

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 541.182

Ф. Ф. МОЖЕЙКО, И. И. ГОНЧАРИК, Т. Н. ПОТКИНА, А. И. ВОЙТЕНКО, В. В. ШЕВЧУК

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПЕН ПРИ ФЛОТАЦИИ ФОСФОРИТОВЫХ РУД

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: secretar@igic.bas-net.by*

Изучен процесс флотации фосфоритов с использованием смесей различных ПАВ. Основным компонентом смеси являются карбоновые кислоты и их мыла. Показано, что добавление к карбоновым мылам спиртов алифатического или терпенового ряда повышает поверхностную активность растворов и регулирует свойства флотационной (трех-фазной) пены. Применение этой смеси в операциях по перемешиванию черного концентрата позволяет получить концентрат с содержанием P_2O_5 27–28 % при извлечении фосфатных минералов в готовый продукт 90–94 % от мытой руды.

Ключевые слова: флотация, фосфорит, поверхностно-активные вещества, пенообразователь, концентрат.

F. F. MOZHEYKO, I. I. GONCHARIK, T. N. POTKINA, A. I. VAITENKA, V. V. SHEVCHUK

FOAM FORMATION AND DESTRUCTION DURING PHOSPHATE ORES FLOTATION

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: secretar@igic.bas-net.by*

Phosphate rock flotation has been studied using various surfactant mixtures, based mainly on carboxylic acids and their soaps. It has been shown that addition of aliphatic or terpene alcohols to carboxylic soaps, increases the surface activity of solutions and regulates the flotation (three-phase) foam properties. The application of this mixture for the cleaner flotation allows to obtain a concentrate containing 27–28 % of P_2O_5 and 90–94 % recovery of phosphate minerals from washed ore in the finished product.

Keywords: flotation, phosphorite, surface-active substances, foaming agent, concentrate.

При флотационном обогащении различных руд, в том числе и фосфоритовых, пенообразующая способность флотореагентов играет исключительно важную роль. От свойств пены существенно зависит извлечение флотируемого минерала, качество получаемого продукта. Для успешного проведения флотационного процесса необходима пена с оптимальной дисперсностью и временем существования, так как эти факторы определяют эффективность закрепления частиц минерала на воздушных пузырьках и вынос их на поверхность. Малоустойчивая пена не обеспечивает высокого извлечения флотируемого продукта, а пена с большим временем жизни может вызвать технологические осложнения на последующих стадиях процесса [1–5].

Как показали исследования [6, 7], флотационное обогащение необесшламленной фосфоритовой руды с применением карбоксильных собирателей сопровождается образованием обильной, вязкой и устойчивой пены, что вызывает серьезные нарушения при ведении технологического процесса. Такие пены понижают эффективность перемешивающих операций, плохо фильтруются и вызывают большие потери P_2O_5 при сгущении. Поэтому на практике стремятся получить устойчивые, но маловязкие пены, чтобы в них могли более прочно удерживаться всплывшие с пузырьками частицы флотируемых минералов. В пене должно происходить дополнительное обогащение концентрата вследствие избирательного выпадения частиц пустой породы: кварца, глауконита и других нефосфатных минералов.

Таким образом, для успешного ведения процесса обогащения фосфоритовых руд методом флотации с получением высококачественного концентрата и хвостов с низким содержанием

P_2O_5 необходимо решить, казалось бы, две взаимоисключающие задачи. С одной стороны, создать такие условия формирования пен, которые обеспечили бы образование воздушных пузырьков оптимальной дисперсности с максимальным извлечением в пенный слой частиц фосфатных минералов и минимальным выносом частиц пустой породы. С другой стороны, необходимо создать условия разрушения образовавшихся пен на границе раздела фаз жидкость–воздух, чтобы пены не накапливались в желобах флотационных машин и не препятствовали нормальному проведению дальнейших технологических операций.

Необходимо отметить, что пены, наряду с другими дисперсными системами (суспензиями, эмульсиями), являются важнейшими объектами исследований коллоидной химии. Эти исследования имеют большое значение как в теоретическом – для развития физикохимии поверхностных явлений и дисперсных систем, так и в практическом плане – для совершенствования многих технологических процессов, получения новых материалов и др.

Для решения проблемы устойчивости пенных систем предложены различные методы: химические – с использованием сочетания различных реагентов-пенообразователей и пеногасителей, механические, физические (термические, акустические, аэродинамические и др.) и другие способы регулирования процессов формирования и разрушения пен [8, 9].

Ниже изложены результаты исследований по регулированию пенообразования флотационных пульп, образующихся при обогащении фосфоритных руд. В качестве основных объектов использованы желваковая фосфоритная руда Мстиславльского месторождения, измельченная до $-0,18$ мм, различные водо- и маслорастворимые ПАВ: анионные реагенты-собиратели (олеат натрия, сульфатное мыло, талловое масло), олеофильные реагенты-пенообразователи (спирты алифатического и терпенового ряда), аполярные вещества.

Пенообразующую способность растворов ПАВ оценивали по объему получаемой пены или высоте ее столба. Стабильность пены определяли по времени существования половины столба пены.

Анализ работы обогатительных фабрик, перерабатывающих бедные 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.

Результаты наших исследований по влиянию различных реагентов-собирателей и модификаторов на качественно-количественные показатели флотации фосфоритов изложены ранее [6, 7]. Основное назначение реагентов-пенообразователей – увеличение дисперсности и стабилизации пузырьков воздуха в пульпе, 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. Реагенты-пенообразователи представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные самопроизвольно адсорбироваться на поверхности раздела вода–воздух.

В качестве пенообразователей 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, но 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.

Вещества, 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-собирающими. Эта особенность карбоксильных собирателей позволяет осуществ-

влять 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_2O_5			Хвосты, % P_2O_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. Обозначения те же для табл. 2.

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.

Изучение влияния реагентов-пенообразователей различной природы (сосновое масло, гексиловый спирт, капрол) на качественно-количественные показатели флотации фосфоритовой руды показало, что 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 гексиловый спирт, и в особенности сосновое масло. Их действие 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 P_2O_5 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 увеличивается выход концентрата (на ~18 %) и извлечение полезного компонента (на ~21 %).

Для понимания процесса, происходящего при использовании в качестве собирателя сульфатного мыла, представляло интерес изучить его пенообразующую способность и влияние на нее ряда факторов. 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.

Введение электролитов в пенообразующую смесь, содержащую сульфатное мыло и органические добавки (сосновое масло, кубовый остаток) в количестве 1200 и 50 г/т соответственно,

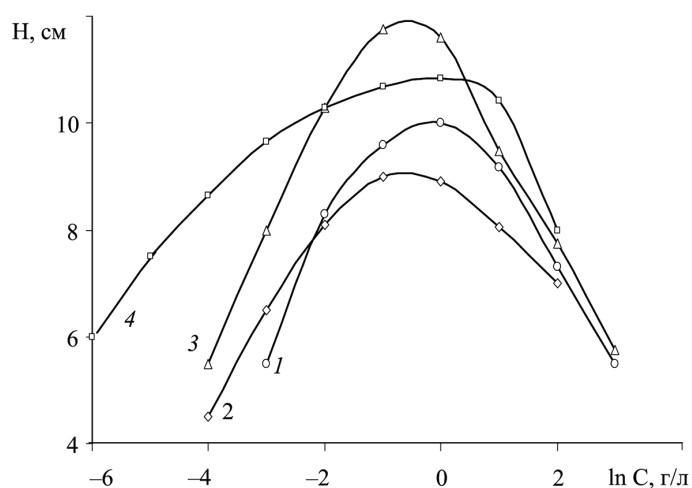


Рис. 1. Зависимость пенообразования сульфатного мыла в присутствии органических добавок (1, 4 – сосновое масло; 2, 3 – кубовый остаток) от концентрации неорганических электролитов: 1, 2 – Na_2CO_3 ; 3, 4 – Na_3PO_4

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).

Процесс пенообразования базируется на явлении снижения поверхностного натяжения пенящихся растворов. В связи с этим определена концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных и водно-солевых растворов низкомолекулярных жирных кислот и спиртов. Полученные изотермы представлены в полулогарифмической системе координат на рис. 2.

Как видно, повышение ионной силы раствора исследуемых ПАВ (как кис-

лот, так и спиртов) вызывает смещение изотерм в область меньших концентраций лишь при значительных добавках электролитов. При этом вид изотерм не меняется, происходит только заметное снижение поверхностного натяжения при соответствующих концентрациях ПАВ. Наблюдаемая разность увеличивается по мере повышения концентрации раствора пенообразователя.

Положительное влияние алифатических спиртов и неорганических электролитов на пенообразование сульфатного мыла объясняется способностью спиртов сольбилизоваться в мицеллах мыл, а электролиты уменьшают концентрацию ПАВ, при которой 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 коррелирует с флотационными показателями фосфоритовой руды. Проведенные исследования показали (табл. 2), что при введении спиртов (кубовый остаток, Т-66) в количестве 25 г/т извлечение P_2O_5 в концентрат повышается до 93,5 и 94,5 мас.% против 92,9 мас.% без них, а его содержание – до 21,0–21,4 мас.% против 20,5 мас.% без них.

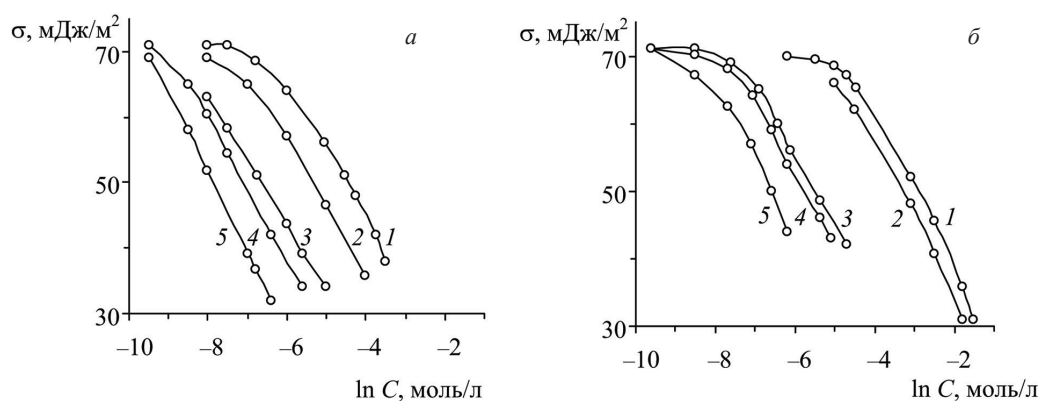


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных и водно-солевых растворов жирных кислот (а) и спиртов (б): а – 1 – водный раствор капроновой кислоты; 2, 3 – раствор капроновой кислоты с добавками NaCl (1 и 2 М); 4 – водный раствор каприловой кислоты; 5 – раствор каприловой кислоты с добавкой NaCl (2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

Таблица 2. Влияние Т-66 и 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 ₂ O ₅			Хвосты % P ₂ O ₅
сода	вспениватель	γ	β	ε	
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
1000	—	67,2	20,5	92,9	3,2

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.

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 положительную роль при обезвоживании и фильтрации, сгущении продуктов флотации, а также в перечистных операциях по повышению качества чернового концентрата основной флотации. Так, введение гексилового спирта в количестве 25–100 г/т на стадии второй перечистки повышает извлечение P_2O_5 в концентрат на 1,2–2,8 %.

На основе вышеизложенных результатов необходимо отметить, что повышение эффективности процесса флотации может быть достигнуто путем применения сочетаний различных ПАВ. Обобщая литературные сведения и наши экспериментальные данные, принципы комбинирования новых реагентов-собирателей и пенообразователей при флотации фосфоритовых руд можно сформулировать следующим образом:

- основным компонентом комплексного собирателя 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. Кроме того, спирты пептизируют тонкие шламы;
- из исследованных пенообразователей лучшие результаты при флотации фосфоритов талловым маслом достигаются в присутствии соснового масла, с ростом расхода которого увеличивается выход концентрата основной флотации, повышается скорость флотации и извлечение полезного компонента (P_2O_5) в пенный продукт;
- при флотации фосфоритов сульфатным мылом наиболее эффективным пенообразователем является Т-66;
- при флотации фосфоритов самым эффективным собирателем – олеатом натрия, сочетающим в себе хорошие собирательные и пенообразующие свойства, дополнительное введение пенообразователя на стадии основной флотации не требуется;
- применение смесей олеата натрия или талового масла со спиртами в перечистных операциях чернового концентрата позволяет получать высококачественный фосфоритовый концентрат с содержанием P_2O_5 27–28 % с высоким извлечением фосфатных минералов в готовый продукт (90–94 % от мытой руды).

Список использованной литературы

1. Классен, В. И. Обогащение руд / В. И. Классен. – М.: Недра, 1979. – 240 с.
2. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская. – М.: Недра, 1979. – 260 с.

3. *Шохин, В. Н.* Флотационно-химическое обогащение фосфоритных руд / В. Н. Шохин. – М.: Наука, 1991. – 206 с.
4. *Абрамов, А. А.* Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых / А. А. Абрамов. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 510 с.
5. *Тихомиров, В. К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
6. *Можейко, Ф. Ф.* Технология обогащения фосфоритных руд Мстиславльского месторождения в Республике Беларусь / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Химическая промышленность. – 2006. – № 10. – С. 459–465.
7. *Можейко, Ф. Ф.* Обогащение белорусских фосфоритных руд / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Вес. Нац. акад. Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 33–40.
8. *Глембоцкий, В. А.* Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
9. *Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
10. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справ. / А. А. Абрамзон [и др.]; под общ. ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Шукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.

Поступила в редакцию 09.06.2015