

А.Д.МАРКИН, канд.техн.наук,
Х.М.АЛЕКСАНДРОВИЧ, докт.хим.наук,
Л.Ф.ЖИБУЛЬ (ИОНХ АН БССР)

ДЕПРЕССИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ДИЦИАНДИАМИДО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ПРИ ФЛОТАЦИИ КАЛИЙНЫХ РУД

При флотационном обогащении калийных руд, содержащих повышенное количество глинисто-карбонатных примесей, необходимо применение реагентов-депрессоров для подавления адсорбционной и флотационной активности глинисто-карбонатных шламов. Реагенты-депрессоры, адсорбируясь на поверхности глинисто-карбонатных частиц, гидрофилизуют ее, в результате чего эти частицы теряют способность прилипать к пузырькам воздуха и флотироваться вместе с КСl. Кроме того, адсорбционный слой защитных реагентов препятствует адсорбции собирателя (солей жирных аминов) на примесях, способствуя адсорбции его на частицах КСl [1]. Поэтому использование реагентов-депрессоров приводит к понижению расхода собирателя и повышению технологических показателей обогащения.

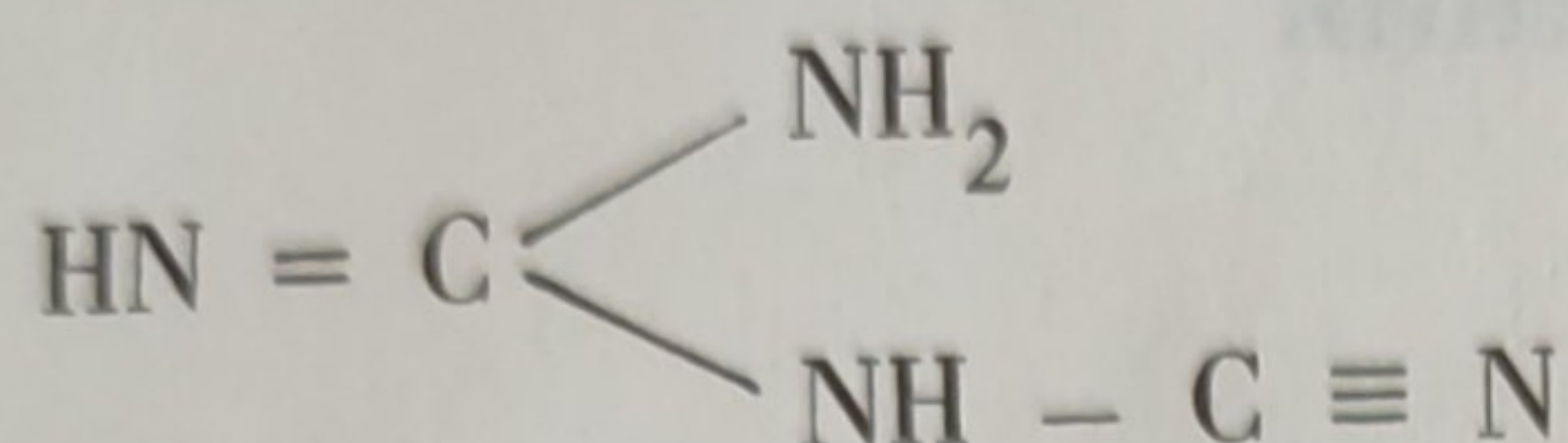
Эффективность действия реагентов-депрессоров зависит от молекулярной массы, строения молекул, природы и количества полярных групп и ряда других факторов. Наиболее эффективными являются органические защитные реагенты, из которых широкое практическое применение нашли натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и мочевино-формальдегидные смолы (МФС).

МФС, обладая рядом ценных технологических свойств, при умеренных удельных расходах не обеспечивают достаточно высокого извлечения КСl в концентрат. Это связано с тем, что молекулы МФС содержат небольшое число метилольных групп и отличаются сравнительно невысокой адсорбционной активностью по отношению к глинисто-карбонатным минералам. Низкомолекулярные фракции смол накапливаются в оборотном маточнике при флотации калийной руды, что затрудняет ведение технологического процесса в оптимальном режиме [2].

КМЦ — дефицитный и дорогостоящий реагент, проявляющий высокое депрессирующее действие на глинисто-карбонатные примеси. Однако из-за наличия в молекулах КМЦ карбоксильных групп способна к химическому взаимодействию с алифатическими аминами [3]. Поэтому даже относительно небольшая передозировка ее вызывает значительное ухудшение процесса флотации.

Нами установлено [4], что перспективным реагентом-депрессором при флотации калийных руд являются дициандиамидо-формальдегидные смолы (ДФС). Целью настоящей работы явилось изыскание условий получения реагента с высоким депрессирующим действием на основе продуктов конденсации дициандиамида и формальдегида.

Молекула дициандиамида характеризуется следующим строением:



Наличие в ней двух иминных и одной аминной групп позволяет предположить, что ДФС, полученные в процессе конденсации дициандиамида с формальдегидом, должны обладать несколько иными свойствами по сравнению с мочевино-формальдегидными смолами. Конденсация ДФС протекает аналогично конденсации мочевино-формальдегидных смол и заключается во взаимодействии метилольных производных дициандиамида. В зависимости от условий синтеза (соотношения реагирующих веществ, pH среды, времени конденсации, температуры) образуются продукты различного состава, обладающие неодинаковыми депрессирующими свойствами. Исследования показали, что ДФС, растворимые в воде, образуются в слабощелочной среде. Поэтому синтез смол проводили при pH 9, температуре 99 °С, различных мольном соотношении дициандиамида и формальдегида и времени конденсации по методике [5].

О депрессирующем действии смол судили на основании флотационных опытов с сальвинитовой рудой Старобинского месторождения (содержания KCl — 29,5 %, нерастворимого в воде остатка — 3,54 %). В качестве собирателя использовался соляно-кислый октадециламин — 100 г/т руды. Критерием депрессирующих свойств служило извлечение KCl в концентрат.

На рис. 1 представлена зависимость содержания общего и свободного формальдегида, метилольных групп и извлечения KCl в концентрат (при флотации с применением для депрессии глинисто-карбонатных шламов синтезированных ДФС) от мольного соотношения дициандиамида к формальдегиду. Синтез смол проводился в течение 1–1,5 ч до относительной вязкости 8. С увеличением доли дициандиамида в конденсационном растворе наблюдалось снижение содержания свободного формальдегида и метилольных групп в смолах. Одновременно резко падала растворимость ДФС в воде.

Извлечение KCl в концентрат с увеличением мольного соотношения дициандиамида и формальдегида также снижается. Наибольшее извлечение достигается при использовании ДФС, синтезированных при мольном соотношении дициандиамида к формальдегиду 0,2–0,25. Увеличение доли дициандиамида при синтезе ведет к резкому снижению депрессирующих свойств смол. В отличие от МФС, дициандиамидо-формальдегидные смолы, синтезированные при мольном соотношении исходных компонентов 0,5, почти не обладают депрессирующими свойствами. Это обусловлено внутримолекулярным взаимодействием и образованием разветвленных молекул ДФС из-за наличия в молекуле дициандиамида иминных групп. Такие молекулы не обеспечивают образования защитного адсорбционного слоя, препятствующего адсорбции собирателя на поверхности глинисто-карбонатных частиц.

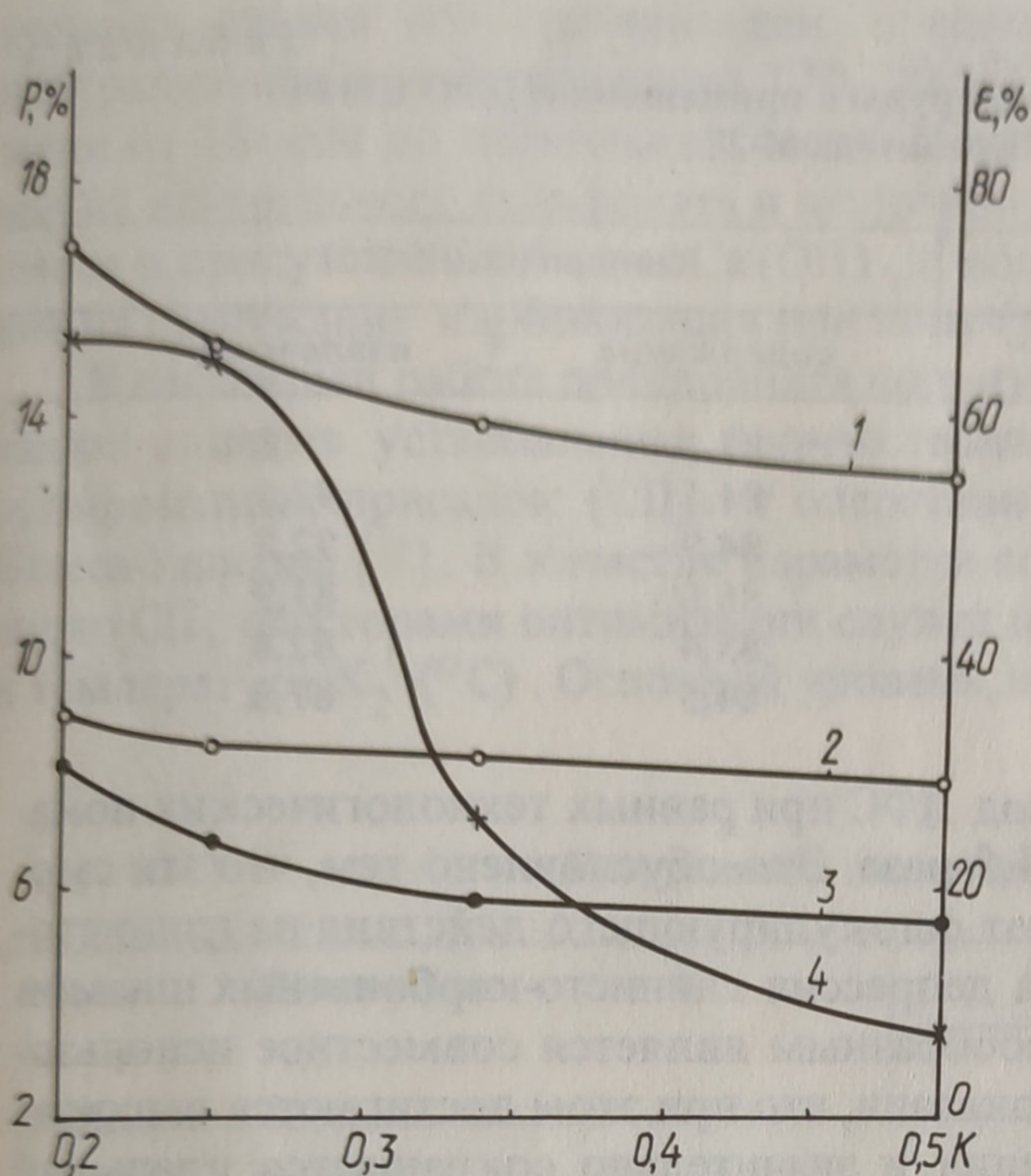


Рис. 1. Зависимости содержания (P) общего (1) и свободного (2) формальдегида, метилольных групп (3) и извлечения KCl (E) в концентрат (4) от мольного соотношения (K) дициандиамида к формальдегиду. Расход ДФС – 800 г/т руды.

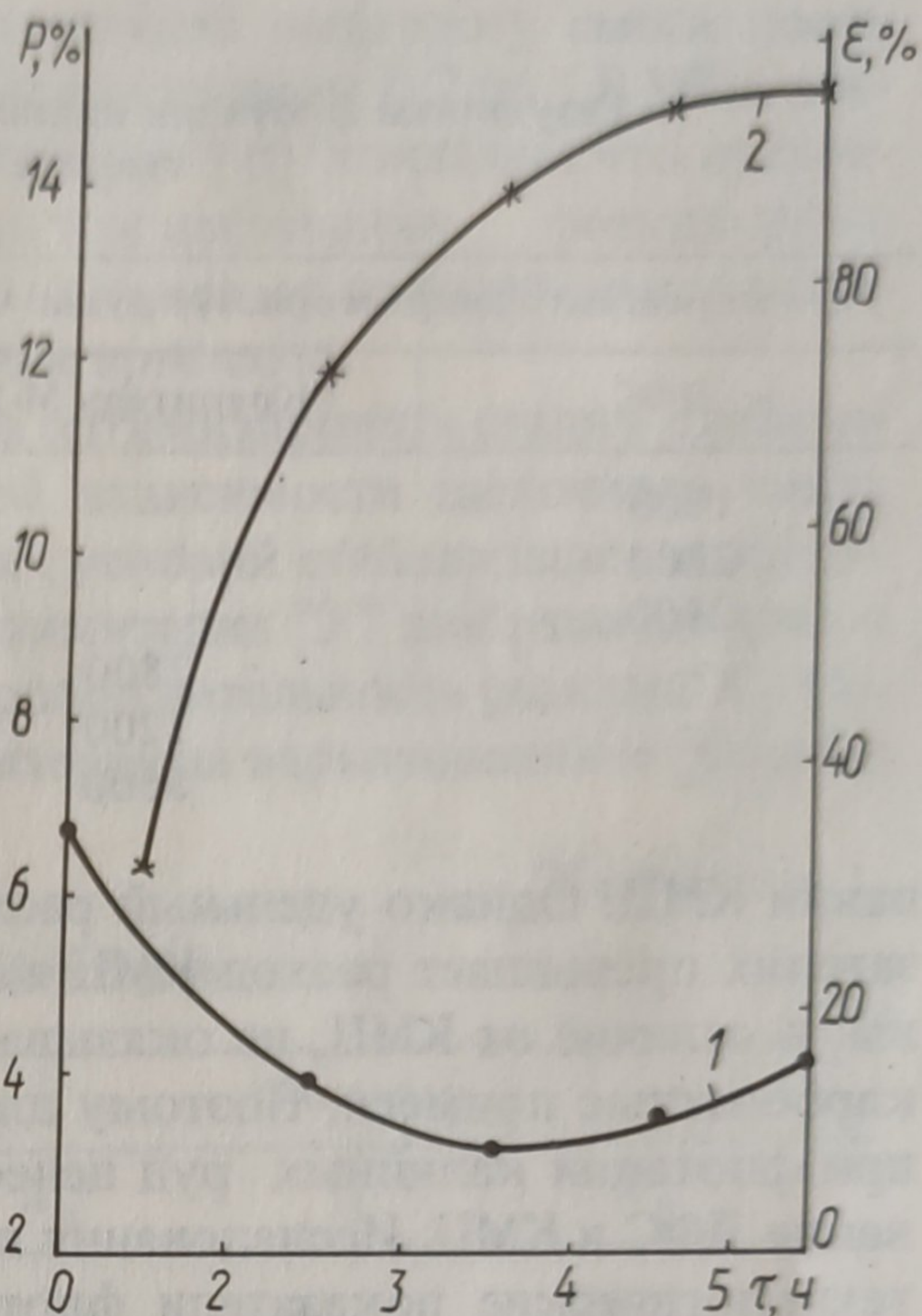


Рис. 2. Зависимости содержания (P) метилольных групп (1) и E в концентрат (2) от времени конденсации ДФС. Расход ДФС – 1200 г/т руды.

На рис. 2 представлены зависимости содержания метилольных групп и извлечения KCl в концентрат при флотации от времени конденсации ДФС при мольном соотношении дициандиамида к формальдегиду 0,25. Уменьшение содержания групп с ростом времени синтеза обусловлено взаимодействием с иминными группами, вследствие чего возрастает молекулярная масса смол. Это подтверждается быстрым нарастанием вязкости конденсационного раствора.

С увеличением времени конденсации смол выше 4 ч содержание метилольных групп начинает возрастать, что можно объяснить гидролизом нитрильной группы до амидной, которая способна взаимодействовать со свободным формальдегидом с образованием новой метилольной группы.

Извлечение KCl в концентрат при флотации с увеличением времени конденсации ДФС возрастает. Оптимальными депрессирующими свойствами обладают смолы, синтезированные в течение 4–5,5 ч.

Исследование ДФС в сравнении с МФС марки "Крепитель М-2" показало, что смолы оптимального состава оказывают более эффективное депрессирующее действие. Это выражается в достижении высокого извлечения KCl в концентрат при более низких удельных расходах реагента-депрессора (табл. 1).

При индивидуальном применении ДФС для депрессии глинисто-карбонатных шламов технологические показатели флотации калийной руды Старобинского месторождения аналогичны показателям, достигаемым при использо-

Т а б л и ц а 1

Результаты флотации калийной руды с применением ДФС и МФС
марки "Крепитель М-2"

Расход реагента-депрессора, г/т руды		Концентрат, % КСІ	
ДФС	"Крепитель М-2"	содержание	извлечение
1800	—	83,1	89,8
2200	—	84,1	92,6
2400	—	84,9	92,8
—	2800	86,0	81,9
—	3200	85,4	82,6
—	3600	84,5	87,8

вании КМЦ. Однако удельный расход ДФС при равных технологических показателях превышает расход КМЦ в 1,5 раза. Это обусловлено тем, что эти смолы, в отличие от КМЦ, не оказывают флокулирующего действия на глинисто-карбонатные примеси. Поэтому для депрессии глинисто-карбонатных шламов при флотации калийных руд целесообразным является совместное использование ДФС и КМЦ. Исследования показали, что при этом достигаются высокие технологические показатели флотации и значительно сокращается удельный расход ДФС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрович Х.М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. Минск, 1973. — 294 с.
2. Александрович Х.М., Маркин А.Д., Колочинская И.Б. Влияние мочевино-формальдегидных смол на флотацию калийных руд. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1977, № 4, с. 46.
3. Александрович Х.М. Некоторые особенности действия реагентов при селективной флотации глинистых сильвинитовых руд. — В кн.: Флотация растворимых солей. Минск, 1971, с. 27.
4. А.с. № 474357 (СССР). Способ флотации калийных руд/ Маркин А.Д., Александрович Х.М., Колочинская И.Б. — Оpubл. в Б.И., 1975, № 23.
5. Александрович Х.М., Маркин А.Д., Колочинская И.Б. Влияние условий конденсации на состав и депрессирующие свойства мочевино-формальдегидных смол. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1972, № 6, с. 82.