

УДК 661.832:681.8

Ф. Ф. Можейко, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, главный научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси); **В. В. Шевчук**, доктор химических наук, заведующий отделом минеральных удобрений (ИОНХ НАН Беларуси);
Т. Н. Поткина, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси);
И. В. Федоров, научный сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТОВ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТОВ-МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ СИЛЬВИНитОВЫХ РУД

Исследовано влияние водорастворимых фосфатов (натриевых и кальциевых солей ортофосфорной кислоты, алюмофосфатов) на качественно-количественные показатели (содержание и извлечение КСl в концентрат) обогащения сильвинитовых руд Старобинского месторождения методом флотации. Изучен механизм взаимодействия алюмофосфатов с соленосной глиной. Показано существенное улучшение технологических показателей процесса флотации сильвинитовой руды при применении в качестве реагентов-модификаторов алюмофосфатов и их смесей с солями многовалентных металлов. Особым достоинством предлагаемых реагентов-модификаторов является их высокая селективность действия.

The effect of water-soluble phosphate (sodium and calcium salts orthophosphoric acid, aluminophosphates) on qualitative and quantitative parameters (KCl content and extraction in concentrate) Starobin deposit sylvinitic ore enrichment by flotation was investigated. It was studied the mechanism of interaction of aluminophosphates with salt-bearing clay. It was shown a significant technological parameters improvement of the sylvite ore flotation process when aluminophosphates and their mixtures with salts of polyvalent metals used as a modifier reagent. A particular advantage of the proposed reagents modifier is the high selectivity of their action.

Введение. Основным методом получения калийных удобрений в настоящее время является флотационный, основанный на избирательном изменении физико-химических свойств поверхности солевых и глинистых компонентов сильвинитовой руды с помощью селективно действующих флотационных реагентов. Флотационное обогащение калийных солей, в отличие от флотации нерастворимых в воде руд, характеризуется рядом специфических особенностей и закономерностей, без учета которых невозможно достичь высоких технико-экономических показателей при получении калийных удобрений. Сильное депрессирующее действие на флотацию сильвина оказывают глинисто-карбонатные примеси (соленосные глины) сложного химического и минералогического состава. Их интенсивное взаимодействие с солевыми частицами, высокая плотность и вязкость насыщенного солевого раствора – дисперсионной среды, в которой проводится переработка сильвинитовой руды, ее высаливающее действие на органические флотационные реагенты, большие потери КСl с глинисто-солевыми отходами – таковы основные причины невысокого извлечения КСl и качества калийных удобрений при флотационном методе переработки сильвинитовой руды. Так, степень извлечения из перерабатываемой руды на ОАО «Беларуськалий» составляет в среднем около 82–84%, в результате чего безвозвратно теряется значительное количество ценного

компонента и нерационально используются природные ресурсы.

Одним из требований к реагентам-модификаторам, применяемым при флотации сильвинитовой руды, является обеспечение достаточно высокой адсорбции катионного собирателя (жирных аминов) на флотируемом минерале сильвине за счет снижения ее на глинистых минералах. Показано [1–3], что исходные немодифицированные глинистые шламы поглощают из флотационной суспензии практически весь вводимый для флотации КСl октадециламин. Это приводит к почти полному прекращению флотационного процесса, а из-за повышенного расхода дорогостоящего собирателя и загрязнения концентрата глинистыми шламами процесс флотации становится экономически не целесообразным.

Нерастворимый остаток (н.о.) калийных солей по своему химико-минералогическому составу представлен сложной совокупностью различных минералов: алюмосиликатами (гидрослюда, гидрохлорит, монтмориллонит), карбонатами кальция и магния (кальцит, доломит), кварцем, полевым шпатом и др. Сложный состав нерастворимого остатка, различная природа поверхности составляющих его минералов и связанное с этим различие в адсорбционной способности вызывают необходимость применения защитных реагентов-модификаторов, молекулы которых содержат различные функциональные группы, что обеспечивает создание

на поверхности глинисто-карбонатных частиц сплошных гидратированных оболочек. Это может быть достигнуто путем применения смесей селективно действующих реагентов. В качестве последних исследованы неорганические модификаторы, применение которых перспективно из технико-экономических соображений вследствие их невысокой стоимости и доступности.

Основная часть. Ранее проведенными исследованиями показано [4, 5], что из неорганических соединений при флотации калийных солей с наиболее высокой эффективностью могут быть использованы соли алюминия и фосфаты натрия. Однако положительный эффект может быть достигнут только при применении смеси этих солей: при индивидуальном использовании сульфата алюминия не достигаются высокие показатели флотации, а применение отдельно фосфатов или полифосфатов вообще не обеспечивает подавления вредного влияния глинистых примесей.

В табл. 1 представлены результаты флотации сильвинитовой руды с применением в качестве модификатора глинистых шламов смеси сернокислого алюминия и фосфатов. Как видно из табл. 1, смесь фосфатов с сернокислым алюминием является эффективным модификатором. Использование этих смесей позволяет повысить качество концентрата основной флотации и уменьшить потери полезного компонента с хвостами флотации. На процесс флотации оказывает влияние порядок введения солей во флотационную пульпу. Лучшие результаты достигаются при последовательном (не одновременном) введении, вначале вводится сульфат алюминия, затем фосфаты. Это связано с тем, что при введении во флотационную пульпу солей алюминия происходит растворение карбонатной составляющей нерастворимого остатка кислотой, выделяющейся при гидролизе этих солей. Образующиеся в результате гидролиза продукты, представляющие собой гидроксильные комплексы алюминия (поликатио-

ны или полианионы), активно взаимодействуют с глиной. Модифицированная глина адсорбирует фосфат-ионы с образованием алюмофосфатных комплексов на поверхности, а также подобных комплексов, образующихся в растворе. Таким образом, с поверхностью глины взаимодействуют не ионы алюминия, а продукты гидролиза.

Исследования показали, что алюмофосфаты (АФ), представляющие собой кислые соли алюминия и ортофосфорной кислоты, отдельно, а также в смеси с солями алюминия и железа обладают высоким модифицирующим действием и полностью подавляют вредное влияние глинистых шламов при флотации KCl [2]. Кислые фосфаты алюминия $H_3Al(PO_4)_2$ получают растворением оксидов или гидроксидов алюминия в фосфорной кислоте. В результате образуются полимерные соединения с разветвленной структурой молекул. Алюмофосфаты, как показало изучение вязкости и электропроводности их растворов, относятся к полиэлектролитам [6].

Эти реагенты исключают необходимость применения дефицитных и дорогостоящих высокомолекулярных реагентов-модификаторов типа КМЦ, не уступают им, а, как правило, превосходят их по эффективности защитного действия (табл. 2). Как видно из табл. 2, использование алюмофосфатов в количестве 900 г/т позволяет значительно повысить качество концентрата и извлечение полезного компонента по сравнению с использованием в качестве депрессора глинистых шламов КМЦ. Достоинством алюмофосфатов является слабая чувствительность их модифицирующего действия к изменению концентрации исходных водных растворов. Показатели флотации исходной руды практически не изменяются при повышении концентрации исходных растворов до 15 мас. %, что уменьшает приход свежей воды в технологический процесс и накопление избыточных солевых растворов при производстве удобрений флотационным методом.

Таблица 1

Результаты флотации сильвинитовой руды с применением смеси сернокислого алюминия с различными фосфатами

| Модификатор | | Концентрат KCl, мас. % | | Содержание KCl в хвостах, мас. % |
|---|-------------|------------------------|------------|----------------------------------|
| наименование | расход, г/т | содержание | извлечение | |
| $Al_2(SO_4)_3 + (NaPO_3)_6$ | 1000 + 300 | 83,9 | 96,5 | 1,16 |
| $Al_2(SO_4)_3 + NaH_2PO_4$ | 1000 + 300 | 87,1 | 96,9 | 0,92 |
| $Al_2(SO_4)_3 + Na_2HPO_4$ | 1000 + 300 | 86,8 | 96,4 | 0,95 |
| $Al_2(SO_4)_3 + Na_3PO_4$ | 800 + 400 | 83,7 | 97,2 | 0,74 |
| $Al_2(SO_4)_3 + Ca(H_2PO_4)_2$ | 1000 + 500 | 81,5 | 97,5 | 0,71 |
| $Ca(H_2PO_4)_2 + Al_2(SO_4)_3$ | 500 + 1000 | 81,4 | 95,3 | 1,14 |
| $Ca(H_2PO_4)_2 + Al_2(SO_4)_3$ (одновременно) | 500 + 1000 | 84,4 | 96,3 | 1,59 |
| КМЦ | 400 | 80,1 | 97,3 | 0,90 |

Таблица 2

Показатели флотации сильвинитовой руды с применением в качестве модификатора алюмофосфатов (содержание КС1 в руде – 3,3 мас. %, содержание н.о. – 4,1 мас. %)

| Модификатор | | Концентрат, мас. % | | | | Содержание КС1 в хвостах, мас. % |
|--|-------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------------------------|
| наименование | расход, г/т | выход | содержание КС1 | извлечение КС1 | содержание н.о. | |
| КМЦ | 600 | 20,7 | 82,3 | 95,1 | 2,9 | 1,40 |
| Алюмофосфат (АФ) | 600 | 20,4 | 84,0 | 94,5 | 2,6 | 1,55 |
| Алюмофосфат | 900 | 20,2 | 85,2 | 96,6 | 1,7 | 1,10 |
| Алюмофосфат | 1200 | 21,3 | 81,0 | 96,4 | 1,8 | 1,08 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ + АФ | 800 + 500 | 20,9 | 82,0 | 97,5 | 2,1 | 0,94 |

Отличительной особенностью алюмофосфатов как реагентов-модификаторов является высокая селективность действия. Получаемые с их применением черновые флотоконцентраты содержат, по сравнению с применением КМЦ, повышенное количество КС1 и пониженное количество примесей. Это свидетельствует о хорошей перспективе использования их в калийной промышленности, где вопросы повышения качества выпускаемой продукции стоят весьма остро в связи с потребностями внешнего и внутреннего рынка, а также охраной окружающей среды.

Известно, что эффективное применение новых реагентов для депрессии глинистых шламов калийных солей возможно при условии, что последние оказывают на глинистые суспензии коагулирующее действие.

Изучение скорости осветления суспензий, содержащих алюмофосфаты, а также их смеси с Al₂(SO₄)₃ и FeCl₃, показало, что применение этих неорганических реагентов-модификаторов при переработке калийных солей позволяет значительно повысить эффективность процессов осветления суспензий глинисто-солевых отходов.

Коагулирующее действие алюмофосфата на исследуемые глинистые суспензии можно объяснить следующим образом: полимерные молекулы алюмофосфата, содержащие большое число кислородных атомов и гидроксильных групп, благодаря водородным связям активно адсорбируются на глинистой поверхности. Свободные концы разветвленных молекул, взаимодействуя друг с другом, способствуют агрегации глинистых частиц, в результате чего ускоряется осветление глинисто-солевых суспензий. Повышение коагулирующей способности алюмофосфата в присутствии сернокислого алюминия обусловлено тем, что гидроксильные комплексы алюминия, адсорбируясь на глине, увеличивают число активных центров на ее поверхности и тем самым усиливают дальнейшее взаимодействие с ней молекул алюмофосфата.

Адсорбцию АФ на глине изучали путем определения остаточного количества алюминия

комплексометрическим методом [7] и фосфора – колориметрическим методом по образованию «молибденовой сини».

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции АФ в пересчете на фосфор и алюминий из водных и насыщенных солевых растворов на глине. Как видно, в солевых растворах величина адсорбции алюминия и фосфора на двух образцах глин значительно меньше по сравнению с адсорбцией из водной среды. Снижение адсорбции исследуемых ионов в насыщенных солевых растворах можно объяснить уменьшением степени гидролиза солей алюминия в растворе электролитов. Кроме того, в солевых растворах ослабляется электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью глины вследствие уменьшения заряда глинистых частиц. Наибольшая адсорбция ионов алюминия и ортофосфата наблюдается из растворов АФ и раствора, содержащего смесь Al₂(SO₄)₃ и КН₂РО₄. Из индивидуальных растворов как алюминий, так и фосфор адсорбируется в меньшей степени. Таким образом, усиление адсорбции ионов Al³⁺, PO₄³⁻ происходит в случае совместного нахождения их в растворе. Это связано с образованием различных многоядерных комплексов Al³⁺ с ионами ОН⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, которые обладают высоким зарядом и большой способностью к адсорбционному взаимодействию с твердой поверхностью.

Наличие максимумов на изотермах адсорбции, особенно резко выраженных в случае адсорбции фосфора на карбонатной глине из растворов АФ в водной и солевой средах, обусловлено изменением рН жидкой фазы в процессе адсорбции солей алюминия на карбонатной глине, так как химический состав комплексных ионов, размеры коллоидных частиц продуктов гидролиза, взаимодействующих с глиной, меняются в зависимости от кислотности среды. При взаимодействии АФ с бескарбонатной глиной рН раствора изменяется очень мало и практически остается равным значению рН исходных растворов.

Из рис. 1 видно также, что на карбонатной глине адсорбция алюминия и фосфора во всех

случаях значительно выше, чем на бескарбонатной. Резкий подъем изотерм адсорбции в области малых концентраций указывает на высокую адсорбционную активность карбонатной глины по отношению к алюмофосфатам. При адсорбции на карбонатной глине создаются условия для гидролиза солей алюминия: кислота, образующаяся в процессе гидролиза, расходуется на растворение карбонатных минералов, в результате чего повышается рН среды.

Для получения более полных данных о взаимодействии алюмофосфатов с глиной был использован метод ИК-спектроскопии. Исходная глина имеет две полосы поглощения в области 1040 и 1440 см^{-1} , характерные для валентных колебаний силикатов и ассиметрич-

ных валентных колебаний карбонатов кальция и магния (доломита). После взаимодействия глины с АФ и сернокислым алюминием полностью или частично исчезает полоса, присущая доломиту: карбонатные минералы растворяются в кислоте, образующейся в процессе гидролиза солей. Появление более отчетливых полос поглощения в области 3420 см^{-1} обусловлено колебаниями ОН-связей и свидетельствует, по-видимому, о наличии на глинистой поверхности (в случае модифицирования глины АФ) молекул или ионов фосфатов с химическими связями Р-ОН. Согласно литературным данным, связи Р-ОН проявляются в области 3400 см^{-1} , а полосы валентных колебаний ОН вблизи $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ характерны для гидрокомплексов [8].

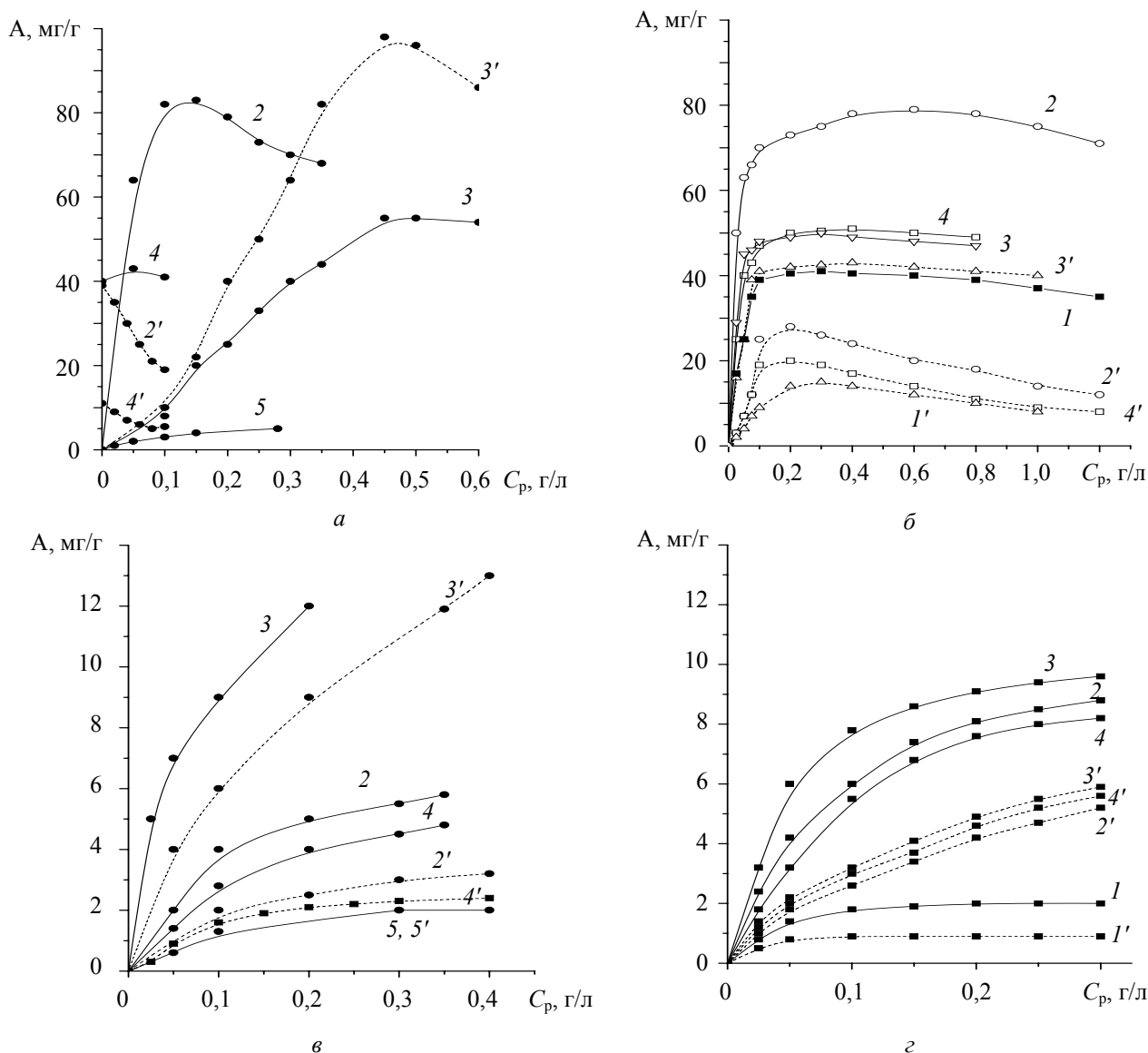


Рис. 1. Изотермы адсорбции фосфора (а, в) и алюминия (б, з) на карбонатной (а, б) и бескарбонатной (в, з) глине из растворов: 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{АФ}$; 3 – АФ; 4 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$; 5 – KH_2PO_4 (2'–4' – солевая среда)

Методами определения адсорбции паров воды и теплот смачивания изучены гидрофильные свойства глин, модифицированных серно-кислыми и фосфорнокислыми солями алюминия. Как видно из приведенных данных (рис. 2), по мере увеличения расхода модификатора тепловые эффекты смачивания водой модифицированных глин закономерно возрастают, причем более заметно в случае алюмофосфата. Это является определяющим фактором высокого модифицирующего действия алюмофосфатов при флотации калийных солей.

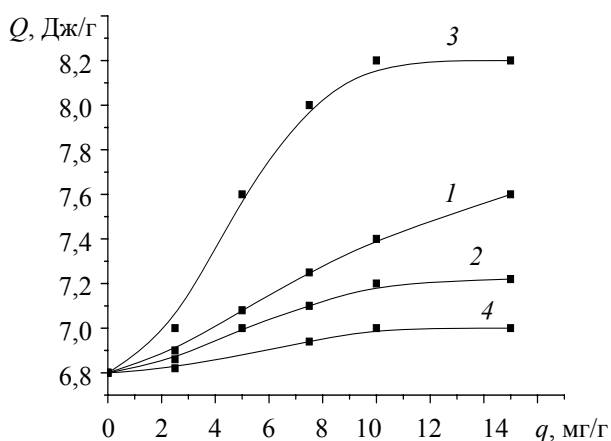


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания глины водой от содержания модификатора:
1 – АФ : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 : 1$; 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
3 – АФ; 4 – КМЦ

Увеличение гидрофильности глинистой поверхности при модифицировании ее алюмофосфатом достигается благодаря активной адсорбции на поверхности глинистых частиц комплексных ионов, продуктов гидролиза и полимерных молекул алюмофосфата, обладающих высокой способностью связывать молекулы воды. Необходимо также учитывать, что в процессе взаимодействия с реагентами-модификаторами глинистая поверхность подвергается действию кислоты, образующейся при гидролизе соли, которая, безусловно, также оказывает влияние на структуру глинистых минералов.

Гидрофильность исследуемой соленосной глины после обработки ее HCl возрастает вследствие разрушения карбонатных минералов. Адсорбция паров воды на бескарбонатной глине, модифицированной алюмофосфатами, при небольших расходах реагента увеличивается незначительно и в дальнейшем не изменяется, что обусловлено малой величиной адсорбции АФ на этой глине.

Заключение. Проведенными исследованиями показано, что существенное улучшение технологических показателей процесса флотации сильвинитовой руды достигается при применении в качестве реагентов-модификаторов алюмофосфатов и их смесей с солями многовалентных металлов. Разработанные модификаторы оказывают отчетливо выраженное гидрофилизирующее действие на глинистые частицы, образуют на их поверхности сильно гидратированные защитные слои, препятствующие адсорбции на них катионных реагентов-собираателей.

Эти реагенты характеризуются высокой солеустойчивостью, что дает возможность использовать их в виде концентрированных водных растворов, тем самым уменьшить накопление избыточных солевых растворов уже в самом технологическом процессе переработки калийных солей. Особым достоинством предлагаемых реагентов-модификаторов является их высокая селективность действия, благодаря чему содержание KCl в концентрате возрастает на 2–4% по сравнению с содержанием в концентрате, получаемом при применении органических модификаторов.

Литература

1. Желнин, А. А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.
2. Титков, С. Н. Обогащение калийных руд / С. Н. Титков, А. И. Мамедов, Е. И. Соловьев. – М.: Недра, 1982. – 226 с.
3. Тетерина, Н. Н. Основные закономерности и технология флотационного обогащения сильвинитовых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.08 – обогащение полезных ископаемых / Н. Н. Тетерина. – М., 1985. – 37 с.
4. Физико-химия селективной флотации калийных солей / Х. М. Александрович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 271 с.
5. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук: 02.06.11 – коллоидная химия / Ф. Ф. Можейко. – Минск, 1983. – 462 л.
6. Везер, В. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М.: ИЛ, 1989. – 426 с.
7. Тихонов, В. А. Аналитическая химия алюминия / В. А. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 266 с.
8. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

Поступила 26.02.2013