



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 547.8

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_410-15

²Калугин С.Н.*, ¹Шильдебаев Ж., ¹Маметжанова М.,
¹Елибаева Н.С., ³Ефремов С.А., ³Нечипуренко С.В.,
²Омарова Д.А.

¹Казакский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,
г. Алматы, Казахстан

³Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: kalugin_sn_org@mail.ru

Разработка технологии получения оксана-3-флотореагента для процессов флотации углерод-минерального сырья Казахстана

В работе представлены результаты исследований по разработке технологии получения оксана-3 и обогащению углерод-минерального сырья с использованием этого реагента. Проведенные исследования по обогащению шунгитовой породы показали, что повышение температуры пульпы до 30°C во всех случаях существенно улучшает флотацию, повышая технологические показатели и скорость процесса. Показатели обогащения шунгитовой руды с помощью Flotol B уступают показателям обогащения при использовании Оксана-3. На примере шунгитовой руды установлено, что полученное гетероциклическое соединение может заменить существующие промышленные флото-реагенты в процессах обогащения.

Ключевые слова: производные 1,3-диоксана; калиевые и натриевые соли ксантогенатов первичных спиртов; ксантогенаты 3-алкилоксан-4-олов; гексен-1.

²Kalugin S.N., ¹Shildebayeva Z., ¹Mametzhanova M., ¹Yelibayeva N.S.,
³Efremov S.A., ³Nechipurenko S.V., ²Omarova D.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Scientific Research Institute of New Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan

³Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

Development of a technology for obtaining flotation reagent oxane-3 for carbon mineral raw materials of Kazakhstan

The paper represents the results of development of a technology for obtaining oxane-3 and its application for enrichment of carbon mineral raw materials. Studies on enrichment of a shungite rock showed that the increase of a pulp temperature to 30°C significantly improves the characteristics and rate of the flotation process. Measured indicators of a shungite rock enrichment using Flotol B were lower in comparison with an enrichment by oxane-3. For schungite mineral, it was established that the obtained heterocyclic compound can replace existing industrial flotation reagents in enrichment processes.

Key words: 1,3-dioxane derivatives; potassium and sodium xanthate salts of primary alcohols; xanthates alkyloxane-3-4-ols; 1-hexene.

²Калугин С.Н., ¹Шильдебаева Ж., ¹Маметжанова М., ¹Елибаева Н.С.,

³Ефремов С.А., ³Нечипуренко С.В., ²Омарова Д.А.

¹Эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми зерттеу институты, Алматы қ., Қазақстан

³Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

Қазақстанның көміртек-минералды шикізатын флотациялау процесі үшін оксан-3-флотореагентін алу технологиясын өңдеу

Бұл мақалада оксан-3 флотореагентін алу технологиясы мен осы реагентті қолдана отырып көміртек-минералды шикізатын байыту бойынша зерттеу нәтижелері ұсынылған. Шунгит жыныстарын байыту аясында жүргізілген зерттеулер бойынша пульпаның температурасын 30°C-қа дейін арттырғанда барлық жағдайда технологиялық көрсеткіштері мен процесс жылдамдығын арттыра отырып, флотацияны жақсартатыны анықталды. Оксан-3 қолданып шунгитті кенді байыту көрсеткіштері Flotol В көмегімен байытылған көрсеткіштерден артығырақ болып шықты. Мысалы шунгит кені үшін, алынған гетероциклді қосылыс байыту процесіндегі өнеркәсіптік флотореагенттің орнын баса алады.

Түйін сөздер: 1,3-диоксанның туындары; ксантогенат біріншік спиртінің калий және натрий тұздары; ксантогенаттың 3-алкилоксан-4-олы; гексен-1.

Введение

Как известно, Республика Казахстан занимает одно из ведущих мест в мире по запасам полиметаллического и углерод-минерального сырья и относится к числу крупнейших поставщиков цветных металлов и угля. Однако, использование морально и физически устаревшего оборудования, а также малоселективных, не отвечающих экологическим требованиям реагентов не позволяет горно-металлургической промышленности эффективно использовать энергетические ресурсы страны. Серьезные проблемы возникают из-за потерь цветных, редких, благородных металлов и угля. На стадии горных работ эти потери составляют 15-20% от общих потерь, на стадии обогащения – 60-70%, а в металлургии и коксохимии – 15-20%. Таким образом, наибольшая доля потерь металлов и угля приходится на обогатительный передел.

Учитывая, что флотационный способ является основным способом извлечения цветных металлов и угля, можно утверждать, что эффективность флотационного обогащения в дальнейшем будет определяться совершенствованием реагентного режима и улучшением способов использования флотационных реагентов. При этом прогресс в области флотации может осуществляться в двух направлениях: в использовании новых эффективных реагентов и их сочетаний, а также в дальнейшем развитии теоретических основ обогащения минерального техногенного сырья.

Основными флотореагентами в горно-металлургической промышленности Казахстана являются вспениватели Т-66, Т-80, Т-92 и Т-94

(производные 1,3-диоксана), а также фосфорорганические и сульфгидрильные собиратели (аэрофлоты, калиевые и натриевые соли ксантогенатов первичных спиртов). Однако все они производятся или за рубежом, что усиливает импортную зависимость государства, или в Казахстане, но в объемах, меньших, чем спрос. Кроме того, они не всегда эффективны для бедных или труднообогатимых руд.

На наш взгляд, дефицит флотореагентов может быть восполнен за счет гетероциклических реагентов, получаемых по технологии оксиметилирования неопределенных соединений [1, 2].

В совместных работах с ЦФХМА (группа д.т.н. Наурызбаева М.К. и д.х.н. Ефремова С.А.) и АО ЦНЗМО (группа д.т.н. Тусупбаева Н.К.) установлено, что 3-алкилоксан-4-олы, получаемые по этой технологии, являются эффективными вспенивателями для пенной флотации шунгитсодержащего сырья и углистых сланцев полиметаллической руды месторождения Шалкия [3].

Большую эффективность при пенной флотации полиметаллического сырья проявляют ксантогенаты 3-алкилоксан-4-олов (реагенты серии КСК) [4-6]. Установлено, что флотореагенты серии КСК обладают двойственной функцией – основная часть молекул, адсорбируясь на границе жидкость – газ, является пенообразователем, а другая часть, закрепляясь на поверхности минерала ксантогенатной группой, проявляет собирательные действия. Это позволяет (на примере медно-свинцово-цинковой руды Артемьевского месторождения) в условиях как обработки, так без обработки руды ультразвуком

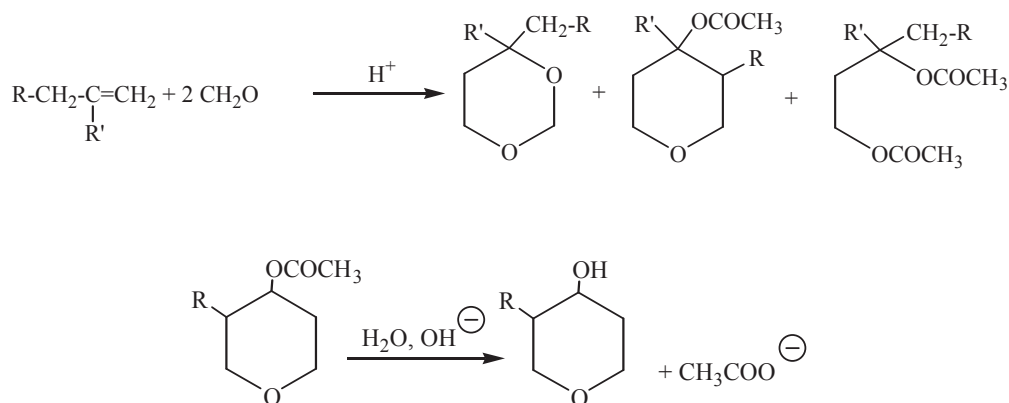
увеличить степень извлечения и улучшить качество медного и свинцового концентрата на 4–6%. Кроме того, расход флотореагентов в цикле селекции медно-свинцового концентрата для флотореагентов оксанового ряда на 30% меньше, чем для промышленного Т-80, что улучшает экономические показатели процесса.

В настоящей статье описаны результаты исследований по технологии получения оксана-3

и по обогащению углерод-минерального сырья с использованием этого реагента.

Эксперимент

Исходным веществом для получения реагента был промышленный гексен-1. Синтез нового флотореагента осуществлен по следующей схеме:



Строение полученного соединения доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

В качестве углеродсодержащего сырья использованы шунгитовые породы. Определение химического состава шунгитовых пород проводили по общей схеме силикатного анализа [7,8], а фракционный анализ – в соответствии с ГОСТ 4790—93 [9]. Средняя плотность пульпы – $\rho=2,8\div 3,3$ или $T=300\div 350$ г/л.

Шунгитовая порода дробилась до фракции 71 мкм и обогащалась методом пенной флотации по углероду. Процесс флотации проводили на флотомашине ФМ-1М в одну стадию без переочистки.

Навеску исходной породы массой до 1,5 кг помещали в камеру флотомашинной ёмкостью 3 дм³, наполненную водой; в течение 10 минут проводили барботаж пульпы без подачи воздуха. Затем в пульпу вводили флотореагенты в определённом количестве. Пульпу с флотореагентами барботировали в течение 10 минут без подачи воздуха, потом осуществляли подачу воздуха со скоростью 15 см³/мин. С момента подачи воздуха проводили съём пены в течение 25–30 минут, после чего выход пены резко снижался, и цвет пульпы менялся от черного к серому.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования по обогащению шунгитовой породы показали, что повышение температуры пульпы до 30°C во всех случаях существенно улучшает флотацию, повышая технологические показатели и скорость процесса, хотя этот фактор сказывается на увеличении себестоимости конечного продукта. На рисунке 1 представлен график зависимости флотации от повышения температуры.

Как видно из рисунка 1, дальнейшее повышение температуры флотационной пульпы с 30°C до 50°C отрицательно сказывается на эффективности процесса флотации.

Концентрация водородных ионов (рН) в пульпе не оказывает существенного влияния на скорость и качество процесса флотации шунгитовых пород. По проведенным анализам химического состава шунгитового концентрата изменение кислотности пульпы от 5,8 до 10 на качество продуктов обогащения существенно не оказывает. Таким образом, оптимальной кислотностью пульпы при обогащении шунгитовых пород следует считать показатель нейтральной среды рН= 6–7.

Основной характеристикой качества флотореагентов является устойчивость пены. Резуль-

таты проведенных нами исследований этого показателя для применяемых флотореагентов представлены в таблице 1.

Основные характеристики процесса флотации для исследуемых флотореагентов (пенообразователей) отображены в таблице 2.

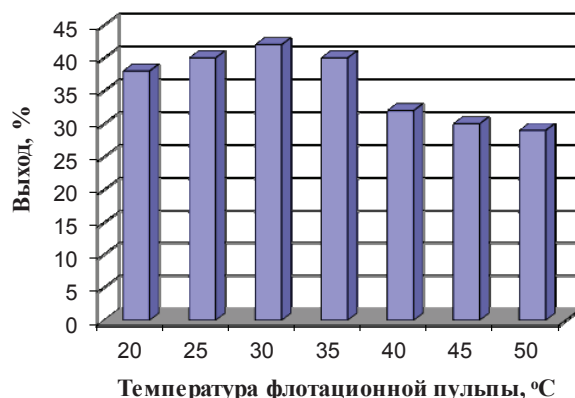


Рисунок 1 – Зависимость выхода флотоконцентрата (%) от температуры

Таблица 1 – Время устойчивости пены

Тип флотореагента	Время устойчивости, мин.		
	начальный сбор	средний сбор	конечный сбор
Flotol B	>60	10-15	<1
Оксан-3	>60	10-15	<1

Таблица 2 – Показатели обогащения шунгитовой руды, %

Показатели, %	Флотореагент	
	Flotol B	Оксан-3
Содержание углерода в руде	19	19
Выход концентрата	40	65
Содержание углерода в концентрате	42	45
Содержание углерода в хвостах	1,1	1,0
Извлечение углерода в концентрат	91,4	93,7

Как видно из данных таблиц 1 и 2, показатели обогащения шунгитовой руды с помощью Flotol B уступают показателям обогащения при использовании Оксана-3 и керосина осветленного [10].

В породе шунгитовой руды (пробы № 1) и полученном шунгитовом флотоконцентрате (пробы № 2) определяли химический состав (таблица 3).

Таблица 3 – Усредненные составы образцов шунгита

№ пробы	Содержание компонентов, % мас.										
	C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	M _{Al}
1	19,1	50,7	0,6	12,3	4,6	2,0	3,3	2,8	1,0	2,2	0,28
2	43,8	32,1	0,5	8,6	2,6	2,2	2,8	0,9	1,5	1,8	0,19

Параллельно с химическим анализом и силикатным методом, для сравнения, определяли содержание С, Н, S в образцах углеродсодержа-

щих пород и флото-концентратах методом количественного элементного анализа. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Элементный состав образцов шунгита, определенный методом сжигания

№ пробы	Содержание, % мас.			
	С	Н	S	Зола
1	20,53	1,96	0,45	75,64
2	45,12	2,17	0,36	50,27

Сопоставление данных таблиц 3 и 4 выявляет более высокие показатели по содержанию углерода, полученные в ходе элементного анализа.

Заключение

Нами выполнено определение содержания собственно углерода, так как осуществлялась

предварительная обработка образцов соляной кислотой для разложения карбонатов. В случае же элементного анализа методом сжигания проведено определение общего содержания углерода [10].

Таким образом, в настоящее время в качестве реагентов для флотации шунгита рекомендуется применять новый флотореагент – Оксан-3.

Список литературы

- 1 Калугин С.Н. Оксиметилирование α -олефинов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2007. – №1. – С.28–31.
- 2 Калугин С.Н. Оксиметилирование децен-1 // Известия НАН РК. – 2008. - №5. – С.40–44.2
- 3 Нечипуренко С.В., Шилина Ю.А., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Флотационное обогащение шунгитовых пород Казахстана // Химический журнал Казахстана. – 2006. – №3 (12). – С.219-224.
- 4 Омарова Д.А., Байжуманова Р.А., Тусупбаев Н.К., Калугин С.Н., Абилов Ж.А., Абдикулова А. Синтез и свойства нового пенообразователя АКА-9 для процессов флотации полиметаллического сырья на базе продуктов переработки углеводородного сырья // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – №1. – С.336-339.
- 5 Бектурганов Н.С., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Калдыбаев Ж.А., Калугин С.Н. Способ переработки полиметаллической медно-свинцово-цинковой руды // Авторское Свидетельство № 59846. – Астана, 06.03.2008.
- 6 Калугин С.Н., Омарова Д.А., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Турысбеков Д.К., Муханова А.А., Сатылганова С.Б., Бекишев К.Б. Применение нового пенообразователя «Гептил» при флотационном обогащении сульфидных полиметаллических руд // Материалы XVIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2013 – С.234-236.
- 7 Химический анализ горных пород и минералов. – М.: Недра, 1974. – 248 с.
- 8 Количественный элементный органический анализ. Методическая разработка. Ч.1. – Алма-Ата, 1985. – 15 с.
- 9 ГОСТ 4790-93. Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
- 10 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород // Материалы II Всероссийской научной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья», посвященной 130-летию Белгородского государственного университета. – Москва-Белгород, 2006. – С.170-173.

References

- 1 Kalugin SN (2007) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:28–31. (in Russian)
- 2 Kalugin SN (2008) News of the National Academy of Sciences of RK [Izvestiya NAN RK] 5:40–44. (in Russian)
- 3 Nechipurenko SV, Shilina Yu, Efremov SA, Nauryzbaev MK (2006) Chemical Journal of Kazakhstan [Himicheskii zhurnal Kazakhstana] 3:219-224. (in Russian)
- 4 Omarova DA Baijumanova RA, Tusupbaev NK, Kalugin SN, Abilov ZA, Abdikulova A (2012) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:336–339. (in Russian)

- 5 Bekturganov NS, Tusupbaev NK, Semushkina LV, Kaldybaev ZA, Kalugin SN (2008) Method for processing polymetallic copper-lead-zinc ore [Sposob pererabotki polimetallicheskoi medno-svinzovo-cinkovoi rudy]. Certificate of Authorship [Avtorskoe svidetelstvo] No. 59846. (in Russian)
- 6 Kalugin SN, Omarova DA, Tusupbaev NK, Semushkina LV, Turysbekov DK, Mukhanova AA Satylganov SB, Bekishev CB (2013) Application of the new foaming agent “Heptyl” in flotation of sulphide ores [Primenenie novogo penoobrazovatelya “Geptil” pri flotatsionnom obogaschenii sulfidnyih polimetallicheskikh rud]. Proceedings of the XVIII International Scientific and Technical Conference “Scientific bases and practice of processing ores and technogenic raw materials” [Materialy XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii “Nauchnyie osnovy i praktika pererabotki rud i tehnogennogo syr’ya”], Ekaterinburg, Russia. P.234-236. (In Russian)
- 7 (1974) Chemical analysis of rocks and minerals [Himicheskiiy analiz gornyyih porod i mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. (in Russian)
- 8 (1985) Quantitative elemental organic analysis. Methodical development [Kolichestvennyi elementnyi organicheskiiy analiz. Metodicheskaya razrabotka], Part 1. Alma-Ata, Kazakhstan. (in Russian)
- 9 (2002) GOST 4790-93. Solid fuel. Determination and representation of indicators of fractional analysis. General requirements to equipment and methods. [Toplivo tverdoe. Opredelenie i predstavlenie pokazateley fraktsionnogo analiza. Obschie trebovaniya k apparature i metodike]. Moscow, Russia. (in Russian)
- 10 Nechipurenko SV Duhnitsky VN, Efremov SA, Nauryzbaev MK (2006) Production of carbon-mineral sorbents based shungite [Proizvodstvo uglerod-mineralnyih sorbentov na osnove shungitovyih porod]. Proceedings of the II All-Russian scientific conference “Sorbents as a factor in quality of life and health”, dedicated to the 130th anniversary of the Belgorod State University [Materialy II Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii «Sorbenty kak faktor kachestva zhizni i zdorov’ya», posvyaschennoy 130-letiyu Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta], Moscow – Belgorod, Russia. P.170-173.