

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **028653**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.12.29

(51) Int. Cl. **B03D 1/00** (2006.01)
B03D 1/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201591132

(22) Дата подачи заявки
2013.12.17

(54) ПОЛИЧЕТВЕРТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРА В СПОСОБЕ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ КАЛИЙНЫХ РУД

(31) **12198561.8; 61/739,850**

(32) **2012.12.20**

(33) **EP; US**

(43) **2015.10.30**

(86) **PCT/EP2013/076816**

(87) **WO 2014/095797 2014.06.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦО НОБЕЛЬ КЕМИКАЛЗ
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Густафссон Ян Олоф, Ланнефорс
Кристина Йозефин (SE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) Carlos Francisco Perucca: "Testing and Evaluation of Modifying Reagents in Potash Flotation", 2000, XP002697481, The University of British Columbia, Retrieved from the Internet: URL: https://circle.ubc.ca/bitstream/id/27829/ubc_2001-0096.pdf [retrieved on 2013-05-21], abstract
EP-A1-0053733

(57) Изобретение относится к использованию поличетвертичного полимера, получаемого в результате взаимодействия i) диалкиламина структуры R_1R_2NH , где R_1 и R_2 независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие 1-3 атома углерода; ii) дифункционального соединения, выбираемого из группы, состоящей из эпигалогенгидринов, диэпоксидов, предшественников эпигалогенгидринов и эпоксидов, которые в щелочных условиях легко превращаются в соответствующие эпоксидные соединения, и их смесей; и iii) необязательно, полифункционального амина, выбираемого из группы, состоящей из аммиака, первичных аминов, алкилендиаминов, содержащих 2-6 атомов углерода, и полиалкиленполиаминов структуры $H_2N-[R_3-N(R_4)]_y-R_3-NH_2$, где y представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5; R_3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода; и R_4 выбирают из группы, состоящей из водорода, гидрокарбильной группы, содержащей 1-3 атома углерода, и ω -аминоалкильной группы, содержащей от 2 до 6 атомов углерода; в качестве депрессора в способе пенной флотации калийных руд.

B1**028653****028653****B1**

Область техники изобретения

Настоящее изобретение относится к использованию поличетвертичного полимера в качестве депрессора в способе пенной флотации калийных руд.

Уровень техники изобретения

Пенная флотация сильвинитовых (калийных) руд представляет собой обычный способ извлечения сильвина (KCl) из рудных пульп. Примерами калийных руд являются сильвинит, карналлит, лангбейнит и каинит, а в их числе наиболее легким для переработки является сильвинит.

Обычные минералы пустой породы в дополнение к галиту (NaCl) представляют собой различные типы нерастворимых в воде мелкозернистых минералов, таких как глинистые минералы, ангидрит, оксиды железа и т.п., часто называемые шламом. Обычно под шламом подразумевают мелкозернистые кремнистые материалы, такие как глины и песок.

Кремнистая пустая порода (глина) состоит из очень мелких частиц и формирует большую площадь поверхности, которая оказывает негативное воздействие на извлечение при флотации сильвина (KCl) в способе пенной флотации сильвинитовой или другой калийной руды. Собиратель, использующийся в ходе флотации калийных руд, обычно адсорбируется на глине, что в результате приводит к большому расходу собирателя и получению неудовлетворительных технологических показателей обогащения. Глина также создает помехи и для других способов обогащения сильвина, таких как методики растворения.

Проблемы, возникающие вследствие присутствия шлама, рассматривались в нескольких технических разработках, таких как механические способы удаления, например, при использовании гидроциклонов, центрифуг и гидросепараторов, а также флотация шлама.

За технологической стадией отделения основных количеств шлама обычно будет следовать стадия флотации сильвина, где необходимо провести маскирование остаточного шлама в отношении адсорбирования собирателя сильвина при использовании так называемого депрессора. Для данной цели использовали множество различных типов полимеров, например природные полисахариды, такие как крахмал из различных источников (кукурузы, картофеля и т.д.), гуаровая камедь, модифицированные природные полимеры, такие как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и лигносульфонаты, и синтетические полимеры, такие как формальдегидомочевинные смолы.

Публикация RU 2165798 относится к способу обработки сильвинового флотационного сырья с использованием депрессора, который представляет собой модифицированную мочевиноформальдегидную смолу, содержащую полиэтиленмин.

Публикация US 8092686 относится к модифицированным смолам, предназначенным для использования в способах разделения, например, в качестве депрессоров при пенной флотации, где данные смолы включают базовую смолу, которая представляет собой продукт реакции первичного или вторичного амина и альдегида (например, мочевиноформальдегидную смолу), и где базовую смолу модифицируют при использовании аппрета (например, замещенного силана). В публикации US 3017028 описывается немодифицированная мочевиноформальдегидная смола, предназначенная для использования в качестве депрессора при пенной флотации калийных руд.

Однако все еще существует потребность в более эффективных депрессорах, предназначенных для использования при пенной флотации калийных руд для извлечения сильвина.

Краткое изложение изобретения

Одна из целей настоящего изобретения заключается в предложении депрессора, предназначенного для использования в способе пенной флотации калийных руд, где упомянутый депрессор является очень эффективным при маскировании поверхностей глины в отношении адсорбирования собирателя.

В настоящее время неожиданно было обнаружено, что депрессор, который представляет собой поличетвертичный полимер, получаемый в результате взаимодействия диалкиламина, дифункционального соединения, которое представляет собой эпигалогенгидрин, или его предшественник, и необязательно полифункционального амина, значительно улучшает эффективность собирателя и степень извлечения сильвина из калийной руды.

Предложено применение поличетвертичного полимера, получаемого в результате проведения реакции:

- i) диалкиламина структуры R_1R_2NH , где R_1 и R_2 независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие 1-3 атома углерода; и
- ii) дифункционального соединения, выбираемого из группы, состоящей из эпигалогенгидринов и предшественников эпигалогенгидринов, которые в щелочных условиях легко превращаются в соответствующие эпоксидные соединения, и их смесей,

где поличетвертичный полимер имеет среднемассовую (M_w) молекулярную массу от 10^4 до 10^6 Да согласно измерению методом эксклюзионной хроматографии размеров (SEC-MALS) с рефрактометрическим детектированием,

в качестве депрессора в способе пенной флотации калийных руд.

В одном аспекте раскрыто применение, где поличетвертичный полимер получен взаимодействием соединения i) и соединения ii) с дополнительным соединением iii), представляющим собой полифункциональный амин, выбираемый из группы, состоящей из первичных аминов, алкилендиаминов, содер-

жащих 2-6 атомов углерода, и полиалкиленполиаминов структуры $H_2N-[R_3-N(R_4)]_y-R_3-NH_2$, где у представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5; R_3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода; и R_4 представляет собой водород.

Во втором аспекте раскрыто применение, где i) представляет собой диметиламин.

В третьем аспекте раскрыто применение, где ii) представляет собой эпигалогенгидрин, предпочтительно эпихлоргидрин.

В четвертом аспекте раскрыто применение, где iii) представляет собой этилендиамин.

В пятом аспекте раскрыто применение, где молярное соотношение между компонентами i)-iii) составляет от 99:1 до 85:15.

В шестом аспекте раскрыто применение, где молярное количество компонента ii) по существу, равно сумме молярных количеств компонентов i) и iii) или превышает его.

В седьмом аспекте раскрыто применение, где поличетвертичный полимер является диспергируемым или растворимым в воде.

В восьмом аспекте раскрыто применение, где флотацию калийных руд осуществляют при использовании реагента-собираателя калийсодержащего минерала, который представляет собой катионное поверхностно-активное вещество.

В девятом аспекте раскрыто применение, где собиратель представляет собой алкиламин.

В десятом аспекте раскрыто применение, где собиратель представляет собой первичный амин формулы R_5NH_2 , где R_5 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 12-22 атома углерода.

В одиннадцатом аспекте раскрыто применение, где R_5 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 16-22 атома углерода.

В двенадцатом аспекте раскрыто применение, где перед флотацией калийных руд осуществляют стадию, включающую отделение шлама.

В тринадцатом аспекте раскрыто применение, где шлам отделяют при использовании механических средств и/или в результате флотации.

В четырнадцатом аспекте раскрыт способ пенной флотации калийных руд для извлечения калийсодержащих минералов, включающий стадии:

а) кондиционирование пульпированной калийной руды, где калийная руда содержит калийсодержащий минерал и глинистый компонент, в насыщенном соляном растворе, содержащем эффективное количество поличетвертичного полимера по любому из вышеуказанных аспектов;

б) добавление к пульпе реагента-собираателя калийсодержащего минерала, определенного в любом из аспектов с 9 по 12;

с) осуществление пенной флотации для извлечения калийсодержащего минерала.

В пятнадцатом аспекте раскрыта пульпа, содержащая дробленую и измельченную калийную руду, реагент-собираатель калийсодержащего минерала, определенный в любом из аспектов с девятого по двенадцатый и поличетвертичный полимер по любому одному из аспектов с первого по восьмой.

Подробное описание изобретения

Первый аспект настоящего изобретения относится к использованию поличетвертичного полимера в качестве депрессора в способе пенной флотации калийных руд, при этом поличетвертичный полимер может быть получен в результате взаимодействия:

i) диалкиламина структуры R_1R_2NH , где R_1 и R_2 независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие 1-3, предпочтительно 1-2 и наиболее предпочтительно 1 атом углерода;

ii) дифункционального соединения, выбираемого из группы, состоящей из эпигалогенгидринов, диэпоксидов, предшественников эпигалогенгидринов и эпоксидов, которые в щелочных условиях легко превращаются в соответствующие эпоксидные соединения, и их смесей, предпочтительно эпигалогенгидринов и наиболее предпочтительно эпихлоргидрина; и

iii) необязательно полифункционального амина, выбираемого из группы, состоящей из аммиака, первичных аминов, алкилендиаминов, содержащих 2-6, предпочтительно 2-3 и наиболее предпочтительно 2 атома углерода, и полиалкиленполиаминов структуры $H_2N-[R_3-N(R_4)]_y-R_3-NH_2$, где у представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 4 и наиболее предпочтительно от 1 до 3; R_3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6, предпочтительно 2-3 и наиболее предпочтительно 2 атома углерода и R_4 выбирают из группы, состоящей из водорода, гидрокарбильной группы, содержащей 1-3, предпочтительно 1-2 и наиболее предпочтительно 1 атом углерода, и ω-аминоалкильной группы, содержащей от 2 до 6, предпочтительно от 2 до 3 и наиболее предпочтительно 2 атома углерода; R_4 предпочтительно представляет собой водород.

В случае присутствия компонента iii) молярное соотношение между компонентами i) и iii) предпочтительно будет составлять от 99:1 до 85:15. Молярное количество компонента ii) по существу, равно сумме молярных количеств компонентов i) и iii) или превышает его. Предпочтительно молярное соотношение между компонентами ii) и i)+iii) составляет от 1:1 до 1,5:1, более предпочтительно составляет 1,3:1.

Поличетвертичный полимер предпочтительно является диспергируемым, более предпочтительно растворимым в воде при 20°C по меньшей мере до концентрации 30% (мас.), более предпочтительно по

меньшей мере до 50% (мас.).

Наиболее предпочтительный поличетвертичный полимер получают в результате взаимодействия i) диметиламина, ii) эпихлоргидрина и iii) этилендиамина.

Среднемассовая (M_w) молекулярная масса поличетвертичного полимера предпочтительно составляет от 10^4 до 10^6 . Да согласно измерению методом эксклюзионной хроматографии размеров, описанным в настоящем документе.

В дополнение к молекулярной массе или в качестве альтернативы ей, поличетвертичный полимер может быть охарактеризован своей вязкостью в отношении водной композиции при 50% (мас.) в соответствии с методом, определенным в настоящем документе. Вязкость поличетвертичного полимера предпочтительно составляет от 100 до 20000 мПа·с, предпочтительно от 200 до 2000 мПа·с.

В еще одном аспекте изобретение относится к способу пенной флотации калийных руд для извлечения калийсодержащих минералов, в котором поличетвертичный полимер, описанный в настоящем документе, используют в качестве депрессора.

Такой способ пенной флотации обычно включает стадии:

a) кондиционирование пульпированной калийной руды, где калийная руда содержит калийсодержащий минерал и глинистый компонент, в насыщенном соляном растворе, предпочтительно рассоле, насыщенном растворенной калийной рудой из действительного рудного месторождения, содержащем эффективное количество депрессора, который представляет собой поличетвертичный полимер, определенный в настоящем документе;

b) добавление к пульпе реагента-собирателя калийсодержащего минерала и других вспомогательных добавок для флотации и

c) осуществление способа пенной флотации для извлечения калийсодержащего минерала.

При использовании поличетвертичного полимера, определенного в настоящем документе, в качестве депрессора при пенной флотации калийной руды можно добиться лучшего извлечения сильвина и улучшенной эффективности собирателя, в особенности в нагретых флотационных суспензиях (смеси из руды и рассола, насыщенного водного раствора соли).

Эффективное количество поличетвертичного полимерного депрессора является количеством, достаточным для предполагаемого действия депрессора, т.е. по меньшей мере, для частичного препятствования приставанию собирателя калийсодержащего минерала к глинистому компоненту. Данное количество будет зависеть от количества глинистого компонента, присутствующего в пульпированной калийной руде, но в общем случае будет составлять от 10 до 1000 г/т сухой руды, предпочтительно от 20 до 500 г/т сухой руды.

Степень извлечения сильвина обычно увеличивается при сравнении способа по изобретению со способом, где в качестве депрессора используют формальдегидомочевинную смолу. Еще одно преимущество заключается в очень большой эффективности депрессора уже при низкой дозировке.

В еще одном другом аспекте настоящее изобретение относится к пульпе, содержащей дробленую и измельченную калийную руду, реагент-собирающий калийсодержащего минерала, определенный в настоящем документе, и поличетвертичный полимер, определенный в настоящем документе, в качестве депрессора.

Синтез поличетвертичных полимеров хорошо известен и описан, например, в публикации US 3738945.

Собирающий для сильвина в вышеупомянутом способе пенной флотации представляет собой катионное поверхностно-активное вещество, в подходящем для использования случае, но без ограничения только им, алкиламин. Обычно собирающий представляет собой первичный амин, описываемый формулой R_5NH_2 , где R_5 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 12-22, предпочтительно 16-22 атома углерода. Подходящими примерами являются алкиламин на основе кокосового масла, алкиламин на основе твердого животного жира, алкиламин на основе соевого масла, алкиламин на основе рапсового масла, миристиламин, пальмитиламин, стеариламин и олеиламин.

Дополнительные добавки, которые могут присутствовать в способе пенной флотации, представляют собой разбавляющие масла и пенообразователи/регуляторы вспенивания, такие как сосновое масло, МИБК (метилизобутилкарбинол) и спирты, такие как гексанол, и этоксилаты/пропоксилаты спиртов.

Обычно перед проведением пенной флотации калийных руд с использованием вышеупомянутого депрессора будут отделять основную часть шлама. Таким образом, в дополнительном варианте осуществления настоящее изобретение также относится к способу, где флотации калийных руд с использованием депрессора по изобретению предшествует стадия, которая включает отделение основной части шлама. Шлам может быть отделен механическими средствами, такими как в случае использования гидроциклонов, центрифуг и гидросепараторов. Он также может быть отделен в результате флотации шлама с использованием, например, любых способов, описанных в публикациях RU 2278739, US 3805951 или WO 2008/152029.

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется следующими далее примерами.

Примеры

Общая экспериментальная часть.

Методика флотации.

Калийную руду раздробляют до желательного размера при флотации и промывают в рассоле, который представляет собой воду, которая насыщена растворенной калийной рудой из действительного рудного месторождения, т.е. калийный рассол. Следующая стадия заключается в удалении наиболее мелкой фракции, которая содержит основное количество глины. Это может быть осуществлено путем механического дешламирания или путем флотации шлама. В случае низкого уровня содержания шлама данная стадия дешламирания может быть исключена. Для флотации шлама используют следующую далее методику. Суспензию загружают во флотационную машину и разбавляют до надлежащей концентрации. Машину запускают и добавляют требуемое количество флокулирующего полимера в виде водного раствора при концентрации в диапазоне от 0,1 до 0,5%; в примерах используют 10 г/т полиакриламида (Accofloc A110). После этого добавляют собиратель Ethomeen NT/40 (от компании Akzo Nobel), разбавленный в воде, при 40 г/т руды, и в течение некоторого времени пульпу кондиционируют. Включают подачу воздуха и полученную пену, содержащую шламы (вещества, нерастворимые в воде), снимают в виде хвостов.

Продукт ячейки (нефлотированный), также известный как нижний продукт, содержит концентрированную калийную руду, готовую для дальнейшей переработки.

Следующая стадия заключается в отделении сильвина (KCl) при использовании еще одной стадии флотации. Флотационное сырье подвергают обработке с использованием депрессора шлама с последующим добавлением эмульсии, состоящей из 1% алкиламина, нейтрализованного с помощью HCl (хлорида алкиламмония), пенообразователя (простого гликолевого эфира, 30% в расчете на концентрацию амина) и неполярного реагента (разбавляющего масла, 30% в расчете на концентрацию амина). Температура раствора составляет приблизительно 60°C, и значение pH составляет приблизительно 3.

Образцы продукта пенной фракции или сильвина (KCl) и продукта ячейки высушивают и анализируют на KCl и вещества, нерастворимые в воде (ВНВ), в обеих фракциях. Для оценки результатов рассчитывают материальный баланс, т.е. степень извлечения веществ ВНВ и KCl. Уровень содержания веществ ВНВ и KCl во флотационном сырье (образце руды, который подвергли флотированию) рассчитывают в виде суммы найденного уровня содержания как шламового продукта, так и продукта ячейки для каждого испытания. При сравнении с совокупным анализом для данной величины имеет место некоторое отличие, что может быть объяснено как малыми вариациями в образце руды, так и вариациями между анализами. Результаты испытаний представлены в следующих далее таблицах.

В концентрате сильвина уровень содержания и степень извлечения KCl должны быть высокими, а уровень содержания и степень извлечения веществ ВНВ должны быть низкими. В случае удовлетворения данного условия это будет означать эффективность и селективность флотации и малые потери ценного минерала KCl. Продукт ячейки должен демонстрировать низкий выход KCl.

Новый поличетвертичный полимерный депрессор шлама получают путем сополимеризации эпихлоргидрина, диметиламина и незначительной фракции этилендиамина.

Для сравнения используют модифицированную формальдегидомочевинную смолу (KS-MF от компании Metadynea) и картофельный крахмал.

Поличетвертичные полимеры A-F в приведенной ниже таблице представлены в виде водного раствора, обычно с содержанием твердого вещества 50%. Формальдегидомочевинная смола (FU-полимер) также представляет собой водный раствор, содержащий 50% твердого вещества. Раствор картофельного крахмала получают путем нагревания 1%-ного диспергированного картофельного крахмала в воде до приблизительно 90°C-100°C для осуществления солубилизации.

Как поличетвертичные полимеры, так и FU-полимер могут быть разбавлены в воде или непосредственно в рассоле до надлежащей концентрации для добавления калийной суспензии перед добавлением других флотационных реагентов.

Поличетвертичные полимеры A-F, используемые в примерах, имеют различный средний размер молекулы. Средние молекулярные массы определяют методом эксклюзионной хроматографии размеров (SEC-MALS) с рефрактометрическим детектированием. Еще один способ описания относительных размеров полимера заключается в измерении вязкости продуктов при одном и том же уровне содержания твердого вещества. Данный способ является намного более легким для использования, чем метод SEC-MALS, и представляет собой хорошо разработанную методику при получении характеристик полимеров данного типа.

Метод SEC-MALS.

Получение образца	Образцы растворяли при концентрации 1 мг/мл, медленно перемешивали в течение семи дней и после этого отфильтровывали через нейлоновый шприцевой фильтр на 1,5 мкм.
Насос ВЭЖХ	Изократический насос Dionex P580.
Подвижная фаза	0,8 М нитрат натрия и 0,5 М уксусная кислота, растворенные в очищенной воде Milli-Q.
Дегазатор	Встроенный в технологическую линию вакуумный дегазатор Degasys populaire.
Колонки	2×TSK gel GMPW, 7,5×300 мм, 17 мкм.
Расход	0,2 мл/мин.
Колоночный термостат	Mistral Spark, функционирование при 50°C.
Автосэмплер	Spectra physics SP 8880, снабженный калиброванной петлей на 106,9 мкл, функционирующий в режиме инъекции с полным заполнением петли.
Рефрактометрический детектор	Optilab DSP, функционирующий при 40°C и длине волны света 690 нм.
Детектор MALS	DAWN EOS, функционирующий при температуре окружающей среды и длине волны света 690 нм.
Вычисление для многоугольного светорассеяния и показателя преломления	Для вычисления использовали устройство ASTRA® 4.90.07. Значение dn/dc для 0,17 мл/г использовали при вычислении для образца и для 0,16 мл/г – при вычислении для пуллуланового стандарта. Для образцов проводили аппроксимирование линейной калибровочной кривой, а для пуллуланового стандарта – квадратичной.
Получение образца пуллуланового стандарта	Полисахаридный стандарт Pullulan P50 (номинальное значение M_w 47300) от компании Shodex получали при концентрации 3,6 мг/мл в подвижной фазе и перемешивали в течение семи дней, отфильтровывали через нейлоновый шприцевой фильтр на 1,5 мкм и анализировали.

Измерения вязкости.

Вязкость полимера при 50% (мас.) сухой массы в воде измеряли с использованием вискозиметра Брукфильда LVDV-IIPro со шпинделем № 1 при 60 об/мин и 20°C. Все поличетвертичные полимеры А-Е получали подобным образом; время реакции продлевали для достижения увеличения размера или средней молекулярной массы полимера.

Образец	Mw	Вязкость (мПа-сек)
A	80000	289
B	140000	482
C	260000	716
D	567000	—
E	450000	882
F	870000**	10000*

* Оценочная величина на основе значения 5000 мПа-с для образца, содержащего 30% (мас.) сухой массы полимера F в воде.

** Экстраполировано по измерениям вязкости.

Пример 1.

В данном примере сильвин флотировали из калийной руды и дешламировали в соответствии со способом флотации, описанным в приведенной выше общей экспериментальной части. Дешламированная калийная руда содержала в среднем 30,2% (мас.) (% (мас./мас.)) KCl и в среднем 3,0% (мас./мас.) веществ, нерастворимых в воде (ВНВ). Размер частиц составлял $\leq 0,63$ мм.

В качестве собирателя использовали хлорид аммония Armeen HT (алкиламин на основе гидрированного твердого животного жира от компании Akzo Nobel) совместно с пенообразователем и разбавляющим маслом в виде эмульсии. Испытания проводили при двух температурах рассола 20 и 30°C для моделирования зимних и летних условий.

Определяли уровень содержания KCl и веществ ВНВ в шламовом продукте и продукте ячейки. Исходя из данных значений и массовой степени извлечения рассчитывали совокупный уровень содержания KCl и веществ ВНВ в образце руды, используемом при флотации. См. табл.1.

Депрессоры в виде UF-смолы и поличетвертичных полимеров A, B и C сравнивают при различных дозировках в диапазоне от 150 до 300 г/т флотационного сырья. Дозировку собирателя сильвина Armeen HT также варьируют (50 или 60 г/т).

Желательный результат заключается в получении высокого выхода и высокой степени извлечения KCl в концентрате. Выход и степень извлечения веществ, нерастворимых в воде, в концентрате должны быть по возможности наименьшими. Следовательно, по возможности наименьшими должны быть выход и степень извлечения KCl в хвостах. Также желательно использовать эффективные флотационные химические реагенты, и поэтому желательными являются малые дозировки всех флотационных химических реагентов.

Одна тенденция в табл. 1 заключается в демонстрации новыми поличетвертичными полимерами A, B и C очень хороших результатов по сравнению с UF-смолой, это тенденция во всех испытаниях при всех дозировках.

Также очевидным является то, что все поличетвертичные полимеры, в особенности B и C, демонстрируют улучшенные результаты при повышенной температуре 30°C. Данная температура и более высокая температура являются обычным условием во время летнего периода. Также известно и то, что повышенная температура создает негативное воздействие на способ флотации сильвина. Поэтому большой интерес представляют улучшенные эксплуатационные характеристики поличетвертичных полимеров.

Таблица 1

Депрессор		Амин	Концентрат				Хвосты		Сильвиновое флотационное сырье		
Тип	Потребление, г/тонну руды	Массовая степень извлечения, %	Выход, %		Степень извлечения, %		Уровень содержания, %				
			KCl	ВНВ	KCl	ВНВ	KCl	ВНВ	KCl	ВНВ	
Температура рассола = 20°C											
-	-	50	15,24	91,69	2,36	45,47	11,68	19,77	3,21	30,73	3,08
UF	150	50	28,90	92,22	1,30	88,46	12,62	4,89	3,66	30,13	2,98
A			29,32	91,56	1,08	89,07	10,42	4,66	3,85	30,14	3,04
B			30,01	90,85	0,96	90,44	9,61	4,12	3,87	30,15	3,00
C			30,16	91,00	1,10	91,08	10,86	3,85	3,90	30,13	3,06
UF		60	30,21	92,12	1,15	92,38	11,35	3,29	3,89	30,13	3,06
A			30,34	92,45	0,95	93,07	9,57	3,00	3,91	30,14	3,01
B			30,50	92,36	1,00	93,50	10,55	2,82	3,72	30,13	2,89
C			30,80	91,86	1,05	93,98	10,70	2,62	3,90	30,11	3,02
UF	200	50	31,37	91,75	1,28	95,38	13,28	2,03	3,82	30,18	3,02
A			31,55	91,53	1,08	95,86	11,27	1,82	3,92	30,12	3,02
B			31,68	91,45	0,96	96,17	10,32	1,69	3,87	30,13	2,95
C			31,75	91,42	1,00	96,48	10,51	1,55	3,96	30,08	3,02
UF		60	31,55	91,66	1,29	96,04	13,38	1,74	3,85	30,11	3,04
A			31,73	91,35	1,12	96,26	11,72	1,65	3,92	30,11	3,03
B			31,91	91,26	1,02	96,61	10,89	1,50	3,91	30,14	2,99
C			32,09	91,32	1,05	97,14	11,13	1,27	3,96	30,17	3,03

Температура рассола = 30°C											
–	–	60	11,61	89,90	2,82	34,05	11,95	22,87	2,73	30,65	2,74
UF	150	50	28,05	91,85	1,31	85,49	12,25	6,08	3,66	30,14	3,00
A			28,32	91,65	1,05	86,11	9,84	5,84	3,80	30,14	3,02
B			28,78	91,35	1,02	87,24	9,63	5,40	3,87	30,14	3,05
C			29,05	91,26	1,06	87,99	10,13	5,10	3,85	30,13	3,04
UF			28,42	92,69	1,21	87,43	11,89	5,29	3,56	30,13	2,89
A	60	60	28,76	92,45	0,98	88,19	9,30	5,00	3,86	30,15	3,03
B			29,28	92,12	1,05	89,55	10,08	4,45	3,88	30,12	3,05
C			29,61	91,65	1,08	90,01	10,22	4,28	3,99	30,15	3,13
–	–	60	15,24	91,69	2,36	45,47	11,68	19,77	3,21	30,73	3,08
UF	200	50	29,82	91,75	1,25	90,80	12,44	3,95	3,74	30,13	3,00
A			30,09	91,68	1,12	91,53	11,26	3,65	3,80	30,14	2,99
B			30,52	91,56	1,09	92,72	11,01	3,16	3,87	30,14	3,02
C			30,96	91,36	1,04	93,80	10,71	2,71	3,89	30,16	3,01
UF			30,05	92,19	1,15	91,90	11,56	3,49	3,78	30,14	2,99
A	60	60	30,34	92,02	1,02	92,61	10,25	3,20	3,89	30,15	3,02
B			30,88	91,64	1,00	93,81	10,23	2,70	3,92	30,16	3,02
C			31,00	91,56	1,03	94,18	10,56	2,54	3,92	30,14	3,02
UF	300	50	30,86	93,12	1,17	95,34	12,03	2,03	3,82	30,14	3,00
A			31,15	92,63	1,12	95,73	11,55	1,87	3,88	30,14	3,02
B			31,32	92,65	0,98	96,29	10,30	1,63	3,89	30,14	2,98
C			31,30	93,00	1,00	96,60	10,41	1,49	3,92	30,13	3,01
UF			30,98	93,51	0,98	96,11	10,21	1,70	3,87	30,14	2,97
A	60	60	31,12	93,48	0,87	96,50	8,99	1,53	3,98	30,14	3,01
B			31,55	92,64	0,90	96,94	9,42	1,35	3,99	30,15	3,02
C			31,83	92,29	0,92	97,18	9,70	1,25	4,00	30,23	3,02

Пример 2.

В данном примере сильвин флотировали из калийной руды, содержащей в среднем 30,5% ((мас./мас.) KCl и в среднем 1,2-1,3% (мас./мас.) веществ, нерастворимых в воде, (ВНВ). Размер частиц составлял $\leq 1,5$ мм.

В качестве собирателя использовали хлорид аммония Lilafлот 20458 (смесь алкиламинов от компании Akzo Nobel) совместно с пенообразователем и разбавляющим маслом в виде эмульсии. Испытания проводили при температуре рассола 20°C.

Определяли уровень содержания KCl и веществ ВНВ в шламовом продукте и в продукте ячейки. Исходя из данных значений и массовой степени извлечения, рассчитывали совокупный уровень содержания KCl и веществ ВНВ в образце руды, используемом при флотации. См. табл. 2.

Депрессоры в виде UF-смолы и крахмала сравнивали с новыми поличетвертичными полимерными депрессорами А, В, С, D, Е, F. Испытания проводили при различных дозировках: 50, 60 и 70 г/т флотационного сырья. Дозировка собирателя сильвина Lilafлот 20458 была постоянной во всех испытаниях (30 г/т флотационного сырья).

Желательный результат заключается в получении высокого выхода и высокой степени извлечения KCl в концентрате. Выход и степень извлечения веществ, нерастворимых в воде, в концентрате должны быть по возможности наименьшими. Следовательно, по возможности наименьшим должны быть выход и степень извлечения KCl в хвостах.

Одна тенденция в табл. 2 заключается в демонстрации всеми новыми поличетвертичными полимерами А, В, С, D, Е и F очень хороших результатов по сравнению с UF-смолой и крахмалом.

Очевидным является то, что крахмал дает наихудший результат для извлечения KCl.

Все новые поличетвертичные полимеры демонстрируют хорошие результаты по сравнению с UF-смолой. В данном испытании имеет место видимое различие между поличетвертичными полимерами, подвергаемыми испытанию. Полимеры С, D и Е дают очень хорошие результаты, в особенности вариант Е, который демонстрирует очень хорошие результаты при всех уровнях дозировки (>94%-ная степень извлечения KCl).

Таблица 2

Потребление депрессора, г/тонну руды	Продукты	Массовая степень извлечения, %	Уровень содержания, %		Степень извлечения, %	
			КС1	ВНВ*	КС1	ВНВ*
Крахмал						
50	Руда	100,00	30,52	1,22	100,00	100,00
	Концентрат	26,61	88,06	1,18	76,77	25,65
	Хвосты	73,39	9,66	1,24	23,23	74,35
60	Руда	100,00	30,48	1,15	100,00	100,00
	Концентрат	27,81	88,06	1,18	80,35	28,51
	Хвосты	72,19	8,30	1,14	19,65	71,49
70	Руда	100,00	30,23	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	28,16	89,27	1,08	83,15	24,71
	Хвосты	71,84	7,09	1,29	16,85	75,29
UF						
50	Руда	100,00	30,52	1,22	100,00	100,00
	Концентрат	28,46	88,06	0,88	82,11	20,47
	Хвосты	71,54	7,63	1,36	17,89	79,53
60	Руда	100,00	30,47	1,22	100,00	100,00
	Концентрат	29,80	88,06	0,78	86,12	19,02
	Хвосты	70,20	6,02	1,41	13,88	80,98
70	Руда	100,00	30,23	1,21	100,00	100,00
	Концентрат	30,66	89,27	0,70	90,54	17,79
	Хвосты	69,34	4,12	1,43	9,46	82,21
А: М.В.**=80000						
50	Руда	100,00	30,23	1,20	100,00	100,00
	Концентрат	30,32	88,82	0,69	89,09	17,45
	Хвосты	69,68	4,73	1,42	10,91	82,55
60	Руда	100,00	30,12	1,21	100,00	100,00
	Концентрат	30,54	89,97	0,72	91,23	18,23
	Хвосты	69,46	3,80	1,42	8,77	81,77
70	Руда	100,00	30,23	1,22	100,00	100,00
	Концентрат	30,97	89,21	0,78	91,38	19,77
	Хвосты	69,03	3,77	1,42	8,62	80,23
В: М.В.**=140000						
50	Руда	100,00	30,12	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	30,84	88,17	0,66	90,28	16,49
	Хвосты	69,16	4,23	1,49	9,72	83,51
60	Руда	100,00	30,22	1,24	100,00	100,00
	Концентрат	30,83	89,89	0,48	91,69	11,92
	Хвосты	69,17	3,63	1,58	8,31	88,08
70	Руда	100,00	30,22	1,24	100,00	100,00
	Концентрат	31,01	89,95	0,48	92,31	12,02
	Хвосты	68,99	3,37	1,58	7,69	87,98

C: M.W.**=260000						
50	Руда	100,00	30,13	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	30,56	89,39	1,03	90,68	25,57
	Хвосты	69,44	4,04	1,32	9,32	74,43
60	Руда	100,00	30,15	1,27	100,00	100,00
	Концентрат	31,37	89,75	0,81	93,39	20,01
	Хвосты	68,63	2,90	1,48	6,61	79,99
70	Руда	100,00	30,15	1,27	100,00	100,00
	Концентрат	31,45	89,75	0,81	93,61	20,07
	Хвосты	68,55	2,81	1,48	6,39	79,93
D: M.W.**=567000						
50	Руда	100,00	30,12	1,20	100,00	100,00
	Концентрат	30,87	90,72	0,92	92,99	23,74
	Хвосты	69,13	3,05	1,32	7,01	76,26
60	Руда	100,00	30,22	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	31,55	89,75	0,81	93,69	20,70
	Хвосты	68,45	2,79	1,43	6,31	79,30
70	Руда	100,00	30,22	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	31,62	89,75	0,81	93,92	20,87
	Хвосты	68,38	2,69	1,42	6,08	79,13
E: M.W.**=450000						
50	Руда	100,00	30,32	1,24	100,00	100,00
	Концентрат	31,72	90,56	0,77	94,74	19,68
	Хвосты	68,28	2,34	1,46	5,26	80,32
60	Руда	100,00	30,12	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	31,95	89,43	0,75	94,85	19,43
	Хвосты	68,05	2,28	1,46	5,15	80,57
70	Руда	100,00	30,12	1,23	100,00	100,00
	Концентрат	31,98	89,43	0,75	94,96	19,46
	Хвосты	68,02	2,23	1,46	5,04	80,54
F: M.W.**=870000						
50	Руда	100,00	30,12	1,24	100,00	100,00
	Концентрат	28,84	89,24	1,06	85,46	24,70
	Хвосты	71,16	6,15	1,31	14,54	75,30
60	Руда	100,00	30,39	1,20	100,00	100,00
	Концентрат	29,43	89,95	0,96	87,11	23,55
	Хвосты	70,57	5,55	1,30	12,89	76,45
70	Руда	100,00	30,39	1,20	100,00	100,00
	Концентрат	29,98	89,95	0,96	88,73	24,02
	Хвосты	70,02	4,89	1,30	11,27	75,98

*BHB - остаток веществ, нерастворимых в воде;

** MM - молекулярная масса.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение поличетвертичного полимера, получаемого в результате проведения реакции:

i) диалкиламина структуры R_1R_2NH , где R_1 и R_2 независимо представляют собой гидрокарбильные группы, содержащие 1-3 атома углерода; и

ii) дифункционального соединения, выбираемого из группы, состоящей из эпигалогенгидринов и предшественников эпигалогенгидринов, которые в щелочных условиях легко превращаются в соответствующие эпоксидные соединения, и их смесей,

где поличетвертичный полимер имеет среднемассовую (M_w) молекулярную массу от 10^4 до 10^6 Да согласно измерению методом эксклюзионной хроматографии размеров (SEC-MALS) с рефрактометрическим детектированием,

в качестве депрессора в способе пенной флотации калийных руд.

2. Применение по п.1, где поличетвертичный полимер получен взаимодействием соединения i) и соединения ii) с дополнительным соединением iii), представляющим собой полифункциональный амин, выбираемый из группы, состоящей из первичных аминов, алкилендиаминов, содержащих 2-6 атомов углерода, и полиалкиленполиаминов структуры $H_2N-[R_3-N(R_4)]_y-R_3-NH_2$, где y представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5, R_3 представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, и R_4 представляет собой водород.

3. Применение по п.1 или 2, где i) представляет собой диметиламин.

4. Применение по любому из пп.1-3, где ii) представляет собой эпигалогенгидрин, предпочтительно эпихлоргидрин.

5. Применение по любому из пп.2-4, где iii) представляет собой этилендиамин.

6. Применение по любому из пп.2-5, где молярное соотношение между компонентами i)-iii) составляет от 99:1 до 85:15.

7. Применение по любому из пп.2-6, где молярное количество компонента ii), по существу, равно сумме молярных количеств компонентов i) и iii) или превышает ее.

8. Применение по любому из пп.1-7, где поличетвертичный полимер является диспергируемым или растворимым в воде.

9. Применение по любому из пп.1-8, где флотацию калийных руд осуществляют при использовании реагента-собираателя калийсодержащего минерала, который представляет собой катионное поверхностно-активное вещество.

10. Применение по любому из пп.1-9, где собиратель представляет собой алкиламин.

11. Применение по любому из пп.1-10, где собиратель представляет собой первичный амин формулы R_5NH_2 , где R_5 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 12-22 атома углерода.

12. Применение по п.11, где R_5 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую 16-22 атома углерода.

13. Применение по любому из пп.1-12, где перед флотацией калийных руд осуществляют стадию, включающую отделение шлама.

14. Применение по п.13, где шлам отделяют при использовании механических средств и/или в результате флотации.

15. Способ пенной флотации калийных руд для извлечения калийсодержащих минералов, включающий следующие стадии:

а) кондиционирование пульпированной калийной руды, где калийная руда содержит калийсодержащий минерал и глинистый компонент, в насыщенном соляном растворе, содержащем эффективное количество поличетвертичного полимера по любому из пп.1-8;

б) добавление к пульпе реагента-собираателя калийсодержащего минерала, определенного в любом из пп.9-12; и

с) осуществление пенной флотации для извлечения калийсодержащего минерала.

16. Пульпа, содержащая дробленую и измельченную калийную руду, реагент-собираатель калийсодержащего минерала, определенный в любом из пп.9-12, и поличетвертичный полимер по любому одному из пп.1-8.

