

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)

ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ-ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ ФОСФОРИТОВЫХ РУД

Исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (сосновое масло, реагент Т-66, спирты, капрол) на флотацию фосфоритов карбоксильными собирателями. Установлено, что при флотации фосфоритов талловым маслом в присутствии соснового масла или гексилового спирта с ростом их расхода увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента (P_2O_5) в пенный продукт.

The effect of different chemical nature foaming agent (pine oil, T-66 reagent, alcohols, kaprol) at the phosphate flotation carboxyl collectors was investigated. It was established that the main flotation concentrate yield, the flotation rate and extraction of useful components (P_2O_5) in the foam product increases during the phosphate flotation by tall oil in the presence of pine oil or hexyl alcohol with increasing its consumption.

Введение. Анализ работы обогатительных фабрик, перерабатывающих фосфоритовые руды, показывает, что путем промывки, дезинтеграции и обесшламливания измельченной руды может быть получен продукт с содержанием 18–21% P_2O_5 , пригодный только для получения фосфоритной муки. Для производства концентрата, предназначенного для получения фосфорных удобрений, содержащего не менее 24% P_2O_5 и имеющего пониженное содержание вредных примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CO_2), мытая фосфоритовая руда должна подвергаться дальнейшему обогащению методом флотации.

Флотация представляет собой метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различии физико-химических свойств поверхности минералов, выражающемся в различной способности минералов смачиваться водой. Находясь в тонкоизмельченном состоянии в водной среде, частицы одних минералов не смачиваются водой, а прилипают к содержащимся в воде пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, в то время как частицы других минералов смачиваются водой и тонут в ней, или находятся во взвешенном состоянии.

Флотационную способность минералов, т. е. степень смачиваемости минералов водой, можно изменять искусственно, обрабатывая их поверхность флотационными реагентами.

Флотационными реагентами называются химические вещества, которые вводятся в пульпу с целью регулирования и управления флотационным процессом. Они создают условия для избирательной флотации минералов, т. е. отделения полезных минералов от минералов пустой породы и друг от друга, а также обеспечи-

вают насыщение пульпы прочными воздушными пузырьками, которые поднимают на поверхность флотируемые минеральные частицы.

В зависимости от назначения флотационные реагенты условно делятся на пять групп: собиратели, пенообразователи, подавители, активаторы и регуляторы среды. Три последние группы флотореагентов объединяются под общим названием модификаторы [1–3]. Результаты наших исследований по влиянию различных реагентов-собирателей и модификаторов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритов изложены нами ранее [4, 5]. В настоящей работе представлены результаты исследований по действию различных органических реагентов-пенообразователей (вспенивателей) на процесс флотации желваковой фосфоритовой руды Мстиславльского месторождения.

Основная часть. Основным назначением реагентов-пенообразователей является увеличение дисперсности и стабилизации пузырьков воздуха в пульпе и повышение устойчивости пены, насыщенной частицами флотируемого минерала. Кроме основного действия, пенообразователи замедляют всплывание пузырьков, а иногда влияют на собирательное действие реагентов и прочность прилипания частиц к пузырькам.

Пенообразующим действием обладают органические вещества и неорганические электролиты. Для флотации минералов применяют в основном органические вещества, оказавшиеся наиболее эффективными.

Реагенты-пенообразователи представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ),

способные самопроизвольно адсорбироваться на поверхности раздела вода – воздух со снижением при этом поверхностной энергии.

Известно [6], что «чистые» жидкости не способны образовывать термодинамически устойчивую пену. Для образования устойчивых, обильных и высокодисперсных пен в жидкостях вводятся в сравнительно небольших количествах вспениватели (пенообразователи), облегчающие диспергирование газа в виде мелких пузырьков и повышающие устойчивость пенных пленок. Механизм образования пузырьков пены заключается в том, что на межфазной поверхности газообразного включения в жидкой среде, содержащей ПАВ, образуется адсорбционный слой, гидрофобная часть которого направлена к воздуху, а гидрофильная часть – в водную фазу. Скорость формирования этого слоя определяется скоростью диффузии молекул ПАВ из глубины раствора к поверхности включения. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул.

По способности образовывать устойчивые пены пенообразователи делятся на два типа:

1) пенообразователи первого рода. Это вещества (низшие спирты, кислоты, анилин, крезолы), молекулы которых в объеме раствора и в адсорбционном слое находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Образующиеся на их основе пены распадаются по мере истечения межпленочной жидкости. Стабильность их увеличивается с повышением концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, а затем снижается почти до нуля;

2) пенообразователи второго рода (мыла, синтетические ПАВ) образуют в воде коллоидные системы, и их пены обладают высокой устойчивостью.

В качестве пенообразователей первого рода широкое применение находят реагенты с гидроксильной полярной группой (различные спирты), так как она обладает сильными гидрофильными свойствами и обычно слабо закрепляется на поверхности минеральных частиц, а в то же время хорошо адсорбируется на границе раствор – газ, способствуя тем самым вспениванию раствора. Поэтому эти реагенты обладают слабыми собирательными свойствами, что благоприятно влияет на избирательность флотации.

Соединения, молекулы которых содержат карбоксильные полярные группы, а это карбоновые кислоты и их мыла, обладают не только значительными собирательными, но и сильными пенообразующими свойствами, причем у ненасыщенных гомологов пенообразующие

свойства выражены сильнее, чем у их предельных аналогов. Их даже принято называть реагентами пенообразователями-собирателями. Эта особенность карбоксильных собирателей позволяет осуществлять флотацию многих минералов, в том числе фосфоритов, без применения реагентов-пенообразователей. Однако наличие высоких пенообразующих свойств у такого рода собирателей сильно затрудняет, а иногда и исключает независимо от собирательного действия регулирование флотационного процесса, что вызывает осложнения в обогащении, особенно при транспортировании и обезвоживании флотационных продуктов.

Нами исследовано влияние пенообразователей различной химической природы (сосновое масло, Т-66, спирты, капрол) на флотацию желваковой фосфоритовой руды карбоксильными собирателями (талловым маслом, сульфатным мылом, олеатом натрия).

Результаты флотации, полученные при использовании постоянного количества соснового масла при различном расходе собирателя, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние соснового масла на флотацию фосфоритов в зависимости от расхода таллового масла (расход реагентов-регуляторов: сода – 3000 г/т, жидкое стекло – 1000 г/т)

Расход реагентов, г/т		Концентрат, % P ₂ O ₅			Хвосты, % P ₂ O ₅
талловое масло	сосновое масло	γ	β	ε	
2000	–	77,3	19,4	95,7	3,0
2000	50	78,3	19,2	96,1	2,7
1500	–	75,2	19,6	94,3	3,6
1500	50	76,9	19,4	95,2	3,2
1000	–	70,2	20,3	91,5	4,4
1000	50	72,8	19,9	92,6	4,1

Примечание. γ – выход; β – содержание; ε – извлечение. То же для табл. 2 и 3.

Из приведенных данных следует, что положительное действие пенообразователя более ярко выражено при меньших расходах таллового масла. Применение вспенивателя в количестве 50 г/т руды обеспечивает повышение выхода и извлечения фосфатного компонента в концентрат основной флотации при меньших расходах собирателя, а именно 1500 г/т вместо необходимых 2000 г/т в отсутствие соснового масла. Это является очень важным с точки зрения уменьшения расхода дорогостоящих и дефицитных реагентов-собирателей и улучшения экономических показателей флотационного обогащения фосфоритов.

Таблица 2

Влияние расхода пенообразователей на качественно-количественные показатели флотации мытой фосфоритовой руды талловым маслом (расход соды – 3000 г/т)

Расход реагентов, г/т			Концентрат, % P ₂ O ₅			Хвосты, % P ₂ O ₅
талловое масло	жидкое стекло	вспениватель	γ	β	ε	
Вспениватель – сосновое масло						
2000	1000	–	77,3	19,4	95,8	3,0
2000	1000	25	78,3	19,1	95,7	3,1
2000	1000	50	78,0	19,2	96,1	2,7
1500	1000	–	75,2	19,6	94,1	3,6
1500	1000	40	76,1	19,5	94,8	3,4
1500	1000	75	74,0	19,8	93,7	3,7
1500	1000	100	77,6	19,2	95,4	3,2
1500	1000	100	73,8	19,8	93,5	3,8
1000	750	–	70,2	20,3	91,5	4,4
1000	750	50	72,8	19,9	92,6	4,1
1000	750	100	77,5	19,1	95,0	3,4
Вспениватель – гексильовый спирт						
1000	750	25	69,3	20,8	92,2	4,0
1000	750	50	72,0	20,2	93,0	3,9
1000	750	75	74,3	19,7	93,7	3,8
Вспениватель – капрол						
1000	750	–	69,6	20,7	92,3	4,0
1000	750	50	73,4	19,8	93,0	4,1
1000	750	100	71,5	20,0	91,6	4,6
Вспениватель – Т-66						
1000	750	25	66,5	21,2	90,2	4,5
1000	750	50	71,1	20,2	91,8	4,4
1000	750	100	71,7	19,9	91,6	4,6

Влияние расхода реагентов-пенообразователей различной природы на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой руды талловым маслом приведены в табл. 2.

Во всех случаях прослеживается общая тенденция к увеличению выхода концентрата основной флотации и повышению извлечения полезного компонента с ростом расхода вспенивателя. Из исследованных пенообразующих соединений несколько лучшие результаты обеспечивают гексильовый спирт, и в особенности сосновое масло. Их действие, как уже указывалось выше, проявляется более ярко при пониженном расходе таллового масла, а именно 1000 г/т при расходе соснового масла 100 г/т. В этом случае обеспечивается увеличение выхода концентрата на 7% и повышение извлечения P₂O₅ на 3,5%. При этом качество концентрата существенно не меняется.

Введение вспенивателя существенно влияет также на кинетику флотации. Так, использование соснового масла (100 г/т) при расходе таллового масла 1000 г/т способствует сокращению времени основной флотации на ~1,5 мин. При этом за первые 2 мин значительно увели-

чивается выход концентрата (на ~18%) и извлечение полезного компонента (на ~21%).

При флотационном обогащении полезных ископаемых применяют смеси мицеллярных ПАВ с малорастворимыми органическими веществами – углеводородами, спиртами и т. п., которые являются более активными по сравнению с индивидуальными веществами. В частности, при флотации калийных руд используют сосновое масло, кубовый остаток от производства бутилового спирта и реагент Т-66. Известно, что действие этих соединений на вспениваемость растворов ПАВ связано с их коллоидной растворимостью (солюбилизацией) и определяется их концентрацией в системе. Введение в растворы анионных ПАВ солюбилизующих соединений обеспечивает значительное изменение параметров адсорбционного слоя. В присутствии солюбилизаторов в растворе происходит заметное снижение поверхностного натяжения, что облегчает пенообразование за счет более плотной упаковки молекул в адсорбционном слое, тем самым повышая его прочность. Поэтому представляло интерес изучить их влияние на пенообразующую способность сульфатного мыла.

Установлено, что из всех используемых добавок наибольшее действие на пенообразование сульфатного мыла оказывает кубовый остаток от производства бутилового спирта. Уже при расходе его 25 г/т руды высота пены повышается до 6,7 см против 5,0 см без него. При дальнейшем увеличении его концентрации в растворе до 50 г/т высота пены понижается до 5,9 см, а затем не изменяется. Что же касается соснового масла, то до 100 г/т оно практически не оказывает влияния на пенообразование, а затем при дальнейшем повышении его расхода происходит некоторое уменьшение высоты столба пены.

Введение электролитов в пенообразующую смесь, содержащую сульфатное мыло и органические добавки (сосновое масло, кубовый остаток) в количестве 1200 и 50 г/т соответственно, оказывает положительное действие на пенообразование, и с увеличением их концентрации высота пены сначала повышается до максимального значения, а затем уменьшается. Особенно ярко это выражено в присутствии Na_3PO_4 и Na_2CO_3 (рис. 1).

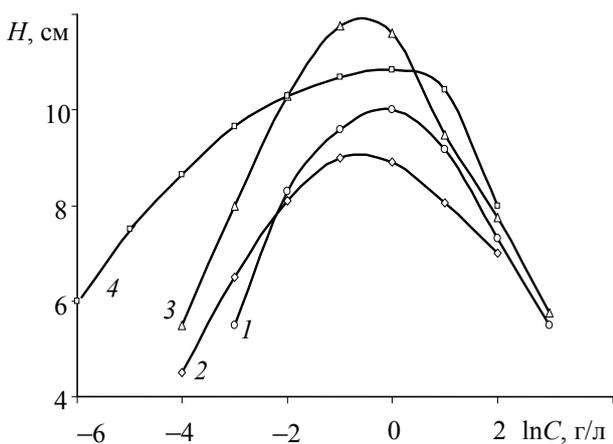


Рис. 1. Зависимость пенообразования сульфатного мыла в присутствии органических добавок (1, 4 – сосновое масло; 2, 3 – кубовый остаток) от концентрации неорганических электролитов: 1, 2 – Na_2CO_3 ; 3, 4 – Na_3PO_4

Процесс пенообразования базируется на явлении снижения поверхностного натяжения пенящихся растворов. Показано [7], что $d\sigma / dC$ (σ – поверхностное натяжение, C – концентрация раствора пенообразователя) для растворов, образующих устойчивую пену, является величиной отрицательной с большим абсолютным значением. Устойчивость пен, образованных в растворах ПАВ, тем выше, чем больше градиент концентрации между адсорбционным слоем Гиббса и объемом раствора.

В этой связи нами определена концентрационная зависимость поверхностного натяже-

ния водных и водно-солевых растворов низкомолекулярных жирных кислот и спиртов. Полученные изотермы представлены в полулогарифмической системе координат на рис. 2.

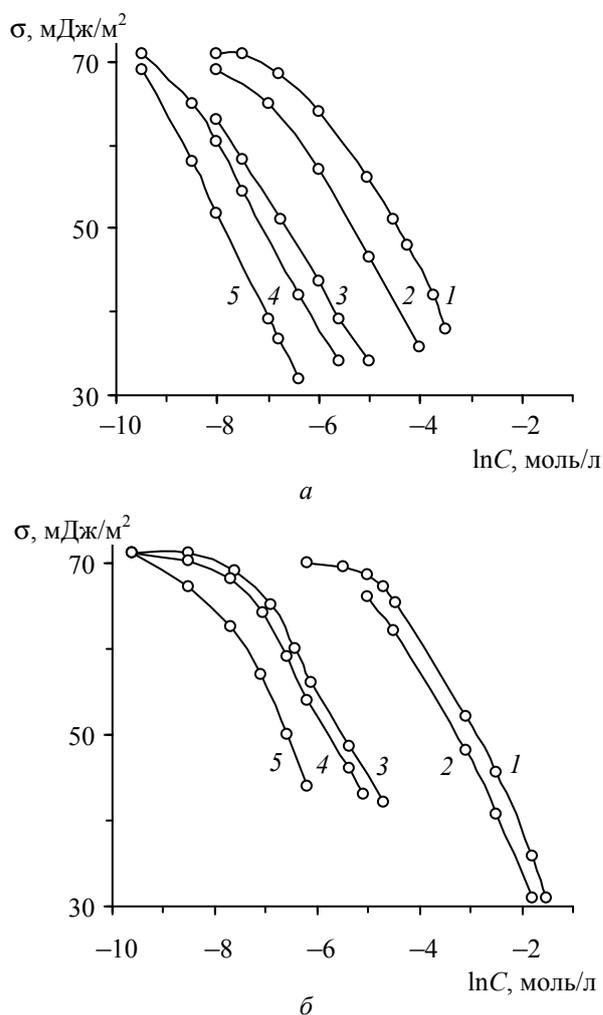


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных и водно-солевых растворов жирных кислот (а) и спиртов (б): а) 1 – водный раствор капроновой кислоты; 2, 3 – раствор капроновой кислоты с добавками NaCl (1 и 2 М); 4 – водный раствор каприловой кислоты; 5 – раствор каприловой кислоты с добавкой NaCl (2 М); б) 1, 3 – водные растворы амилового и гептилового спиртов; 2 – амиловый спирт с добавкой KCl (1 М); 4, 5 – раствор гептилового спирта с добавкой NaCl (1 и 2 М)

Как видно, повышение ионной силы раствора исследуемых ПАВ (как кислот, так и спиртов) вызывает смещение изотерм в область меньших концентраций лишь при значительных добавках электролитов. При этом вид изотерм не меняется, происходит лишь заметное снижение σ при соответствующих концентрациях ПАВ. Наблюдаемая разность увеличивается

по мере повышения концентрации раствора пенообразователя.

Положительный эффект алифатических спиртов и неорганических электролитов на пенообразование сульфатного мыла объясняется способностью спиртов сольбилизоваться в мицеллах мыл и влиянием электролитов на уменьшение концентрации ПАВ, при которых происходит насыщение адсорбционного слоя, что приводит к созданию более прочного адсорбционного слоя на границе газ – жидкость, следствием чего является повышение пенообразования и стабильности пены.

Пенообразующая способность сульфатного мыла в присутствии спиртов коррелируется с флотационными показателями фосфоритовой руды. Проведенные исследования показали (табл. 3), что при введении спиртов (кубовый остаток, Т-66) в количестве 25 г/т извлечение P_2O_5 в концентрат повышается до 93,5 и 95,4 мас. % против 92,9 мас. % без них, а его содержание – до 21,0–22,6 мас. % против 20,5 мас. %. Такое же действие оказывает и сосновое масло.

Таблица 3

Влияние соснового масла, Т-66, кубового остатка от производства бутиловых спиртов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой руды (содержание P_2O_5 в руде – 15,04 мас. %, расход жидкого стекла – 750 г/т, сульфатного мыла – 1000 г/т)

Расход реагентов, г/т		Концентрат, % P_2O_5			Хвосты, % P_2O_5
сода	вспениватель	γ	β	ε	
Сосновое масло					
3000	–	68,7	20,4	93,1	2,1
3000	10	69,2	20,7	95,2	2,3
3000	25	67,8	21,4	96,0	1,8
3000	100	66,3	21,8	96,1	1,7
1000	–	68,1	20,5	92,9	3,3
Т-66					
1000	25	66,3	21,4	94,4	2,5
1000	100	66,4	21,6	95,4	2,1
1000	150	66,3	21,7	95,7	2,0
Кубовый остаток					
1000	25	67,0	21,0	93,5	3,0
1000	50	66,8	21,1	93,7	2,8
1000	100	66,4	21,3	94,0	2,7

Таким образом, показано, что введение органических добавок в сульфатное мыло повышает его пенообразование, что сказывается положительно на качественно-количественных показателях при флотации желваковых фосфоритовых руд.

Изучение влияния различных реагентов-пенообразователей на показатели флотации фосфоритов олеатом натрия – самого эффективного собирателя фосфатного минерала, показало, что в данном случае все исследованные вспениватели при изученных расходах не оказывают какого-либо заметного положительного влияния на параметры обогащения и сокращение расхода основного флотореагента – олеата натрия. Даже такой пенообразователь, как сосновое масло, по сравнению с его действием на флотацию фосфоритовой руды талловым маслом и сульфатным мылом практически не проявляет положительного влияния.

При более высоких расходах соснового масла (200 г/т руды) заметно некоторое повышение извлечения P_2O_5 в пенный продукт на 0,9%, но при этом ухудшается качество концентрата по P_2O_5 на ~1%. Видимо, при флотации фосфоритов олеатом натрия, сочетающим в себе собирательные и пенообразующие свойства, дополнительное введение постороннего вспенивателя с целью улучшения флотационных показателей основной флотации не является необходимым. Введение в процесс флотации олеатом натрия спиртовых вспенивателей играет роль при обезвоживании и фильтрации, сгущении продуктов флотации.

Проведены также исследования по повышению качества концентрата основной флотации фосфоритов олеатом натрия. Показано, что уже в результате первой перемешки удается получить фосфоритовый концентрат с содержанием P_2O_5 выше 24%. С целью дальнейшего улучшения качества концентрата были изучены условия второй перемешки. Показано, что в результате второй перемешки без дополнительного введения реагентов получается концентрат с содержанием 25,3% P_2O_5 и извлечением 90,4% от операции. Но в этом случае в промышленном продукте остается повышенное содержание P_2O_5 (15,8%). Для того чтобы увеличить извлечение P_2O_5 (до 94%) на этой стадии и получить концентрат хорошего качества (~25%), во вторую перемешку следует вводить дополнительное количество олеата натрия.

Необходимо отметить, что как и на основной флотации, так и на перемешках большое значение имеет Т : Ж. Разжижение пульпы до 1 : 6 приводит к снижению извлечения, ухудшению качества концентрата. В более плотной пульпе (Т : Ж = 1 : (2–3)) уменьшается расход реагентов и сокращается продолжительность флотации. Введение гексилового спирта на стадии второй перемешки оказывает положительное действие и повышает извлечение P_2O_5 в концентрат.

В процессе третьей перемешки без дополнительного введения реагентов можно достичь лишь 50%-ного извлечения P_2O_5 от операции. Дополнительное введение реагентов на этой стадии процесса заметно способствует улучшению показателей флотации. Как видно из табл. 4, введение соды, жидкого стекла и олеата натрия, даже каждого в отдельности, позволяет увеличить извлечение P_2O_5 в готовый продукт при сохранении высокого качества. Лучшие результаты получены при расходе 0,5 кг/т соды, 0,25 кг/т жидкого стекла, 0,1 кг/т олеата натрия. Извлечение P_2O_5 при этом достигает 94,2% от операции. Чтобы уменьшить потери P_2O_5 с отвальными отходами, были проведены контрольные перемешки хвостов основной флотации олеатом натрия. Установлено, что перефлотацией камерного продукта с дополнительным расходом реагентов можно получать отвальный продукт с содержанием ~1% P_2O_5 , независимо от условий основной флотации. При этом извлекается около 80% P_2O_5 с содержанием P_2O_5 в концентрате 7%, который затем направляется в процесс основной флотации.

Таким образом, перемешивающие операции позволяют получить высококачественный фосфоритовый концентрат с содержанием P_2O_5 около 27%, с высоким извлечением фосфатного минерала в готовый продукт (90–94% от мытой руды).

Заключение. Повышение эффективности процесса флотации может быть достигнуто путем применения сочетаний различных поверхностно-активных веществ. Обобщая литературные сведения и наши экспериментальные данные, принципы комбинирования новых реагентов-собирателей и пенообразователей при флотации фосфоритовых руд можно сформулировать следующим образом:

– основным компонентом сочетания поверхностно-активных веществ при флотации фосфоритов являются карбоновые кислоты (ненасыщенные, насыщенные, нормального и изостроения, монокарбоновые, дикарбоновые) и их мыла;

– добавление к карбоновым мылам спиртов повышает поверхностную активность мыл и регулирует свойства флотационной (трехфазной) пены. Сами спирты собирательным действием не обладают. Кроме того, спирты пептизируют тонкие шламы;

– из исследованных пенообразователей лучшие результаты при флотации фосфоритов

талловым маслом достигаются в присутствии соснового масла и гексилового спирта, с ростом расхода которых увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента (P_2O_5) в пенный продукт;

– при флотации фосфоритов сульфатным мылом наиболее эффективными пенообразователями являются сосновое масло и Т-66. Спиртовая фракция при изученных расходах не оказывает заметного влияния на флотационные показатели фосфоритов;

– при флотации фосфоритов самым эффективным собирателем – олеатом натрия, сочетающим в себе хорошие собирательные и пенообразующие свойства, дополнительное введение пенообразователя не требуется.

Литература

1. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
2. Классен, В. И. Обогащение руд / В. И. Классен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
3. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
4. Можейко, Ф. Ф. Влияние химической природы реагентов-собирателей на качественно-количественные показатели флотации фосфоритов / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г. / Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2009. – С. 332–336.
5. Влияние реагентов-модификаторов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовых руд / Е. А. Дурейко [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2009. – С. 28–37.
6. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
7. Клейтон, В. Эмульсии / В. Клейтон. – М.: Издательство, 1950. – 450 с.

Поступила 03.03.2012