

УДК 622.364:622.765

Ф. Ф. Можейко, доктор химических наук, 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)

ОБОГАЩЕНИЕ ФОСФОРИТОВЫХ РУД ПО СХЕМЕ АНИОННО-КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

Показана возможность флотации чистых минералов кварца, кальцита, составляющих основную массу желваковых фосфоритных руд, катионными реагентами-собирателями. Отмечено, что соли высших алифатических аминов обладают высоким адсорбционным средством к поверхности кварца, что создает возможность обогащения крупнооблагодатных слабо раскристаллизованных фосфоритов методом катионной флотации или катионной доводки анионного концентрата, предварительно обработанного для десорбции собирателя серной или фосфорной кислотами.

The possibility of flotation of pure minerals quartz and calcite, which make up the great bulk of zhelyakovyyh phosphorite ores, by cationic collectors was shown. It was noted that the salts of higher aliphatic amines have a high adsorption affinity with the quartz surface, which creates the possibility of enriching enlarge weakly glacial phosphorites by cationic flotation or cationic refinement of anionic concentrate, previously treated by sulfuric or phosphoric acid for collectors desorption.

Введение. Ранее проведенными исследованиями показано [1, 2], 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 руд. В связи с этим выполнены разносторонние теоретические и технологические исследования в области флотации, магнитной сепарации, термического воздействия и др. [3–8].

Основными методами обогащения фосфоритных руд являются промывка, разделение в тяжелых суспензиях и флотация. К перспективным методам переработки и обогащения фосфоритов относят термическую обработку и магнитную сепарацию.

Основным вопросом флотации фосфоритных руд является реагентный режим: вид, расход и сочетание применяемых реагентов. В определенных случаях этот режим тесно связан со схемами флотации и применяемыми флотационными аппаратами.

Для флотации фосфоритов применяют реагенты, обычные для флотации других несulfидных руд. В качестве собирателей используют различные поверхностно-активные вещества с солидофильной полярной группой (т.е. группой, способной взаимодействовать с поверхностью определенных минеральных частиц), как правило, реагенты

с карбоксильной полярной группой, т.е. анионного типа.

В отличие от фторапатита минералы типа фторкарбонатапатита имеют очень развитую поверхность за счет наличия трещин и большого числа микропор. Так, удельная поверхность апатита Хибинского массива составляет 1 м²/г, а у фторкарбонатапатитов фосфоритных руд она колеблется от 1,5 до 20 м²/г. Этим объясняется высокая адсорбционная способность фторкарбонатапатитов по отношению к анионоактивным собирателям. Экспериментально установлено, что по степени адсорбции карбоксильного собирателя минералы различных генетических типов располагаются в следующий убывающий ряд: фторкарбонатапатит желваковых фосфоритов – фторкарбонатапатит ракушечных фосфоритов – фторкарбонатапатит пластовых фосфоритов – хибинский фторапатит. Однако флотационная активность указанных минералов под влиянием карбоксильного собирателя изменяется в обратном порядке. Почти полный перевод в пену хибинского апатита достигается при расходе собирателя в пределах 100–200 г/т, а для флотации фосфатов требуется от 1000 до 2000 г/т и более.

Основная часть. В качестве анионоактивных реагентов-собирателей для флотации фосфатсодержащих руд применяют дешевые и доступные многотоннажные промпродукты лесохимической промышленности (сульфатное мыло, таловое масло или продукты их переработки). Однако, чтобы получить высококачественный флотационный концентрат методом анионной флотации, требуется высокодисперсная тонина помола. Это в свою

очередь приводит к существенным затратам на измельчение руды, значительным трудностям сгущения, фильтрования и сушки, потерям фосфата со сливами сгустителей и отходящими газами.

В связи с этим возникает необходимость изыскания реагентных режимов, изучения условий и схем обратной флотации кварца, кальцита, в том числе выявления возможности их разделения с фосфатом катионоактивными реагентами-собираателями, как одного из вариантов селективного обогащения крупнозернистых исходных желваковых руд с получением качественного фосфоритового концентрата и хорошего извлечения.

Учитывая данные минералогического анализа исследованных минералогических проб Мстиславльского, Лобковичского, Ореховского месторождений по содержанию карбонатов, которое иногда достигает 15% ($5\% \text{CO}_2$ для первых двух и $3\% \text{CO}_2$ для Ореховского) вначале была исследована возможность обратной селективной карбонатно-фосфоритовой флотации с использованием тонкоизмельченной руды (содержание фракции $-0,074 \text{ мм}$ 78%) анионоактивными реагентами-собираателями, а именно талловым маслом в количестве 200 г/т руды в присутствии щелочных реагенто-регуляторов.

Камерный продукт подвергался дальнейшей фосфоритовой флотации при pH 8–8,5, создаваемом содой. Депрессор кварца: жидкое стекло – 700 г/т. Собиратель: талловое масло – 2400 г/т, керосин – 1700 г/т, сосновое масло – 30 г/т. Время основной флотации 10 мин с тремя перемешиваниями концентрата.

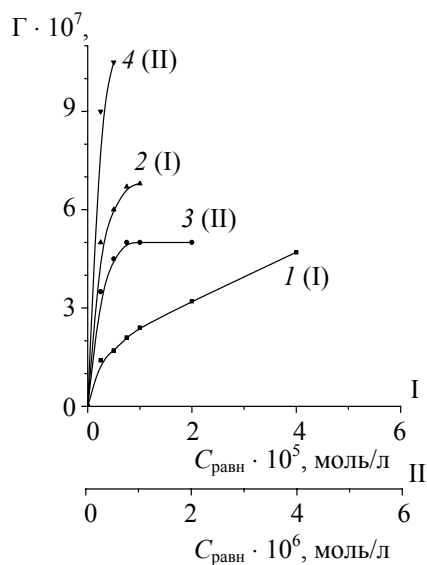
Как показано ранее [2], кварц составляет основную массу руды (29–85%) Мстиславльского и Лобковичского, (70–81) Ореховского месторождений фосфоритов. Минерал имеет трехмерную каркасную структуру. Основные решетки кварца – кремнекислые тетраэдры. Центральный ион – кремний и окружающие его четыре атома кислорода, связанные между собой прочной ковалентно-ионной связью. Прочные связи между тетраэдрами и внутри их обуславливают механическую прочность, высокую стойкость к действию химических реагентов и температуры. При сколах связи $\text{SiO}\cdots\text{SiO}$ разрываются, и возникает избыток отрицательного либо положительного заряда, обуславливающие его активность к ионогенным реагентам-собираателям.

На селективность флотационного обогащения фосфатного сырья и качество конечного продукта оказывает большое влияние состояние поверхности минеральных зерен

составляющих компонентов (фосфата, кварца и др.). Введение регуляторов во флотационный процесс вызывает изменение электроповерхностных свойств твердой фазы, потому что появляющиеся в жидкой фазе новые ионизированные заряженные частицы в соответствии с физико-химическими законами взаимодействуют с поверхностью минералов, также несущей электрический заряд. Так, в результате существенного понижения pH изменяется химический состав сырья и существенно перестраивается двойной электрический слой флотирующихся минералов. Методом электроосмоса по [9] определен электрокинетический потенциал чистых минералов, составляющих фосфоритные руды в интервалах pH жидкой фазы 2,5 и 7,6. Зависимость ξ -потенциала от pH среды имеет сложный характер. Так, ξ -потенциал кварца (размер частиц $-0,05 \text{ мм}$) при pH = 7,6 имеет положительный знак и довольно высок (25,3 мВ). При понижении pH до 2,5 достигается изoeлектрическое состояние и происходит перезарядка поверхности кварца, увеличение отрицательного заряда до $-18,4 \text{ мВ}$. Такое поведение кварца обусловлено, видимо, изменением химического состава поверхностного слоя при разрушении микропленок фосфата, примазок кальцита и оксидов железа, а также диссоциацией силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$ в кислой среде.

Подобное поведение кварца в слабокислых растворах наблюдалось многими исследователями. При изменении pH, регулируемого серной кислотой, изменяется смачиваемость поверхности кварца, о чем свидетельствует снижение краевого угла смачивания с 33 до 0° , при этом относительная работа адгезии повышается до 1, что свидетельствует о полной гидрофилизации поверхности кварца под влиянием химического воздействия. Понижение pH вызывает резкий рост ξ -потенциала фосфатного минерала.

Благодаря низкой изoeлектрической точке кварца реагенты-собиратели катионного типа, в частности соли высших алифатических аминов, имеют достаточно высокое сродство к его поверхности. Как видно из рисунка, адсорбция хлоридов алифатических аминов на поверхности данного минерала характеризуется значениями, сопоставимыми с величинами адсорбции ПАВ, применяемых в процессах флотационного обогащения различных руд. Наблюдаемая адсорбционная активность аминов в отношении кварца позволяет использовать их в качестве реагентов-собираателей, обеспечивающих высокое извлечение этого минерала.



Изотермы адсорбции хлоридов алкиламмония на кварце при 25°C:
 1 – C₁₂; 2 – C₁₄; 3 – C₁₆; 4 – C₁₈

Важным условием успешного разделения фосфатного минерала и кварца является правильная подготовка руды перед флотацией. Считается, что оптимальным флотационным размером частиц кварца в пульпе является крупность в пределах +0,21–0,01 мм. Более крупные частицы больше 0,2 мм могут отрываться от пузырьков и ухудшать тем самым качество фосфоритового концентрата (камерного продукта). Присутствие шламов крупностью –0,01 мм также нежелательно, так как оказывает вредное влияние на процесс катионной флотации. Иногда крупность обесшламливания повышается до –0,04 мм.

Флотация фосфоритов катионными собирателями по сравнению с анионной схемой имеет некоторые преимущества, и прежде всего это возможность ведения процесса в широком интервале температур, что имеет немаловажное значение в наших климатических условиях. Как показали исследования [3], снижение температуры пульпы с 20 до 10°C уменьшает извлечение P₂O₅ не более чем на 1,0–1,5%. При дальнейшем снижении температуры до 5°C она падает еще на 0,5%. При анионной флотации фосфоритов температура пульпы, как известно, не должна понижаться ниже 15–18°C.

Интересные результаты получены по флотации минералов кварца, фосфорита амиинами в зависимости от pH среды (табл. 1). Влияние ионов H⁺ и OH⁻ проявляется специфично в процессе флотации. Отличаясь высокой адсорбционной способностью, они могут изменять гидратированность и электрические свойства поверхности, условия сорбции катионного собирателя. Максимум флотуемости кварца

достигается при pH 6,5–8. Так, при pH = 4 выход кварца составляет 34%, тогда как в интервале 7–8 – 85–86% и затем понижается. Флотуемость фосфата катионоактивным собирателем во всем изученном диапазоне значений pH очень низкая. Максимальный выход его в концентрат составляет 5% при pH 11.

Таблица 1

Влияние pH среды на флотуемость чистых минералов катионным собирателем в количестве 100 г/т

pH	Выход, %		
	Фосфат	Кварц	Гипс
4	4	34	90
5	–	52	88
6	3	83	86
7	–	85	86
8	4	86	80
9	–	82	74
10	–	72	66
11	5	68	56

Для исследований катионной флотации желваковых фосфоритов была представлена проба Мстиславльского месторождения. Это оказались крупные желваки 48×68×72 мм фосфоритов с примесью песка, глауконита, кальцита. После дробления на щековой дробилке руда измельчалась в шаровой мельнице по классу –0,16 мм с таким расчетом, чтобы избежать большого переизмельчения и не допустить образования значительного количества тонкодисперсных фракций, так называемых шламов, оказывающих вредное влияние на процесс катионной флотации. Проба имела следующий химический состав, %: SiO₂ – 39,59; Al₂O₃ – 0,98; Fe₂O₃ – 2,73; P₂O₅ – 18,3; CaO – 27,90; MgO – 0,80; SO₃ – 0,76; Na₂O – 0,64; K₂O – 0,65; п.п.п. – 6,70; сумма – 99,8.

Данные сухого отсева измельченных желваков флотационного помола –0,16 мм представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты ситового анализа желваков флотационного помола –0,16 мм

Размер частиц, мм	Выход фракции, %	Суммарный выход, %	Содержание P ₂ O ₅ , %
–0,063	2,3	2,3	10,6
–0,071+0,063	1,3	3,6	15,4
–0,09+0,071	2,0	5,6	18,5
–0,1+0,09	35,0	40,6	17,3
–0,125+0,1	29,8	70,4	16,7
–0,16+0,125	23,9	94,3	18,1
+0,16	4,8	99,1	17,3

Для всесторонней характеристики флотационного процесса обогащения фосфоритных руд при использовании катионных собирателей изучено влияние на качественно-количественные показатели флотации тех факторов, которые являются определяющими в достижении приемлемых параметров обогащения. Исследование влияния длины углеводородного радикала катионного собирателя на флотацию фосфоритов показало (табл. 3), что лучшие результаты можно получить, применяя в качестве собирателя ацетаты алифатических аминов с длиной углеводородной цепи C_{12} – C_{14} . Водные растворы этих реагентов представляют собой высокодисперсные коллоидные системы, обладающие высокой текучестью, что обеспечивает их нормальную дозировку при осуществлении флотационного процесса.

Эффективность их использования практически не зависит от температуры исходных растворов в интервале 20–70°C. Более длинноцепочечные амины C_{16} – C_{18} образуют структурированные коллоидные растворы, применение которых наиболее эффективно в виде нагретых водных растворов, так как в этом случае проис-

ходит разрушение их первоначальной структуры, а следовательно, повышение их дисперсности. Это, в свою очередь, облегчает их дозировку и обеспечивает более равномерное распределение во флотационной пульпе и взаимодействие с минералом. Следует отметить, что при использовании более длинноцепочечных собирателей необходим больший их расход. Значительное влияние на показатели флотационного процесса оказывает введение пенообразователей. Применение в качестве вспенивателей соснового масла при расходах 20–40 г/т увеличивает выход флотационного продукта и извлечение P_2O_5 в 1,5–2 раза.

Наибольшее влияние на извлечение полезного компонента оказывает расход собирателя (табл. 4). Как видно из табл. 4, при увеличении расхода реагента-собирателя от 200 до 600 г/т извлечение P_2O_5 возрастает более чем в 2 раза и достигает в присутствии соснового масла 80–86%. Содержание P_2O_5 в концентрате остается практически постоянным (~21%), но при этом оно значительно снижается в камерном продукте (~в 1,5 раза) и составляет 8,7%.

Таблица 3

Влияние длины цепи солей высших алифатических аминов на показатели флотации фосфоритов Мстиславльского месторождения

Расход реагентов, г/т			Концентрат, % P_2O_5			Камерный продукт β , % P_2O_5	рН пульпы
Собиратель Армак-Д	Депрессор крахмал	Вспениватель сосновое масло	γ	β	ϵ		
C_{12}	300	300	45,8	21,1	50,6	15,1	9,5
	400	400	55,4	20,4	67,5	12,2	4,5
	400	300	56,6	20,1	67,7	12,6	9,5
	600	–	40	64,9	21,0	80,0	9,7
C_{16}	300	300	Флотация не идет				9,5
	600	300	22,8	Флотируется медленно			9,5
	400	300	46,6	19,9	54,3	14,6	4,5

Примечание. γ – выход продукта, β – содержание P_2O_5 , ϵ – извлечение. То же для табл. 4 и 5.

Таблица 4

Влияние расхода уксусного амина C_{12} на качественно-количественные показатели флотации желваковых фосфоритов

Расход реагентов, г/т			Концентрат, % P_2O_5			Камерный продукт, % P_2O_5
Амин C_{12}	Крахмал	Сосновое масло	γ	β	ϵ	
200	300	–	19,9	20,3	24,1	15,8
300	300	–	30,2	20,5	36,6	15,4
300	400	–	28,3	21,1	37,3	14,0
400	300	–	36,6	21,2	44,3	15,4
200	300	20	35,7	21,0	42,6	15,7
200	400	20	41,9	20,7	49,1	15,5
300	300	30	49,3	21,1	57,7	15,0
300	300	20	45,8	21,1	50,6	15,1
300	400	30	49,8	20,7	60,4	13,5
400	400	40	59,1	20,0	67,5	13,9
600	400	60	69,1	20,0	80,3	10,9
400	–	27	52,9	20,1	63,1	13,2
500	–	33	60,1	19,8	77,4	8,7
600	–	40	64,9	21,0	79,9	9,7
600	–	60	63,1	21,2	85,8	9,7

Таблица 5

**Результаты перечистки концентратов анионной флотации
(собиратель – талловое масло) с использованием катионного собирателя**

Расход реагентов, г/т				Содержание P ₂ O ₅ в исходной руде, %	Концентрат, % P ₂ O ₅			Промпродукт, % P ₂ O ₅	
Армак С ₁₂	Крахмал	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄		γ	β	ε	β	ε
500	500	6250	–	16,8	58,2	19,2	64,3	14,8	35,7
400	400	6250	–	21,6	58,1	22,8	60,7	20,7	39,3
400	300	–	500	24,0	65,0	24,5	66,5	22,9	33,5
350	350	–	500	24,6	82,1	26,5	84,0	23,2	16,0

Известно, что одним из способов повышения селективности флотационного процесса и качества получаемого концентрата является применение реагентов, депрессирующих частицы пустой породы. В качестве реагентов-депрессоров нами использовались натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и крахмал. Использование этих реагентов в достаточно широком диапазоне расхода (от 300 до 600 г/т) не оказывает заметного влияния на показатели флотации. Последнее наряду с ранее сказанным свидетельствует о чрезвычайно тонкой вкрапленности фосфата в сопутствующие породообразующие минералы и невысокой степени раскристаллизации фосфоритовой руды.

Это подтверждается данными исследований минерального состава фракций +0,5; –5+1; –1 мм (при измельчении до –0,074 мм) желваков фосфоритов Мстиславльского месторождения. По данным [7, 10] проба желваков фосфоритов Мстиславльского месторождения по сравнению с фосфоритной плитой Лобковичского месторождения имеет более слабую раскристаллизацию. Сростки кварца с корочками фосфата в измельченных до –0,074 мм желваках классов –5+1 и –1 мм составляют 56,2 и 81,5% соответственно, тогда как в фосфоритовой плите только 5–7%.

Слабая раскристаллизация представленной для флотационных исследований пробы фосфоритовой руды даже при тонком ее измельчении и высокая степень гидрофобизации поверхности кварца солями алифатических аминов явились причиной не обратной, как это обычно наблюдается при использовании катионных собирателей, а прямой флотации, обеспечивающей концентрирование полезного компонента в пенном продукте.

Как известно, действие катионных реагентов-собирателей зависит от pH флотационной пульпы. Соли жирных аминов проявляют наибольшую адсорбционную и флотационную активность и образуют достаточно устойчивую пленку на минералах в области pH 2–8.

С целью повышения качества получаемого продукта нами проведены также исследования по отработке метода катионной доводки ани-

онного концентрата. Анионная флотация проводилась в обычном режиме с использованием таллового масла. Были проведены две перечистки концентрата. Концентрат после второй перечистки подвергался обесшламливанию путем декантации высокодисперсной фракции, затем обрабатывался серной кислотой при перемешивании в течение 2 мин (Т : Ж = 1 : 2). Расход серной кислоты составлял 0,5 кг/т руды. Обезвоженный продукт подвергался катионной флотации с использованием в качестве собирателя уксуснокислого додециламина марки «Армак». В качестве депрессора использовался крахмал.

Проведены перечистки анионного концентрата с помощью катионного собирателя с использованием фосфорной кислоты, вводимой непосредственно во флотационную пульпу при осуществлении перечистки. При этом концентрат не обесшламливался, а флотация проводилась с обязательным использованием депрессора. Результаты перечисток анионного концентрата с применением катионного собирателя представлены в табл. 5. Как видно из табл. 5, лучшие результаты получены при перечистке анионного концентрата, обработанного серной кислотой.

Заключение. На примере флотации желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения показано, что флотация фосфата из исходной руды по анионной схеме не позволяет достичь высоких качественно-количественных показателей обогащения. Показано, что чистые минералы кварц, кальцит, составляющие основную массу фосфоритной руды, хорошо флотируются катионоактивными собирателями. Достигнут 95–98%-ный выход их в пенный продукт. Оптимум их флотируемости достигается при pH 6,5–8. Флотация фосфатного минерала составляет всего 5%. Отмечено, что соли высших алифатических аминов обладают высоким адсорбционным средством к поверхности кварца. Выявлена корреляционная зависимость между флотируемостью и гидрофобностью его поверхности.

Показана принципиальная возможность обогащения слабо раскристаллизованных

закрупненных желваковых фосфоритов методом катионной флотации с использованием в качестве реагентов-собирателей аминов жирного ряда. Лучшим собирателем являются соли аминов с длиной гидрофобного радикала C_{12} – C_{14} при расходе 400–600 г/т. Получен фосфоритовый концентрат с содержанием P_2O_5 23–24% при извлечении 80–86% от исходной руды. Установлено, что высокая прочная гидрофобизация поверхности кварца аминами вследствие слабей раскристаллизации желваковой пробы фосфоритовой руды позволяет флотировать кварц с корочками фосфата, что и обеспечивает концентрирование полезного компонента в пенном продукте. Проведены исследования по отработке метода катионной доводки анионного концентрата по схеме анионно-катионной флотации с десорбцией анионного собирателя серной и фосфорной кислотами. Лучшие результаты достигаются при катионной перемывке концентрата, обработанного серной кислотой. Получен 26,5–27,4%-ный фосфоритовый концентрат по P_2O_5 с извлечением до 84% от операции.

Литература

1. Можейко, Ф. Ф. Получение высококачественных фосфоритовых концентратов из фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко, Э. Ф. Коршук, И. И. Гончарик, Т. Н. Поткина // Тр. конф., посв. 100-летию со дня рожд. академика Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 59–65.
2. Можейко, Ф. Ф. Обогащение белорусских фосфоритных руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2008. – № 4. – С. 33–40.
3. Ратобыльская, Л. Д. Обогащение фосфоритных руд / Л. Д. Ратобыльская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
4. Классен, В. И. Обогащение руд / В. И. Классен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
5. Шохин, В. Н. Флотационно-химическое обогащение фосфоритных руд / В. Н. Шохин, Н. К. Шувалова. – М.: Наука, 1991. – 206 с.
6. Абрамов, А. А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых / А. А. Абрамов. – М.: Изд-во МГГУ, 2004. – 510 с.
7. Беглов, Б. М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья на минеральные удобрения / Б. М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садьков // Химическая промышленность. – 2005. – № 9. – С. 453–468.
8. Ангелов, А. И. Перспективы обеспеченности промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов, Д. П. Алейнов, Б. В. Левин // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 16–17.
9. Классен, В. И. Шламы во флотационном процессе / В. И. Классен, Д. И. Недоговоров, И. Х. Дебердеев. – М.: Недра, 1969. – 215 с.

Поступила 04.03.2011