

Т.А. ОЛІЙНИК, д-р техн. наук,

Л.В. СКЛЯР, канд. техн. наук,

Ф.Г. ТАТАРИНОВ, М.О. ОЛІЙНИК

(Україна, Кривий Ріг, Криворізький технічний університет)

ВИВЧЕННЯ ФАКТОРІВ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ФІЛЬТРУВАННЯ КОНЦЕНТРАТІВ ІЗ ЖОВНОВИХ ФОСФОРИТІВ ДО ТА ПІСЛЯ ЗНЕМАГНЕННЯ

Хімічне збагачення фосфоритів передбачає обробку різними кислотами (фосфорною, азотною, сірчистою). Фільтрування таких суспензій погіршується із-за здрібнення частинок і утворення сольових розчинів, які збільшують в'язкість пульпи. Фільтруючі властивості вихідних фосфоритів визначаються їх природою і наявністю дрібнодисперсних частинок. Тому було проведено седиментаційний аналіз, результати якого дозволили встановити вихід дрібнодисперсних класів жовнових фосфоритів України. Так, дрібнодисперсні класи складають для руд Південно-Осиковського родовища 19,7% від вихідної руди, для руд Ново-Амвросієвської ділянки і Вижевської ділянки Волинської області відповідно – 22,5 і 37,0%. Для визначення мінерального складу цих класів необхідно було провести термічний аналіз. Результати цього аналізу наведемо на рис. 1 і 2.

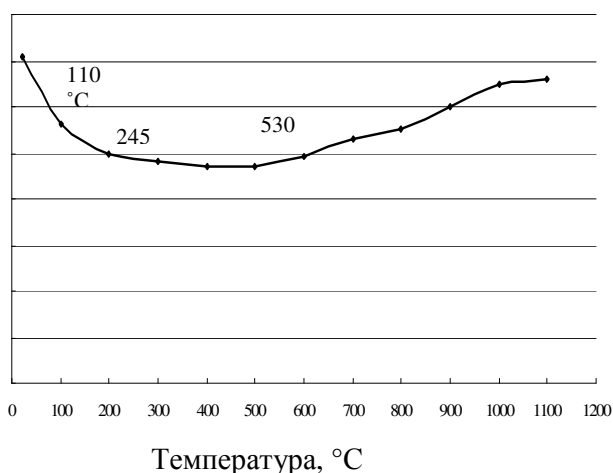


Рис. 1. Термограма мулів руди Вижевської ділянки Волинської області

Аналіз характеру диференціальних кривих нагрівання ДТА, термогравиметричних ТГ, диференціальних термогравиметричних ДТГ і температурних кривих досліджуваних проб у складі цих фракції встановив: для руди Волинської області каолінит, монтморилоніт, кварц; для руди Південно-Осиковського родовища – органічну речовину, натроміт репидоміт, а у рудах Ново-Амвросієвської ділянки – доломітизований вапняк, кальцит і глауконіт.

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

З метою дослідження впливу кількості мулів на процес фільтрування було встановлено їх гранулометричний склад (таблиця). Аналіз результатів експериментів показав, що розподілення часток за класами крупності ідентично у всіх пробах, що подавалися на дослідження.

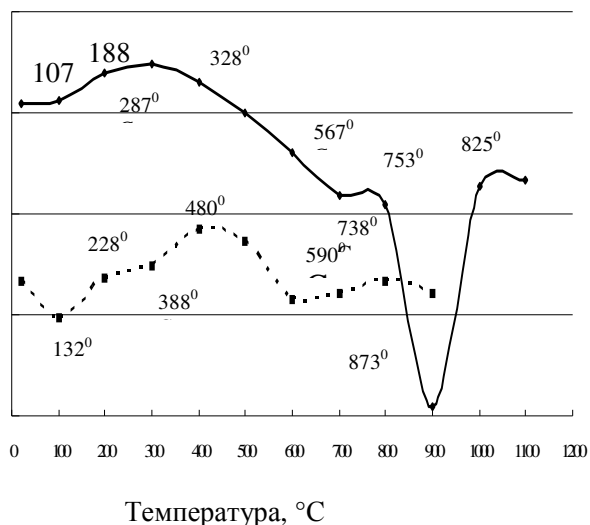


Рис. 2. Термограма мулів руди Ново-Амвросієвської ділянки (1) і Південно-Осіківського родовища (2)

При аналізі результатів кінетики фільтрування встановлено, що швидкість фільтрування V_f фосфориту Волинської області, який містить 55,0% частинок менше 10 мкм, складає 92 кг/(м²·год). Для фосфоритів Ново-Амвросієвської ділянки і Південно-Осіківського родовища з нижчим вмістом дрібної фракції 48,8 і 51,3% швидкість фільтрування складає відповідно 124...135 кг/(м²·год).

На наступному етапі вивчався вплив температури на показники зневоднення суспензії.

Родовище	Гранулометричний склад мулів, %			
	Клас крупності, мм			
	0,04-0,02	0,02-0,01	0,01-0,005	0,005-0
Волинської області	29,7	15,3	16,8	38,2
Південно-Осіківське	28,9	19,8	17,4	33,9
Ново-Амвросієвська ділянка	29,5	21,7	14,7	34,1

На прикладі фосфориту Ново-Амвросієвської ділянки показаний вплив кількості і складу рідкої фази в суспензії при різних температурах на фільтруючі властивості руди (рис. 3). При підвищенні температури поліпшуються фільтруючі властивості суспензії.

Для обґрунтування вибору реагентного режиму обробки фосфоритів було досліджено вплив різних розчинів на показники фільтрування суспензії. Аналіз результатів показав таке.

Збільшення вмісту рідкої фази і заміна частини води на розчин сульфату магнію погіршує фільтрування суспензії.

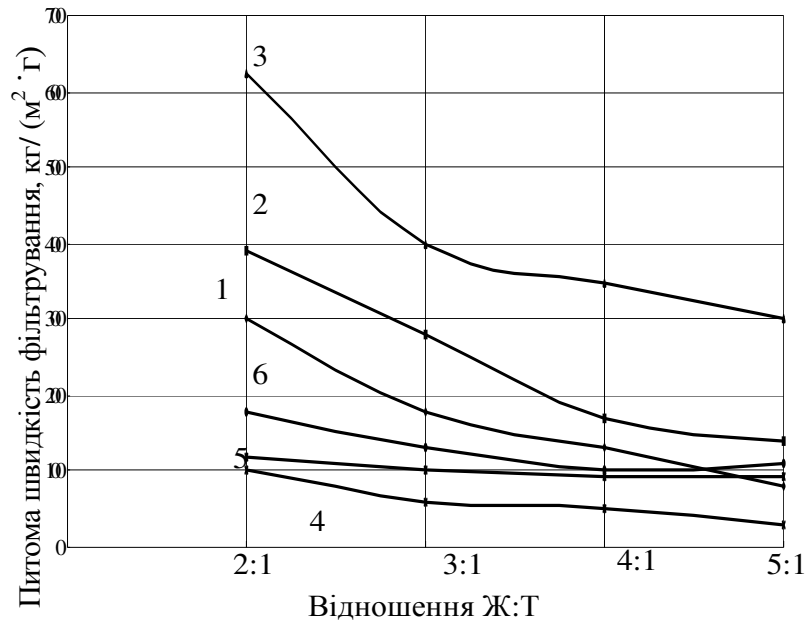


Рис. 3. Криві фільтруючих властивостей фосфориту Ново-Амвросієвської ділянки:

1, 3 – вода, температура відповідно 20 і 80 °С;
4, 5, 6 – 20% розчин $MgSO_4$, температура відповідно 20, 60 і 80 °С

Застосування як дисперсійного середовища розчину сульфату магнію погіршує фільтрування фосфориту більшою мірою, ніж більший вміст сульфату магнію в розчині у результаті збільшення в'язкості рідкої фази. В'язкість 20%-ного розчину в порівнянні з водою збільшується в 4 рази. Деяке збільшення V_{ϕ} при вмісті 5%-ного $MgSO_4$ пояснюється структуризацією осаду у присутності іона SO_4^{2-} .

Розчини 10%-ного сульфату амонію і 40%-ного нітрату амонію трохи збільшують швидкість фільтрування в порівнянні з фільтруванням фосфориту з водної суспензії. Так, при 20 °С репульпований у воді фосфорит фільтрується при $V_{\phi} = 85$ (кг/м²·год). При використанні як репульпатора 10%-ного розчину $(NH_4)_2SO_4$, $V_{\phi} = 100$ (кг/м²·год), а при заміні води на 40%-ний розчину NH_4NO_3 , $V_{\phi} = 140$ (кг/м²·год).

Це пов'язано з коагуляцією дрібно-дисперсних частинок шламів, утворенням більших агрегатів під впливом електроліту та особливостями розчинів амонійних солей, оскільки в'язкість 40%-ного розчину NH_4NO_3 у порівнянні з водою вища в 1,02 рази, а 10%-ного $(NH_4)_2SO_4$ – в 1,2 рази.

Фільтруючі властивості оброблених кислотами фосфоритів залежать від природи, дисперсності сировини і способу знемагнювання. При проведенні азотно-кислотного знемагнювання (4% HNO_3 , 40% NH_4NO_3) при 70 °С і Ж:Т = 5:1 з переведенням карбонатів у нітрати швидкість фільтрування нижча, ніж вихідного фосфориту. При методі збагачення концентрованими розчинами фосфату магнію, підкисленими фосфорною кислотою (30% P_2O_5 , 3...4% MgO), при 80...90°C швидкість фільтрування складає 120-200 (кг/м²·год).

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

Мала швидкість фільтрування суспензій пояснюється, з одного боку, поганими фільтруючими властивостями вихідних фосфоритів, з іншого — збільшенням дисперсності матеріалу при його обробці і частковим виділенням тонкодисперсних, мулистих частинок кремнезему. На відміну від інших методів при збагаченні фосфоритів у присутності сульфат-іона одночасно змінюється склад твердої фази в результаті переходу карбонату кальцію в сульфат кальцію у вигляді гіпсу. Наявність гіпсу в осіданні декілька зменшує відносний вміст P_2O_5 , однак сприятливо позначається на фільтруючих властивостях осадів. Це пояснюється тим, що кристали гіпсу здатні адсорбувати на своїй поверхні частинки тонкодисперсного мулу, запобігаючи закупорці пор фільтрувальної перегородки. При введенні 30% гіпсу маси осаду з частинками розміром 0,10-0,25 мм у мулі, що утворюються при азотному і фосфорно-кислотному розкладанні фосфоритів, швидкість фільтрування збільшувалася в 2 рази, при введенні 200% гіпсу – в 20 разів. Причому, зі збільшенням розмірів кристалів гіпсу в одних і тих же умовах швидкість фільтрування зменшується. Це пояснюється тим, що при одній і тій же масі кристалів зі зростанням розміру частинок поверхня зменшується, і, отже, частинки мулу на кристалах гіпсу адсорбуються меншій мірі.

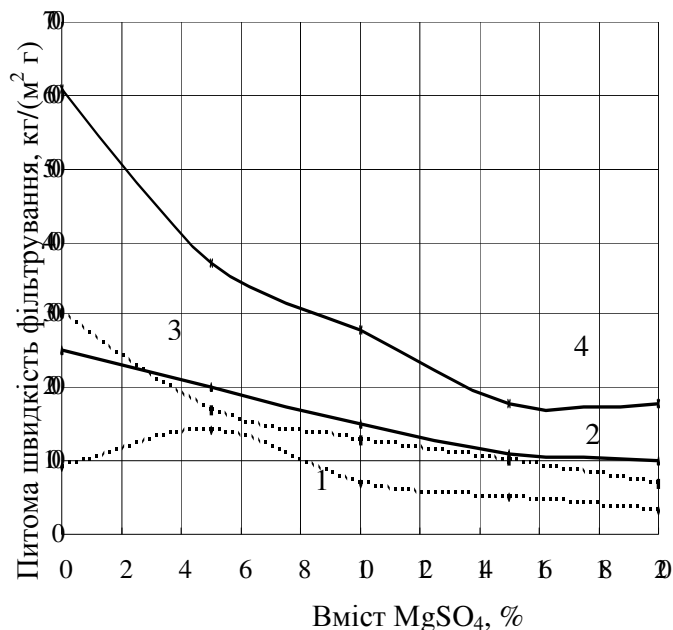


Рис. 4. Залежність питомої швидкості фільтрування фосфоритів Південно-Осіківського родовища від вмісту $MgSO_4$ у вихідному розчині:
1, 2 – температура 20 °С, Ж:Т = 4:1; Ж:Т = 2:1

Обробивши фосфорит сірчаною кислотою при підвищених температурах, удалося підвищити продуктивність фільтра в 14 разів, тобто до значення 4500 (кг/м²·год). Заміна води сольовим розчином і в цьому випадку призвела до зменшення швидкості фільтрування, причому це зниження пропорційне збільшенню вмісту сульфату магнію. Однак навіть у концентрованих розчинах су-

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

сульфату магнію фільтруючі властивості твердих фаз значно вищі, ніж при збагаченні іншими кислотами. Так, у розчині сульфату магнію, що містить 25% $MgSO_4$, значення V_f дорівнює $2200 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, тобто в 1,7 раза нижче в порівнянні з водною суспензією. Це пов'язано не тільки зі зміною властивостей рідкої фази (збільшенням в'язкості), але і зміною структури осаду при розкладанні доломіту.

Як виявив кристалографічний аналіз, при вилуговуванні в розчинах сульфату магнію утворюються голчасті кристали гіпсу розміром $(0,070 - 0,150) \times (0,3 - 0,44) \text{ мм}$, тоді як у водній суспензії кристали більш ізометричні, їх розмір – $(0,40 - 0,50) \times (0,20 - 0,25) \text{ мм}$. Проте достатньо високі швидкості фільтрування вказують на превалюючі значення зміни структури осадів (рис. 4.).

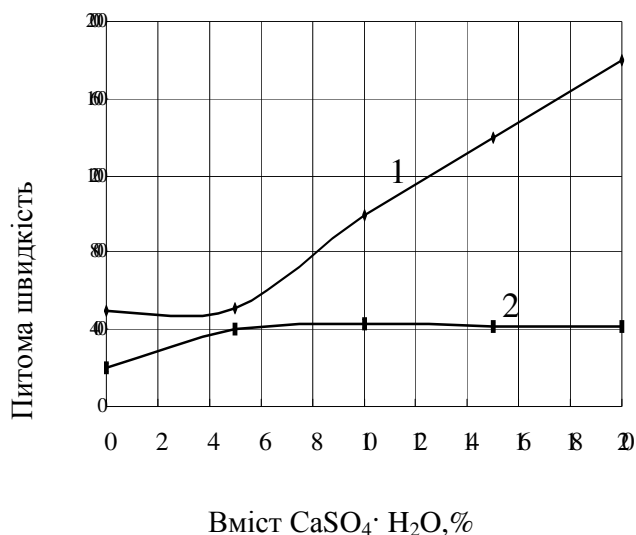


Рис. 5. Залежність питомої швидкості фільтрування від вмісту гіпсу при температурі $90 \text{ }^\circ\text{C}$, Ж:Т = 4:1:
1 – фосфорит Південно-Осиківського родовища;
2 – фосфорит Ново-Амвросієвської ділянки з додаванням гіпсу

Обробка фосфориту сірчаною кислотою в 10%-му розчині сульфату амонію приводить до зміни швидкості фільтрування V_f до $1500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а заміна частини сірчаної кислоти на фосфорну призводить до зниження V_f до $500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Фільтруючі властивості знемагнюваних сірчаною кислотою фосфоритів залежать і від природи сировини. За однакових умов знемагнювані фосфорити Ново-Амвросієвської ділянки фільтруються зі швидкістю $4500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а Південно-Осиківського родовища – $3750 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, що пояснюється їх різним складом і структурою. Фільтруючі властивості осадів після сірчано-кислотної обробки визначаються не тільки умовами утворення, але і прямо пропорційно залежать від вмісту в них гіпсу. На рис. 5 показано зміну фільтруючих властивостей фосфориту при механічному внесенні гіпсу і його утворення в процесі

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

знемагнювання. Показано, що при механічному внесенні гіпсу (до 20%) до вихідного матеріалу Південно-Осиківського родовища збільшення швидкості фільтрування прямо пропорційно вмісту гіпсу: 5% гіпсу дає приріст V_f на 1200 кг/(м² год).

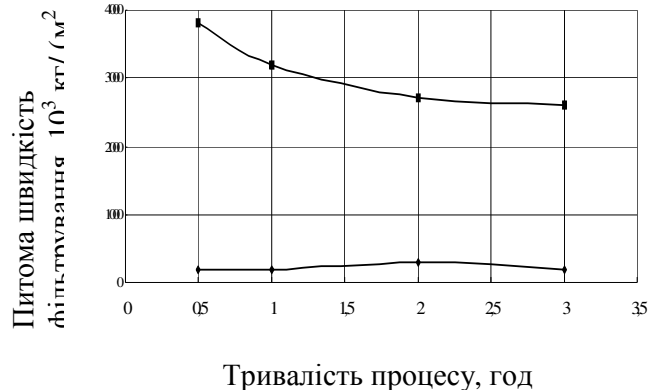


Рис. 6. Залежність питомої швидкості фільтрування Південно-Осиківського родовища від тривалості процесу: 1 – вихідний концентрат; 2 – знемагнений сірчаною кислотою

Фільтруючі властивості вихідного і знемагнюваного фосфориту у водній суспензії змінюються з часом. Залежність питомої швидкості фільтрування фосфоритів Волинської області від тривалості процесу наведено на рис. 6. Встановлено, що швидкість фільтрування знемагнюваного сірчаною кислотою фосфориту у водній суспензії збільшується в 14 разів у порівнянні з вихідним і в 2 рази при механічному внесенні гіпсу через 30 хвилин після введення в суспензію. Проте, при збільшенні тривалості контакту фаз після 30 хвилин V_f зменшується пропорційно цьому збільшенню.

Для з'ясування механізму впливу свіжо гіпсу на властивості осадів, що утворюються при знемагнюванні, вивчені фільтруючі властивості гіпсу, отриманого з кальциту і доломіту, визначений вплив складу рідкої і твердої фаз на фільтруючі властивості та їх стабільність в модельних осідах, що містять гіпс і складові фосфатної сировини (франколіт, нерозчинний залишок полуторні оксиди).

Залежність зміни в часі швидкості фільтрування гіпсу з кальциту і доломіту у водному середовищі наведена на рис. 7.

Встановлено, що зі збільшенням тривалості взаємодії із сірчаною кислотою від 5 до 30-60 хв. швидкість фільтрування знижується, що пов'язано з формуванням та ростом кристалів гіпсу.

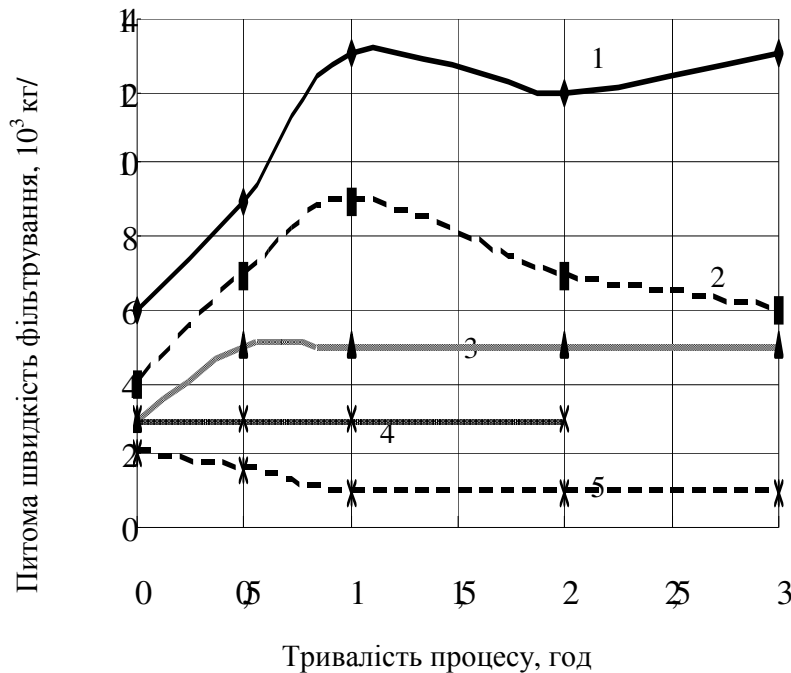


Рис. 7. Залежність фільтруючих властивостей осадів водної суспензії від тривалості процесу:

1 – гіпс з кальциту; 2 – гіпс з доломіту; 3 – гіпс з кальциту + H₂O 15%;
4 – гіпс з доломіту + H₂O 15%; 5 – модельний фосфорит

Триваліша взаємодія (до 180 хв.) приводить до деякого відносно невеликого збільшення швидкості фільтрування гіпсу, отриманого з кальциту, і до зменшення цього показника для гіпсу, одержаного з доломіту. Останнє пов'язане з тим, що при перемішуванні разом із зростанням кристалів відбувається їх подрібнення. Якщо в перший момент переважаючим є зростання кристалів, то при подальшому перемішуванні спостерігається їх здрібнення, що істотно позначається на розмірах кристалів і зниженні швидкості фільтрування.

Швидкість фільтрування гіпсу з кальциту при збільшенні тривалості перемішування від 60 до 180 хвилин збільшується від 11800 до 13800 кг/(м²·год), а для гіпсу з доломіту зменшується від 8300 до 7500 кг/(м²·год). Утворення розчинів сульфату магнію з підвищеною в'язкістю перешкоджає подальшому зростанню кристалів. Слід зазначити, що із збільшенням тривалості взаємодії від 5 до 180 хвилин рН розчину збільшується від 0,4 до 2,4 з підвищенням ступеня використання сірчаної кислоти до 99%.

Досліджено вплив добавки нерозчинного осаду до водної суспензії кальциту перед подачею сірчаної кислоти. Показано, що добавка нерозчинного осаду до водної суспензії кальциту перед подачею сірчаної кислоти змінює фільтруючі властивості твердої фази.

Швидкість фільтрування зменшується від 12000 кг/(м²·год) для чистого гіпсу з кальциту до 5000-6000 кг/(м²·год) у присутності 5...25% нерозчинного осаду.

Швидкість фільтрування нерозчинного осаду в суміші з гіпсом збільшу-

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

ється в 20-25 разів, а в межах вивчених концентраційних (5...25% н.о.) і часових (до 180 хв.) параметрів фільтруючі властивості не змінюються в часі.

Швидкість фільтрування суміші компонентів, що імітує склад знемагнюваного фосфориту (65% франколіту, 15% н.о., 20% гіпсу з кальциту), дорівнює 3000 кг/(м²·год), що значно нижче за швидкість фільтрування чистого гіпсу, але в 10 разів вище V_f незбагаченого фосфориту. Фільтруючі властивості осадів в залишаються постійними в межах зміни тривалості обробки до 180 хвилин.

В той же час заміна у вихідній модельній суміші кальциту на доломіт приводить до утворення пульпи, фільтруючі властивості якої менш стабільні в часі. Це пов'язано зі зміною складу рідкої фази суспензії, яка є 3...5%-ним розчином сульфату магнію. Швидкість фільтрування твердої фази в 3...5%-ному розчині MgSO₄ через 0,5 годин складає 2000 кг/(м²·год), а через 3 години зменшується до 1000 кг/(м²·год). При заміні води на розчин сульфату магнію фільтрування погіршується. Кристали гіпсу, отримані при сірчанокислотному розкладанні кальциту у водному середовищі, тобто при відсутності інших електролітів, за формою близькі до ізометричних (0,10-0,20×0,35 мм). При розкладанні доломіту у водному середовищі в результаті утворення сульфату магнію кристали гіпсу виходять більш витягнутими з розміром (0,7-0,18)×(0,100-0,140) мм.

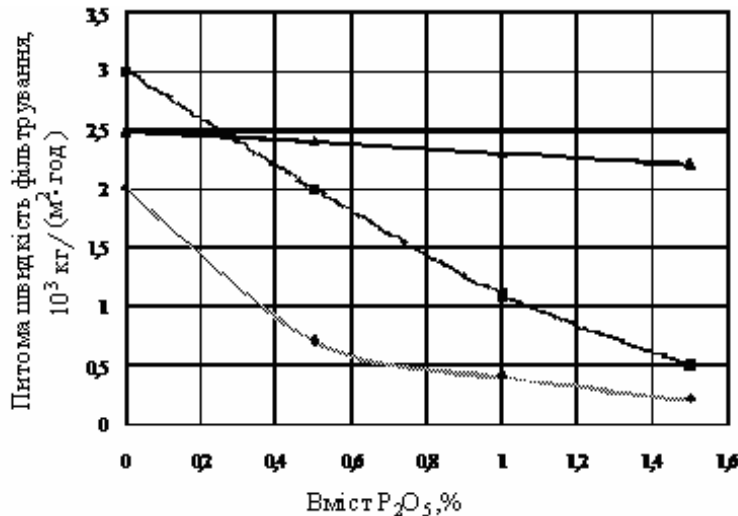


Рис. 8. Залежність питомої швидкості фільтрування модельного фосфориту від вмісту P₂O₅ у рідкій фазі.

Склад рідкої фази:

1 – вода; 2 – 5% MgSO₄; 3 – 20% MgSO₄

Зі збільшенням вмісту в розчині до 20...25% MgSO₄ кристали гіпсу, що виділяються, мають розміри (3–7)×100 мкм. Встановлено, що швидкість фільтрування гіпсу, отриманого з кальциту в 5%-ному розчині сульфату магнію, в 1,5...1,7 раза менша, ніж у водній суспензії (8500...8800 кг/(м²·год), але близька до швидкості фільтрування гіпсу, отриманого з доломіту. У в'язких розчинах сульфату магнію (15...25% MgSO₄) V_f гіпсу зменшується в 3-4 рази, але в цих умовах осідання стабільніші, що пояснюється утворенням з початку процесу

Зневоднення та сушіння. Водно-шламове господарство

(через 0,5 год) дрібніших кристалів гіпсу, розмір яких не змінюється при перемішуванні.

Стабілізуюча дія концентрованих розчинів сульфату магнію на осідання свіжоосажденного гіпсу виявляється також відносно до інших компонентів осаду. Так, при обробці сірчаною кислотою модельного фосфориту в 20%-ному розчині $MgSO_4$ швидкість фільтрування вже через 60 хвилин стає вищою, ніж при обробці у водній суспензії, і складає $2400 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Дані, отримані на модельних осіданнях, повністю узгоджуються з результатами, одержаними у процесі фільтрування знемагнюваних природних фосфоритів у розчинах сульфату магнію. Введення P_2O_5 у рідку фазу (до 1,5% P_2O_5 у вигляді мономагній фосфату) як у водному середовищі, так і у 5%-ному розчині сульфату магнію приводить до значного зменшення V_{ϕ} модельного фосфориту (рис. 8).

У водній суспензії її значення зменшується від 2000 до $250 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, в 5%-му розчині $MgSO_4$ від 3000 до $500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Це визначається випаданням дрібнодисперсного осаду димагнійфосфату, що приводить до погіршення фільтруючих властивостей. У 20%-му розчині $MgSO_4$ V_{ϕ} практично не залежить від вмісту P_2O_5 в рідкій фазі і складає $2000 \dots 2500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, тобто сульфат магнію пригнічує диспергуючий вплив фосфат-іонів на кристали гіпсу і нерозчинного залишку.

Далі було вивчено вплив різних факторів на опір осадків фосфоритів.

Аналіз наведених даних показує, що опір осадків залежить від їх структури, складу рідкої фази і температури. Опір для фосфориту при його фільтруванні з водної суспензії при 25°C складає $30,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-1}$. Збільшення опору осаду пояснюється наявністю аморфного кремнезему, який у воді утворює гелеобразну структуру, яка має великий опір. Зі збільшенням температури зменшується в'язкість рідкої фази і, отже, поліпшуються умови проходження її через пори осаду. Збільшення вмісту MgO у рідкій фазі приводить до збільшення опору осадків, як вихідного фосфориту, так і гіпсу, одержаного з доломіту, в результаті збільшення в'язкості розчинів.

При 25°C зі збільшенням вмісту $MgSO_4$ у рідкій фазі від 5 до 20% опір вихідного фосфориту зростає від $18,1 \cdot 10^{-10}$ до $34,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-1}$, а гіпсу з доломіту – від $0,62 \cdot 10^{-10}$ до $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-1}$, тобто вдвічі. Утворення гіпсу в ході сірчано-кислотної обробки призводить до структуризації осаду, зменшує його опір залежно від вмісту гіпсу (рис. 9).

Встановлено, що збільшення частки гіпсу від 5 до 20% приводить до зменшення опору від $4,39 \cdot 10^{-10}$ до $2,26 \cdot 10^{-10} \text{ м}^{-1}$ і наближається до опору осаду гіпсу, отриманого при розкладанні кальциту.

Отже, фільтруючі властивості вихідних фосфоритів визначаються наявністю дрібнодисперсних частинок та поліпшуються при підвищенні температури. Фільтруючі властивості знемагнюваних сірчаною кислотою фосфоритів залежать і від природи сировини. За однакових умов знемагнювані фосфорити Ново-Авросієвської ділянки фільтруються зі швидкістю $4500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, а Південно-Осиківського родовища – $3750 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, що пояснюється їх різним складом і структурою.

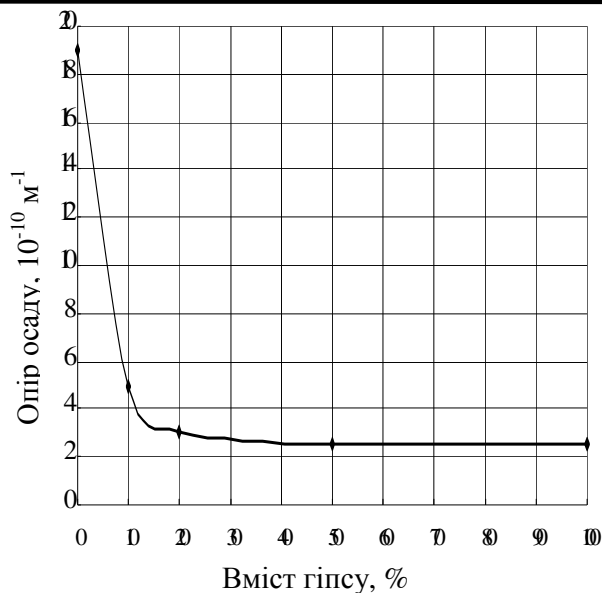


Рис. 9. Залежність опору осадку від вмісту гіпсу у водній суспензії

Для доведення якості фосфоритів до потрібної кондиції, необхідно щоб гіпс легко відокремлювався від фосфатної частини. Це залежить від розміру і поверхневих властивостей кристалів гіпсу, що утворюються. Гіпс може осідати на нерозчинний осад і фосфатну частину: у першому випадку можливе якнайповніше відокремлювання гіпсу з нерозчинним осадом, в другому випадку його відокремлювання приведе до великих втрат фосфору. Як показали попередні дослідження, максимальний розмір кристалів гіпсу не повинен перевищувати 150 мкм.

Список літератури

1. Олійник Т.А., Скляр Л.В. Кинетическая модель взаимодействия частицы и пузырька во флотационном комплексе франколит-доломит-кальцит // Наук. праці Донецького національного техн. ун-ту: Сер. гірничо-електромеханічна. – 2008. – Вип. 15(131). – С. 145-151.

2. Олійник Т.А., Дзюба О.І., Скляр Л.В. Кинетика растворения мономинеральных фракций фосфоритовых концентратов // Разработка рудных месторождений. – 2007. – Вип. 91. – С. 60-64.

© Олійник Т.А., Скляр Л.В., Татарин Ф.Г., Олійник М.О., 2010

*Надійшла до редколегії 18.09.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*