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

ВЛИЯНИЕ АПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КАЧЕСТВЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ ЖЕЛВАКОВЫХ РУД

Приведены результаты исследований по обогащению желваковых фосфоритов методом флотации, который включает комбинированное применение гетерополярных карбоксильных реагентов-собирателей в смеси с аполярными веществами типа керосина и малорастворимых в воде ПАВ. Показано, что применение такого режима позволяет повысить содержание P_2O_5 в концентрате и его извлечение, увеличивает скорость флотации фосфоритов и позволяет значительно повысить верхний предел крупности флотируемых частиц, а также оказывает существенное влияние на устойчивость и кинетику разрушения флотационных пен, образующихся при использовании в качестве реагентов-собирателей анионных ПАВ.

The results of studies of nodular phosphorites enrichment by flotation, which includes the combined use of heteropolar carboxyl reagent collector mixed with apolar substances like kerosene and slightly water-soluble surfactants. It was shown that the use of this regime allows to increase the content of P_2O_5 in concentrate and recovery, increases the rate of flotation of phosphate rock and can significantly increase the upper limit of the particle size of float, and has a significant impact on the stability and kinetics of the destruction of flotation foams produced using anionic surfactants as reagents collector.

Введение. Анализ работы обогатительных фабрик, перерабатывающих фосфоритные руды, показывает, что путем промывки, дезинтеграции и обесшламливания измельченной руды может быть получен продукт с содержанием 18-21 мас. % P_2O_5 , пригодный только для получения фосфоритной муки [1, 2]. Для получения концентрата, предназначенного для производства фосфорных удобрений, содержащего не менее 24 мас. % P_2O_5 и незначительное количество вредных примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, CO_2), мытая фосфоритная 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 пуль-

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

Ассортимент флотационных реагентов, применяемых в настоящее время для флотации полезных ископаемых, весьма разнообразен. Среди них встречаются органические и неорганические вещества, естественные продукты и синтетические соединения, хорошо растворимые и практически нерастворимые в воде.

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. Условность такой классификации заключается в том, что один и тот же флотационный реагент может быть одновременно собирателем и пенообразователем; для одних минералов он является собирателем, а для других — подавителем и т. д. [3, 4].

Реагенты-собиратели (коллекторы) представляют собой, как правило, органические соединения, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности минералов, уменьшая смачиваемость их водой и облегчая их прилипание к пузырькам воздуха.

В зависимости от структуры молекулы собиратели делятся на гетерополярные и аполярные. Большинство собирателей представляют собой поверхностно-активные гетерополярные вещества.

Наиболее эффективными и часто применяемыми при флотационном обогащении фосфоритовых руд являются карбоксильные собиратели — сульфатное мыло и талловое масло, относящиеся к классу анионных ПАВ. Они представляют собой смесь ненасыщенных карбоновых кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой), а также карбоновых кислот разветвленного типа, известных под названием смоляных. Наибольшей эффективностью собирательного действия в отношении фосфоритов обладает олеат натрия, однако этот реагент имеет довольно высокую стоимость.

Основная часть. Проведенные нами ранее исследования по обогащению белорусских желваковых фосфоритов с использованием карбоксильных собирателей [5] выявили ряд осложнений, возникающих при использовании в качестве собирателей только анионных ПАВ. Эти осложнения в основном заключаются:

- в больших удельных расходах реагентов, применяемых для флотационного обогащения руд Мстиславльского месторождения, которые во много раз выше, чем при обогащении апатитовых руд Хибинского месторождения, вследствие очень тонкого измельчения белорусских фосфоритов с целью получения высококачественного флотационного концентрата и снижения потерь P_2O_5 с отходами производства;
- в образовании стабильной объемной пены во флотационных машинах по причине образования так называемой «трехмерной пены», пузырьки которой стабилизированы очень тонкими минеральными частицами;
- в низкой эффективности процессов обезвоживания продуктов обогащения белорусских фосфоритов (осветления, сгущения, фильтрации, сушки) вследствие тонкодисперсного состава перерабатываемых суспензий.

C целью устранения отмеченных выше недостатков, обнаруженных при обогащении белорусских фосфоритов при применении в качестве собирателей карбоксильных соединений, нами исследовано влияние добавок аполярных реагентов и малорастворимых в воде ПАВ к анионным собирателям типа олеат натрия, талловое масло, сульфатное мыло на качественно-количественные показатели обогащения желваковых фосфоритов Мстиславльского месторождения (извлечение и содержание P_2O_5 в окончательном фосфоритовом концентрате), на скорость формирования и разрушения флотационных пен и кинетику обезвоживания продуктов

обогащения фосфоритов. Результаты этих исследований изложены ниже.

Аполярные вещества в большинстве своем представляют различные углеводородные жидкости, условно называемые маслами, и пастообразные продукты, получаемые из нефти, каменных углей, при разгонке древесной смолы. В отличие от гететерополярных веществ они составлены неполярными молекулами, соединенными одна с другой дисперсионными вандер-ваальсовыми силами. К этой группе можно отнести реагенты, состоящие из дипольных молекул, но обладающие сильно развитыми гидрофобными (аполярными) группировками. Примером таких реагентов являются средние и высшие спирты, карбоновые кислоты. Реагенты, состоящие из таких молекул, не растворяются в воде и ведут себя аналогично реагентам, состоящим из аполярных молекул.

Ассортимент аполярных масел довольно широк. По своему химическому составу – это ациклические, нафтеновые, терпеновые и ароматические углеводороды, в которых отсутствуют полярные гидратированные группы. Они очень слабо взаимодействуют с диполями воды. Между атомами в молекулах аполярных соединений действуют только ковалентные связи. Из-за отсутствия солидофильных групп аполярные собиратели не могут образовывать на поверхности минералов ориентированных адсорбционных слоев и их закрепление основано на адгезии и происходит тем легче, чем меньше гидрофилизирована поверхность минерала. Растекание аполярной жидкости по поверхности минерала в присутствии воды возможно лишь при условии, если это вещество лучше смачивает данную поверхность, чем вода. Аполярные соединения не могут вытеснять воду с поверхности минеральной частицы при растекании по ней. Конечный результат образования пленки неполярного реагента на минерале зависит от гидратированности поверхности. Присоединение аполярных реагентов к минералам принципиально возможно при любой степени гидратированности. Однако на основании правила полярностей известно, что чем гидрофобнее поверхность минералов, тем больше вероятность закрепления на этой поверхности частиц неполярного соединения. Большое значение приобретает предварительное воздействие на поверхность частиц поверхностно-активных веществ, обеспечивают определенное снижение гидратированности минерального зерна до его контакта с аполярными соединениями. Молекулы ПАВ, сорбируясь на минерале, уменьшают разность полярностей между поверхностью минерала и аполярными реагентами и этим

облегчают закрепление их на минеральных зернах, что приводит к значительному усилению гидрофобности флотируемых частиц, повышению прочности прилипания их к пузырькам и, как следствие, к интенсификации флотационного процесса фосфоритов при меньших расходах гетерополярных собирателей. Кроме того, установлено, что аполярные реагенты, как правило, улучшают свойства флотационной пены и их оптимальную устойчивость.

Водные растворы как олеата натрия, так и сульфатного мыла и омыленного таллового масла при используемых концентрациях имеют мицеллярную структуру. Это иллюстрируют полученные нами изотермы поверхностного натяжения их растворов, представленные на рис. 1. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ), определенные по точке перелома кривых зависимости $\sigma = f(\ln C)$, равны 0,025 и 0,14 мас. % для олеата натрия и таллового мыла соответственно. Исходное содержание растворов – 5 мас. %, флотационное содержание – 0,014—0,017 мас. %, что соответствует расходу 1500–2000 г/т.

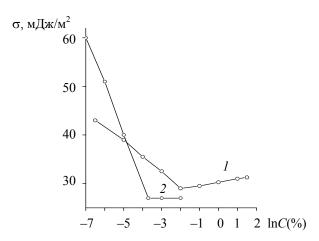


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: I – талловое масло; 2 – олеат натрия

При совместном использовании мицеллообразующих ионных ПАВ и аполярных реагентов очень важную роль в их флотационном действии играет процесс солюбилизации, т. е. коллоидного растворения аполярных соединений в мицеллах ПАВ. Во-первых, вследствие чрезвычайно низкой растворимости углеводородов в воде возникает проблема обеспечения их равномерного распределения в объеме флотационной пульпы и контакта с наибольшим количеством частиц минерала. Эта задача успешно решается благодаря солюбилизации аполярных соединений растворами ПАВ, так как мицеллы последних, равномерно распределяясь по всему объему флотационной суспензии, увлекают с собой, как бы разносят, солюбилизированные в них молекулы

аполярных реагентов. Во-вторых, в результате включения аполярного солюбилизата в углеводородную часть мицеллы образуется так называемая «солюмицелла», которая при соприкосновении с поверхностью флотируемой частицы закрепляется на ней в основном благодаря хемосорбции полярных групп мыл с последующим развертыванием, т. е. разрывом солюмицеллы с обнажением углеводородных цепей ПАВ и молекул углеводорода, синергитически усиливающих гидрофобизацию поверхности минерала.

При изучении адсорбции эмульсионных составов олеат натрия – углеводороды на фосфате – фторкарбонатапатите методом ИК-спектроскопии установлено увеличение адсорбционной активности олеата натрия под влиянием углеводородов. Хотя характер полос поглощения, характерных для валентных колебаний олеата натрия (1540, 1575 см⁻¹), не изменился, но значительно возросла их интенсивность. При этом появились полосы поглощения в области 1600 см⁻¹, присущие колебаниям СН-групп и характерные для ИК-спектров аполярных реагентов. Даже отмывка фосфата не приводит к исчезновению соответствующих полос ИК-спектра. Следовательно, солюбилизированный углеводород прочно удерживается на поверхности фосфата, что оказывает положительное влияние на флотируемость фосфоритов.

Поскольку коллоидная растворимость углеводородов в растворах ПАВ ограничена и определяется гидрофильно-липофильным балансом молекул ПАВ, составом и строением молекул углеводородов, а также зависит от многих других факторов (концентрации раствора, температуры, ионной силы и т. д.), то при введении в систему количеств солюбилизата, превышающих предельное значение солюбилизации, как правило, происходит эмульгирование углеводорода в растворе ПАВ, и последний играет роль стабилизатора образующейся эмульсии. Это также обеспечивает равномерное распределение реагентов в суспензии и их доступ к минеральным частицам.

Достаточно широкое применение из аполярных реагентов находит керосин, представляющий собой смесь жидких легких предельных углеводородов (прозрачная, бесцветная или желтоватая жидкость с плотностью 0,82—0,84 г/см³ и температурой кипения 150—300°С). Керосин применяется как самостоятельный собиратель при флотации минералов, имеющих достаточно высокую природную гидрофобность. Следует также отметить, что собиратели этого типа отличаются непостоянством состава и присутствием в значительных количествах других ПАВ, которые существенно влияют на флотацию в положительную или отрицательную

сторону. Так, состав керосина в большей степени зависит от того, из какой нефти он получен. Химический состав различных нефтей колеблется в широких пределах содержания углеводородов предельного, циклического ряда, так называемых нафтенов, а также кислородсодержащих соединений. Все это сказывается на различии состава и флотационных свойств получаемых из них керосинов. Данные по коллоидному растворению углеводородов и других олеофильных жидкостей в мицеллярных растворах карбоксильных собирателей приведены в табл. 1.

Из представленных результатов видно, что керосин и другие углеводороды ПО «Нафтан», а также олеофильные полярные соединения типа алифатических спиртов и кислот способны в достаточно большом количестве солюбилизироваться растворами таллового масла и олеата натрия. При этом эффект солюбилизации, в частности омыленным талловым маслом, зависит от природы и химического строения сорастворяющихся соединений. Достаточно большую способность к солюбилизации в растворах карбоксильных собирателей проявляют спирты. Так, сосновое масло, состоящее преимущественно из спиртов терпенового ряда, имеет высокие значения как истинной, так и коллоидной растворимости. Хорошо солюбилизируется растворами таллового мыла керосин в отличие от вакуумного дистиллята и смеси углеводородов, что свидетельствует о том, что эти фракции содержат углеводороды с большей углеводородной цепью по сравнению с короткоцепочечными углеводородами, входящими в состав керосиновой фракции.

Таблица 1 Солюбилизация органических олеофильных жидкостей 5%-ным раствором таллового масла

	Растворимость солюбилизата					
Солюбилизат	общая,	коллоидная				
	мл/100 мл	мл/100 мл	г/100 мл			
Гептиловый спирт	1,20	1,09	0,90			
Капроновая кис-						
лота	0,72	0,32	0,30			
Сосновое масло	6,40	3,70	3,40			
Керосин	1,22	1,17	0,94			
Вакуумный дистил-						
лят (ПО «Нафтан»)	0,24	0,24	_			
Смесь углеводоро-						
дов (ПО «Нафтан»)	0,16	0,16	_			

Исследование флотационной способности композиций таллового мыла с солюбилизированными добавками показало, что наиболее эффективно влияют на показатели флотации

желваковых фосфоритов легкие топливные масла, в частности керосин и вакуумный дистиллят (табл. 2).

Таблица 2 Влияние аполярных соединений на флотируемость фосфоритовой руды (расход соды – 3000 г/т, жидкого стекла – 1000 г/т)

Расход реа	агентов, г/т]	Р ₂ О ₅ , мас.	%				
талловое	вспенива-	3	βконц	β_{x_B}				
масло	тель	J	Рконц	Рхв				
1000	_	95,9	20,3	2,5				
1500	_	96,5	20,2	1,8				
2000	_	98,4	19,2	1,0				
	k	Серосин						
1500	240	97,4	20,1	1,4				
1500	480	95,5	22,4	1,9				
1500	720	95,7	20,8	2,0				
1500	1500	93,6	24,0	2,4				
2000	640	97,0	20,6	1,6				
2000	860	95,9	21,7	1,9				
2000	1400	93,5	23,3	2,4				
Вакуумный дистиллят ВД-1								
1000	40	94,3	21,4	2,3				
1500	60	97,4	21,4	1,3				

Примечание. β – содержание; ϵ – извлечение; γ – выход. То же для табл. 3–5.

В этом случае при введении углеводородной добавки в количестве, соответствующем предельной солюбилизации в растворе собирателя, наблюдается увеличение качества получаемого продукта при сохранении высокого извлечения Р₂О₅. Введение углеводородов в состав собирателя в количествах, превышающих предельную солюбилизацию и обусловливающих эмульгирование, способствует повышению качества фосфоритного концентрата, но при этом извлечение несколько снижается. Использование спиртовых добавок (алифатических спиртов и соснового масла) обеспечивает некоторое изменение показателей флотационного процесса. Кроме того, добавки углеводородов регулируют пенообразующую способность собирателя, обеспечивая оптимальное время жизни флотационной пены. Наибольшее влияние на пенообразование при флотации оказывает эмульгированная часть углеводорода, так как при закреплении эмульсионных капелек на пузырьке воздуха происходит растекание масла по его поверхности (явление омасливания), что снижает гидратацию и вызывает коалесценцию пузырьков, т. е. гашение пены.

Ввиду того, что конечный результат образования пленки аполярного собирателя на минерале зависит от гидратированности его поверхности,

большое значение приобретает предварительное воздействие на эту поверхность ионогенных собирателей или поверхностно-активных веществ, способных закрепляться своими полярными группами на поверхности минерала до контакта минерала с аполярным собирателем. Такое воздействие ионогенных собирателей, гидрофобизирующее минерал, может снизить гидратированность минеральной поверхности до такой степени, которая обеспечит растекание аполярного собирателя и прочное его закрепление на поверхности минерала. Последнее положение является принципиально важным, так как необычайно расширяет область применения аполярных собирателей. Эти реагенты можно применять не только для флотации весьма ограниченного числа минералов, обладающих высокой природной гидрофобностью, но практически для любых, даже предельно гидратируемых окисленных минералов, если введению в пульпу аполярного собирателя будет предшествовать обработка флотируемого минерала ионогенным собирателем.

В табл. 3 представлены данные о влиянии добавок керосина на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой

руды. В качестве основного реагента-собирателя был использован олеат натрия.

В табл. 4 приведены данные о влиянии добавок керосина, соснового масла и кубового остатка производства бутилового спирта на показатели флотации фосфоритовой руды. При этом в качестве основного реагента-собирателя использовалось сульфатное мыло.

Анализ данных табл. 3 и 4 показывает, что дополнительное введение керосина в реагентную смесь собирателей позволяет при использовании в качестве основного реагента-собирателя олеата натрия повысить извлечение P_2O_5 в концентрат с 93,4 до 95,6–96,4 мас. %, а содержание P_2O_5 в хвостах флотации уменьшилось с 5,0 до 3,4–4,2 мас. %.

Еще более существенно увеличение извлечения P_2O_5 при введении добавок керосина достигнуто при использовании в качестве основного реагента-собирателя сульфатного мыла. Как видно из табл. 4, при расходе сульфатного мыла 2000 г/т руды при дополнительном введении в процесс флотации керосина извлечение P_2O_5 в концентрат возрастает с 85,4 до 89,7 мас. %, а при расходе сульфатного мыла 3000 г/т руды извлечение P_2O_5 увеличивается с 90,9 до 94,0 мас. %.

Таблица 3 Влияние добавок керосина и олеата натрия на качественно-количественные показатели флотации желваковой фосфоритовой руды

Расход реагентов, г/т				Ко	Хвосты,		
сода	жидкое стекло	олеат натрия	керосин	γ	β	3	β, мас. %
3000	750	1500	0	78,1	19,9	93,4	5,0
3000	750	1500	750	78,5	20,3	95,6	3,4
3000	750	2000	1000	84,4	19,7	96,3	4,0
2000	750	2000	1000	85,5	19,5	96,4	4,2
1000	500	1500	1500	79,5	21,4	95,9	3,6

Таблица 4 Влияние расхода керосина, соснового масла и кубового остатка на качественно-количественные показатели основной флотации фосфоритовой руды

	Расход	ц реагентов, г/т	Конце	ентрат, м	иас. %	Хвосты, β,			
сода	жидкое стекло	сульфатное мыло	керосин	γ	β	3	мас. %		
1000	750	2000	_	63,0	24,4	85,4	7,1		
1000	750	2000	500	72,8	22,3	89,2	7,1		
1000	750	2000	1000	69,0	23,3	89,3	6,2		
1000	750	2000	1500	67,9	23,8	89,7	5,8		
3000	750	3000	1500	72,5	22,7	91,5	5,6		
Сосновое масло									
1000	750	2000	25	72,9	22,9	91,4	5,4		
1000	750	2000	50	70,4	22,9	89,9	6,2		
1000	750	2000	100	71,2	23,5	91,2	5,6		
3000	750	3000	37,5	72,0	23,1	91,5	5,6		
Кубовый остаток									
1000	750	2000	25	73,9	22,4	91,8	5,7		
1000	750	2000	50	74,3	22,3	92,1	5,5		
1000	750	2000	100	75,3	22,6	92,7	5,4		

Аналогичное повышение извлечения Р2О5 достигнуто при дополнительном введении в процесс флотации соснового масла. Сосновое масло представляет собой смесь ароматических спиртов терпенового ряда с ароматическими углеводородами, выделяемую при перегонке скипидара-сырца. Основной действующий компонент, составляющий 40-60 мас. % реагента, - терпениол. Некоторым недостатком использования соснового масла в процессе флотации тонкоизмельченной фосфоритной руды является образование обильной стабильной трехфазной пены, в которой пузырьки «блокированы» (стабилизированы) тонкодисперсными шламовыми частичками. Это создает серьезные трудности при дальнейшем ведении технологического процесса в операции перекачки пульпы, перечистных операциях, сгущении и фильтровании.

Указанный недостаток не имеет места, если взамен соснового масла в реагентной смеси собирателей использовать керосин или кубовый остаток производства бутилового спирта. Последний представляет собой смесь октиловых спиртов и спиртов, содержащих более 8 атомов углерода в радикале, ацеталей, альдегидов и небольшого количества бутилового спирта.

Спирты, наряду с воздействием на дисперсность, прочность и скорость движения пузырьков воздуха в пульпе, существенно влияют на собирательное действие реагентовсобирателей. Молекулы пенообразователя, образуя комплексы с собирателем, усиливают гидрофобизирующее действие его и частично снижают гидратированность поверхности минералов. Вторичные собиратели, представляющие собой неионогенные полярные и аполярные вещества, оказывают разнообразное технологическое действие — повышают скорость флотации и верхний предел крупности флотируемых зерен, влияют на образование и устойчивость флотационных пен.

Использование спиртовых добавок (алифатических спиртов и соснового масла) обеспечивает изменение показателей флотационного процесса. Кроме того, как указывалось при изучении пенообразования [6], добавки углеводородов регулируют пенообразующую способность собирателя, обеспечивая оптимальное время жизни флотационной пены. Наибольшее влияние на пенообразование оказывает эмульгированная часть углеводородов, так как при закреплении эмульсионных капелек на пузырьке воздуха происходит растекание масла по его поверхности (явление омасливания), что снижает гидратацию и вызывает коалесценцию пузырьков, т. е. гашение пены.

Показано, что характер действия олеофильных полярных жидкостей зависит от их концентрации в пенной системе. Так, добавки гексилового спирта в количестве 50-100 г/т, превышающем значения предельной солюбилизации, способствуют усилению вспениваемости растворов таллового масла. При этом образуется пена, отличающаяся высокой дисперсностью и стабильностью. Введение в растворы добавок в количествах, превышающих предельную солюбилизацию, резко снижает устойчивость полученных пен, так как происходит вытеснение из поверхностного слоя молекул собирателя молекулами спирта, не способного образовывать обильную и устойчивую пену (рис. 2).

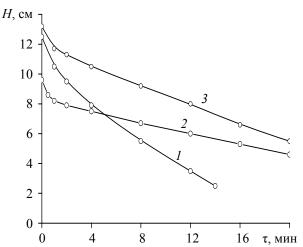


Рис. 2. Влияние расхода гексилового спирта на пенообразующую способность растворов таллового масла: 1, 3-50 и 200 г/т соответственно; 2- без добавки

Как видно из рис. 2, присутствие даже большого количества гексилового спирта не препятствует первоначальному образованию достаточно обильной пены, однако ее устойчивость резко снижается. В последнем случае спирты проявляют себя как агенты, которые являются хорошими разрушителями уже образовавшейся пены, но будучи введенными в систему до начала вспенивания, практически не предупреждают ее образование. Аналогичное действие оказывают добавки соснового масла, содержащего спирты терпенового ряда.

Таким образом, алифатические спирты в зависимости от их расхода могут играть роль как вспенивателей, так и пеногасителей.

Как видно из рис. 3, иное действие оказывают на вспениваемость растворов таллового масла добавки керосина. В этом случае происходит значительное сокращение времени жизни образующейся пены.

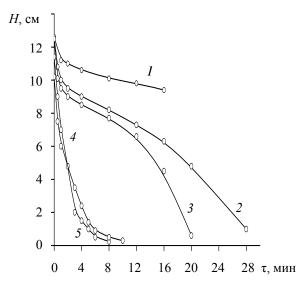


Рис. 3. Влияние керосина на вспениваемость таллового масла: I – без добавки; 2 – 210 г/т; 3 – 860 г/т; 4 – 1800 г/т; 5 – 7200 г/т

Это можно связать с иным механизмом коллоидного растворения неполярных соединений в растворах ПАВ, с вытеснением из адсорбционного

слоя молекул карбоксильных реагентов-собирателей аполярными малорастворимыми соединениями, которые, взятые в большом количестве, образуют легкоразрушаемую масляную оболочку.

В результате обогащения фосфоритных руд получают концентраты двух видов: фосфоритовую муку, которая может быть использована без дальнейшей переработки, а также концентрат для последующей химической или термической переработки.

Анализ данных табл. 5 показывает, что концентрат с содержанием не ниже 24 мас. % P_2O_5 может быть получен после двух-трех перечисток при расходе 1500 г/т олеата натрия и 750 г/т руды керосина. При использовании в качестве собирателя таллового масла (2000 г/т) в смеси с керосином (750 г/т) после двух-трех перечисток получается концентрат с содержанием 24,5–26,2 мас. % P_2O_5 , смеси сульфатного мыла (2000–3000 г/т) и керосина (300–750 г/т) после трех перечисток получается концентрат с содержанием 26,3–26,6 мас. % P_2O_5 . Дополнительное использование четвертой перечистки позволяет получить концентрат с содержанием P_2O_5 не ниже 27 мас. %.

Таблица 5 Влияние добавок керосина на показатели основной, контрольной флотации и перечистных операций флотации желваковой фосфоритовой руды

-		_	-			- '				
	Расход реагентов, г/т				Концентрат, мас. %			Пром-		
Стадии флотации	сода	жидкое стекло	собира- тель	керосин	γ	β	3	продукты, хвосты, %		
Олеат натрия										
Основная флотация 3000 750 1500 – 78,1 19,9 93,4 5,0										
I перечистка	_	_	_	_	91,9	21,4	97,0	7,5		
II перечистка	_	_	_	_	85,5	22,4	93,3	11,9		
III перечистка	_	_	_	_	82,5	24,9	92,5	13,0		
Контрольная флотация	1000	400	1000	_	50,0	9,0	79,3	2,35		
Основная флотация	3000	750	1500	750	83,4	19,7	96,9	3,2		
I перечистка	_	_	_	_	90,2	20,6	96,3	7,8		
II перечистка	_	_	_	_	82,2	21,2	94,4	11,6		
III перечистка	_	_	_	_	81,2	23,7	90,9	13,8		
Контрольная флотация	1000	_	1000	500	72,1	3,4	81,9	1,9		
	•		Талловое в	масло		•	•			
Основная флотация	3000	750	2000	750	77,0	19,7	93,2	4,0		
I перечистка	_	_	_	_	89,8	21,6	96,5	6,9		
II перечистка	_	_	_	_	74,4	22,8	88,0	11,4		
III перечистка	_	_	_	_	77,0	24,0	88,1	12,9		
Контрольная флотация	1000	0	1000	500	76,3	5,0	88,7	2,1		
		-	Сульфатное	е мыло						
Основная флотация	2000	1000	3000	_	67,1	22,7	84,8	8,3		
I перечистка	_	_	_	_	79,6	25,4	88,9	12,4		
II перечистка	_	_	_	_	85,8	26,7	89,5	18,8		
III перечистка	_	_	_	_	86,9	27,3	89,0	22,3		
IV перечистка	_	_	-	_	90,5	27,8	90,3	23,7		
Основная флотация	2000	1000	3000	750	73,0	22,7	91,9	5,4		
I перечистка	_	_	_	_	88,0	24,5	95,1	9,1		
II перечистка	_	_	_	_	92,0	25,6	96,0	12,1		
III перечистка	_	_	_	_	93,8	26,3	96,3	15,3		
IV перечистка	_	_	_	_	85,2	27,4	88,8	20,0		

Заключение. Результатом проведенных исследований явилась разработка нового реагентного режима обогащения желваковых фосфоритов методом флотации, который включает комбинированное применение гетерополярных карбоксильных реагентов-собирателей в смеси с аполярными веществами типа керосина и малорастворимых в воде ПАВ, молекулы которых, внедряясь (солюбилизируясь) в мицеллы анионных реагентов-собирателей, разрыхляют и повышают их дисперсность и гидрофобизирующее действие на минеральные частицы. Благодаря этому возрастает их собирательное действие, повышается содержание Р₂О₅ в концентрате и его извлечение в концентрат (на 2-4 mac. %).

Варьируя соотношение карбоксильных собирателей с аполярными реагентами, можно существенно регулировать устойчивость образующихся флотационных пен, получать хорошо минерализованные пены, легко разрушающиеся в желобах флотационных машин.

Особенно ценным является то, что введение аполярного реагента значительно увеличивает скорость флотации фосфоритов. Так, время основной флотации при применении в качестве реагента-собирателя (олеата натрия, таллового масла, сульфатного мыла) и в качестве аполярного реагента керосина уменьшается более чем в 2 раза: с 6 мин (без добавок) до 2–3 мин (с добавкой керосина).

Использование метода комбинированного применения аполярных и гетерополярных (ионогенных) собирателей позволяет также значительно повысить верхний предел крупности флотируемых частиц по сравнению со случаями, когда применяется только один ионогенный

собиратель. Можно также флотировать крупные сростки полезных минералов с породой при последующем доизмельчении грубого концентрата и его перефлотации обычными методами. При этом достигают значительной экономии при измельчении руды, снижается до минимума шламообразование и отрицательное влияние шламов при флотации. В этих условиях применение аполярных собирателей в качестве дополнительных реагентов к анионным более выгодно и эффективно, чем увеличение расхода дефицитного и дорогостоящего анионного собирателя.

Литература

- 1. Классен, В. И. Обогащение руд / В. И. Классен. М.: Недра, 1979. 240 с.
- 2. Ратобыльская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобыльская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. М.: Недра, 1979. 260 с.
- 3. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. М.: Недра, 1981. 304 с.
- 4. Глембоцкий, В. А. Основы физико-химии флотационных процессов / В. А. Глембоцкий. М.: Недра, 1980. 471 с.
- 5. 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. C. 33-40.
- 6. Можейко, Ф. Ф. Действие реагентовпенообразователей на процесс флотации фосфоритовых руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Труды БГТУ. — 2012. — № 3: Химия и технология неорган. в-в. — С. 110—116.

Поступила 26.02.2013