

В.П. СОКОЛОВА, канд. техн. наук

(Україна, Кривий Ріг, Державній ВНЗ "Криворізький національний університет"),

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук

(Україна, Полтава, Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка)

РОЗРОБКА ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИХ МОДЕЛЕЙ КАТІОННОЇ ФЛОТАЦІЇ МАГНЕТИТОВИХ РУД ПРИ ВИКОРИСТАННІ МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Постановка проблеми. Розробка теорії будь-якого технологічного процесу передбачає використання певного методу, що дозволяє системно розглядати й аналізувати технологічний процес, характеризувати його як об'єкт керування, ґрунтовно досліджувати механізм і динаміку процесу. Останнім часом набуває поширення феноменологічний метод, що передбачає поділ технологічного процесу на ряд елементарних актів (субпроцесів), що послідовно і паралельно протікають в часі і просторі. Застосовуючи феноменологічний метод для багатоактних технологічних процесів, завжди можна розробити феноменологічну схему (модель), яка відображає послідовність та взаємозв'язок всіх елементарних фізичних та хімічних процесів, які мають місце при проведенні технологічного процесу.

Аналіз досліджень та публікацій. Феноменологічний метод та класичний метод гіпотез запропоновано і успішно застосовано для розробки теорії процесу селективної масляної агрегації вугілля у 1990-2000-х роках В.С. Білецьким [1-3]. Цей метод дослідження технологічних процесів набув поширення і успішно застосований в дослідженні масляної грануляції вугілля (В.С. Білецький, Ю.Л. Папушин), селективної флокуляції (П.В. Сергєєв, В.І. Залевський), збагачення вугілля по солі (Абделькрім Кхелуфі), дослідженні згущення рудних пульп і автоматизації цього процесу (Л.В. Шпильовий) та ін.

Авторами даної роботи вперше запропонована феноменологічна модель флотації окиснених залізних руд, що дозволило більш ефективно вести дослідження з урахуванням усіх взаємозалежностей окремих елементарних процесів флотаційного збагачення, виявити і більш детально дослідити визначальні субпроцеси, узагальнити отримані результати [4]. Встановлено, що при використанні селективної суміші гетерополярного та аполярного реагентів-збирачів визначальними субпроцесами флотації окиснених залізних руд є: адсорбційне закріплення гетерополярного реагенту та адгезійне закріплення аполярного реагенту на твердій поверхні; аутогезійні контакти омаслених залізовмісних зерен із закріпленням тонких частинок на краплях масла, утворення залізовмісних флокул; адсорбційне закріплення гетерополярного реагенту на поверхні розділу рідина-газ, утворення піни; закріплення аполярного реагенту на поверхні розділу рідина-газ, стабілізація піни. Саме ці елементарні процеси, в першу чергу, визначають ефективність закріплення повітряних бульбашок на гідрофобних частинках та власне флотації.

Отримані результати дозволяють вважати феноменологічний метод перспективним для досліджень процесів флотації залізних руд, зокрема зворотної катіонної флотації магнетитових руд. Сьогодні питання використання флотації в схемах збагачення магнетитових руд є особливо актуальним у зв'язку з необхідністю виробництва високоякісних залізних концентратів. Саме зворотна катіонна флотація з використанням реагентів-збирачів на основі амінів може забезпечити отримання концентратів із вмістом заліза на рівні 69,5-70% [5-8]. Однією з переваг катіонної флотації залізних руд є відсутність негативних наслідків використання технічної води з підвищеною твердістю для результатів збагачення. Але склад технічної, мінералізованої води не обмежується вмістом іонів твердості, тому необхідно досліджувати вплив іонного складу води в цілому на процес флотації та, відповідно, на показники збагачення.

Постановка завдання. Мета роботи - дослідження процесу катіонної флотації магнетитових концентратів при використанні мінералізованих вод феноменологічним методом. Розробка і аналіз феноменологічної моделі цього процесу. Виокремлення основних (визначальних) субпроцесів.

Викладення матеріалу та результати. Стандартна технологія флотаційного збагачення передбачає здійснення попередньої підготовки руди та реагентів, їх контактування та власне процес флотації. Всі умови технологічного процесу флотації загалом є результатом вивчення та дослідження окремих субпроцесів, що об'єднані у феноменологічну модель. На рис.1, 2 наведені розроблені феноменологічні моделі катіонної флотації магнетитової руди при використанні мінералізованих вод, відповідно, без модифікатора та з модифікатором. Дослідимо явища, що мають місце в субпроцесах цих феноменологічних моделей.

Як відомо, збагачення магнетитових руд методом зворотної катіонної флотації доцільно здійснювати з попереднім отриманням рядового концентрату. Тобто підготовка магнетитової руди до флотації і полягає в отриманні концентрату за магнітною схемою збагачення. В залежності від структурних властивостей руди, та відповідно крупності її подрібнення, крупність вихідного для флотації продукту становить 70-95% класу 0-0,044 мм [7].

Використання флотаційних реагентів зумовлене їх властивостями та характеристикою магнітних концентратів, зокрема вмістом заліза. Так, застосування більш селективних реагентів-збирачів на основі амінів (наприклад, Лілафлот Д817М), а також масова частка заліза у рядовому концентраті на рівні 65-66% дозволяють ефективно флотувати без застосування модифікатору (рис. 1).

Контактування твердої фази з реагентами, а також власне процес флотації відбувається у мінералізованому водному середовищі, яке суттєво впливає на протікання цих процесів та показники флотаційного збагачення.

Флотація

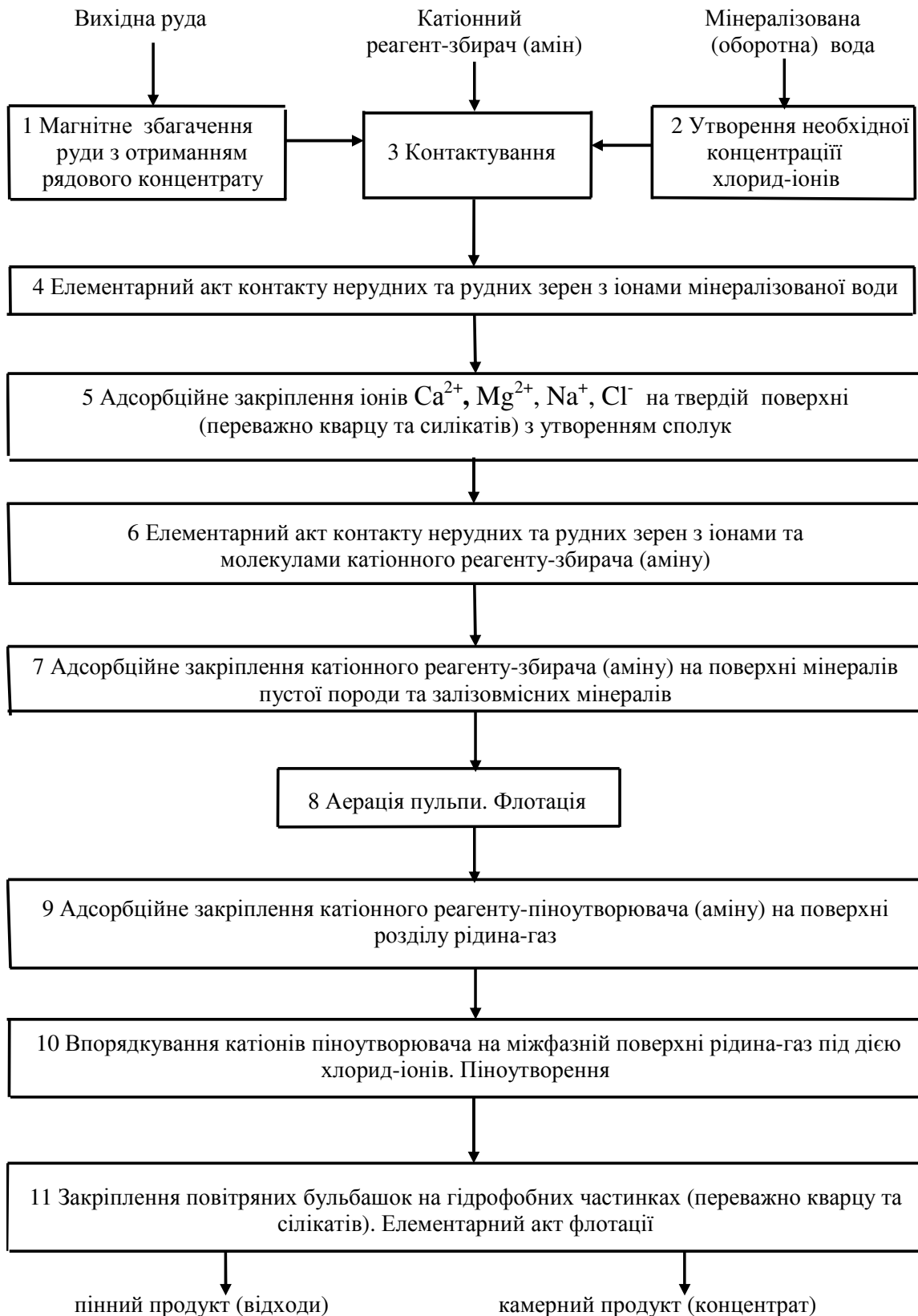


Рис. 1. Феноменологічна модель катіонної флотації магнетитової руди при використанні мінералізованих вод

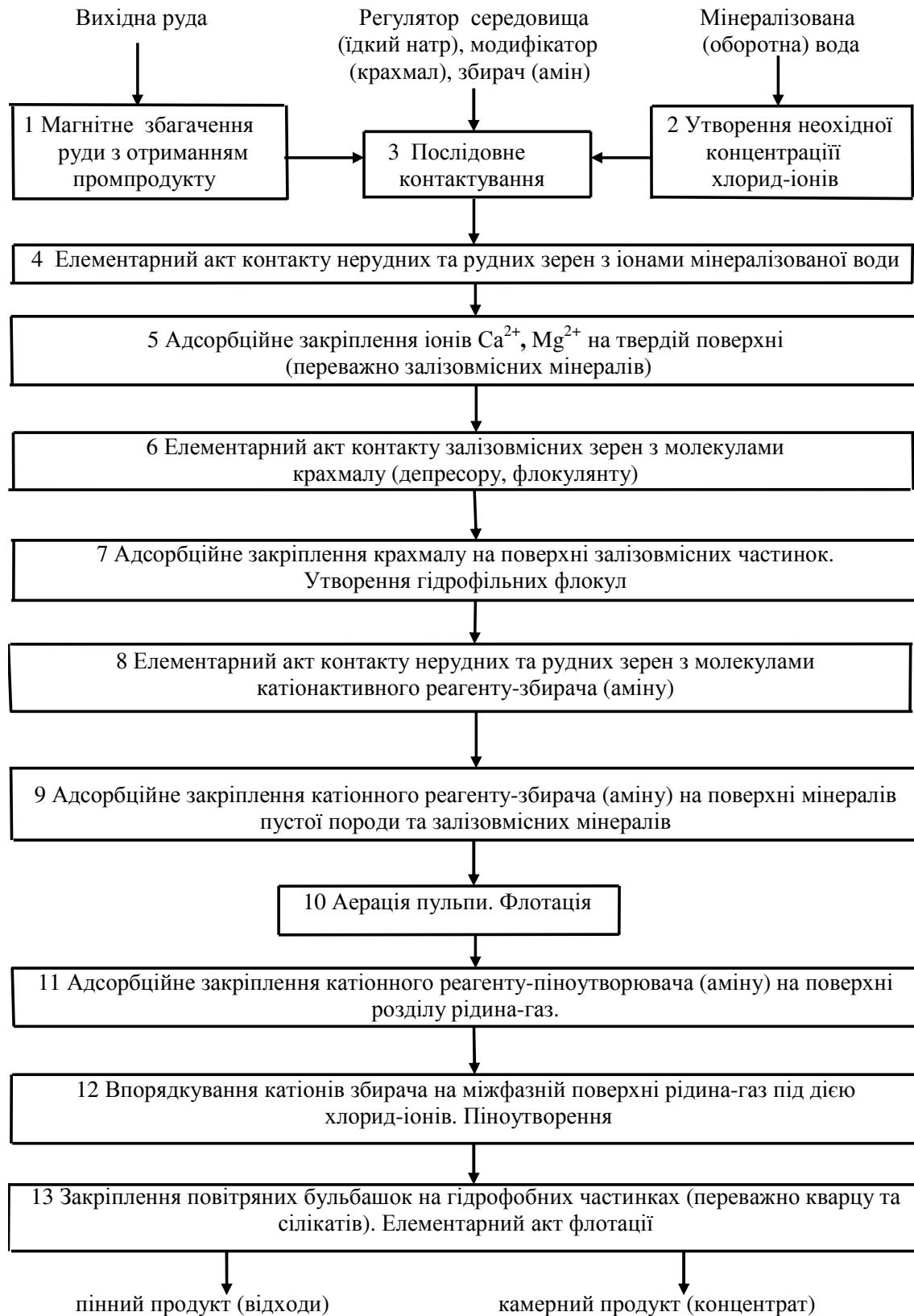


Рис. 2. Феноменологічна модель катіонної флотації магнетитової руди з модифікатором при використанні мінералізованих вод

Як показали дослідження [9, 10], флотація залізних руд катіонними збирачами протікає більш ефективно при використанні мінералізованої води з підвищеним вмістом електроліту хлориду натрію. Так, напівпромислові випробування флотаційної технології збагачення концентрату ВАТ "Північний ГЗК" показали, що при використанні зворотної води Північного ГЗК із вмістом хлорид-іонів на рівні 7400 мг/л витрата реагенту Лілафлот Д817М зменшується в 2,7 рази (з 240 до 90 г/т) в порівнянні із флотацією на водопровідній воді при практично однакових технологічних показниках: масова частка заліза в концентраті склала 70,6-70,3%, вихід концентрату – 80,1-80,5%, вилучення заліза в концентрат – 86,6-86,8% від операції [9]. Лабораторними дослідженнями встановлено, що з підвищенням концентрації хлорид-іонів у воді вміст заліза у концентраті збільшується при постійній витраті катіонного збирача. Наприклад, при витраті збирача 120-160 г/т вміст заліза у концентраті становить 69,5-70,1% при концентрації хлорид-іонів 11000 мг/л і 66,3-66,7% при концентрації хлорид-іонів 62 мг/л (водопровідна вода). Для отримання концентрату з масовою часткою заліза 69,5% при флотації на хлоридній воді із концентрацією хлорид-іонів 5-11 г/л витрата збирача зменшується в 1,7-2,7 рази (з 320 до 190-120 г/т), відповідно. Тобто, із збільшенням концентрації хлорид-іонів у воді зменшується витрата реагенту-збирача для отримання високоякісного концентрату [10].

У зв'язку з отриманими результатами запатентовано спосіб зворотної флотації залізних руд, відповідно до якого для ефективного протікання зворотної флотації операції контактування та флотації здійснюються при концентрації хлорид-іонів у рідкій фазі пульпи 5-11 г/л [11]. Таким чином, доцільним є одержання у флотаційній воді даної концентрації хлорид-іонів додаванням у пульпу хлориду натрію або використанням природної води з високим вмістом хлорид-іонів.

Внаслідок контактування іонів мінералізованого водного середовища з твердою поверхнею має місце елементарний акт адсорбції іонів на поверхні нерудних та залізовмісних мінералів. Дослідженнями флотації при використанні зворотної води Північного ГЗК, твердість якої становить 32-52,5 мг-екв/л, встановлено, що на твердій фазі, головним чином на силікатах та кварці, адсорбуються іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- у вигляді сполук NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$, MgCl_2 , Na_2MgCl_4 , що зумовлює зниження вмісту заліза у пінному продукті флотації. Тобто, при флотації на мінералізованій воді в присутності іонів твердості ефективна дія хлорид-іонів знижується внаслідок утворення названих сполук, що потребує підвищення концентрації хлорид-іонів у воді або збільшення витрати збирача [10].

Технологічна операція контактування реагенту-збирача із твердою фазою магнетитового концентрату у мінералізованому водному середовищі зумовлює протікання наступних субпроцесів: елементарний акт контакту нерудних та рудних зерен з іонами та молекулами амінного збирача та адсорбційне закріплення останніх на поверхні мінералів пустої породи та залізовмісних мінералів. Збиральні властивості амінів та їх солей по відношенню до кварцу та оксидів

заліза найкращі при рН пульпи 6-8 [12]. Без додавання регулятора середовища рН пульпи становить 7-7,5. При цьому збирач у розчині знаходиться переважно у іонній формі (умовно RNH_3^+). Дослідженнями встановлено, що найбільшою сорбційною здатністю по відношенню до іону RNH_3^+ володіє магнетит, а найменшою кварц. Але незважаючи на високу сорбційну здатність магнетит повністю вилучається у пінний продукт лише за умови щільності сорбційного шару близько 50% моношару, тоді як для повного вилучення кварцу досить адсорбції 5% моношару [13]. Тобто для селективної флотації магнетитової руди необхідним є зниження витрати збирача, що і має місце при використанні мінералізованої хлоридної води [9, 10].

Під час аерації пульпи аміни та їх солі, які є поверхнево-активними речовинами (ПАР), поводять себе як реагенти-піноутворювачі, що зумовлює протікання наступних субпроцесів: адсорбційне закріплення аміну на поверхні розділу рідина-газ, впорядкування катіонів RNH_3^+ на міжфазній поверхні рідина-газ під дією хлорид-іонів та піноутворення.

Відомо, що поява стійкої піни у розчинах ПАР відповідає об'ємній концентрації граничної адсорбції ПАР (C_m), при якій на поверхні розділу фаз рідина-газ утворюється практично насичений адсорбційний шар. Дослідженнями [14-16] встановлено зменшення величини C_m із збільшенням концентрації протиіонів (іонів Cl^-) у розчині. Збільшення стійкості піни у розчинах іоногенних ПАР (збільшення піноутворювальної здатності ПАР) з підвищенням концентрації хлорид-іонів зумовлено зменшенням концентрації ПАР, при якій досягається гранична адсорбція, що в свою чергу є наслідком впорядкування адсорбованих на межі розділу фаз рідина-газ катіонів піноутворювача (аміну) – орієнтація полярних груп у водну фазу та витискання аліфатичного ланцюга у повітря. Таким чином використання хлоридної води при катіонній флотації забезпечує суттєве зменшення витрати реагенту-збирача-піноутворювача [9, 10].

Необхідно відмітити, що субпроцеси у феноменологічній схемі (рис. 1) зображені послідовно, як це відбувається у технологічному процесі. Але такі елементарні акти як адсорбція реагентів та іонів мінералізованої води на твердій поверхні відбуваються як під час контактування, так і під час власне флотації.

Катіонна флотація магнетитового промпродукту потребує більших витрат збирача, що в свою чергу порушує селективність процесу внаслідок збільшення вилучення у пінний продукт магнетиту. Для збільшення селективності флотаційного розділення застосовують депресор крохмаль, який ефективно діє у лужному середовищі (рН=9-10), проявляючи при цьому флокуляційні властивості [17, 18]. Феноменологічна модель катіонної флотації в такому випадку додатково включає елементарний акт контакту залізовмісних зерен з молекулами крохмалю, адсорбційне закріплення крохмалю на поверхні залізовмісних частинок та утворення гідрофільних флокул (рис. 2). Необхідно зауважити, що у зоні лужних значень рН іони Ca^{2+} , Mg^{2+} починають активно взаємодіяти з поверхнею мінералів, змінюючи її властивості, та конкурувати з іонами RNH_3^+ . Причому, умов для конкуренції іонів аміну та кальцію немає, на поверхні квар-

цу залишається достатньо вільних місць для порівняно незначної сорбції аміну, що забезпечує успішну флотацію кварцу. Навпаки, присутність іонів кальцію та магнію викликає депресію магнетиту, зумовлену витисканням іонів аміну іонами кальцію та магнію, що активно сорбуються мінералом [13]. У зв'язку з цим, дослідження субпроцесу взаємодії іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} з твердою поверхнею (адсорбції) у даній феноменологічній моделі важливо не тільки для корегування сольового складу мінералізованої води, але й для підвищення селективності флотації внаслідок додаткової депресії магнетиту.

Висновки

1. Розроблені феноменологічні моделі катіонної флотації магнетитових руд дозволяють більш ефективно вести дослідження з урахуванням усіх взаємозалежностей окремих елементарних процесів, що відбуваються при флотаційному збагаченні, виявити і більш детально дослідити визначальні субпроцеси, узагальнити отримані результати.

2. При використанні мінералізованих вод у флотаційному збагаченні магнетитових концентратів катіонними збирачами (амінами) основними субпроцесами флотації, що визначають її ефективність, є:

- адсорбційне закріплення Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- на твердій поверхні з утворенням сполук;
- адсорбційне закріплення катіонного реагенту-збирача (аміну) на поверхні мінералів пустої породи та залізовмісних мінералів;
- адсорбційне закріплення катіонного реагенту-піноутворювача (аміну) на поверхні розділу рідина-газ;
- впорядкування катіонів піноутворювача на міжфазній поверхні рідина-газ під дією хлорид-іонів, піноутворення.

Список літератури

1. Білецький В.С., Сергеев П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Типографія МКП "Грань", 1996. – 264 с.
2. Білецький В.С. Застосування класичного методу гіпотез для розробки теорії процесу селективної масляної агрегації вугілля // Геологія і геохімія горючих копалин. – Львів, 2000. – № 3. – С. 79-86.
3. Білецький В.С. Застосування феноменологічного методу опису технологічних процесів // Проблеми сучасного підручника середньої і вищої школи: Зб. наук. пр. – Донецьк, 2003. – Вип. 2. – С. 54-56.
4. Соколова В.П., Білецький В.С. Феноменологічна модель процесу флотації залізних руд при використанні суміші аполярного та гетерополярного реагентів-збирачів // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн зб. – 2016. – Вип. 62(103). – С. 117-127.
5. Пивень В.А., Дендюк Т.В., Калиниченко А.Ф. Применение обратной катионной флотации для доводки концентратов магнитного обогащения кварцитов Ингулецкого ГОКа // Горный ж-л. – 2003. – Спец. вып. – С. 31-35.
6. Бруев В.П., Губин С.Л., Сентемова В.А. Флотационная доводка магнетитовых концентратов ОАО "Михайловский ГОК" с использованием колонной флотомашины // Обогащение руд. – 2004. – №5. – С. 10-15.

- 7.Сентемова В.А. Флотація в схемах обогащення магнетитових руд // Обогащение руд. – 2007. – № 2. – С. 18-22.
8. Поперечникова О.Ю., Сизых А.С., Нагаева С.П. Интенсификация флотационной технологии доводки магнетитовых концентратов // Горный журнал. – 2014. – № 11. – С. 75-77.
- 9.Соколова В.П. Физико-химические аспекты повышения эффективности флотации железорудных продуктов при использовании минерализованных вод // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн зб. – 2007. – Вып. 31(72). – С. 60-65.
- 10.Соколова В.П. Исследование влияния хлорид-ионов на получение высококачественных железных концентратов // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн зб. – 2008. – Вып. 35(76). – С. 117-123.
11. Патент на корисну модель № 89740 Україна, В 03 Д 1/02. Спосіб зворотної флотації залізних руд/ В.П.Соколова, Д.Ф.Толкачов. Заявл № u 2013 14692, 16.12.2013. Опубл. 25.04.2014 р. Бюл. № 8.
- 12.Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения.– М.: Недра, 1984. – 383 с.
- 13.Богданов О.С., Михайлова Н.С.Исследование взаимодействия катионного собирателя с кварцем и железными минералами // Исследование действия флотационных реагентов: Тр. Механобра. – Ленинград, 1965. – Вып. 135. – С. 139-156.
14. Майофис А.Д., Сквирский Л.Я., Абрамзон А.А. О пенообразующей способности поверхностно-активных веществ. Влияние неорганических электролитов // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38, №2, – С. 378-386.
15. Лознецова Н.Н., Докукина Е.С., Трапезников А.А. Влияние додецилового спирта на устойчивость пен и поверхностное натяжение растворов натрийлаурилсульфата при высокой концентрации электролита // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. 42, №6, – С. 1182-1185.
16. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
17. Горловский С.И. Основные особенности действия высокомолекулярных органических депрессоров // Исследование действия флотационных реагентов: Тр. Механобра. – Ленинград, 1965. – Вып. 135. – С. 157-181.
18. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 288 с.

© Соколова В.П., Білецький В.С., 2016

*Надійшла до редколегії 04.078.2016 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. Т.А. Олійник*