

При разрушении флотационного комплекса угол поворота элементов резко снижается при эксцентриситете первоначального столкновения, равном 875 мкм, что соответствует $0,7R$. Это значение эксцентриситета является критическим, о чем свидетельствуют и данные моделирования, выполненные ранее.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение практических последствий полученных эффектов.

Список литературы

1. **Гарковенко Е.Е.** Уголь в топливно-энергетическом балансе Украины и перспективы повышения его качества // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2007. – Вип. 29(70)-30(71). – С. 14–19.
2. Теория и технология флотации руд / Под общей ред. **О.С. Богданова**. – М.: Недра, 1990. – 364 с.
3. Физико-химические основы теории флотации. – М.: Наука, 1983. – 264 с.
4. **Рубинштейн Ю.Б., Филиппов Ю.А.** Кинетика флотации. – М.: Недра, 1980. – 376 с.
5. **Назимко Е.И., Друц И.Н., Решетов В.П.** Исследование процесса флотации с помощью компьютерной модели. Настройка модели. // Тр. междунар. науч.-техн. конф. "Горная энергомеханика и автоматика", посвященной 100-летию В.Г. Гейера. – Донецк. – 2003. – Т.1. – С. 191–195.
6. **Назимко Е.И., Друц И.Н., Серафимова Л.И.** Исследование процесса флотации угольных частиц на микроуровне. // Наук. пр. Донец. нац. техн. ун-ту. Сер. гірничо-електромеханічна. – 2008. – Вип. 15(131). – С. 115–121.
7. **Назимко Е.И., Друц И.Н.** Исследование кинетики взаимодействия мелких частиц с пузырьками воздуха в процессе флотации // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003. – Вип. 18(59). – С. 95–102.
8. **Друц И.Н.** Кинетика взаимодействия фаз при флотации. // Вісн. Криворізького техн. ун-ту. – 2006. – №12. – С. 80–84.

© Серафимова Л.И., 2009

*Надійшла до редколегії 15.03.2009 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*

УДК 622.7: 622.3

Т.А. ОЛЕЙНИК, д-р техн. наук,
Л.В. СКЛЯР, канд. техн. наук, **В.Н. ХАРИТОНОВ**, канд. геол. наук,
Т.Ю. ЯРОШ, М.О. ОЛЕЙНИК
(Украина, Кривой Рог, Криворожский технический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛОТАЦИИ ФОСФОРИТОВ В СХЕМАХ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО

141

Збагачення корисних копалин, 2009. – Вип. 36(77) – 37(78)

ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ РОССИИ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Крупнейшей отраслью химического комплекса России является производство минеральных удобрений. Его доля составляет более 21% товарной продукции химической и нефтехимической промышленности, 35% экспорта химических товаров. Именно от уровня и направлений развития химической отрасли зависит решение очень многих важных проблем в экономике России и, в первую очередь, насыщение рынка продуктами питания и товарами первой необходимости, создание необходимых условий для обеспечения независимости внутреннего рынка от импорта сельскохозяйственной продукции. Общий объем производства фосфорсодержащих удобрений в России, охватывая фосфоритную муку, в 2007 г. составил 2828 тыс. тонн, увеличившись по сравнению с 2006 годом на 2% (55 тыс. тонн). В настоящее время просматривается рынок сбыта фосфоритной муки не менее 0,5 млн т в год, а в ближайшей перспективе – более миллиона тонн.

По мнению аналитиков, особое внимание в развитии промышленности минеральных удобрений будет уделено фосфорным и калийным видам, увеличению их доли в общем объеме выпуска удобрений, что диктуется крайне низким обеспечением почв фосфором и калием, ухудшающим их плодородие и снижающим эффективность использования других видов удобрений.

Ныне в России простые фосфорные удобрения производят три предприятия. Основным производителем простого суперфосфата является ПК "Фосфорит" (МХК "Еврохим").

Фосфоритная мука в России в прошлом вырабатывалась на Кингисеппском производственном объединении "Фосфорит", Подмосковном производственном объединении "Фосфаты", Брянском фосфорном заводе и Верхнекамском фосфорном руднике. На текущий момент основным производителем фосфоритной муки для сельского хозяйства является ЗАО "ГОП", входящее в структуру компании "Агропродмир".

Сегодня в отрасли активно развиваются переработка и утилизация отходов фосфорных производств с последующим выпуском дефицитной продукции.

Применение в технологических схемах обогащения отходов переработки фосфоритовых желваков только гравитационной сепарации не позволяет получать концентраты для производства минеральных удобрений. Поэтому исследование возможности применения флотации фосфоритов "лежалых" хвостов фосфорных рудников является актуальной проблемой, позволяющей решать экономические и экологические задачи России.

Анализ исследований и публикаций. Обогащение желваковых фосфоритов в России осуществляется на Подмосковном горнохимическом заводе, перерабатывающем фосфоритные руды Егорьевского месторождения,

Брянском фосфоритовом заводе, работающем на базе фосфоритов Полпинского месторождения, на которых основным методом является промывка.

На Брянском фосфоритовом заводе предусматривалось применение флотации мытого концентрата для доведения его до требуемых кондиций по содержанию P_2O_5 . Отходы промывки, с которыми теряется от 20 до 35% P_2O_5 , направлялись в отвалы, и лишь на Подмосковном горнохимическом заводе они частично обогащались на флотационной фабрике [1].

Для селективной флотации фосфатных руд могут применяться синтетические насыщенные карбоновые кислоты нормального и изостроения, полученные окислением парафина нефти, а также смеси дикарбоновых и монокарбоновых кислот [2].

Флотационный концентрат Подмосковного горнохимического завода после двух перечисток содержал 19 % P_2O_5 . Расход соды составлял 2,5–3 кг/т, жидкого стекла – 0,4–0,5 кг/т, талового масла – 0,9 кг/т и керосина – 0,7 кг/т.

В результате флотации мытого обожженного концентрата крупностью менее 0,1 мм Егорьевского месторождения получается концентрат с содержанием 30...31% P_2O_5 , 4,3...5,5% Fe_2O_3 при извлечении от исходного продукта 80% P_2O_5 . Однако эти результаты получены на выщелоченных рудах краевых зон поверхностных слоев, характеризующихся более высоким содержанием P_2O_5 и более легкой обогатимостью в процессе промывки, благодаря чему содержание P_2O_5 в мытом концентрате составляло 22...23%. Флотация осуществлялась по схеме, включающей основную контрольную и две перечистки в замкнутом цикле с промпродуктами. Для создания щелочной среды ($pH = 8,5 \div 9,5$) подавалась сода (3 кг/т), для депрессии кварца и глауконита – жидкое стекло (2 кг/т). В качестве собирателя использовалось сульфатное мыло (1–1,5 кг/т) и керосин (1–1,5 кг/т) [3-5].

Постановка задания. Для разработки технологии флотационного обогащения техногенного фосфорсодержащего сырья России необходимо тщательно изучить особенности их технологических свойств на предмет использования флотации фосфоритов.

Изложение материала и результаты.

Исследования проводились на двух пробах в лабораторных условиях Криворожского технического университета на аттестованном оборудовании и аппаратуре в соответствии с разработанными методиками, ДСТУ, ГОСТ, стандартами СЭВ.

Проба 2 отличалась от пробы 1 большим количеством мелких фракций. Так, проба 1 представлена на 39,46 % классом $-0,16$ мм, в котором сконцентрировано до 61,68 % оксида фосфора, а проба 2 – на 74,56 % классом $-0,16$ мм, в котором сконцентрировано до 82,75 % оксида фосфора. Различие в гранулометрическом составе проб объясняется условиями намыва карт хвостохранилища.

Класс $-0,044$ мм пробы 1 и пробы 2 подвергался седиментационному анализу. Распределение материала по классам идентичное. Шламовая часть исходных проб составила 18,37 и 26,19% для первой и второй проб соответственно. Анализ характера дифференциальных кривых нагревания ДТА, термогравиметрических ДТГ и температурных кривых исследуемых шламов показал, что в составе этой фракции установлены: кальцит, глауконит, небольшое количество органического вещества и гидрослюда.

Анализ химического состава также показал, что пробы отличаются по массовой доле оксида фосфора: первая – с содержанием фосфора 10,55%, вторая – с содержанием фосфора 5,45%. Установлено, что в пробах количество вредных примесей намного превышает норму согласно требованиям, предъявляемым к фосфорсодержащим продуктам. Спектральный анализ исходных фосфорсодержащих проб показал наличие редких и рассеиваемых элементов. В повышенных количествах в пробах содержится иттрий 0,01...0,02%.

Фосфат пробы относится к фторкарбонатапатитам (ближе всего к франколиту $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{F}_2, [\text{OH}]_2, \text{CO}_3, \text{O})$, с содержанием $\text{P}_2\text{O}_5 \cong 30-35$ %).

Главными породообразующими минералами в исследуемом сырье являются (об.%): глауконит (38,6 – проба 1 и 30,3 – проба 2), франколит (21,8 и 9,1) и глинистый минерал неоднородного состава (9,5 и 19,9); второстепенными являются кварц (7,5 и 7,5), гидроксиды железа (7,1 и 8,9), гидрослюда (5,6 и 6,6), гипс (2,6 и 7,1) и палеоостаток (1,6 и 3,7); акцессорными – барит (1,0 и 0,2), магнетит (0,2 и 0,0) и рутил (знаки). В обеих пробах отмечается также наличие современной растительности (1,0 и 0,1% соответственно).

Необходимым условием подготовки к обогащению фосфоритсодержащего сырья является удаление из него глинистых примесей путем водной промывки. Высокая хрупкость и малая твердость минеральных зерен требует применение щадящих режимов промывки с целью предотвращения потерь фосфора со шламами промывки, где интенсивность дезинтеграции характеризуется массой размываемых примесей в единицу времени.

С целью решения основных вопросов, касающихся качества и эффективности промывки, проводились исследования процесса промывки фосфоритового техногенного сырья, представленного вмещающей породой (гидрослюдами, глауконитом), в которой рудные составляющие находятся в мелкозернистом состоянии.

Известные способы определения необходимого времени промывки материала с включениями глины по ее числу пластичности, удельной энергоемкости промывки 1 т материала достаточно сложны, так как требуют, чтобы глинистые примеси были представлены комовой глиной крупностью не менее 70–100 мкм с ненарушенными физико-механическими свойствами.

Согласно исследованием П.А. Ребиндера, реальную прочность глин и

глинодержущих пород определяют только сдвиговые деформации. Дисперсные системы-глины, частицы которых разделены пленкой воды, обладают пластично-вязкими свойствами. Увеличение толщины водных оболочек под действием расклинивающего давления молекул воды оказывает пластифицирующее влияние. При ненарушенной структуре глин придельным напряжением сдвига можно учитывать прочностные связи слагающих глинистую породу частиц.

На основании вышеизложенного в качестве критериев оценки промываемости фосфоритового техногенного сырья было выбрано предельное напряжение сдвига и содержание в глине частиц размером менее 0,005 мм, определяемое стандартным седиментационным методом. В таблице приведена классификация пород по промываемости, предусматривающая разделения глин на 4 категории.

Согласно приведенным данным и результатам седиментационного анализа техногенное сырье, представленное на исследования, относится к среднепромывистым породам, для промывки которого в схемах обогащения необходимо предусмотреть промывку в течение 120 с в барабанных грохотах.

Седиментационный анализ шламов, полученных после измельчения, показал, что массовая доля P_2O_5 в классах +0,02 мм и -0,02 мм распределяется равномерно, что позволяет ввести в процесс обогащения класс +0,02 мм, тем самым повысить извлечение P_2O_5 в конечный продукт. На флотационное обогащение направляется руда, обесшламленная по классу 0,02 мм.

Классификация пород по промываемости

Порода	Предельное напряжение сдвига, МПа	Содержание в глине частиц менее 0,005 мм	Необходимое время промывки, с	Промывочное оборудование
Легкопромывистое	0,05	До 10	До 20	Грохот
Среднепромывистая	0,05-0,35	10-30	20-120	
Труднопромывистая	0,35-0,60	30-60	120-240	Вибромойка
Весьма труднопромывистая	Более 0,6	Более 60	Более 240	

Флотационные исследования опроводилась в лабораторной флотомашине механического типа 237 ФЛ-А с объемом камер 0,5; 1,0 и 1,5 л при объемном расходе воздуха 1 л/м³ суспензии; частота вращения импеллера 26,7 – 28,3 с⁻¹. Масса навески: 200, 400, 600 г, в опытах в замкнутом цикле – 150, 350, 500 г.

Реагенты и реагентный режим выбирались на основании данных практики флотации фосфоритовых руд и ранее выполненных исследований. В качестве

собирателя применяли коллекторы анионного типа, в качестве депрессоров – силикат натрия и в качестве регулятора среды – кальцинированную соду (значениями рН варьировали от 8,7 до 10,5). Были изучены свойства растворов, омыленных каустической содой реагентов, и их смесей: группа жирнокислотных собирателей – дистиллированное таловое масло (ДТМ), сырое таловое масло листовенных пород (СТМ_л), сырое таловое масло хвойных пород (СТМ_{хв}), сульфатное мыло; реагент класса алкилсульфонатов на основе синтетических жирных первичных спиртов (СЖПС); реагент класса оксиэтилированных алкилфенолов, который применялся в виде эмульсии ОП-4; таллактан – общая формула $RCONH(CH_2)_5COONa$, синтезирован Симферопольским институтом минеральных ресурсов и является продуктом конденсации талового масла натриевой солью аминокарбоновой кислоты (массовая доля натриевой соли аминокарбоновой кислоты – 10%, свободной едкой щелочи –9%), АБСК — реагент класса алкилсульфонатов; ОП-4 – реагент класса оксиэтилированных алкилфенолов, который применялся в виде эмульсии. В МСТМ содержание жирных кислот, главным образом олеиновой, составило 50 %.

Массовая доля твердого в суспензии при агитации – 26%, время перемешивания 3 мин. Значение рН изменялось в пределах от 6 до 11 и регулировалось содой.

Расходы реагентов составили, кг/т: собирателей 0,5–1,7; депрессоров 0,4–0,7; регулятора среды 0,5–0,8.

Подбор реагентного режима осуществлялся с помощью матрицы планирования эксперимента 3×3. Оптимальные режимы единичных опытов отрабатывались в замкнутых циклах на оборотной воде по схеме, включающей основную, контрольную флотации и три – четыре перечистки пенного продукта. Для получения оборотной воды применялся метод декантации.

В технологических исследованиях использовалась водопроводная вода. Эксперименты по пенной флотации выполнялись по схеме, включающей основную, контрольную операции и две перечистки.

На флотацию подавался мытый исходный материал, измельченный до крупности 0,16 мм и немагнитный продукт магнитной сепарации.

Анализ результатов пенной флотации пробы 1 показал, что качество фосфоритового концентрата изменяется от 18,7 до 21,5% P_2O_5 , извлечение – от 69,5 до 93%. Серия экспериментов по флотации руды пробы 2 осложнилась в связи с малой массовой долей P_2O_5 . Максимальная массовая доля P_2O_5 в концентрате составила 14%. Поэтому в схему пришлось ввести дополнительно еще 2 перечистки, что позволило повысить массовую долю P_2O_5 в концентрате до 19%.

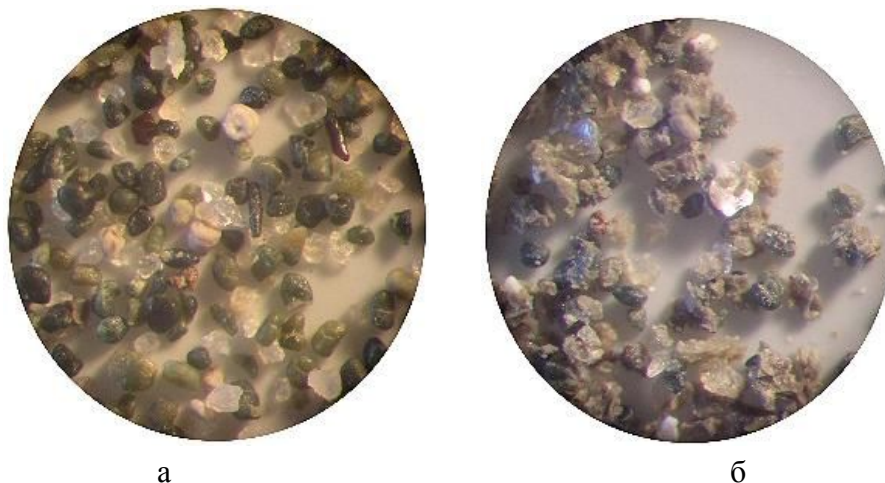
Минералогический анализ полученных продуктов (рис. 1–3) показал, что в камерных продуктах обеих проб сосредотачиваются: глауконит в количестве

46,7...39,9 об.%, гидроксиды железа – 6,9...14,2%, а также гипс и барит. Для пенных продуктов отмечается обогащение их франколитом. Одновременно с этим в пенных продуктах присутствует глинистый минерал, частично кварц, кальцит и палеоостаток. Последние можно удалить на стадии химической переработки продукта. Положительным моментом есть увеличение содержания франколита в пенном продукте в 3–5 раз по сравнению с камерным.

С целью повышения качества концентрата было решено провести магнитную сепарацию пенных продуктов.

Полученные результаты свидетельствуют о частичном увеличении содержания франколита в пенной фракции и резком снижении количества глауконита и гидроксидов железа.

Вывод о целесообразности применения магнитной сепарации после флотации можно будет сделать только после детальных технико-экономических расчетов не только по переделу обогащения, но и с учетом дальнейшей химической переработки.



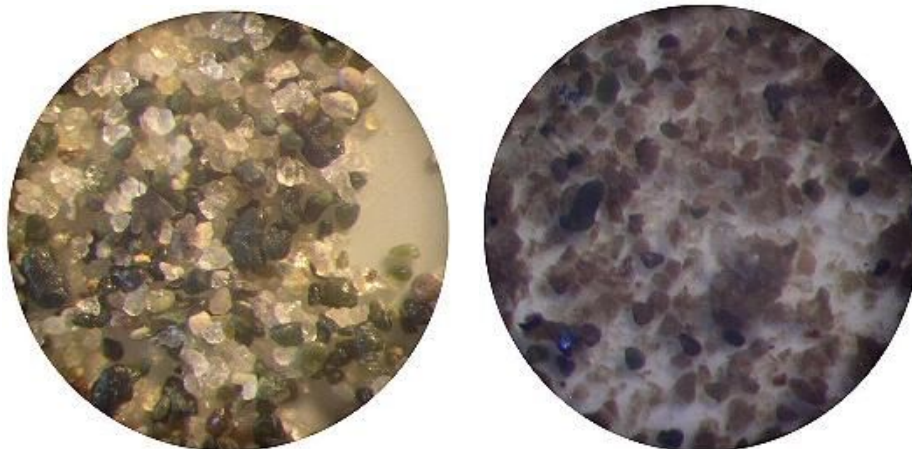
а

б

Рис. 1. Продукты флотации фосфорсодержащего сырья. Бинокулярное наблюдение.

Фракция $-0,16+0,071$. Увеличение 50^{\times} :

а – камерный продукт; б – пенный продукт



а

б

Рис. 2. Продукты флотации фосфорсодержащего сырья. Бинокулярное наблюдение.
Фракция $-0,071+0,05$. Увеличение 50^{\times} :
а – камерный продукт; б – пенный продукт

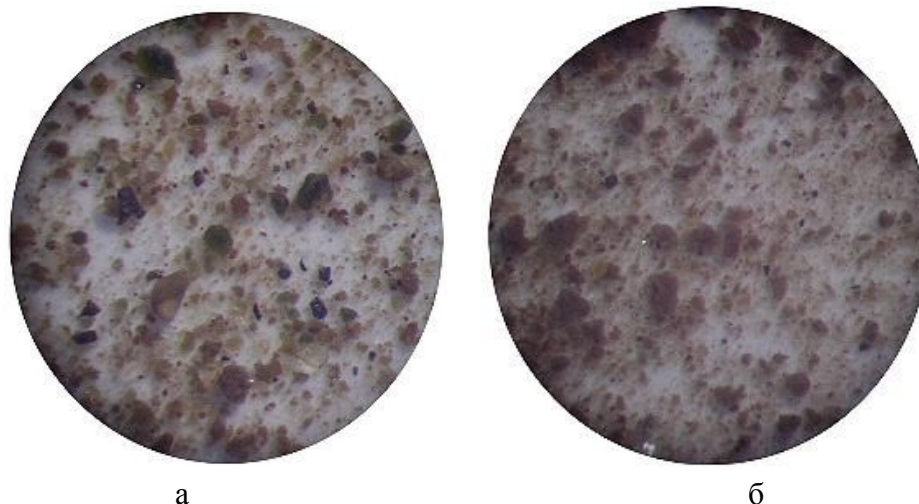


Рис. 3. Продукты флотации фосфорсодержащего сырья. Бинокулярное наблюдение.
Фракция $-0,05$. Увеличение 100^{\times} :
а – камерный продукт; б – пенный продукт

Выводы и направление дальнейших исследований.

Техногенное сырье, представленное на исследование, относится к среднепромывистым породам, для которых в схемах обогащения необходимо предусмотреть промывку в течение 120 сек в барабанных грохотах.

Седиментационный анализ шламов, полученных после измельчения, показал, что массовая доля P_2O_5 в классах $+0,02$ мм и $-0,02$ мм распределяется равномерно, а это позволяет ввести в процесс обогащения класс $+0,02$ мм, тем самым повысив извлечение P_2O_5 в конечный продукт.

Анализ флотационных исследований показал возможность получения фосфоритовых концентратов с качеством от 18,7 до 21,5% P_2O_5 , и извлечением полезного компонента от 69,5 до 93%.

Список литературы

1. Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфоритовых руд. – М.: Недра, 1978. – 261 с.
2. Эйгелес М.А., Хонина О.И., Волова М.Л. Селективная флотация карбонатно-фосфоритовой руды // Химическая промышленность. – 1957. – №8. – С. 25–28.
3. Стрёмовский Л.И., Малинская И.С. Заменители таллового масла для флотации фосфоритов // Химическая промышленность. – 1966. – №1. – С. 20–28.

4. Обогащение фосфотизированных глауконитовых песков Егорьевского месторождения / **Н.Н. Бойко, Л.Д. Ратобыльская, Л.А. Юркова и др.** // Химическая промышленность. – 1974. – №8. – С. 51–53.

5. **Ульянов Н.С., Видонов В.М., Константинов В.Г.** Флотация верхнекамской фосфоритовой руды с предварительным обжигом // В кн.: Обогащение фосфоритов, глауконитов и серных руд – М.–Л., 1969. – С. 120–132.

© Олейник Т.А., Склад Л.В., Харитонов В.Н., Ярош Т.Ю., Олейник М.О., 2009

*Надійшла до редколегії 30.01.2009 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*

УДК 622.7

Е.Ю. СВЕТКИНА, канд. хим. наук
(Украина, Днепропетровск, Национальный горный университет)

МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОКУЛЯЦИИ ВИБРОАКТИВИРОВАННЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Известно [1], что селективная флотация может быть достигнута различными путями за счет:

- избирательной адсорбции флокулянта на поверхности одних частиц;
- предотвращения адсорбции реагента на поверхности других;
- различий в оптимальном времени обработки суспензий различных веществ, при котором достигается эффективная флокуляция частиц данного вида в смеси.

Данные показывают [2], что в результате механообработки образуется соединения, обладающие эндотермическими эффектами. На поверхности активированных минералов под действием вибронагружения образуются специальные барьерные слои, препятствующие химическому взаимодействию с матрицей, в качестве которой выступают собиратели и флокулянты. При деструкции таких систем протекают как мономолекулярные, так и радикальные цепные реакции, т.е. идет одновременно по двум механизмам: свободно-радикальному и ионно-молекулярному. При механохимической активации на поверхности активированного материала происходит разупорядочивание поверхностных слоев, обладающих значительным избытком свободной энергии. Локализация поверхностных атомов в необычных положениях приводит к изменению в них распределения электронов. По ряду признаков структура поверхности таких материалов подобна той, что достигается обработкой твердых тел облучением в реакторах, т.е. происходит конфигурационное изменение состояния поверхностных