Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 622.765

ОБ АКТИВАЦИИ И ДЕПРЕССИИ КВАРЦА И МАРТИТА

П. И. Панкратов

Для флотации железных руд жирными кислотами (талловым маслом) в условиях Криворожского бассейна влияние солевого состава воды на флотацию имеет особое значение, так как техническая вода обогатительных фабрик разнообразна по своему составу и имеет высокую жесткость.

Изменение состава воды под действием извести, соды и едкого натра сводится к ее умягчению. Необходимый для достаточно полного умягчения pH определяется, по И. Э. Апельцину [1950], в зависимости от исходной жесткости, общей засоленности, температуры, времени, конечной жесткости. На рис 1 видно, что совместным действием извести с содой и едкого натра с содой жесткость технической воды ЦГОКа снижается.

Обработка воды техническим жидким стеклом с модулем 2,5 (рис. 2) выводит из раствора магний. Изменение концентрации магния совпадает с количеством едкого натра, добавленного в виде жидкого стекла. Образования нерастворимых соединений кальция и магния с силикатными ионами, на что указывают некоторые исследователи [Эйгелес, 1950, 1964; Сорокин, Раухваргер, 1964], не наблюдается. Вывод же из раствора кремнекислоты обусловлен переходом ее из ионного состояния в малорастворимую молекулярную форму, так как pH воды после добавления жидкого стекла остается низким (8,3).

Под действием барды сульфитных щелоков (рис. 2) изменяется только содержание кальция и сульфитного иона, соотношение которых соответствует переходу в раствор сернокислого кальция. 1 *г* таллового масла (48,2% жирных и 38,6% смоляных кислот) в виде натриевого мыла связывает 2 *мг-экв* солей жесткости. Остаточная концентрация масла в воде (эфирная вытяжка) составляет 5% от первоначально введенного количества.

Эмульсия масла, получающаяся медленной непрерывной подачей в воду спиртового раствора, взаимодействует с солями жесткости меньше: 1 *г* масла связывает 1 *мг-экв* кальция. Несвязанная часть выделяется в виде масляных линз через 5—7 *мин* перемешивания воды.

Доказано [Демьянова, 1955; Богданов, Михайлова, Поднек, 1961], что кварц активируется, а мартит депрессируется многовалентными катионами, находящимися в жидкой фазе пульпы. Но форма закрепления катионов на поверхности минералов до сих пор изучена недостаточно. Как показала Е. А. Демьянова, ионы алюминия, кальция, магния, железа не закрепляются на поверхности кварца, и активация его обусловлена необратимым закреплением коагулированных осадков гидрата окиси

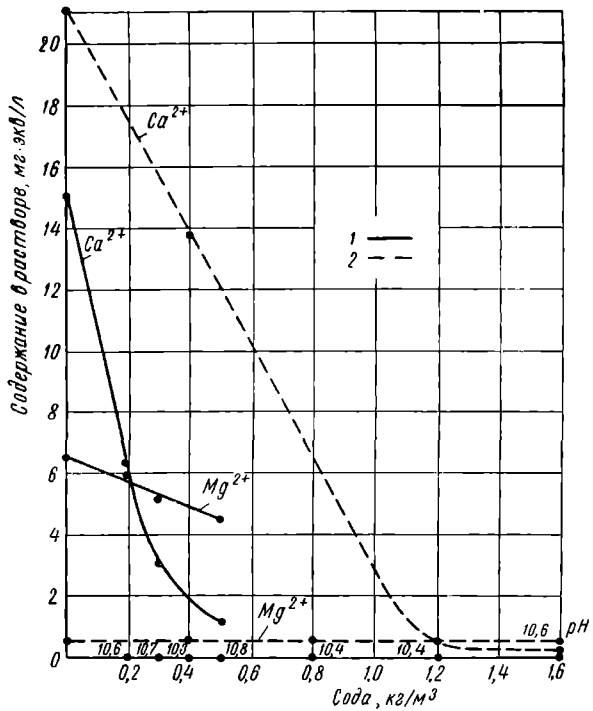


Рис. 1. Изменение содержания кальция и магния в результате обработки воды ЦГОКа кальцинированной содой с известью и едким натром при расходе, *кг/м*³: *1* — NaOH 0,6; *2* — CaO 0,5.

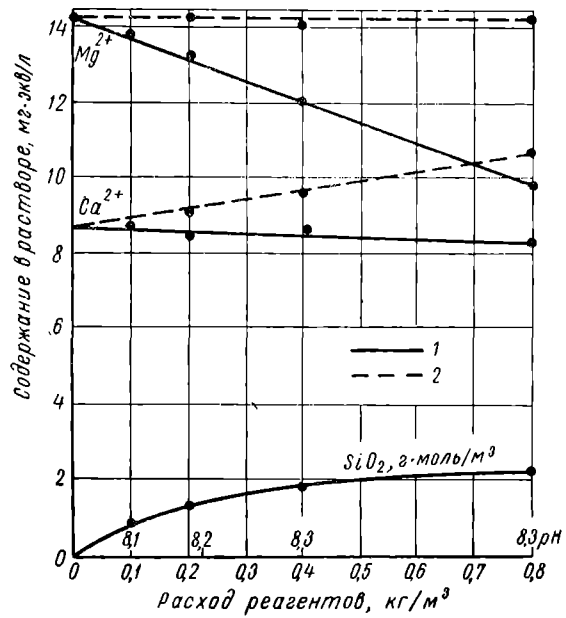


Рис. 2. Изменение содержания кальция, магния, сульфатного иона и кремнекислоты в результате обработки воды ЦГОКа жидким стеклом *1* и бардой *2*.

железа. По С. И. Полькину [1960], хлористый кальций не улучшает флотационных свойств кварца.

О. С. Богданов, Н. С. Михайлова, А. К. Поднек [1961] отмечают увеличение поглощения кальция кварцем и мартитом с повышением pH пульпы, а А. Н. Долженкова и Г. С. Стрельцин [1962] приходят к заключению, что судя по ξ-потенциалам для активации кварца выгоднее использовать не соли многовалентных металлов, а их гидраты окисей.

Нами установлено поглощение мартитом гидратов окиси кальция и натрия и на основании этого сделаны некоторые практические выводы. Взаимодействие реагентов с минералами изучалось на порошках кварца, мартита и их смеси. Порошки готовили из минералов, отобранных из средних проб товарной и бедной руды северной группы рудников Криворожского бассейна. Минералы измельчали в стальной мельнице с водопроводной водой, отмывали дистиллированной водой с pH, равным 5,8—6,0, и высушивали при 60° С. Затем из них составляли смесь (табл. 1, 2).

Таблица 1

Ситовая характеристика мономинеральных порошков кварца, мартита, их смеси и руды, %

Класс крупности, мк	Кварц		Мартит		Смесь		Руда	
	Выход класса	Содержание Fe	Выход класса	Содержание Fe	Выход класса	Содержание Fe	Выход класса	Содержание Fe
+100	5	2,1	1	57,5	2,2	19,9	2	14,5
—100+74	5	1,5	2	59,0	2,9	30,9	4	23,0
—74+50	19	1,2	14	60,0	15,5	38,7	14	44,3
—50+0	71	1,3	83	61,9	79,4	45,6	80	45,7
	100	1,3 *	100	61,5 *	100	43,6 *	100	44,0 *

* Средневзвешенное.

Таблица 2

Минералогический состав мономинеральных порошков кварца и мартита, их смеси и руды, %

Минерал	Кварц	Мартит	Смесь	Руда
Магнетит	1,2	6,4	4,9	4,2
Мартит	—	79,9	55,9	56,1
Гидроокислы (железа)	—	1,4	1,0	2,0
Карбонаты	0,4	0,3	0,3	0,8
Силикаты (хлорит, биотит)	1,7	—	0,5	1,6
Глинистое вещество	—	0,7	0,5	1,2
Кварц	96,7	11,3	36,9	34,1
	100	100	100	100

При изучении взаимодействия минералов со щелочами, растворы приготовляли из фиксаналов и реактивов марок ХЧ и ЧДА. Содержание кальция в фильтрате определяли трилонометрическим методом [Резников, Муликовская, Соколов, 1963], а щелочность — титрованием соляной

кислотой по фенолофталеину и метилоранжу. Содержание натрия подсчитывали по разности анионов и катионов.

На рис. 3 показано количество щелочи, поглощаемое минералами и их смесью в зависимости от исходной концентрации раствора. При расчете учтены анализы водной вытяжки со сравнительно большим количеством переходящего в раствор кремнезема. Подобное явление наблюда-

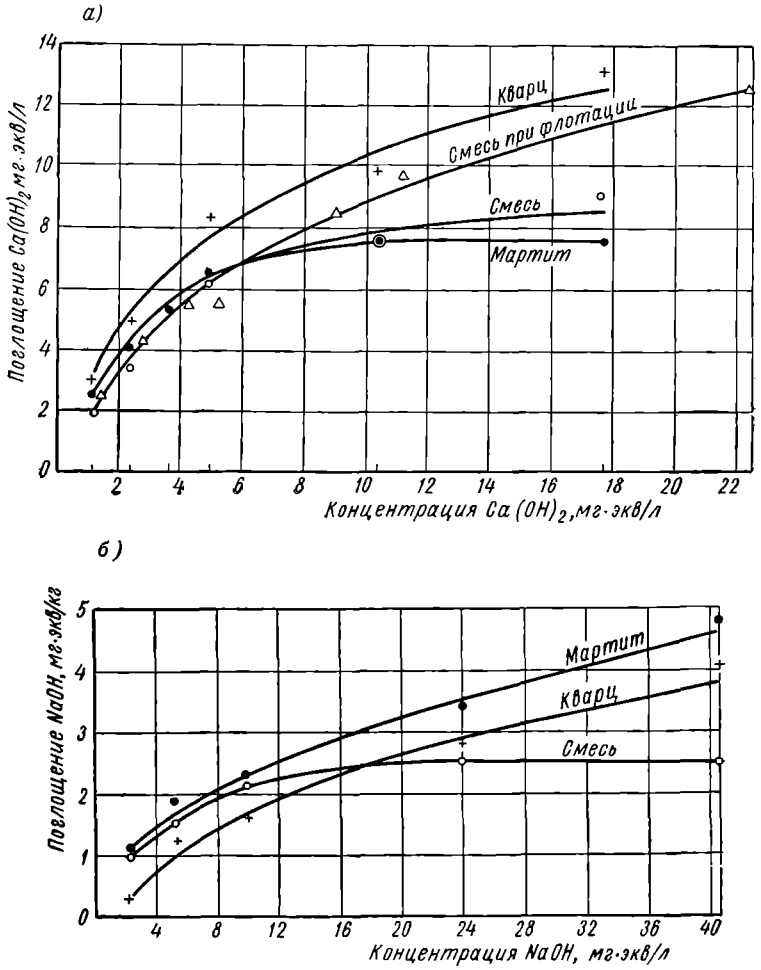


Рис. 3. Поглощение гидроокиси кальция *а* и натрия *б* мартитом, кварцем и их смесью при различной концентрации их гидроокисей.

лось при перемешивании с водой руд несульфидных минералов [Эйгелес, 1964]. В присутствии едкого натра и соды переход кремния в жидкую фазу остается таким же, как в воде, но значительно снижается в растворе извести, что объясняется ее сильным коагулирующим действием [Эйтель, 1936].

Зависимость поглощения гидроокиси кальция минералами от концентрации исходного раствора на рис. 3, *а* подобна определенной ранее [Эйгелес, 1964; Богданов, 1959; Богданов, Михайлова, Поднек, 1961; Богданов, Михайлова, 1965]. В нашем случае поглощение гидроокиси кальция кварцем, во-первых, значительно больше, чем мартитом, несмотря на то,

что поверхность кварца на единицу веса меньше, чем мартита; во-вторых, поглощение гидроокиси кальция смесью минералов снижается до уровня поглощения мартитом.

Поглощение едкого натра кварцем и мартитом (рис. 3, *б*) изменяется одинаково, но по абсолютной величине поглощение мартитом больше. Это можно объяснить и различной природой минералов, и большей удельной поверхностью, и наличием в мартите глинистых веществ [Эйтель, 1936].

Трудно объяснить уменьшение поглощения щелочи смесью минералов при концентрации ее более 10 *мг-экв/л*, но в нашем случае такое явление имело место. Поглощения же минералами карбонатного иона не отмечено.

Флотационные опыты проводили в механической машинке с переменным объемом и постоянным расходом воздуха. Во всех опытах Ж Т = 3 1. Талловое масло применяли в виде натриевого мыла, приготовленного без избытка щелочи.

Водопроводная вода содержала, *мг-экв/л*: Na — 0,6, Cu^{2+} — 1,95, Mg^{2+} — 1,15, Cl^- — 0,2, SO_4^{2-} — 1,3, HCO_3^- — 2,2, pH 7,6.

Жидкую фазу пульпы анализировали по окончании флотационного опыта.

Результаты опытов флотации в дистиллированной воде с применением серной кислоты и щелочных солей показали, что мартит и кварц можно разделить одним подбором расхода собирателя. Дезактивация кварца преодолевается увеличением расхода собирателя с 0,05 до 0,2 *кг/т*. Действие серной кислоты сводится к уменьшению извлечения железа, повышению качества пенного продукта и снижению содержания в нем твердого. В жидкой фазе увеличивается содержание кальция и появляются в заметных количествах калий и натрий, что вполне возможно за счет взаимодействия кислоты с глинистыми веществами [Эйтель, 1936].

Небольшие расходы щелочей полностью депрессируют кварц и мартит. Эту депрессию в какой-то мере можно преодолеть повышением расхода собирателя [Акатов, Галич, Платунов, 1964].

По мере увеличения расхода извести снижается содержание железа в пенном продукте и повышается в камерном. Флотация «опрокидывается». Но удовлетворительных показателей разделения с одной известью не достигается. Наши опыты представляют попытку осуществить «обратную» флотацию смеси мартита и кварца в условиях, описанных О. С. Богдановым, Н. С. Михайловой, А. К. Поднек [1961]. Эти опыты показали, что воздействие хлористого кальция в присутствии едкого натра аналогично воздействию извести и по результатам флотации и изменению солевого состава пульпы. Отсутствие в нашей работе удовлетворительных показателей разделения, полученных Е. А. Демьяновой [1955], объясняется, по-видимому, различными условиями опытов. При исследовании влияния нейтральных солей на показатели флотации смеси мартита и кварца обнаружено, что действие хлористого кальция и хлористого натрия очень похоже. С увеличением их концентрации на 3—4% повышается содержание железа в пенном продукте, но одновременно снижается извлечение.

Можно считать, что наличие в пульпе катионов, способных связать собиратель в малорастворимые соединения, не обладающие собирательными свойствами [Полькин, 1960], не всегда означает отсутствие закрепления собирателя на поверхности минерала с приданием ему нужных флотационных свойств. С. И. Полькин показал это на примере хлористого кальция, олеата натрия и касситерита.

Сульфат натрия оказался очень «мягким» регулятором, и его применение, в некоторых случаях, видимо, может быть полезным. Как видно из рис. 4, действие обеих солей одинаково.

Анализом жидкой фазы пульпы не обнаружено сколько-нибудь заметного поглощения нейтральных солей минералами. На основании изложенного можно предположить, что решающим моментом в обратной флотации является поглощение гидроокиси кальция кварцем, а в прямой — дезактивация кварца связыванием активирующих катионов в малорастворимые соединения в среде, близкой к нейтральной. Эти положения проверены опытами, которые показали, что исключение из реагентного режима хлористого кальция «опрокидывает» флотацию, и мартит начинает флотироваться при pH 11,32 в присутствии барды, до сих пор считающейся для него только депрессором. Специальное исследование показало, что

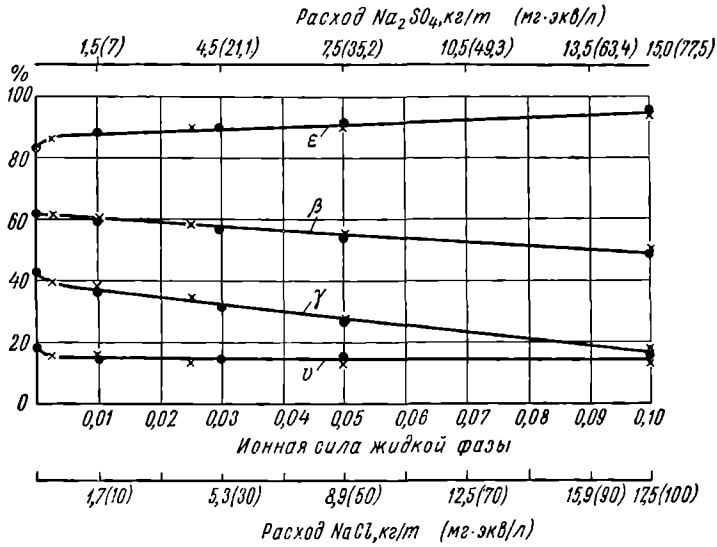


Рис. 4. Зависимость показателей обратной флотации от концентрации хлорида и сульфата натрия.

ε — извлечение железа в камерный продукт; β — содержание железа в камерном продукте; γ — выход пенного продукта; υ — содержание железа в пенном продукте.

присутствие барды не изменяет количества гидроокиси кальция, поглощаемой минералами.

Переход к флотации руды в дистиллированной воде выявил разницу флотационных свойств неотмытых минералов и синтетической смеси. Добавление соды для превращения гидроокиси кальция (которая может образовываться на поверхности минералов) в карбонат резко улучшает показатели.

Последующее исключение едкого натра и увеличение расхода таллового масла до 0,25 *кг/т* делает показатели флотации равноценными полученным на синтетической смеси. Исключение барды в присутствии соды резко поднимает извлечение и снижает качество концентрата, но выделение 25,5% хвостов с содержанием железа 16,5% позволяет считать флотацию удовлетворительной.

Флотация руды в водопроводной воде (табл. 3, опыт 1) по режиму, подобранному для дистиллированной воды, проходит значительно хуже. Для улучшения разделения расход соды был увеличен до 1,5 *кг/т* (опыт 2), Так как увеличение расхода соды до 2 *кг/т* не изменило показателей флотации, а pH = 9,8 в опыте 2 недостаточен для того, чтобы бóльшая часть соды присутствовала в виде карбонатного иона, была сделана

Таблица 3

Результаты опытов прямой флотации в водопроводной воде с дезактивацией кварца содой и щавелевокислым натрием

Опыт	Очередность подачи в пульпу и расход реагентов, *кг/т*	Время, *мин*		Продукт	Выход,	Содержание железа, %	Извлечение,	Содержание твердого, %	pH по окончании опыта
		перемешивания	Флотации						
1	Сода 1,0 Барда 1,5 МСТМ 0,25	20 5 1	3,5	Пенный Камерный	52,0 48,0	56,6 30,2	67,0 33,0	44,0 16,7	9,43
2	Сода 1,5 Барда 1,5 МСТМ 0,25	20 5 1	3,5	Пенный Камерный	59,0 41,0	55,8 27,1	74,8 25,2	49,8 14,6	9,8
3	Сода 1,5 NaOH 0,2 Барда 1,5 МСТМ 0,25	10 10 5 1	3,3	Пенный Камерный	52,2 47,8	55,7 31,2	66,1 33,9	52,2 15,9	10,21
4	$Na_2C_2O_4$ 0,8 Барда 1,5 МСТМ 0,25	15 5 1	4,0	Пенный Камерный	77,4 22,6	51,4 18,8	90,4 9,6	43,8 10,1	— 8,42
5	$Na_2C_2O_4$ 1,4 Барда 1,5 МСТМ 0,25	15 5 1	4,0	Пенный Камерный	69,5 30,5	56,0 16,7	88,5 11,5	47,3 12,1	8,92
6	$Na_2C_2O_4$ 2,0 Барда 1,5 . МСТМ 0,25	15 5 1	3,3	Пенный Камерный	64,4 35,6	58,8 17,4	86,0 14,0	49,5 13,2	9,15
7	$Na_2C_2O_4$ 2,0 МСТМ 0,25	15 1	4,0	Пенный Камерный	68,5 31,5	57,7 14,3	89,8 10,2	46,5 12,5	— 9,4

попытка усилить действие соды добавлением едкого натра (опыт 3). Положительного влияния это не оказало.

Переход к использованию в качестве дезактиватора кварца щавелевокислого натрия (опыты 4—7), который может связывать кальций более полно при более низком pH, позволил получить результаты флотации в водопроводной воде даже лучшие, чем флотация синтетической смесью без модификаторов.

Выводы

1. Жесткие и соленые воды Криворожского бассейна можно успешно умягчить известью, содой и едким натром.

2. При обработке кварца и мартита щелочами из раствора поглощаются не ионы кальция и натрия, а гидраты окисей.

3. Карбонат натрия, хлориды и сульфаты кварцем и мартитом не поглощаются.

4. Одна гидроокись кальция не является достаточно эффективным активатором кварца и депрессором мартита. Наиболее успешно кварц и мартит разделяются при поглощении из раствора гидроокиси кальция,

образованной введением в пульпу с минимальным избытком хлористого кальция, в присутствии едкого натра (pH $\geqslant$ 10,5) и барды.

5. При отсутствии в пульпе или на поверхности минералов растворимых соединений многовалентных катионов сильные щелочи и сода являются депрессорами для мартита и кварца. Депрессию мартита в этом случае можно в какой-то степени преодолеть увеличением расхода собирателя.

6. Действие нейтральных солей на показатели флотации зависит от их состава и реагентного режима. В режиме прямой флотации хлориды подавляют флотацию мартита, а сульфаты — нет. В режиме обратной флотации действие хлоридов и сульфатов аналогично, при равной ионной силе раствора.

7. Предлагаемое новое направление в разработке реагентных режимов флотации окисленных железистых руд Криворожского бассейна заключается в дезактивации кварца связыванием имеющихся в объеме пульпы и на поверхности минералов многовалентных катионов в нерастворимые соединения в нейтральной или слабо щелочной среде (pH $<$ 9). Расходы реагентов-модификаторов для регулирования флотации определяются составом воды и состоянием поверхностей минералов.

Расход жирных кислот должен всегда оставаться в пределах 0,2 *кг/т*.

Причину большого расхода собирателя для флотации кварца и мартита следует искать в первую очередь в неправильной подготовке жидкой фазы пульпы и поверхности минералов к флотации.

ЛИТЕРАТУРА

Акатов А. И., Галич В. М., Платунов А. А. Полупромышленная и промышленная проверка гравитационно-флотационной схемы обогащения Лисаковских железных руд. Тр. ин-та Механобр, вып. 134, 1964.

Апельцин И. Э. Определение условий осаждения малорастворимых соединений, образующихся при умягчении и обезжелезивании воды. Ж. прикл. химии, т. XXIII, вып. 1, 1950.

Богданов О. С. и др. Вопросы теории и техники флотации. Тр. ин-та Механобр, вып. 124, 1959.

Богданов О. С., Михайлова Н. С. Исследование взаимодействия катионного собирателя с кварцем и железными минералами. Тр. ин-та Механобр, вып. 135, 1965.

Богданов О. С., Михайлова Н. С., Поднек А. К. Взаимодействие мартита и кварца с олеатом натрия в присутствии ионов кальция. Тр. ин-та Механобр, вып. 128, 1961.

Вольфкович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. А. Общая химическая технология. Т. 1. Госхимиздат, 1953.

Демьянова Е. А. Активация кварца катионами металлов при флотации олеиновой кислотой. В сб. Исследование минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1955.

Долженкова А. Н., Стрельцин Г. С. Изменение ξ-потенциала кварца в присутствии модификаторов и катионного собирателя. Тр. ин-та Механобр, вып. 131, 1962.

Полькин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.

Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1963.

Сорокин М. М., Раухваргер Е. А. Снижение вредного действия минеральных солей при флотации мартита. Горн. ж., № 12, 1964.

Эйгелес М. А. Теоретические основы флотации несульфидных минералов, 1950.

Эйгелес М. А. Основы флотации несульфидных минералов. Недра, 1964.

Эйтель В. Физическая химия силикатов. Химтеоретиздат, 1936.