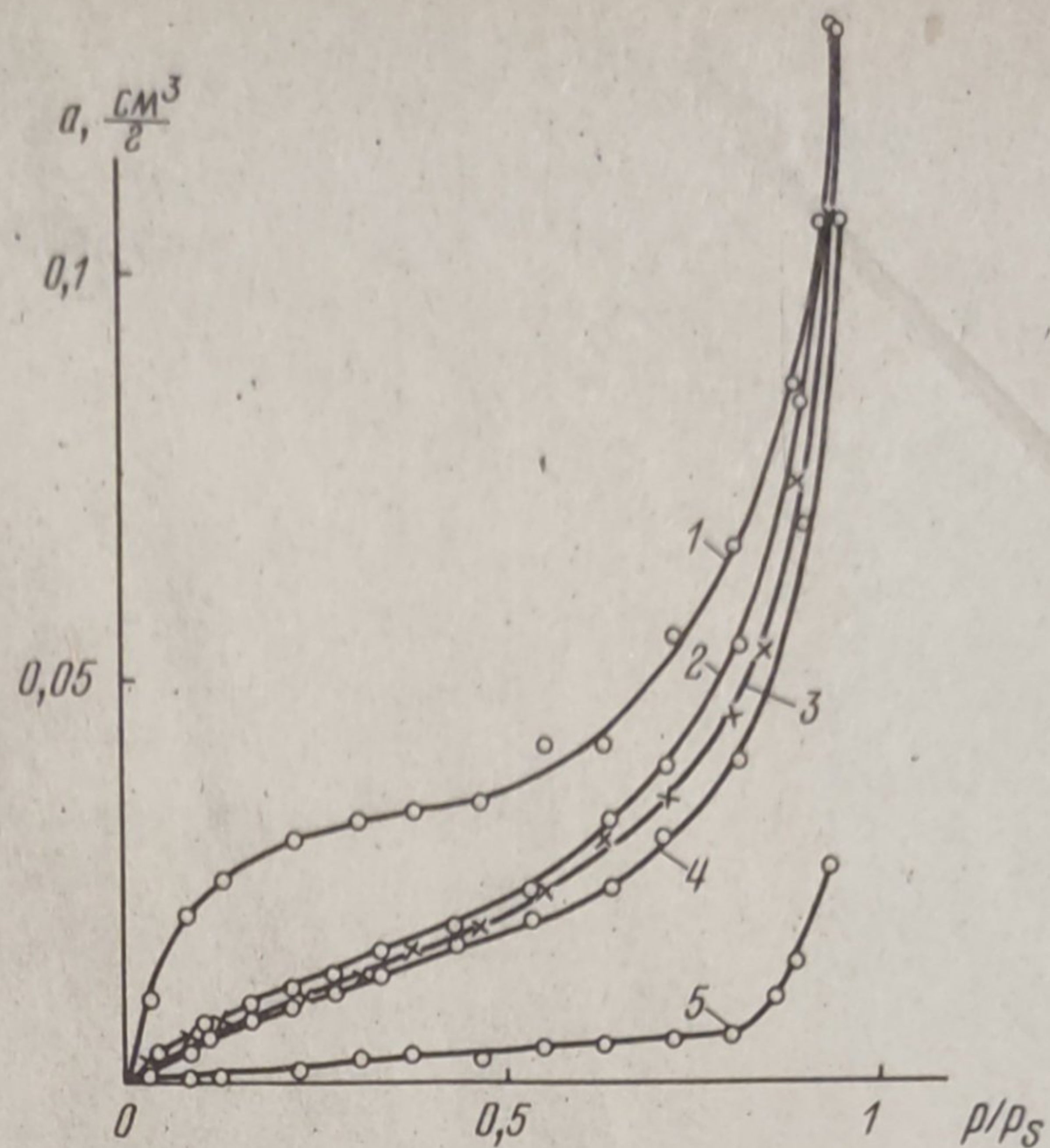
Увеличение температуры обработки глинистых примесей выше  $400^{\circ}\text{C}$  снижает их дисперсность и удельную поверхность при одновременном изменении их цвета с серого в желтоватый с красным оттенком. Как видно из изотерм сорбции паров  $\text{CCl}_4$  (рис. 2), количество поглощенного  $\text{CCl}_4$  глиной, прогретой при  $600$  и  $800^{\circ}\text{C}$  значительно меньше, чем исходной. Наиболее высокая сорбция паров  $\text{CCl}_4$  наблюдается на глинах, прогретых при  $200^{\circ}\text{C}$ .

В связи с изменением физико-химических и структурно-адсорбционных свойств глинистых минералов калийных руд под влиянием их температурной обработки большой интерес представляет изучение влияния термического нагрева на показатели флотационного обогащения высокоглинистой сильвинитовой руды. Данные о флотации предварительно прогретых калийных руд в литературе отсутствуют.

Результаты влияния термической обработки на флотацию высокоглинистой сильвинитовой руды представлены в табл. 1. Опыты по фло-



Рис. 2. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  на глинистых примесях калийной руды, прогретой при температуре: 1 —  $200^\circ\text{C}$ ; 2 — без нагрева; 3 —  $400^\circ\text{C}$ ; 4 —  $600^\circ\text{C}$ ; 5 —  $800^\circ\text{C}$



тации проведены в лабораторной флотомашине механического типа с емкостью камеры  $150 \text{ см}^3$  при  $\text{Ж:Т} = 3$ , в качестве собирателя использовали октадециламин в количестве  $100 \text{ г/т}$  руды; депрессор — карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ); крупность руды —  $0,5 \text{ мм}$ . Опыты показывают, что предварительный нагрев исходной калийной руды с повышенным содержанием глинистых примесей улучшает избирательность процесса флотации и сокращает расход реагентов-депрессоров. Флотация руды, содержащей более  $8\%$  не растворимых в воде примесей, по схеме полной депрессии практически невозможна и экономически нецелесообразна из-за высокого расхода дорогостоящих флотореагентов. Предварительный нагрев этой руды до  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  позволяет получить высокие технологические показатели флотационного разделения по схеме полной депрессии при сравнительно невысоких расходах флотореагентов. При этом значительно повышается качество флотоконцентрата — снижается содержание нерастворимых примесей и повышается содержание хлористого калия.

Нагревание калийной руды при более высоких температурах несколько снижает извлечение  $\text{KCl}$  в концентрат. Это связано с тем, что, начиная с температуры выше  $400^\circ\text{C}$ , происходит диссоциация карбонатсодержащих минералов. Образующиеся при этом окислы кальция и магния сильно повышают щелочность флотационной среды (рис. 3). Из литературы [4] известно, что увеличение  $\text{pH}$  среды приводит к результату ухудшению результатов флотации калийной руды с помощью катионоактивного собирателя.

При предварительной термообработке высокоглинистых калийных руд происходит значительное улучшение технологических свойств глинисто-солевых суспензий, образующихся в процессе переработки руды. Пос-

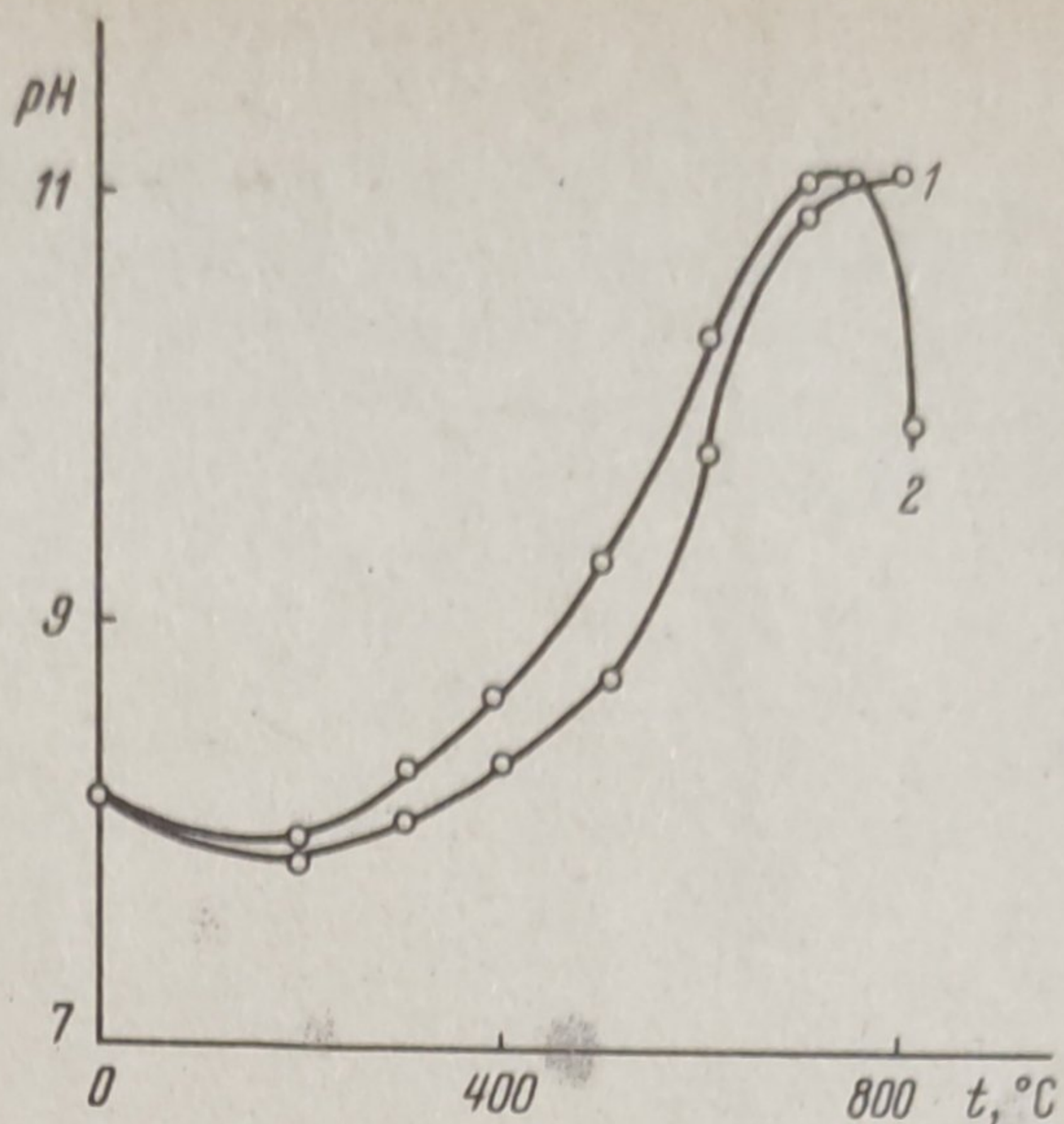


Табл. 1. Влияние предварительного нагрева на показатели флотации калийной руды (содержание в руде KCl --- 27%, н.о. - 8,8%, расход собирателя 100 г/т руды)

Режим флотации				Концентрат, %			Содержание KCl в хвостах, %
температура нагрева, °C	время нагрева, мин	расход КМЦ, г/т	выход	содержание KCl	содержание н.о.	извлечение KCl	
без нагрева		700	18,6	73,4	7,13	58,9	11,7
200	15	700	25,9	79,3	2,7	90,7	2,9
200	30	700	27,7	79,8	2,9	91,4	2,87
300	15	800	26,25	83,4	1,82	92,8	2,3
400	15	700	24,65	86,1	1,42	88,5	3,6
500	15	700	24,95	81,0	2,2	88,7	3,45
500	30	700	22,3	81,35	2,15	75,7	7,5
500	60	700	16,6	85,0	2,95	59,7	11,4



Рис. 3. Влияние температуры глинистых примесей калийной руды на величину рН их суспензий: 1— время нагрева 30 минут, 2— время нагрева 3 часа



ледние из-за снижения структурообразующих свойств после сгущения занимают небольшой объем и фильтруются с высокой скоростью (табл. 2). Таким образом, применение предварительного нагрева исходной сильвинитовой руды перед ее флотацией уменьшит число отстойников и позволит осуществить совместную фильтрацию глинистых и солевых шламов. Это в свою очередь позволит сократить площадь земель, занятых жидкими глинистыми шламами калийных предприятий, и уменьшит угрозу засоления почв и водоемов. Особенно этот метод эффективен для руд с высоким содержанием глинистых примесей, при обогащении

Табл. 2. Влияние предварительного нагрева глинистых примесей калийной руды на некоторые свойства их суспензий

Характеристики глинистых примесей и их суспензий	Температура нагрева, °C				
	-	200	300	400	600
Предельное напряжение сдвига, мГ/см <sup>2</sup>	62,4	56	41	30,4	10,2
Конечный объем осадка суспензий (на 10 г твердого), см <sup>3</sup>	19,5	18,5	17	15,5	13,0
Объем отфильтрованной из суспензии жидкости за 15 мин, при разрежении 0,5 атм, мл	23	28	34	45	58
Набухание глины, %	15,4	15	11,5	9,8	7,9



которых значительно уменьшаются потери  $KCl$  при флотации и отпадает необходимость в предварительном механическом обесшламливании с присущими этому способу недостатками.

Практическое осуществление способа получения калийных удобрений из высокоглинистых калийных руд может быть осуществлено нагревом исходной измельченной руды во вращающихся барабанных печах по методу противотока, позволяющему достичь высокого к.п.д. нагрева. Отходящие газы после их пыле- и дымоочистки возвращаются в процесс для подогрева нагнетаемого свежего воздуха. Нагретая руда из барабанных печей подается в металлические холодильники с внешним водяным охлаждением. Подогретая в процессе охлаждения вода используется для дополнительного выщелачивания  $KCl$  из хвостов флотации или других технологических и коммунальных нужд. Применение такого метода нагрева позволит перерабатывать руды с повышенным содержанием глинистых примесей, которые в настоящее время отнесены к забалансовым.

#### Литература

1. В.В. Печковский, Х.М. Александрович, Г.Ф. Пинаев. Технология калийных удобрений. Минск, 1968, 156.
2. Х.М. Александрович, Ф.Ф. Можейко. Вести АН БССР (сер. химич.), 3, 75 (1967)
3. Ф.Д. Овчаренко. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, 1961.
4. М.М. Павлюченко, Э.Ф. Коршук. Калийные соли и методы их переработки. Минск, 1963, 32.