УДК 622.7:622.357.4

Е.Л. Чантурия, Е.С. Томская

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ КВАРЦА ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕАГЕНТОВ

Авторами впервые исследована возможность повышения эффективности извлечения кварца в пенный продукт электрохимически обработанным раствором катионного собирателя амина в присутствии электрохимически обработанного раствора жидкого стекла для активации поверхности кварца.

Ключевые слова: флотация, электрохимическая обработка, катионный собиратель, амин, кварц, железистые кварциты, жидкое стекло.

Одним из наиболее эффективных способов повышения качества магнетитовых концентратов магнитной сепарации за счет снижения содержания в них диоксида кремния является их флотационное дообогащение. Это объясняется тесным взаимным прорастанием магнетита и кварца, сложной текстурой и структурой железистых кварцитов и, соответственно, необходимостью их тонкого измельчения (до крупности 90% – 0,044 мм) уже перед магнитным обогащением для раскрытия минеральных зерен. Однако, получение магнетитового концентрата требуемого качества из материала такой крупности затруднительно даже методом флотации, поскольку сопряжено с нарушением селективности процесса и высокими технологическими потерями.

В связи с этим возникает необходимость поиска новых способов повышения эффективности флотационного обогащения железистых кварцитов, среди которых весьма перспективной для железных руд является технология электрохимической обработки (ЭХО) реагентов.

Работами В.А. Чантурия, Г.Н. Назаровой и другими показано, что использование электрохимических методов в процессе флотации применительно к флотационным системам (пульпе, реагентам, техническим и оборотным водам) открывает широкие возможности для улучшения селекции минералов, повышения извлечения полезных рудных компонентов, качества концентратов и сокращения расхода реагентов [1, 2].

Так, элекрохимическая обработка растворов флотореагентов позволяет направленно регулировать их флотационную активность, химический состав, соотношение ионной, молекулярной и мицеллярной форм, концентрацию наиболее активных ионов, критическую концентрацию мицеллообразования, степень дисперсности труднорастворимых в воде реагентов [1].

Однако результаты этих исследований касаются преимущественно флотационного обогащения сульфидных руд и реагентов, используемых в этом процессе.

В данной статье авторами впервые исследована возможность повышения эффективности извлечения кварца в пенный продукт электрохимически обработанным раствором катионного собирателя амина в присутствии электрохимически обработанного раствора жидкого стекла для активации поверхности кварца.

Органические амины в водных растворах имеют весьма сложную форму. В водной среде могут содержаться ионные, молекулярные, полимерные и мицеллярные формы амина в соотношениях, зависящих от концентрации реагентов и условий среды. Как известно [3, 4], форма закрепления реагента в значительной степени влияет на строение и состав гидрофобного слоя на частицах минералов, а, следовательно, на их флотационное поведение.

Согласно существующим представлениям закрепление аминов на поверхности минералов происходит в результате электростатической сорбции, хемосорбции, образования водородной связи и дисперсного взаимодействия [3]. Чаще всего наблюдается не один, а несколько типов сорбции. В области pH до 10–10,5, когда преобладает ионная форма собирателя и концентрация его невелика, взаимодействие кварца с амином обуславливается электростатическим притяжением катионов собирателя к отрицательно заряженной поверхности минерала, в результате чего поверхность кварца перезаряжается. и доступ реагента к ней по электростатическому механизму затруднен. В этом случае наименее затруднительна сорбция ион-молекулярных комплексов, которые образуются при содержании в растворе, как ионной, так и молекулярной формы амина. Наиболее устойчивым является комплекс состава 1:1 [4]. Отмечается также, что значительное возрастание сорбции при pH > 9,7 следует отнести прежде всего за счет дополнительной сорбции свободного амина [3], то есть при концентрации ниже критической концентрации мицелообразования (ККМ).

Присутствие молекулярной формы способствует ослаблению межэлектронного отталкивания катионов реагентов в сорбционном слое, а прочность закрепления образующейся на поверхности кварца смешанной пленки несколько выше, чем только ионной формы [4].

На основании анализа литературных источников [1–4] авторы предположили, что ЭХО раствора амина будет способствовать повышению его критической концентрации мицеллообразования (ККМ), образованию ионно-моллекулярных комплексов в благоприятном соотношении, прочности закрепления и флотационной активности.

Об активирующем действии малых дозировок жидкого стекла при флотации минералов известно еще с 40-х гг. (Белоглазов, Осолодков, 1936; Эйгелес, 1945, 1950; Шоршер, 1949; Янис, 1952; Классен, Мао-Цзи-Фань, 1959), но механизм активации вскрыт недостаточно. А.М. Годэн написал «...какое взаимодействие происходит при действии силиката натрия на кварц – неизвестно» [5, 6].

Поскольку при дроблении и измельчении кварца на его поверхности образуются силанольные группировки, являющиеся центрами сорбции амина, авторы предположили возможность активации поверхности кварца жидким стеклом.

В процессе электрохимической обработки водных растворов жидкого стекла возможно протекание как реакции, связанной с разрядом мицелл на электроде, так и непосредственно электролиза воды. ЭХО жидкого стекла повышает содержание силикатных и гидросиликатных ионов в растворе реагента, а также повышает электропроводность в 1,5–2 раза, что указывает на разрушение мицелл до ионов, подвижность которых выше подвижности коллоидных частиц [1].

При растворении силиката натрия в результате гидролиза образуется коллоидная кремниевая кислота и диссоциированный NaOH. В щелочной и нейтральных пульпах основная часть силиката натрия представлена ионами и молекулами. В среде до pH = 8 преобладает недиссоцированная кремниевая кислота, при pH ближе к 10 основной формой нахождения силиката натрия в растворе являются ионы $HSiO_3^-$, а при pH > 13 начинают преобладать ионы SiO_3^{2-} [6].

Исследования проводили на существенно обогащенных фракциях кварца.

Рентгенофлуоресцентным анализом на спектрометре ARL ADXP-2394 с рутениевым анодом, при погрешности результатов анализа, соответствующей нормам погрешности рядового химического анализа установлено, что основными примесями в составе кварца являются CaO (до 4,5%), Fe_2O_3 (до 2%) и Al_2O_3 (до 1%).

Примеси в кварце обусловлены механическими включениями карбонатов, алюмосиликатов и минералов железа, а также железистыми пленками на поверхности минерала.

Собиратель и формы его сорбции на поверхности кварца изучались методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) [7].

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что катионный реагент-собиратель относится к классу первичных аминов: широкая малоинтенсивная полоса с максимумом около 655 см$^{-1}$ и серия полос 1379 см$^{-1}$, 1465 см$^{-1}$, 1558 см$^{-1}$, 1635 см$^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям связи аминогруппы NH_2, пик 3381 см$^{-1}$ – к ее валентным колебаниям.

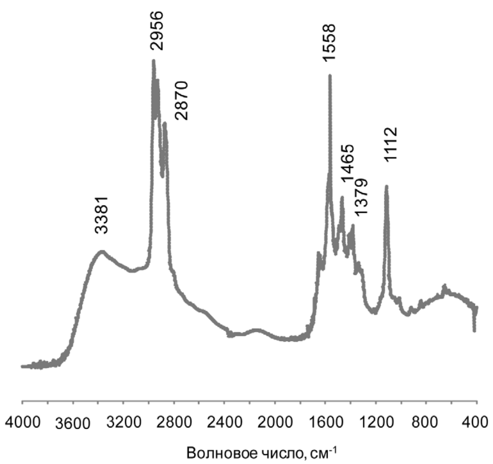

Рис. 1. ИК-спектр первичного амина

Серия полос, лежащая в интервале 2870–2956 см$^{-1}$ относится к колебаниям углеродного остова молекулы собирателя, а пик около 1112 см$^{-1}$ – колебаниям связи C–N. Таким образом, положение максимумов характеристических полос, их интенсивность, форма и расположение относительно других полос полностью соответствуют типичному спектру первичного амина (идентичный спектр был приведен в диссертации В.В. Северова, 2011) [7].

ЭХО растворов реагентов проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке с нерастворимыми титановыми электродами с окисно-рутениевым покрытием. Напряжение на электродах составляло 0,8–2 В. Время обработки до 40 минут. На обработку направлялись 0,1% растворы амина и 0,01% растворы жидкого стекла.

ККМ продуктов электрохимической обработки реагентов определялась спектрофотометрическим методом на фильтровом фотометре КФК–2 при λ = 490 нм. Метод основан на явлении солюбилизации красителей в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показатель преломления ПАВ в мицеллярном состоянии отличается от показателя преломления раствора, в котором они не возникают. Эффективными индикаторами, указывающими на мицеллообразование, служат красители, у которых окрашенный ион имеет заряд, противоположный по знаку заряду мицелл ПАВ. Для определения ККМ катионактивных ПАВ применяют анионные красители – эозин, флуоресцеин, небесно-голубой iFF [8]. В данной работе для определения ККМ амина использовали флуоресцеин.

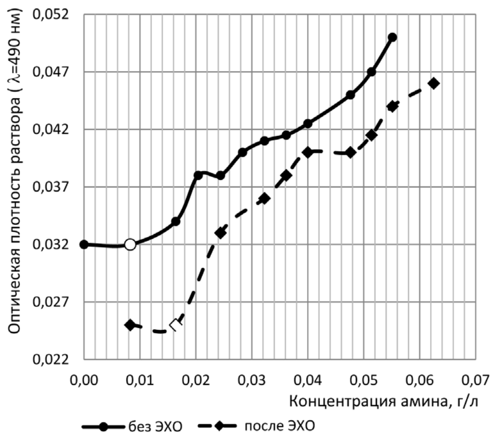

Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности растворов флуоресцеина от концентрации амина без ЭХО и после ЭХО

Оценку эффективности использования ЭХО реагентов проводили флотацией мономинеральных фракций кварца массой 2 г. в механической флотационной машине объемом 15 мл.

Результаты исследований подтвердили высказанные предположения.

Мицеллообразование необработанного амина начинается с самых малых его концентраций (0,0083 г/л), а после электрохимической обработки ККМ повысилась в два раза (0,0164 г/л) (рис. 2). Следовательно, улучшается собирательная способность реагента-амина, так как при pH = 9,5 амины сорбируются в основном в ионной форме, а ионы амина проявляют более активное собирательное действие, чем молекулы [3].

Установлено, что флотация кварца первичным амином после его электрохимической обработки при напряжениях ниже потенциала разложения воды (< 1,2 В) повышает его активность по отношению к кварцу, способствуя увеличению его извлечения в пенный продукт на 6–7% (рис. 3).

По результатам ИК-спектроскопии амин закрепляется на поверхности кварца как в ионной, так и в молекулярной форме. О закреплении ионной формы собирателя на поверхности пенных продуктов (для всех образцов) говорит наличие в его ИК-спектре дуплета 1487 и 1521 см$^{-1}$ и малоинтенсивных плохо выраженных максимумов около 2500 см$^{-1}$, соответствующих деформационным колебаниям связи N–H в составе молекулы протонированного реагента, а также сдвиг полос поглощения отвечающих деформационным колебаниям аминогруппы (1487 см$^{-1}$ и 1521 см$^{-1}$) относительно положений этих полос в спектре снятом с собирателя в молекулярной форме (на пластинке KBr).

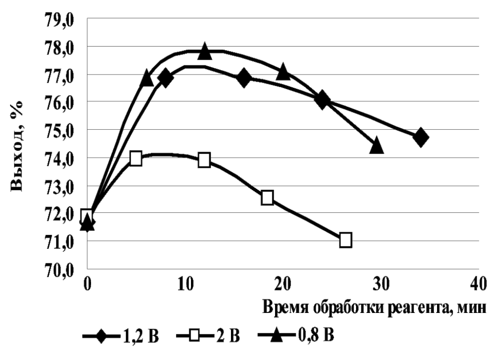

Рис. 3. Влияние режимов электрохимической обработки амина на выход кварца в пенный продукт (pH = 9,5, расход амина 100 г/т)

Рис. 4. Зависимость выхода кварца в пенный продукт флотации не обработанным амином при различных расходах жидкого стекла (pH = 9,5, расход амина 100 г/т)

Рис. 5. Зависимость выхода пенного продукта при флотации кварца от времени ЭХО амина (U = 0,8 В, pH = 9,5; расход жидкого стекла 20 и 50 г/т, расход амина 100 г/т)

Рис. 6 Зависимость выхода пенного продукта при флотации кварца не обработанным амином от времени ЭХО жидкого стекла (pH = 9,5; расход жидкого стекла 20 г/т, расход амина 100 г/т)

Также идентифицировано присутствие молекулярной формы собирателя, о чем говорит наличие широкой слабой полосы с максимумом около 3300 $см^{-1}$ [7].

Активацию поверхности кварца жидким стеклом (расход от 10 до 100 г/т) оценивали извлечением кварца в пенный продукт амином (100 г/т) без и после его электрохимической обработки. Экспериментально установлено, что максимальное извлечение кварца не обработанным амином достигается при расходе жидкого стекла 50 г/т. Выход кварца в этих условиях повышается на 7% и составляет 79,5%. При дальнейшем увеличении концентрации жидкого стекла выход пенного продукта снижается (рис. 4).

Электрохимическая обработка амина (время обработки 10 мин, U = 0,8 В) позволяет снизить расход жидкого стекла до 20 г/т при высоком извлечении кварца 85, 4% (рис. 5).

Результаты флотации кварца не обработанным амином с добавлением электрохимически обработанного раствора жидкого стекла показали (рис. 6), что ЭХО при напряжениях 1,2 – 1,5 В повышает извлечение кварца в пенный продукт на 4%.

Таким образом, экспериментально установлено:

• катионный собиратель (первичный амин) сорбируется на поверхности кварца в виде ионно-молекулярных комплексов;

• электрохимическая обработка амина способствует снижению его ККМ и повышает флотируемость кварца;

• использование электрохимической технологии позволяет регулировать состав и соотношение форм сорбции катионного собирателя на его поверхности;

• добавление малого количества обработанного или не обработанного жидкого стекла активирует поверхность кварца;

• использование ЭХО реагентов в процессе флотации железистых кварцитов будет способствовать снижению потерь железа с хвостами и повышению качества магнетитового продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чантурия В.А., Назарова Г.Н.* Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 160 с.
2. *Чантурия В.А., Дмитриева Г.М., Трофимова Э.А.* Интенсификация обогащения железных руд сложного вещественного состава – М.: Наука, 1988. – 206 с.
3. *Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А.* Теория и технология флотации руд / Под общей ред. О.С. Богданова. – 2-е издание, перераб. и доп. – М.: Недра, 1990. – 363 с.
4. *Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А., Классен В.И., Мелик–Гайказян В.И., Рябой В.И., Соложенкин П.М., Чантурия В.А.* Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983. – 264 с.
5. *Берлинский А.И., Шинкаренко Н.М., Калашникова Т.М.* О механизме активирующего действия малых дозировок жидкого стекла при флотации минералов // Труды института «ИНИГРИ», выпуск 54, М., 1963.
6. *Эйгелес М.А.* Теоретические основы флотации несульфидных минералов. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950. – 284 с.
7. *Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р., Рязанцева М.В., Томская Е.С., Вишкова А.А., Новикова Н.Г., Краснов А.Н.* Современное состояние и способы повышения эффективности обогащения железистых кварцитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – Специальный выпуск № 12. – С. 32–47.
8. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. – Воронеж: Изд-во Воронежского Университета, 1984. – 224 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Чантурия Елена Леонидовна – доктор технических наук, профессор,
Московский государственный горный университет, e-mail: ud@msmu.ru,
Томская Елена Семеновна – e-mail: Elena@tomskye.ru, Институт проблем комплексного освоения недр РАН.

UDC 622.7:622.357.4

INTENSIFICATION FLOTATION OF QUARTZ OUT FERRUGINOUS QUARTZITE USING ELECTROCHEMICAL TREATMENT THE REAGENTS

Chanturia E.L., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Moscow State Mining University, e-mail: ud@msmu.ru,
Tomskaya E.S., e-mail: Elena@tomskye.ru,
Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences.

Investigated the possibility of increasing the efficiency of extraction of quartz in foam after electrochemical treatment of solution cationic collector – amine in the presence of sodium silicate solution after electrochemical treatment to activate the surface of quartz.

Key words: flotation, electrochemical treatment, cationic collector, amine, quartz, ferruginous quartzite, sodium silicate.

REFERENCES

1. Chanturija V.A., Nazarova G.N. *Jelektrohimicheskaja tehnologija v obogatitel'no-gidrometallurgicheskih processah* (Electrochemical technology in dressing and hydrometallurgy processes), Moscow, Nauka, 1977, 160 p.
2. Chanturija V.A., Dmitrieva G.M., Trofimova Je.A. *Intensifikacija obogashhenija zheleznyh rud slozhnogo veshhestvennogo sostava* (Intensification of complex material constitution iron ore dressing), Moscow, Nauka, 1988, 206 p.

3. Bogdanov O.S., Maksimov I.I., Podnek A.K., Janis N.A. *Teorija i tehnologija flotacii rud*, Pod obshhej red. O.S. Bogdanova, 2-e izdanie, pererab. i dop. (Theory and technology of ore flotation. O.S. Bogdanov (Ed.), 2nd edition (revised and enlarged)), Moscow, Nedra, 1990, 363 p.

4. Bogdanov O.S., Gol'man A.M., Kakovskij I.A., Klassen V.I., Melik–Gajkazjan V.I., Rjaboj V.I., Solozhenkin P.M., Chanturija V.A. *Fiziko-himicheskie osnovy teorii flotacii* (Physico-chemical bases of flotation theory), Moscow, Nauka, 1983, 264 p.

5. Berlinskij A.I., Shinkarenko N.M., Kalashnikova T.M. *O mehanizme aktivirujushhego dejstvija malyh dozirovok zhidkogo stekla pri flotacii mineralov,* Trudy instituta «INIGRI» (About the trigger mechanism of action of small doses of liquid glass in flotation of minerals. Proceedings of Institute «INEGI»), issue 54, Moscow 1963.

6. Jejgeles M.A. *Teoreticheskie osnovy flotacii nesul'fidnyh mineralov* (Theoretical foundations flotation disulfidnyi minerals), Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo literatury po chernoj i cvetnoj metallurgii, 1950, 284 p.

7. Chanturija E.L., Gzogjan S.R., Rjazanceva M.V., Tomskaja E.S., Vishkova A.A., Novikova N.G., Krasnov A.N. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'*, 2012, Special issue no 12, pp. 32–47.

8. Verezhnikov V.N. *Praktikum po kolloidnoj himii poverhnostno-aktivnyh veshhestv* (Workshop on colloid chemistry of surface-active substances), Voronezh, Izd-vo Voronezhskogo Universiteta, 1984, 224 p.

РИСУЕТ ДАРЬЯ АБРЕНИНА

Владеющий знаниями нужен всем и везде