

УДК 622.364:622.765

Ф. Ф. Можейко, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

Т. Н. Поткина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

И. И. Гончарик, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

А. И. Войтенко, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);

В. В. Шевчук, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси)

УСТРАНЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ШЛАМОВ НА ПРОЦЕСС ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ

Приведены результаты исследований по устранению отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процесс флотации фосфоритовой руды. С этой целью предложено проводить обесшламливание фосфоритов методом флотации с применением в качестве реагента-коллектора неионогенных поверхностно-активных веществ, а также путем сепарации фосфоритовой руды в сильном магнитном поле. Результаты опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью $-0,16$ мм и немагнитной фракции этой руды, выделенной после сепарации руды в сильном магнитном поле, показывают, что флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды.

The results of studies on elimination of the negative influence of fine slime on the process phosphate ore flotation were presented. It was proposed to carry out desliming phosphate by flotation method using non-ionic surfactants as a reagent-collector, as well as by separating phosphate ore in the strong magnetic field. The results of experiments on the flotation of the initial phosphate ore with particle size $-0,16$ mm and a non-magnetic fraction of the ore, selected after the separation of ore in a strong magnetic field, show that the flotation of non-magnetic fraction occurs much more efficiently than the original ore flotation.

Введение. Основным источником фосфора на Земле являются фосфоритовые руды, на долю которых приходится 91% фосфатного сырья, а на апатитовые руды – только 9% [1]. На базе разведанных сырьевых ресурсов промышленность минеральных удобрений использует для сернокислотной переработки лишь концентраты апатитовых руд хибинской и ковдорской групп (для производства фосфорной кислоты и удобрений на ее основе). К сожалению, запасы апатитовых руд, пригодные для открытой добычи, вскоре будут исчерпаны.

Добывать фосфатное сырье и его перерабатывать становится все сложнее и дороже. В связи с этим вовлечение в производство минеральных удобрений новых источников фосфатного сырья, в том числе бедных белорусских фосфоритов, территориально приближенных к потребителю, является одной из важнейших задач химической промышленности.

Нами показано [2, 3], что желваковые фосфоритовые руды белорусских месторождений относятся к труднообогатимым рудам, что обусловлено их сложным минеральным составом, тонким взаимопроращением фосфата и железосодержащих минералов, наличием глинистых веществ и растворимых соединений. Все это делает практически невозможным получение из них традиционными методами обогащения высококачественных концентратов без применения новых технологических приемов, принципиально изменяющих свойства руды.

Анализ технологии обогащения фосфоритовых руд с различным содержанием полезного компонента (P_2O_5) говорит о том, что в настоящее время не существует универсальных методов обогащения низкосортных фосфоритов, позволяющих получить из них кондиционные фосфоритные концентраты для сернокислотной переработки на фосфорные и комплексные удобрения из-за низкого содержания P_2O_5 в готовом продукте и повышенного содержания в них «вредных» примесей ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$). Показано, что одной из причин низкой рентабельности фосфоритовых предприятий России являлось низкое извлечение P_2O_5 в концентрат в связи с большими потерями со шламами в процессе механического обесшламливания фосфоритовой руды. Вследствие этого нами предложены нетрадиционные методы устранения указанного недостатка: флотационное обесшламливание фосфоритов, обесшламливание их путем сепарации в сильном магнитном поле с получением шламового продукта, пригодного для получения комплексных, в том числе суспендированных (СЖКУ) удобрений.

Основная часть. Результаты рентгенофазового и химического анализа показывают, что основными минералами в фосфоритовой руде Мстиславльского месторождения являются кварц, карбонатапатит, полевые шпаты и глаукоцит. Вследствие различной твердости кварца (7), полевых шпатов (6), фосфорита (2,0–2,5) и глаукоцита (2,5) при тонком измельчении руды

наблюдается сильное переизмельчение фосфорита и глауконита.

Как видно из табл. 1, содержание P_2O_5 в измельченной руде закономерно возрастает с уменьшением крупности фракции. Эти особенности различных минералов фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения должны быть учтены при разработке технологии обогащения этой руды, чтобы не допустить больших потерь P_2O_5 в процессе обесшламливания руды, как это имело место при обогащении фосфоритовых руд Егорьевского и Полпинского месторождений в Российской Федерации.

Таблица 1
Химический и гранулометрический состав мытого фосфоритового концентрата флотационной крупности

Класс крупности, мм	γ , %	β P_2O_5 , %	ϵ P_2O_5 , %
+0,16	3,84	9,69	2,37
-0,16+0,125	27,74	12,81	22,73
-0,125+0,1	22,43	15,63	22,66
-0,1+0,071	25,06	16,75	27,52
-0,071+0,063	7,90	16,88	8,74
-0,063	13,02	17,50	15,96

Примечание. γ – выход; β – содержание; ϵ – извлечение. То же для табл. 2–4.

Анализ качественно-количественных показателей обогащения методом промывки, обесшламливания и флотации фосфоритовых руд показывает, что они значительно ниже показателей обогащения апатитовых руд. Качество фосфоритовых концентратов по содержанию P_2O_5 на 12–20% ниже качества апатитовых концентратов, расход основных карбоксильных реагентов-собирателей при флотации фосфоритов более чем на порядок выше (1000–2500 г/т), чем при флотации апатитов (100–200 г/т), потери P_2O_5 с отходами продуктов переработки фосфоритов достигают 25–35% от исходной руды.

Вызвано это тем, что по своим текстурным особенностям, химико-минералогическому составу, степени вкрапленности минералов, содержанию глауконитовых, глинистых и других «вредных» примесей фосфоритовые руды существенно отличаются от апатитовых руд. Так, благодаря наличию трещин и микропор фосфориты любых месторождений имеют очень развитую удельную поверхность (15–20 м²/г), в то время как для Кольских апатитов она составляет 1 м²/г.

Из литературы известно [4], что тонкие шламы в той или иной степени ухудшают флотацию. При флотации фосфоритовых руд отрицательное действие тонких шламов выражено очень сильно.

Из общей теории флотации следует, что действие тонких шламов на флотацию весьма разносторонне. Шламы не избирательно и в больших количествах поглощают реагенты-собиратели, налипают на поверхность минеральных частиц и пузырьков воздуха, растворяются значительно быстрее, чем крупные частицы в жидкой фазе пульпы, повышают концентрацию в пульпе ионов, взаимодействующих с собирателями. В результате этого флотация ухудшается.

При флотации фосфоритов ухудшение процесса происходит за счет того, что:

- тонкие шламы переходят в пену малоизбирательно и часто разубоживают концентрат;
- зернистые частицы флотируются плохо.

Только после удаления тонких шламов флотация зернистых частиц восстанавливается (обычно не полностью);

- флотация резко замедляется;
- флотационная пена мало минерализована и чрезмерно устойчива.

Для снижения расхода флотационных реагентов, обеспечения нормальной безаварийной работы обогатительных фабрик, предотвращения обильного пенообразования перед флотацией фосфоритовых руд Егорьевского и Полпинского месторождений исходный материал тщательно обесшламливается в гидроциклонах по классу –0,071 мм. Сливы гидроциклонов, содержащие 18–19% P_2O_5 , направляются на обезвоживание, а затем на хранение в пруды-отстойники. Потери P_2O_5 со шламами достигают 25–35%. Такие большие потери полезного компонента при механическом обесшламливании фосфоритовой руды как в центробежном поле (в гидроциклонах), так и в поле сил тяжести (в гидросепараторах, в спиральных и других классификаторах) обусловлены тем, что процесс классификации различных минералов по крупности частиц базируется на различной скорости осаждения минеральных частиц. Как известно [5], она прямо пропорциональна квадрату радиуса частиц, разности между плотностью твердых частиц и плотностью жидкой фазы и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды. Поскольку твердость по шкале Мооса, определяющая также и прочность на измельчение, глауконита (2,5) очень близка к твердости фосфорита (2,0–2,5), то при тонком измельчении фосфоритовой руды эти минералы будут сильно переизмельчаться, а крупность их частиц будет практически одинакова. Эти же минералы имеют также очень близкую плотность: 2890 кг/м³ для фторкарбонатапатита с 32%-ным содержанием P_2O_5 ; 2850 кг/м³ – для глауконита и доломита, 2650 кг/м³ – для каолинита и кварца [6]. Это указывает на то, что при

одинаковой крупности частиц этих минералов скорости их осаждения в водной среде будут весьма близки.

Из табл. 1 следует, что если классификацию (обесшламливание) мелкой желваковой фосфоритовой руды вести по классу меньше 63 микрон, то в шламовый продукт будет переходить около 13% материала при содержании 17,5% P_2O_5 и извлечении около 16%. Если же обесшламливание проводить по более крупному классу (–71 микрон), то выход продукта, содержание P_2O_5 и его извлечение в шламы составят соответственно 20,9; 17,25 и 24,70%. Приведенные данные указывают на то, что если при обогащении фосфоритов Мстиславльского месторождения применить методы механического обесшламливания руды, аналогичные методам для руд Воскресенского и Полпинского месторождений, то потери P_2O_5 со шламами также будут весьма велики (16,0–24,7%). Поэтому весьма актуальным является разработка альтернативных методов облагораживания исходной фосфоритовой руды, практическая реализация которых, с одной стороны, позволила бы уменьшить потери P_2O_5 со шламами, с другой стороны, использовать шламы для получения других форм комплексных удобрений, в том числе суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) с улучшенными агрохимическими свойствами.

Технологические схемы обогащения различных полезных ископаемых, содержащих повышенное количество шламующихся минералов, главным образом глинистых, всегда включают стадии по устранению влияния тонких шламов на основной процесс обогащения, как правило флотацию. Тонкие шламы в той или иной степени всегда ухудшают флотацию.

Для устранения отрицательного влияния шламов на процесс флотации сильвинитовой руды применяют различные способы [7]:

1) механическое отделение глинисто-карбонатных частиц от измельченной руды перед основной флотацией в гидроциклонах и гидросепараторах;

2) обработка поступающей на основную флотацию калийной руды селективно действующими реагентами-депрессорами, экранящими поверхность глинистых шламов и предотвращающими повышенную адсорбцию на них реагентов-собирателей (аминов);

3) флотационное отделение глинисто-карбонатных примесей перед основной флотацией с обработкой их различными реагентами-коллекторами;

4) комбинация вышеприведенных и специальных методов (электро- и магнитная сепарация и др.).

Флотационное обесшламливание руды основано на извлечении в пенный продукт сфлокулированных глинисто-карбонатных частиц, обработанных флокулянтom – полиакриламидом (ПАА) и реагентом-коллектором, которые гидрофобизируют поверхность шламов и усиливают их взаимодействие с воздушными пузырьками.

В качестве реагентов-коллекторов глинистых шламов предложено использовать ряд поверхностно-активных веществ (ПАВ), молекулы которых, обладая гетерополярной структурой, способны селективно адсорбироваться на глинистых частицах и снижать их гидрофильность. Известные реагенты-коллекторы глинистых шламов относятся к ПАВ различных классов [8].

Основным фактором, обуславливающим эффективность процесса флотационного обесшламливания, является гидрофобизирующее действие коллектора на глинистые шламы. Между собирательным и гидрофобизирующим действием ПАВ имеется полная корреляция. Максимальное собирательное и гидрофобизирующее действие реагентов-коллекторов достигается при их концентрации, соответствующей завершению формирования на поверхности глинистых частиц адсорбционного слоя из молекул и ионов ПАВ.

Собирательное действие ПАВ различных классов в качестве реагента-коллектора глинистых шламов нами изучалось в лабораторной флотационной машине конструкции «Механобр» с емкостью камеры 0,15 и 0,5 л на фосфоритовой руде, измельченной до –0,18 мм. Соотношение жидкой и твердой фазы во флотационной пульпе составляло 2,5 : 1,0. Реагенты-коллекторы вводились в глинисто-солевую дисперсию в виде 4%-ного водного раствора и перемешивались в течение 1 мин, после чего суспензию обрабатывали 0,05%-ным водно-солевым раствором флокулянта – полиакриламида и сосновым маслом, расход которых и время перемешивания во всех опытах были постоянными (40 и 10 г/т руды и 30 с). Флотацию шламов проводили на протяжении 3 мин.

В практике флотационного обесшламливания калийных руд широко используются неионогенные ПАВ оксиэтилированные алкилфенолы (ОЭАФ) и кислоты со степенью оксиэтилирования соответственно 25–35 и 60–75. Обладая пониженной чувствительностью к большим концентрациям электролитов, повышенной гидролитической и термической устойчивостью, высокой поверхностной активностью, оксиэтилированные эфиры алкилфенолов нашли применение при флотационном обогащении ряда руд и минералов. ОЭАФ вы-

пускался ранее в СССР, а ныне в России под названием препарат ОП, смачиватель ДБ, а за рубежом – игеноль, тритон X-100 и др.

Установлено, что с ростом степени окисления молекул коллектора существенно увеличивается их собирательная способность. Собирательная способность ОЭАФ с повышением температуры возрастает, однако при температуре 60°C и выше извлечение глинистых шламов в пенный продукт резко сокращается, что можно объяснить дегидратацией молекул собирателя при высоких температурах и уменьшением их адсорбции. Их собирательная способность практически не зависит от pH пульпы и наличия солей жесткости. Нами в качестве основного реагента-коллектора для флотационного обесшламливания фосфоритовой руды использованы неионогенные ПАВ – оксиэтилированный алкилфенол – препарат ОП-10, а также реагент СУП (ТУ РБ 14576842 002-95), по химическому составу он представлен смесью различных эфиров этиленгликоля.

Результаты опытов по флотационному обесшламливанию фосфоритовой руды представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2
Результаты шламовой и основной флотации фосфоритовой руды с применением в качестве собирателя шламов препарата ОП-10 (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 750 г/т, олеата натрия – 1000 г/т)

Расход ОП-10, г/т	Шламовая флотация, % P ₂ O ₅			Основная флотация. Концентрат от операции, % P ₂ O ₅	
	γ	β	ε	β	ε
0	1,4	17,4	1,4	19,3	90,1
200	1,8	19,7	2,5	20,8	91,3
400	3,8	19,9	11,4	21,1	92,4
600	11,8	21,0	13,4	22,8	94,0

Из табл. 2 и 3 видно, что метод предварительного обесшламливания флотацией глауконитовых, глинистых и других силикатсодержащих минералов демонстрирует хорошие результаты. Особенности этих результатов состоят в следующем:

– потери P₂O₅ со шламами при использовании в качестве собирателя ОП-10 (по извлечению) составляют 13,4%, реагента СУП – всего 9,6%, а при механическом обесшламливании (которое применялось на фосфорито-

вых обогатительных фабриках в России) – даже 27,8%;

– применение предварительного обесшламливания позволяет получить концентрат основной флотации с более высоким содержанием P₂O₅ (почти на 4%);

– выделенные в процессе шламовой флотации пенные продукты содержат 19,7–20,7% P₂O₅, т. е. могут быть использованы:

а) после сушки в распылительной сушилке в качестве активированной муки с повышенной усвояемостью фосфора;

б) для получения комплексных NPK-содержащих суспендированных удобрений, в которых 20–30% фосфатного компонента (вместо дорогостоящего и дефицитного удобрения) будет замещено активированной фосмукой.

Таблица 3

Результаты шламовой и основной флотации фосфоритовой руды с применением в качестве собирателя шламов реагента СУП (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 750 г/т, олеата натрия – 1000 г/т)

Расход СУП, г/т	Шламовая флотация, % P ₂ O ₅			Основная флотация. Концентрат от операции, % P ₂ O ₅	
	γ	β	ε	β	ε
400	2,8	20,1	3,2	21,8	92,0
600	5,4	20,0	6,1	22,3	93,3
800	7,1	20,3	8,1	22,5	93,6
1000	8,3	20,7	9,6	22,8	93,6
Механическое обесшламливание в гидроциклоне	27,8	14,7	27,8	18,8	85,3

Нашими исследованиями, выполненными ранее [2], показано, что фосфоритовые руды Республики Беларусь состоят в основном из фосфата, кварца и глауконита. В среднем минералогический состав желваковых фосфоритов следующий, %: фосфат – 5,30, кварц – 40–77, полевые шпаты – 5–65 и глауконит – 15–50. Из перечисленных минералов глауконит наряду с фосфатами имеет наименьшую твердость, вследствие чего при измельчении фосфоритов глауконит будет диспергироваться на тончайшие шламистые частицы, которые существенно ухудшают селективность флотации фторкарбонатапатита. Однако главным препятствием использования фосфатного сырья, содержащего повышенное количество глауконита, для производства экстракционной фосфорной кислоты

(ЭФК) и фосфорных удобрений является повышенное содержание в глауконите как закисного, так и окисного железа (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, Mg) $_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме глауконита, желваковые фосфориты содержат в небольших количествах и другие железосодержащие минералы: пирит FeS_2 , сидерит FeCO_3 , магнетит Fe_3O_4 .

В случае производства фосфорной кислоты методом сернокислотной экстракции серная кислота растворяет большую часть окислов железа и расходуется бесполезно. При избыточном содержании железа происходит резкое снижение извлечения P_2O_5 вследствие частичного выпадения в осадок в виде нерастворимого $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот высокодисперсный осадок затрудняет фильтрацию ЭФК, ухудшает физико-химические свойства удобрений и их усвояемость растениями. Из изложенного следует, что для получения качественных фосфорных и комплексных удобрений на основе фосфоритов из них в процессе обогащения в предварительных операциях должно быть удалено максимально возможное количество минералов, содержащих соединения железа. С этой целью нами изучена возможность обогащения белорусских желваковых фосфоритов с применением их магнитной сепарации. Главным носителем железа в фосфоритах Мстиславльского, Лобковичского и Ореховского месторождений является глауконит, который представляет собой парамагнитный минерал с удельной магнитной восприимчивостью $67 \cdot 10^{-6} - 114 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Фосфат и кварц практически немагнитны. Это позволяет достаточно эффективно выделять железосодержащие минералы, в основном глауконит, в высокоинтенсивном магнитном поле (табл. 4).

Таблица 4

Качественно-количественные показатели магнитного обогащения мытой желваковой пробы фосфоритов Мстиславльского месторождения

Продукты	H, Э	γ , %	P_2O_5 , %		Fe_2O_3 , %	
			β	ϵ	β	ϵ
Магнитные фракции						
1	8 000	3,8	4,3	0,9	16,2	16,5
2	8 500	6,8	4,1	1,5	14,1	25,7
3	9 000	3,5	5,8	1,1	12,6	11,8
4	9 500	1,6	8,6	0,7	10,9	4,7
5	10 000	1,1	12,0	0,6	9,0	2,7
6	12 000	1,6	14,9	1,3	14,1	3,0
Немагнитная фракция		81,6	21,0	93,9	1,6	35,6
Исходная руда		100,0	18,3	100,0	3,7	100,0

Магнитную сепарацию измельченной до –1 мм фосфоритовой руды проводили на магнитном сепараторе конструкции УП «Феррит» НАН Беларуси. Как видно из табл. 4, в результате магнитной сепарации получается немагнитная фракция, содержащая 21% P_2O_5 и 1,6% Fe_2O_3 при извлечении 1,6% P_2O_5 от исходной руды. Потери полезного компонента с магнитной фракцией составляют 6,1% от исходной руды. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности обесшламливания глауконито-песчаных фосфоритовых руд.

Результаты предварительных опытов по флотации исходной фосфоритовой руды крупностью –0,16 мм и немагнитной фракции этой руды, выделенной после сепарации руды в сильном магнитном поле, показывают, что флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды. Получаемые после флотации немагнитной фракции концентраты как основной, так и трех перечистных операций содержат на 2–3% P_2O_5 больше, чем концентраты исходной руды.

Заключение. Нами проведен анализ технологий действующих в Российской Федерации предприятий по переработке фосфоритов, который показал, что все они обладают двумя существенными недостатками:

1) содержание P_2O_5 в готовом продукте составляет всего 19–21%, такой продукт может быть использован только для получения фосфоритной муки, но не для качественного фосфоритного водорастворимого удобрения;

2) крайне низкое извлечение P_2O_5 в готовый продукт вследствие больших потерь P_2O_5 в процессе механического обесшламливания исходной фосфоритовой руды со шламами (до 38%).

Вместо малоэффективного метода механического обесшламливания фосфоритовой руды в гидроциклонах нами предложено применять два новых метода устранения отрицательного влияния тонкодисперсных шламов на процессы основной, контрольной и перечистных флотаций. Сущность их состоит в следующем:

– извлекать глауконитовые и глинистые минералы в голове технологического процесса путем их флотации с помощью специальных флотационных реагентов-коллекторов, в качестве которых используются неионогенные ПАВ;

– проводить предварительное обесшламливание исходной молотой руды путем ее сепарации в сильном магнитном поле с получением шламового продукта, пригодного для производства комплексных удобрений.

Литература

1. Беглов, Б. М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья на минеральные удобрения / Б. М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садыков // Химическая промышленность. – 2005. – № 9. – С. 453–468.

2. Получение высококачественных фосфоритовых концентратов из фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Труды конф., посвящ. 100-летию со дня рождения академика Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 59–65.

3. Можейко, Ф. Ф. Обогащение белорусских фосфоритовых руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 33–40.

4. Классен, В. И. Шламы во флотационном процессе / В. И. Классен, Д. И. Недоговоров, И. Х. Дебердеев. – М.: Недра, 1969. – 215 с.

5. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

6. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1983. – 512 с.

7. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.

8. Шевчук, В. В. Исследование действия некоторых ПАВ на физико-химические свойства глинисто-солевых дисперсий в связи с флотацией калийных солей: дис. ... канд. хим. наук / В. В. Шевчук. – Минск, 1977. – 155 л.

Поступила 03.03.2012