

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ФЛОТАЦИЮ ИЛЬМЕНИТА И ЦИРКОНА

С. А. БАБЕНКО

(Представлена научным семинаром кафедр ПМАХП и ОХТ)

Флотационные свойства гуминовых веществ изучены слабо. В работах, относящихся к этому вопросу, с одной стороны [1, 2], категорически утверждается, что в присутствии гуминовых веществ флотационный процесс совершаться не может, а с другой [3], указывается только на снижение извлечения минералов в концентрат, в случае применения при флотации воды, содержащий гуминовые вещества. По данным Сун Ш. Ч. [4] на флотацию угля отрицательно не сказывается присутствие в пульпе гуминовых веществ в количестве до 0,27 кг/т. Предпринята успешная попытка использовать гуминовые вещества (гумат натрия) в качестве селективного депрессора при флотационном разделении ильменито-магнетитового концентрата [5].

Противоречивая оценка роли гуминовых веществ во флотационном процессе, по-видимому, объясняется непостоянством их свойств, вытекающих из непостоянства состава. По современным представлениям в состав гуминовых веществ включают гуминовые кислоты, фульвокислоты и гуматомелановые кислоты. Эти вещества в переменных количествах могут приноситься в пульпу с водой или с твердой фазой, чему, как было ранее показано на примере флотации титано-цирконовых песков [6], способствует щелочная среда пульпы.

В настоящей работе сделана попытка изучить влияние гуминовых кислот на флотацию ильменита и циркона. Указанные минералы гравитационным и магнитным способами выделялись из россыпи, тщательно очищались от глинистых пленок путем обтирки в плотной пульпе и промывки дистиллированной водой. Замоченные в воде минералы хранились в сосудах с плотно закрывающимися крышками. Гуминовые кислоты выделялись из торфа по методике, принятой в почвоведении [7].

В качестве собирателей применялись: олеиновая кислота, алкилсульфат натрия, петролатум, талловое масло, рисайкл и АНП. Изменение рН пульпы достигалось добавлением соляной кислоты.

Флотационные опыты до настоящего времени остаются единственным методом, позволяющим определенно говорить о флотируемости минералов. Поэтому влияние гуминовых кислот на флотацию ильменита и циркона изучалось путем анализа конечных результатов флотационных опытов, проводимых на чистых минералах. Емкость флотационной камеры 300 см³, скорость вращения импеллера — 2100 об/мин. Условия флотационных опытов: отношение Т:Ж при флотации 1:4; загрузка гуминовых веществ, агитация 2 мин; загрузка регулятора, агитация 5 мин; за-

грузка собирателя, агитация 2 мин; время флотации — 3 мин; вода дистиллированная, температура ее — 20° С.

Гуминовая кислота влияет на флотируемость ильменита и циркона с различными собирателями по-разному (рис. 1 и 2).

Флотация ильменита эмульсией олеиновой кислоты с добавлением гуминовой кислоты при $\text{pH}=6,8$ начинает подавляться только при содержании последней в пульпе в количестве большем, чем 56 мг/л. Флотация же циркона подавляется при незначительном расходе гуминовой ки-

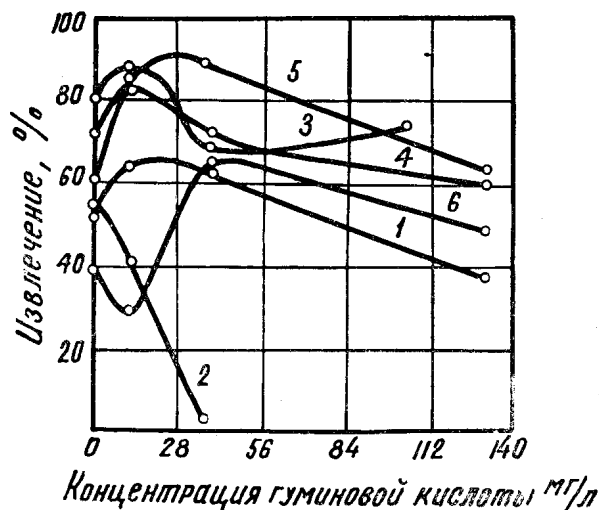


Рис. 1. Влияние гуминовой кислоты на флотацию ильменита: 1 — эмульсия олеиновой кислоты (6,5 мг/л); 2 — алкилсульфат натрия (246 мг/л, $\text{pH}=4$); 3 — петролатум (107 мг/л); 4 — Эмульсия таллового масла (8,7 мг/л); 5 — АНП (64 мг/л), $\text{pH}=5$; 6 — рисайкл (71,4 мг/л)

слоты, а при 132 мг/л извлечение в пену составляет всего 7% против 46% без гуминовой кислоты. Заменители олеиновой кислоты: мыло окисленного петролатума, мыло окисленного рисайкла и талловое масло с гуминовой кислотой, при содержании последней — 132 мг/л в пульпе, извлекают в пену соответственно: 74%, 49% и 60% ильменита, а без гуминовой кислоты: 80%, 39%, 70%, т. е. с мылом петролатума и талловым маслом происходит некоторое подавление, а с мылом рисайкла — активация ильменита.

При флотации циркона указанными заменителями олеиновой кислоты в присутствии гуминовой кислоты характерным является значительное подавление циркона при флотации талловым маслом (63% и 19% — соответственно извлечение в пенный продукт циркона без и с гуминовой кислотой) и почти отсутствие каких-либо изменений на извлечение в пену минералов при флотации рисайклом (63% — извлечение в пену без гуминовой кислоты и 60% — с гуминовой кислотой).

Алкилсульфат натрия при наличии в пульпе гуминовой кислоты даже в незначительном количестве резко снижает извлечение в пену как ильменита, так и циркона. При содержании в пульпе 32 мг/л гуминовой кислоты извлечение в концентрат ильменита и циркона составляло соответственно: 2% и 7% против 54% и 59% без гуминовой кислоты.

Характерной особенностью большинства применяемых собирателей при флотации ими ильменита в присутствии гуминовой кислоты в малых количествах (11—32 мг/л) является наличие активации, увеличи-

вающей извлечение в пену на 7% для мыла петролатума, на 10% — для таллового масла и олеиновой кислоты и на 25% — для мыла рисайкла.

Что касается флотации циркона в присутствии малых количеств гуминовой кислоты, то активирующее влияние проявляется только с талловым маслом (увеличение на 5%).

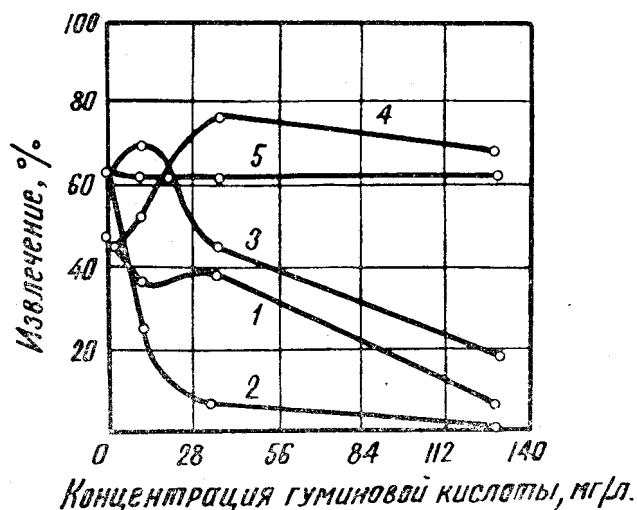


Рис. 2. Влияние гуминовой кислоты на флотацию циркона: 1 — эмульсия олеиновой кислоты (4,3 мг/л); 2 — алкилсульфат натрия (54 мг/л) pH = 4; 3 — эмульсия таллового масла (6,5 мг/л); 4 — АНП (21,4 мг/л); pH = 5, 5 — рисайкл (36 мг/л)

Гуминовая кислота, находящаяся в жидкой фазе пульпы, не депрессирует ильменит и циркон, если они флотируются АНП, а наоборот, применение катионного реагента при наличии гуминовой кислоты улучшает флотируемость указанных минералов, особенно при незначительных ее количествах. Так, извлечение в пену ильменита и циркона без гуминовой кислоты с применением АНП, составляло соответственно 60% и 45%, то с гуминовой кислотой (32 мг/л) произошло увеличение извлечения до 89% для ильменита и 76% для циркона.

Данные опыты были проведены при условиях, исключающих влияние регуляторов на поведение гуминовой кислоты во флотационном процессе, только для алкилсульфата натрия и АНП, наиболее активных в кислой среде, pH были соответственно 4 и 5. При этих условиях гуминовые кислоты, находящиеся во флотационной пульпе, нельзя относить к депрессорам, как это представлялось ранее. Что касается гумата натрия, то уже незначительное количество 16 мг/л и более подавляет флотацию указанных минералов всеми анионными собирателями.

Особенности флотации ильменита и циркона в присутствии гуминовой кислоты различными собирателями могут быть объяснены взаимодействием минералов с гуминовой кислотой. Последнюю, в силу ее интенсивной окраски, удобно определять колориметрическим путем. Концентрация раствора гуминовой кислоты пропорциональна интенсивности его окраски. При адсорбции гуминовой кислоты поверхностью минералов происходит снижение концентрации, что определялось по изменению интенсивности окраски на колориметре. Опыты проводились с навесками минералов по 10 г, на каждую навеску минерала расходовалось 10 мл гуминовой кислоты. Расчетным путем определялось количество адсорбировавшейся гуминовой кислоты на 100 см² поверхности минерала.

Для определения удельной поверхности минералов были измерены под микроскопом в двух направлениях по 50 зерен ильменита и циркона (окуляр $\times 5$, объектив ахром. 13-89 А-30). Форма зерен циркона призматическая, а огранка зерен ильменита совершенно неправильная. Исходя из этого, поверхность зерен циркона определялась как поверхность призмы, а ильменита — как поверхность шара эквивалентного диаметра. Для расчета удельной поверхности были взяты навески циркона и ильменита, а затем сосчитаны под биноклем количество зерен, входящих в данные навески. Удельная поверхность, вычисленная таким способом, равна для циркона — $246 \text{ см}^2/\text{г}$, ильменита — $288 \text{ см}^2/\text{г}$.

Приведенный расчет был сверен с определением удельной поверхности по методу проницаемости [8]. При этом получены следующие данные: циркон — $256 \text{ см}^2/\text{г}$, ильменит — $496 \text{ см}^2/\text{г}$.

Определенная методом проницаемости удельная поверхность циркона по своей величине очень близка к значению, полученному расчетным путем. Результаты в определении удельной поверхности ильменита под микроскопом и методом проницаемости существенно различаются между собой. Это различие можно объяснить сильно развитой микроповерхностью зерен ильменита, расчет которой по данным микроскопических измерений содержит значительную ошибку в меньшую сторону, поскольку поверхность ильменита рассчитывалась, как поверхность шара по эквивалентному диаметру. В дальнейших расчетах принималась удельная поверхность ильменита, полученная по методу проницаемости.

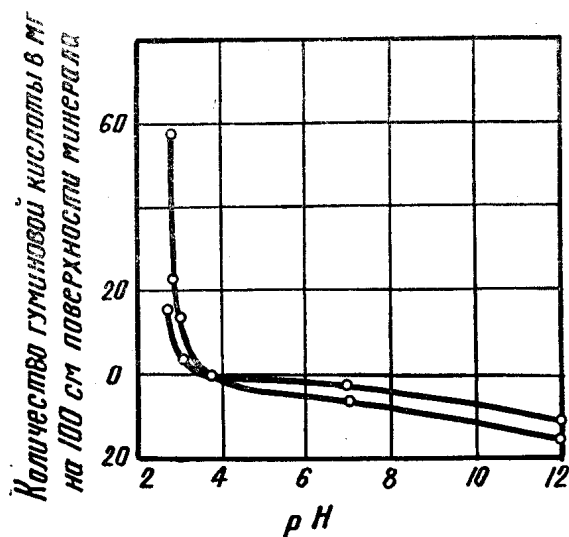


Рис. 3. Влияние pH на адсорбцию гуминовой кислоты ильменитом (верхняя кривая) и цирконом (нижняя кривая). Концентрация гуминовой кислоты — 0,021%. Время взаимодействия — 5 мин

На адсорбцию гуминовой кислоты минералами решающее влияние оказывает pH среды. При $\text{pH} = 2,8$ адсорбция гуминовой кислоты ильменитом и цирконом максимальная. С увеличением pH среды от 2,8 до 3,0 адсорбция снижается: в нейтральной и щелочной средах поверхностью минералов адсорбируются молекулы воды (рис. 3). Аналогичные данные были получены ранее Когановским [9].

Факт адсорбции гуминовой кислоты в кислой среде объясняет депрессию минералов при их флотации алкилсульфатом натрия с гуминовой кислотой. Находящаяся в жидкой фазе пульпы гуминовая кислота в нейтральной и щелочной средах способствует закреплению гидрок-

сильных ионов на поверхности минералов. Известно, что избыток щелочи в пульпе вызывает депрессию минералов за счет закрепления на их поверхности гидроксильных ионов. В оптимальных количествах гидроксильные ионы активируют флотацию минералов. Очевидно, что то максимальное количество закрепившихся на поверхности минералов гидроксильных ионов, которые еще работают как активаторы, будет зависеть от условий флотации, типа применяемых собирателей и характера минерала. С увеличением рН среды, а также при наличии в пульпе гумата натрия происходит адсорбция минералами гидроксильных ионов. Незначительное увеличение их гидратированности, особенно если флотация протекает в нейтральной среде, способствует активации минералов за счет большего закрепления олеат-ионов. Увеличение концентрации гумата натрия способствует увеличению гидротированности частиц, что приводит к их депрессии.

Таким образом, влияние гуминовых кислот на флотацию ильменита и циркона, резко зависящее от количества гуминовых кислот и рН среды, объясняется особенностью их адсорбции на поверхности указанных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Г. Мозес. Коллоиды и флотация. Основные положения флотационного процесса. Сб. трудов американских авторов под редакцией проф. В. И. Трушлевича. Цветметиздат, М., 1932.
 2. Э. В. Майер, Г. Шранц. Флотация. Цветметиздат, М., 1933.
 3. У. Рунолина. Флотация ильменита из титано-магнетитовой руды на фабрике Отанмаки в Финляндии. Сб. Фабрики для обогащения титановых руд. Труды Механобра, вып. 108, 1958.
 4. Ш. Ч. Сун. Влияние окисления углей на их флотационные свойства. Сб. Флотация полезных ископаемых. Госгортехиздат, 1962.
 5. Ю. М. Чикин, Б. В. Левинский. Авторское свидетельство № 160477 от 18 января 1963 г. «Бюлл. изобр.», № 4, 1964.
 6. С. А. Бабенко и др. Подготовка к флотации титано-цирконовых песков, содержащих гуминовые вещества. Изв. ВУЗов, «Горный журнал», № 11, 1962.
 7. И. В. Тюрин. К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного перегноя или гумуса. Тр. почвенного ин-та АН СССР, том 38, 1951.
 8. Е. Е. Серго, В. А. Бунько. Опробование, контроль и автоматизация технологических процессов на обогатительных фабриках, Углетехиздат, 1957.
 9. А. М. Когановский. Влияние электролитов на мицеллообразование гуминовых и апокреновых кислот и на адсорбцию их из водных растворов. Коллоидный журнал, т. 24, 1962.
-