

В.М. Авдохин, С.Л. Губин

**ОБРАТНАЯ КАТИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

Семинар № 24

Возрастание спроса мирового рынка железорудного сырья на высококачественные низкокремнеземистые окатыши, пригодные не только для доменного производства, но и для технологии их прямой металлизации привело к увеличению числа обогатительных фабрик, применяющих флотационный метод дообогащения магнетитовых концентратов.

Анализ структурных технологических схем обогащения тонковкрапленных магнетитовых руд показывает, что наиболее эффективным методом повышения качества железных концентратов является «обратная» катионная флотация, с извлечением порообразующих минералов в пенный продукт. На многих предприятиях для флотации магнетитовых концентратов используют механические флотомашин «Вемко». Вместе с тем, на ряде железорудных компаний Бразилии, Канады, США, Индии и Китая активно исследуется и внедряется флотация в колонных машинах, обладающих рядом преимуществ по технико-экономическим показателям [5-8].

Обратная «катионная» флотация силикатных минералов породы проводится в щелочной среде при pH 9,5-10,5 аминами или их солями при расходах 50-150 г/т. Для депрессии минералов железа применяют, как правило, щелочной крахмал при расходах до 500 г/т.

В России в качестве катионных собирателей наиболее полно исследованы первичные амины – ИМ-11 (С = 14), АНП (С = 8), лауриламин (С = 12) [1,2]. За рубежом в настоящее время предлагается це-

лая серия наиболее эффективных собирателей типа алкилов, арилов, эфиров первичных аминов и диаминов. При этом показана возможность получения в результате обратной флотации сверхбогатых «суперконцентратов», содержащих более 70 % железа и менее 1,5 % кремнезема [6, 7, 8].

Существенное влияние на процесс «катионной» флотации оказывают ионы железа и алюминия, сорбирующиеся в первую очередь на силикатных минералах, вызывая тем самым депрессию их флотации. Отмечается также большая чувствительность процесса флотации к изменению pH среды, интенсивности перемешивания и плотности пульпы, наличия шламов.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по катионной флотации не дают указаний для всех случаев практики в отношении оптимальной номенклатуры и расхода реагентов, щелочности среды и других параметров процесса. У исследователей нет единого мнения о роли ионной и молекулярной форм, а также необходимой плотности адсорбированного слоя собирателя для гидрофобизации поверхности минеральных частиц.

В этой связи необходимо рассматривать закономерности флотации минералов железа и кварца в сочетании с возможными химическими изменениями состава их поверхностных слоев, свойствами и возможной структурой этих слоев, состоянием реагентов в растворе и флотационными свойствами минералов в этих условиях.

Целью данной работы являлось исследование механизма действия реагентов и определение оптимальных параметров обратной катионной флотации магнетитовых концентратов Михайловского ГОКа для повышения их качества.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования обратной катионной флотации являлся концентрат пятой стадии магнитной сепарации текущего производства крупностью 91-92 % класса –44 мкм с содержанием 65-66 % железа и 7,3-7,5 % кремнезема. В качестве катионных собирателей для обратной флотации использовали ряд реагентов: Флотигам ЕДА – Glariant (Германия); Лилофлоты АКЗО – Нобель (Швеция); Диамин и Моноамин фирмы ТОМА (США), представляющие собой смеси алкил-, -арил-, -эфираминов или диаминов. В качестве депрессора минералов железа использовали щелочной крахмал.

Электрокинетические измерения проводили по методу потенциала протекания через диафрагму минералов в ячейке Фюрстенау. Величину адсорбции собирателей оценивали по их остаточной концентрации в растворе. Краевые углы смачивания измеряли по модифицированной методике П.А. Ребиндера. Инфракрасные спектры снимали на установке Перкин-Эльмер.

Флотационные исследования в лабораторных условиях проводились на монопузырьковом приборе и флотационной машине ФМЗ с автоматическим регулированием числа оборотов импеллера, количества подаваемого воздуха, температуры пульпы и скорости съема пены.

Результаты и обсуждение

Состояние катионных реагентов в водном растворе

Амины являются производными аммиака, в котором один или более атомов водорода замещены углеводородными радикалами. Первичные амины с одним замещенным водородом имеют общую формулу



вторичные –

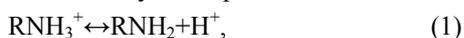


Амины различаются не только по количеству углеводородных радикалов, связанных с азотом, но и по природе радикалов. Различают алкиламины, ариламины (анилин, нафтиламин и т.д.), алкилариламины, эфиры первичных аминов и диаминов, а также соединения, в которых азот входит непосредственно в циклическую структуру, например, собирательные свойства обнаружены у солей алкилпиридина: Важнейшее значение имеют первичные амины и их соли.

Амины с длинным углеводородным радикалом (для алкиламинов начиная с C_8) малорастворимы в воде, однако, соли их растворяются в значительной мере. Растворимость аминов и их солей увеличивается с повышением температуры.

Важной особенностью первичных алифатических аминов является то, что их состояние в водных растворах, т.е. ионная и молекулярная форма, определяется значением pH среды [3].

Например, при загрузке в пульпу солей первичных аминов в растворе будет протекать следующая реакция



Большинство исследователей считают, что в зависимости от внешних условий гидрофобизация и флотация минералов может быть обусловлена ионной, молекулярной, или совместной формой сорбции амина [1, 2, 3]. При этом закрепление положительно заряженных катионов амина рассматривается, как электростатическая адсорбция противоионов в двойном электрическом слое на отрицательно заряженной поверхности минерала, а закрепление нейтральных молекул осуществляется за счет водородной связи с гидроксильными группами поверхности. Закрепление нейтральных молекул амина также возможно в виде ион-молекулярного комплекса состава 1:1, образующегося в объеме раствора путем об-

разования координационной связи с поверхностью минерала.

Основными факторами, определяющими характер взаимодействия являются с одной стороны знак и величина заряда поверхности минерала, а с другой – соотношение концентраций ионов и молекул амина в растворе.

Для расчета концентрации ионов и молекул в растворе в зависимости от значения pH можно использовать уравнение реакции диссоциации (1), константа равновесия которой определяется следующим соотношением:

$$K_3 = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]} \quad (2)$$

На основании соотношения (2) можно рассчитать концентрацию молекулярной и ионной форм амина в растворе

$$[RNH_2] = \frac{K_3}{[H^+]} [RNH_3^+] \text{ или}$$

$$[RNH_3^+] = \frac{[H^+]}{K_3} [RNH_2] \quad (3)$$

Общая концентрация ионных и молекулярных компонентов в растворе определяется их суммой по уравнению

$$C_0 = [RNH_3^+] + [RNH_2] = [RNH_3^+] +$$

$$+ \frac{K_3}{[H^+]} [RNH_3^+] = \frac{[H^+] + K_3}{[H^+]} [RNH_3^+] \quad (4)$$

Тогда из уравнения (4) получим

$$[RNH_3^+] = \frac{C_0 [H^+]}{[H^+] + K_3} \quad (5)$$

$$[RNH_2] = \frac{K_3}{[H^+]} [RNH_3^+] =$$

$$= \frac{K_3}{[H^+]} \cdot \frac{C_0 [H^+]}{[H^+] + K_3} = \frac{C_0 K_3}{[H^+] + K_3} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) можно использовать для расчета концентрации ионов и молекул амина в растворе в случаях, если не превышена предельная растворимость RNH₂ [3]. Таким образом, из приведенных зависимостей следует, что ионная форма амина будет преобладать в кислой и слабощелочной, а мономолекулярная – в щелочной среде.

Так, например, в соответствии с выполненными расчетами при концентрации алкилэфирамина 10 мг/л до pH = 10 собирателем является, по-видимому, его катион, а при pH ≥ 10 – свободное основание.

В ряде исследований установлено, что более эффективным собирательным действием по сравнению с полностью диссоциированными собирателями обладают реагенты, подвергающиеся гидролизу и образующие в растворе наряду с ионами нейтральные молекулы [1, 2, 3].

Амины подвергаются гидролизу, как и мыла, обратимо



Расчетное значение рКа для применяемых в практике флотации концентраций первичных эфиров (C = 10) составляет около 10,64. Следовательно, оптимум флотации кварца этими реагентами следует ожидать при pH ≈ 10-10,5.

Таким образом, удовлетворительное объяснение закономерностей гидрофобизации и флотации различных минералов катионными собирателями можно получить только при одновременном учете в каждом конкретном случае состояния поверхности минерала и состояние самого амина в растворе.

Флотация кварца

Характерной особенностью гидратации поверхности кварца в водных растворах является образование «кремниевой кислоты» легко вступающей в химические взаимодействия с различными веществами, при этом предварительная степень непрочной поверхности адсорбции сменяется в последующем об-

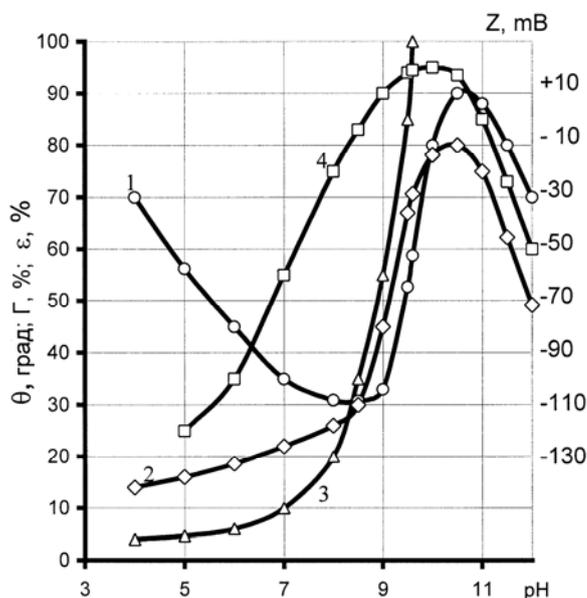


Рис. 1. Физико-химические характеристики и флотуемость кварца эфирамином (30 г/т): 1 – электрокинетический потенциал (Z, mB); 2 – краевой угол смачивания (θ , град); 3 – адсорбция амина (Γ , % условного монослоя); 4 – извлечение кварца (ϵ , %).

ную достигает при pH = 9 монослойного покрытия поверхности.

Гидрофобизация поверхности кварца эфирамином, определяемая по изменению краевых углов смачивания изменяется в полном соответствии с адсорбцией собирателя и достигает максимума при pH \approx 10 (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что оптимум флотационного извлечения кварца находится в интервале pH = 9,5–10,5, соответствующем одновременному присутствию ионной и молекулярной формам собирателя в растворе, относительно низкому значению отрицательного потенциала поверхности минерала, максимальному значению краевых углов смачивания и высокой (монослойной) плотности сорбции собирателя.

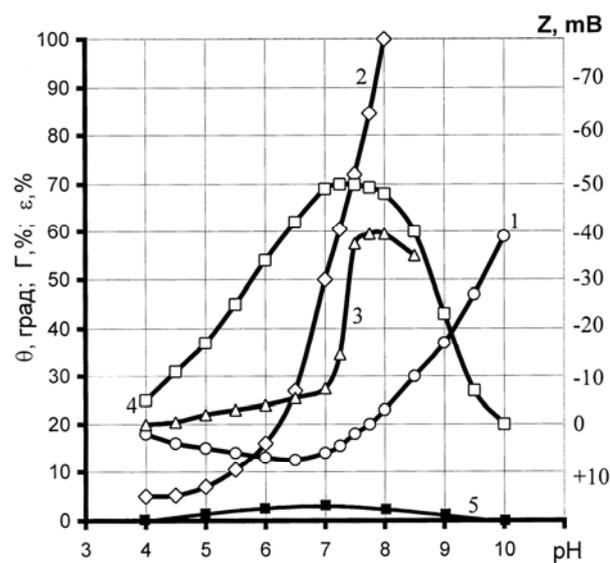
Анализ ИК – спектров образцов кварца обработанного эфирамином при различных значениях pH свидетельствует о том, что при pH \leq 10 преимущественной является ионная форма сорбции собирателя. Это подтверждают полосы поглощения для группы NH^+ при частоте колебаний 3195 и 3060 cm^{-1} . При pH \geq 10,5 преобладает молекулярная форма сорбции с характерной полосой поглощения при 3300 cm^{-1} . В интервале pH = 9,5 – 10,5 наблюдаются обе формы сорбции амина.

разованием устойчивых химических соединений [1].

Поскольку анион кремниевой кислоты входит в кристаллическую решетку кварца, взаимодействие его с амином представляется как замещение водорода кремниевой кислоты катионом собирателя. Отрицательный знак электрокинетического потенциала кварца в широкой области значений pH создает благоприятные условия закрепления катионных собирателей в двойном электрическом слое. Величина дзета- потенциала кварца в присутствии амина при изменении pH от 4 до 9 быстро увеличивается от нуля и достигает максимального значения при pH = 9, после чего резко падает до нуля и при pH = 10 наблюдается перезарядка поверхности (рис. 1, кривая 1).

Адсорбция катионоактивного собирателя на кварце (рис 1, кривая 3) увеличивается при повышении значения pH и с переходом из кислой среды в щелоч-

Рис. 2. Физико-химические характеристики и флотуемость магнетита эфирмином (30 г/т): 1 – электрокинетический потенциал (Z, мВ); 2 – адсорбция (Г, % условного моно слоя); 3 – краевой угол смачивания (θ , град); 4 – извлечение (ε, %); 5 – извлечение магнетита в присутствии щелочного крахмала (≈ 300 г/т)



В связи с изложенным можно полагать, что совместная адсорбция ионов и молекул амина является более предпочтительной по сравнению с закреплением только ионов, или только молекул собирателя, так как внедрение молекул между адсорбированными на поверхности ионами амина позволит снизить электростатическое отталкивание между полярными группами последних и повысить гидрофобность поверхности.

Флотация минералов железа

Основные рудные минералы железа магнетит и гематит также как и кварц имеют отрицательный знак заряда поверхности в интервале значения pH от 4,5 до 8 и выше, что предопределяет их взаимодействие с катионным собирателем и флотацию.

Изменение электрокинетического потенциала, адсорбции алкилэфирамина, а также флотационного извлечения магнетита, в присутствии алкилэфирамина при различных значениях pH среды приведены на рис. 2.

Изменения электрокинетического потенциала и адсорбции эфирмина при раз-

личных значениях pH для магнетита и кварца имеют достаточно близкий характер. Адсорбция положительно заряженных ионов собирателя на отрицательно заряженной поверхности минерала снижает ее заряд вплоть до изменения его первоначального знака.

В диапазоне значений pH от 5 до 7 дзета- потенциал магнетита имеет положительные значения (около +5 мВ), после чего наблюдается быстрое смещение потенциала в область отрицательных значений с перезарядкой поверхности при pH около 7,5. Максимум флотационного извлечения магнетита и гематита соответствует минимальному значению дзета- потенциала и наблюдается в нейтральной среде при pH = 7-7,5.

В отличие от кварца неравновесная адсорбция эфирмина на минералах железа имеет максимум не в щелочной среде, как для кварца (pH ≈ 10), а в нейтральной - при pH = 7-7,5. При этих же значениях pH имеет место максимум флотационного извлечения магнетита.

Проведенные исследования подтвердили, что, как и в случае применения

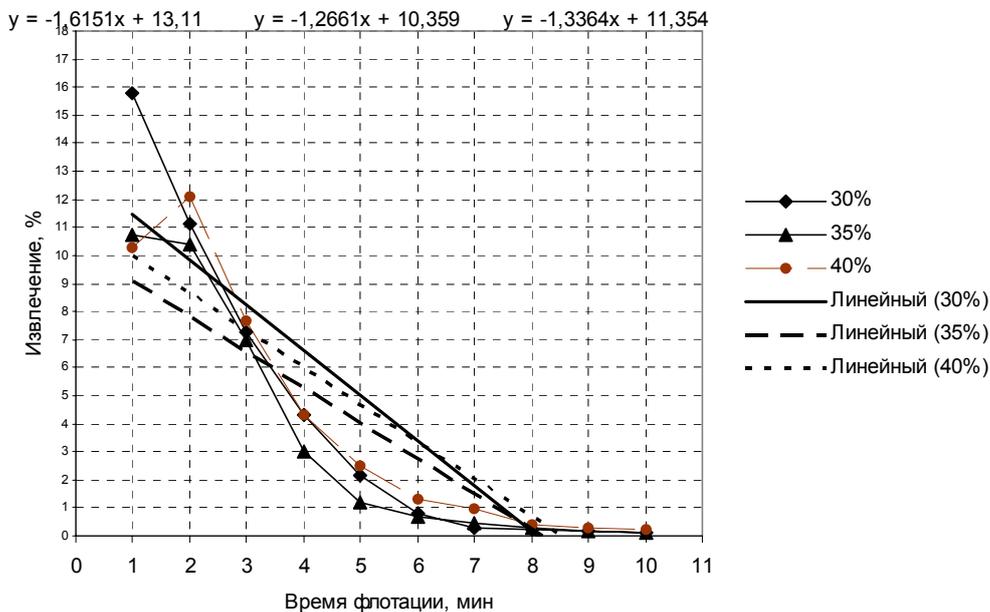


Рис. 3. Зависимость извлечения пенного продукта от времени флотации и массовой доли твердого в исходном питании с реагентом Флотигам ЕДА 90 г/т

простых первичных аминов при использовании эфираминов значительное депрессирующее воздействие на минералы железа оказывают органические коллоиды. Так в присутствии 300 г/т щелочного крахмала флотация магнетита и гематита практически полностью подавляется (рис. 2, кривая 5).

Флотация магнетитового концентрата

Результаты обратной катионной флотации исходного магнетитового концентрата с массовой долей железа общего 66 %, кремнезема 7,7 % реагентом Флотигам ЕДА при его расходе 90 г/т, при значении pH = 9,7, и температуре исходной пульпы 18 °С и плотности 35 % твердого показали, что уменьшение расхода воздуха от 0,5 до 0,2 м³/ч способствует увеличению выхода камерного продукта основной флотации от 61,22 до 64,08 % и извлечения от 64,74 % до 67,67 %. Соответственно, уменьшается выход пенного

продукта с 38,78 до 35,92 %, и извлечение - с 35,26 до 32,33 %. В указанном интервале расхода сжатого воздуха от 0,5 до 0,2 м³/г массовая доля общего железа в камерном продукте изменялась в пределах 69,8÷69,7 %, а пенном – 60,0÷59,4 %. Оптимальным можно считать расход воздуха ≈0,4 м³/г.

Исследования кинетики флотации проводили на основании результатов фракционирования, при этом пенный продукт снимался в течение каждой минуты в отдельную емкость, а затем определялась масса полученных порций и массовая доля общего железа. Реагент подавался в камеру флотомашин в полном объеме (соответственно принятому расходу, г/т).

Извлечение пенных продуктов от операции при расходе реагента Флотигам ЕДА 90 г/т и массовой доле твердого в исходном питании 30, 35, 40 % показано на рис. 3 в виде графиков с наложенными на них линиями Тренда.

Наилучшие показатели по кинетике были получены при массовой доле твердого в исходной пульпе 35 %. После 10 минут флотации выделен камерный продукт с массовой долей общего железа 69,84 %, кремнезема 3,0 % при выходе 62,32 %, извлечении 66,05 % и пенный продукт с массовой долей общего железа 59,38 % при выходе 37,68 и извлечении 33,95 %.

При массовой доле твердого в исходной пульпе 30 и 40 % в идентичных условиях флотации получены камерные продукты с массовой долей общего железа 70,00 % и 69,9 %, кремнезема 2,46 % и 2,79 % при выходе 54,32 % и 56,53 % и извлечении 57,73 % и 59,96%; пенные продукты с массовой долей общего железа 60,98 % и 60,70 % при выходе 45,68 % и 43,47 % и извлечении 42,27 % и 40,04 %.

Анализ исходных и конечных продуктов флотации показал следующее.

Исходный концентрат представлен зернами магнетита ксеноморфного облика, размер зерен в основном 10-20 мкм, реже – 30 мкм, мелких (1-5 мкм) ~30 %. Нерудные зерна представлены кварцем, основное количество которого составляет приблизительно 80 % от всей массы нерудных минералов. Размер зерен кварца различен от 1-5 мкм до 30-40 и даже 50 мкм, т.е. зерна кварца значительно крупнее рудных. Другие нерудные минералы представлены эгирином (15 %) и зеленой слюдкой (~5 %).

Камерный продукт флотации представлен зернами магнетита, чистыми, без сростков, изометричными, примерно одного размера от 20 до 50 мкм. Практически нет рудной мелочи, которая полностью перешла в пенный продукт. Из примесей характерен в основном эгирин (~3-3,5 %), что в пересчете на SiO₂ составит ~2,5 %. Зерен кварца и зеленой

слюдки практически нет, что свидетельствует об их эффективной флотации в пенный продукт.

Пенный продукт представлен зернами рудных минералов размером 1-6 мкм. В нем также характерно наличие значительного количества рудных сростков (до 50-60 %) от всей массы пробы. Нерудная часть представлена кварцем (преобладает), эгирином, зеленой слюдкой. Нерудных зерен и их сростков приблизительно 30 % от всей массы пробы. Представлены они как крупными зернами (50-60 мкм), так и шламистыми частицами.

Заключение

На основании данных исследований можно заключить, что катионные собиратели применительно к флотации железных руд не могут рассматриваться как селективно действующие на минералы пустой породы реагенты- собиратели. Наряду с кварцем и другими минералами вмещающих пород катионные собиратели достаточно эффективно флотируют и железные минералы: гематит и магнетит.

Представляется очевидным, что обратную катионную флотацию железорудных концентратов необходимо проводить в щелочной среде при pH около 10 и с применением избирательно действующих депрессоров, в числе которых могут быть щелочной крахмал, декстрин, оксиэтилцеллюлозы и другие органические коллоиды.

В результате флотационного дообогащения может быть получен высококачественный низкремнеземистый магнетитовый концентрат, удовлетворяющий требованиям производства доменных окатышей и технологии прямой металлизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глембоцкий В.А., Бехтле Г.А. Флотация железных руд. – М.: Недра, 1964, - 223 с.
2. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К. и др. Теория и технология флотации руд, - М.: Недра, 1990,- 363 с.
3. Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. –М.: Недра, 1982, - 311с.
4. Сеттемова В.А., Гитина В.А., Петров М.А. Особенности флотационного способа получения железных концентратов // Обогащение руд №5, 1990.
5. Dowling E.C., Hebbard I., Eisele T.S., Kawatra S.K., Processing of Iron Ore by Reverse Column Flotation: Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Rome Juli 23-27, 2000, vol. B, Oral Session, pp. 163-170.
6. Tippin R.B. Obtaining Magnetite Superconcentrates by Cation Flotation Method: Trans of the Society of Mining Eng of AIME vol. No. 1, March 1972, 53-61.
7. Viana, P.R.M., Silva J.P., Rabelo, P.J.B., Coelho, A.G., and Silva V.C., Column Flotation for the Expansion of Flotation Circuit at Samarco Mineracao, Brazil, Column 91, Int. conf. On column Flotation, Sudbury, June 2-6 (1991).
8. Sandvik, K.L., Nybo, A.S., and Rushfeldt, o., Reverse Flotation to Low Impurity Levels by Column Flotation, Column 91, Int. conf. On column Flotation, Sudbury, June 2-6 (1991).

Коротко об авторах

Авдохин В.М. – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Обогащение полезных ископаемых» Московский государственный горный университет,
Губин С.Л. – аспирант Московского государственного горного университета, главный обогатитель ОАО «Михайловский ГОК».

ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
МУРАТОВ Камиль Рахимчанович	Разработка методов и средств коррозионной диагностики электрохимической и ингибиторной защиты трубопроводов	25.00.19	к.т.н.
ТЮМЕНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ (ООО «ТюменНИИгипрогаз»)			
ДВОЙНИКОВ Михаил Владимирович	Разработка и исследование азотонаполненных тампонажных систем для крепления скважин (на примере месторождений Среднего Приобья и Крайнего Севера Тюменской области)	25.00.15	к.т.н.

