РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2023 № 4

УДК 622.765

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОННЫХ И СМЕШАННЫХ АНИОННЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Да-Вэй Ло, Цзунь-Чже Бай, Юй Чжан, Ди Ву

Технологический университет Ченду,
E-mail: baijunzhe@foxmail.com, *г. Ченду, пров. Сычуань, Китай*

Рассмотрено практическое применение катионных и смешанных анионных собирателей для обогащения кварцевого песка методом флотации. Результаты показали, что комбинированное использование додециламина (DDA), олеата натрия (NaOL) и додецилсульфата натрия (SDS) более эффективно по сравнению с применением данных реагентов по отдельности. При использовании смешанного собирателя DDA/NaOL/SDS доля удаления Al_2O_3 увеличилась на 11.1 % относительно собирателя DDA/NaOL и достигла 75.1 %. По сравнению с собирателем DDA/SDS смешанный собиратель значительно повышает долю извлечения кварца и долю удаления примесей. Полученный концентрат обладает достаточным содержанием кварца для практического применения при удовлетворительном извлечении.

Очистка минералов, кварц, флотация, флотационный собиратель

DOI: 10.15372/FTPRPI20230419

За последнее десятилетие интенсивное развитие фотоэнергетики привело к увеличению потребности в кварце. Кварц, добываемый традиционным образом, содержит полевой шпат, слюду, рутил и другие сопутствующие минералы, которые значительно понижают его чистоту и ограничивают использование. Переработка руды с низким содержанием кварца методами обогащения увеличит применение кварца в промышленности. В [1] представлено успешное отделение железной руды от кварца методом пневматической сепарации; в [2] рассмотрено применение различных кислот для удаления железа из кварцевых руд; в [3] использован реагент CaF_2 в качестве добавки для более эффективного извлечения железной руды из SiO_2.

Флотация широко применяется при обогащении различных руд и является наиболее распространенным процессом сепарации минералов. Флотируемость минералов существенно зависит от смачиваемости и поверхностных электрических свойств минералов, которые обладают хорошей естественной флотируемостью [4]. Большинство минералов гидрофильные и для флотационной сепарации и очистки требуют искусственной регулировки степени поверхностного смачивания и повышения контрастности поверхностных свойств разделяемых минералов за счет добавления поверхностных собирателей [5]. Из-за истощения месторождений с высоким содержанием полезных ископаемых обогащение многокомпонентных руд с низким содержанием требуемого элемента стало актуальной задачей [6]. Для флотационного обогащения руд с низким содержанием полезного компонента важны оптимизация реагентов и применение инновационных методов [7]. В [8] рассмотрено одновременное влияние ионов Ca^{2+} и Cl^-

на флотационную сепарацию кварца и гематита с помощью крахмала и амина. В [9] изучена активация ионов цинка, кальция и магния при флотационной сепарации кварца и гематита, в [10] — влияние магниевых добавок на сепарацию кварца и гематита, в [11] — обратная флотация кварца в магнетите с помощью модифицированного олеата натрия.

Цель настоящей работы — изучение влияния смешанного собирателя DDA/NaOL/SDS на очистку руды с низким содержанием кварца. Исследованы различные соотношения рассматриваемых собирателей, выполнена оптимизация процесса обогащения кварцевого песка методом флотации. Минеральный состав проанализирован с помощью рентгеновской дифракции (XRD-анализ), содержание примесей определено методом индуктивно-связанной плазмы (ICP-анализ). Представлены результаты проведенного исследования по очистке руды с низким содержанием кварца с помощью смешанного собирателя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использованный в испытаниях кварцевый песок получен из окрестностей г. Ханьчжун, провинция Шаньси (Китай). Образец песка измельчен в шаровой мельнице и для флотационных испытаний выбрана фракция $-212+109$ мкм. Для IPC- и XRD-анализов образцы измельчены до размера частиц -20 мкм. Состав и содержание примесей определены ICP-анализом, %: Al 0.1200; Co 0.0250; Ti 0.0200; Na 0.0190; Fe 0.015; K 0.0110; Ca 0.0055; Mg 0.0027; Zn 0.0021.

Реагенты DDA и NaOL поставлены компанией Maclean Reagents. Перед испытанием DDA растворен в чистом этаноле. Для регулировки значений pH использовались H_2SO_4 и NaOH, в испытаниях применялась вода с высокой степенью чистоты электропроводностью 0.005 мкСм/см. В таблице представлен список реагентов и их чистоты.

Химические реагенты, использованные в испытаниях

Реагент	Чистота, %	Поставщик
Додециламин (DDA)	98	Shanghai Maclean Biochemical Technology Co., LTD
Олеат натрия (NaOL)	98	Shanghai Maclean Biochemical Technology Co., LTD
Додецилсульфат натрия (SDS)	CP	Tianjin Kemeiou Chemical Reagent Co., LTD
Крахмал растворяемый	AR	Tianjin Tianli Chemical Reagent Co. LTD
NaOH	AR	Tianjin Tianli Chemical Reagent Co. LTD
H_2SO_4	AR	Sichuan Xilong Science Co. LTD
Чистый этиловый спирт	AR	Sichuan Xilong Science Co. LTD

Испытания по флотационному обогащению кварцевого песка проводились в однокамерной флотационной установке со скоростью вращения импеллера 2300 об./мин. Для подготовки пульпы с концентрацией твердого вещества 15 % использовано 200 г руды. Добавление реагентов осуществлялось в следующем порядке: добавление 1 моль/л H_2SO_4 для регулировки pH; добавление крахмала в качестве ингибитора и выдержка 5 мин; добавление анионного собирателя и выдержка 5 мин; добавление DDA, выдержка 5 мин и начало сбора материала. В конце испытаний материал, который не флотировал, собирали, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 65 ºC, после чего рассчитывалась доля извлечения кварцевого песка.

Анализ индуктивно-связанной плазмой выполнен на установке Agilent ICP-OES 725 ES, анализ рентгеновской дифракции — на установке Smart Lab 9 KW. Образцы для анализов измельчались до фракции менее 20 мкм. Испытания проводились в диапазоне угла $5-90$º. Результаты испытаний проанализированы в ПО JADE.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В группе испытаний рассмотрено влияние смешанного собирателя DDA/NaOL на эффективность очистки кварцевого песка. На рис. 1 показано влияние различных значений pH на эффективность очистки (в качестве показателя эффективности очистки взята доля удаления Al_2O_3) в рассматриваемой системе.

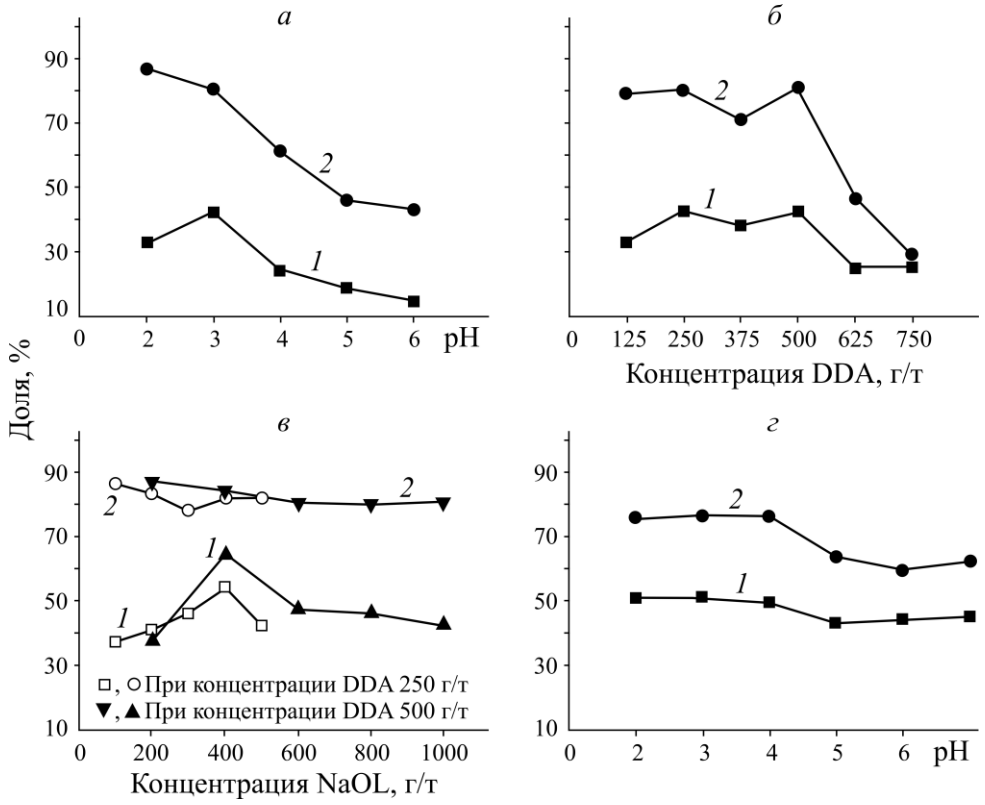

Рис. 1. Зависимость доли удаления Al_2O_3 и доли извлечения кварца от значения pH (*а*), от концентрации DDA (*б*); от концентрации собирателя NaOL (*в*); от значения pH (*г*) при использовании собирателя DDA/NaOL: *1* — доля извлечения кварца SiO_2; *2* — доля удаления Al_2O_3

При концентрации DDA 500 г/т, NaOL 1000 г/т и значении pH 3 доля удаления оксида алюминия достигает максимального значения. При увеличении pH доля удаления Al_2O_3 начинает постепенно снижаться. На рис. 1*а* показано, что доля извлечения кварцевого песка в кварцевом концентрате после флотации также уменьшается при увеличении pH. На основании рис. 1*а* можно сделать вывод о возможности очистки кварца от минеральных примесей в условиях кислой среды. При увеличении pH эффективность очистки кварца от минеральных примесей снижается. При значении pH 6 среда приближается к нейтральному состоянию, кварц флотирует совместно с примесями и не может быть эффективно отделен от них, что приводит к значительному снижению качества очистки и доли извлечения.

Далее исследовалось влияние концентрации DDA и NaOL на эффективность очистки кварца при их соотношении 1:2. На рис. 1*б* показана зависимость между концентрацией DDA и эффективностью очистки при соотношении DDA и NaOL 1:2. Видно, что при увеличении концентрации DDA с 250 до 500 г/т доля удаления Al_2O_3 находится на высоком уровне, а при увеличении концентрации DDA свыше 500 г/т она резко уменьшается. Такая же картина наблюдается с долей извлечения кварца.

Наибольшая эффективность очистки кварца наблюдается при массовом соотношении DDA и NaOL 1:2 и концентрации DDA в диапазоне 250 – 500 г/т. Следующий шаг — определение концентрации NaOL для получения наибольшей эффективности очистки. Согласно рис. 1*в*, при фиксированном значении концентрации DDA 250 г/т наибольшая эффективность очистки кварца достигается при концентрации NaOL 400 г/т. До концентрации NaOL 400 г/т доля извлечения кварца находится на высоком уровне, однако свыше данного значения эффективность очистки и доля извлечения кварца снижаются. При увеличении концентрации DDA до 500 г/т наибольшая эффективность очистки отмечается также при концентрации NaOL 400 г/т. При использовании смешанного собирателя DDA/NaOL концентрация NaOL 400 г/т является оптимальной, а доля удаления Al_2O_3 и доля извлечения кварца достигают наибольших значений.

На рис. 1*в* показано, что при массовом соотношении DDA/NaOL 1:2 эффективность очистки кварца при концентрации DDA 250 г/т немного больше, чем при 500 г/т. Однако при оптимальной концентрации NaOL 400 г/т эффективность очистки кварца при концентрации DDA 500 г/т больше, чем при 250 г/т. Предполагается, что это обусловлено синергетическим эффектом между DDA и NaOL. При увеличении концентрации собирателя в ходе флотации возникает явление сильного вытягивания, которое повышает эффективность очистки.

В следующей группе испытаний изучено влияние смешанного собирателя DDA/SDS на эффективность очистки кварца. На рис. 1*г* представлено влияние pH на эффективность очистки (в качестве показателя эффективности очистки взята доля удаления Al_2O_3) в рассматриваемой флотационной системе. При концентрациях DDA и SDS 500 и 250 г/т соответственно в области изменения pH среды от кислой до нейтральной эффективность очистки значительно не меняется. Также при значении pH свыше 3 наблюдается незначительное снижение доли удаления Al_2O_3. Это свидетельствует о том, что в данной системе эффективность очистки кварца менее подвержена влиянию pH. Тем не менее при значении pH 4 происходит значительное снижение доли извлечения кварца. Следовательно, кислая среда более предпочтительна для очистки кварца.

После определения того, что при использовании смешанного собирателя DDA/SDS наибольшая эффективность очистки кварца достигается в кислой среде, значение pH зафиксировано на значении 3, рассмотрим влияние концентрации собирателя. Изначально принято массовое соотношение между DDA и SDS 2:1. На рис. 2*а* показано, что при концентрации DDA выше 400 г/т наблюдается более высокая эффективность очистки, чем при меньших значениях. Также следует отметить, что при изменении концентрации собирателя доля извлечения кварца в концентрате значительно не изменяется, таким образом в условиях данной системы невозможно получить более высокую эффективность очистки за счет увеличения концентрации собирателя (DDA).

После выявления того, что высокая концентрация собирателя повышает эффективность очистки кварца, концентрация DDA зафиксирована на значении 500 г/т. Затем определено оптимальное соотношение концентраций между катионным и анионным собирателем путем изменения концентрации SDS. Как показано на рис. 2*б*, эффективность очистки кварца может быть повышена за счет увеличения концентрации SDS, однако при концентрации SDS свыше 400 г/т эффективность очистки начинает снижаться. При одинаковых значениях концентрации DDA и SDS эффективность очистки становится крайне низкой. В диапазоне концентрации SDS от 200 до 400 г/т доля извлечения кварца находится на высоком уровне, а при превышении этого значения доля извлечения уменьшается.

Рассмотрено влияние смешанного собирателя DDA/NaOL/SDS на эффективность очистки кварца. Концентрация DDA зафиксирована на значении 500 г/т, а концентрация NaOL — на значении 400 г/т. Для выявления наиболее высокой эффективности очистки изменялась концентрация SDS. Согласно рис. 2*в*, общая эффективность очистки кварца выше при pH 2,

чем при pH 3. Общая доля извлечения остается высокой. В диапазоне концентрации SDS 250 – 350 г/т наблюдается самая высокая эффективность очистки кварца. По сравнению со смешанным собирателем DDA/NaOL доля удаления Al_2O_3 увеличилась на 11.1 %. Исследование собирателя DDA/NaOL/SDS в полном диапазоне значений pH показало, что наибольшая эффективность очистки кварца достигается в щелочной среде.

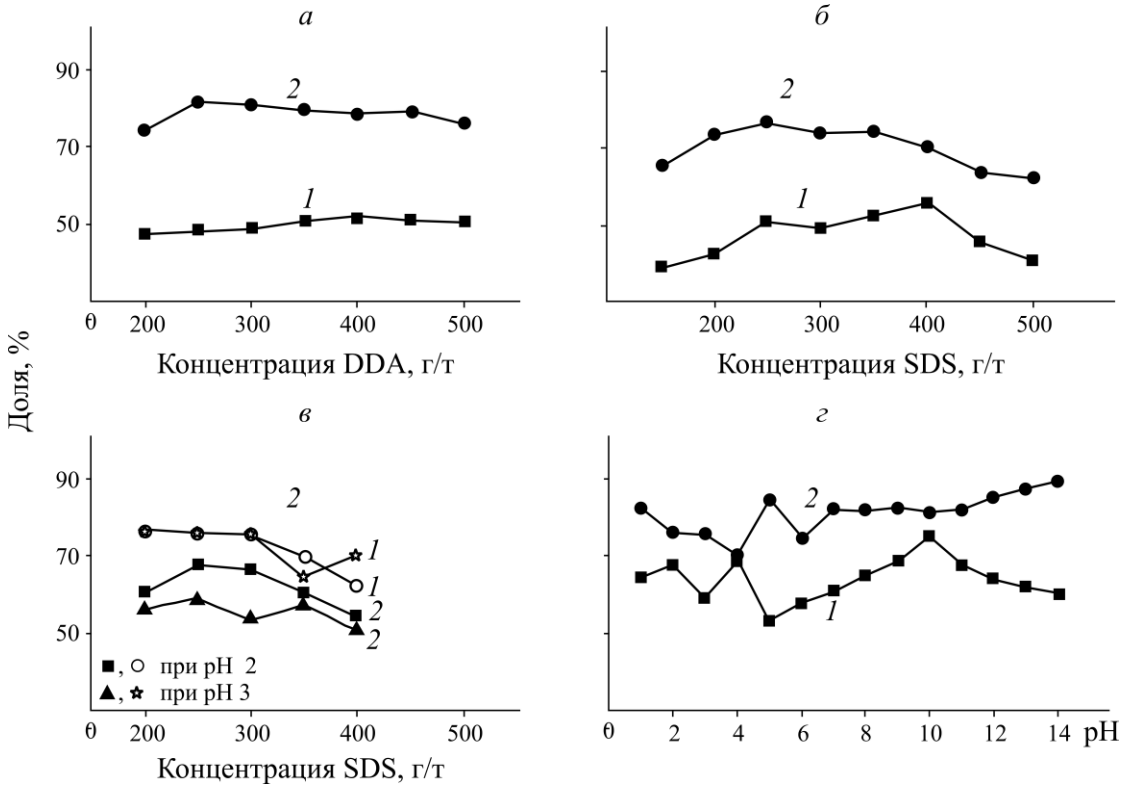

Рис. 2. Зависимость доли удаления Al_2O_3 и доли извлечения кварца от концентраций DDA (собиратель DDA/SDS) (*а*); SDS (собиратель DDA/SDS) (*б*); SDS при концентрации DDA 500 г/т и NaOL 400 г/т (*в*); от значения pH при использовании собирателя DDA/NaOL/SDS (*г*) : *1* — доля извлечения кварца SiO_2; *2* — доля удаления Al_2O_3

Ввиду того, что содержание SiO_2 в кварцевом песке составило 99.6 %, содержание примесей мало́ и не может быть отражено на XRD-диаграмме. Тем не менее на рис. 3*а* представлена XRD-диаграмма кварцевого песка до флотации, на рис. 3*б* — после флотации. Пиковое значение интенсивности кварца увеличилось после флотации, исходя из чего можно сделать вывод о том, что чистота кварца увеличилась, а примеси эффективно удалены.

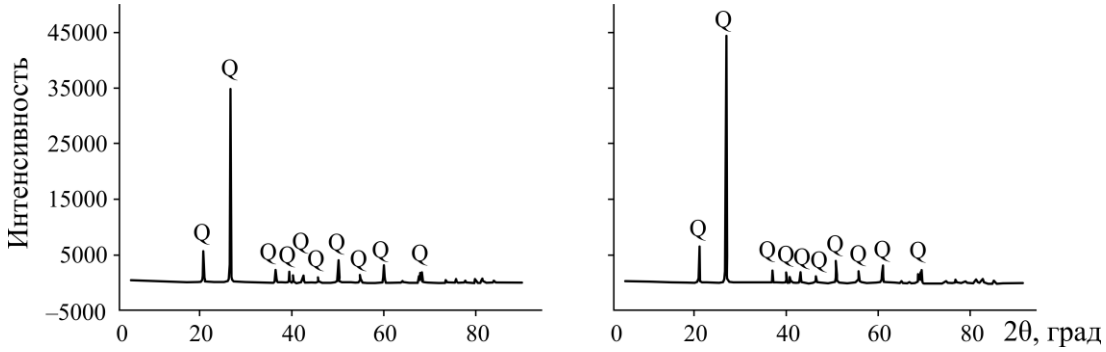

Рис. 3. Пиковая интенсивность кварца на XRD-диаграммах до (*а*) и после (*б*) флотации

ВЫВОДЫ

Установлено, что катионные и смешанные анионные собиратели эффективно удаляют минеральные примеси из кварцевого песка. Это может уменьшить негативное воздействие на окружающую среду от использования собирателей, содержащих фторопласты. При сравнении эффективности флотации собирателей DDA/NaOL и DDA/SDS сделаны следующие выводы:

— для кварцевого песка с содержанием SiO_2 99.6 % (г. Ханьчжун) при использовании смешанного собирателя DDA/NaOL доля удаления Al-содержащих примесей составила 64.3 %. Применение данных реагентов предполагает более строгие требования к их концентрациям. Смешанный собиратель DDA/SDS обладает меньшей эффективностью удаления примесей, однако он в большей степени отвечает требованиям pH среды и концентрациям реагентов;

— при использовании собирателя DDA/NaOL/SDS доля удаления Al-содержащих примесей увеличилась на 11.1 % по сравнению с собирателем DDA/NaOL и составила 75.1 %. Флотируемость значительно увеличилась при применении смеси собирателей DDA/NaOL/SDS по сравнению с собирателем DDA/SDS. Таким образом, при использовании катионного и смешанного анионного собирателей эффективность удаления Al_2O_3 находится на удовлетворительном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Suthers S. P., et al.** Experimental study of dry desliming iron ore tailings by air classification, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2019, Vol. 40, No. 5. — P. 344 – 355.
2. **Tuncuk A. and Akcil A.** Removal of iron from quartz ore using different acids: a laboratory-scale reactor study, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2013, Vol. 35, No. 4. — P. 217 – 228.
3. **Gao P., et al.** Influence mechanisms of additives on coal-based reduction of complex refractory iron ore, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2020, Vol. 43, No. 1. — P. 1 – 12.
4. **Zhang X., et al.** Flotation of iron ores: a review, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2019, Vol. 42, No. 3. — P. 184 – 212.
5. **Wang L., et al.** Adsorption behavior of mixed cationic/anionic surfactants and their depression mechanism on the flotation of quartz, Powder Technol., 2016, Vol. 302. — P. 15 – 20.
6. **Urbina R. H.** Recent developments and advances in formulations and applications of chemical reagents used in froth flotation, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2003, Vol. 24, No. 2. — P. 139 – 182.
7. **Mehrabani J. V., et al.** Process optimization and modelling of sphalerite flotation from a low-grade Zn-Pb ore using response surface methodology, Sep. Purif. Technol., 2010, Vol. 72, No. 3. — P. 242 – 249.
8. **Lelis D. F., da Cruz D. G., and Lima R. M. Fernandes.** Effects of calcium and chloride ions in iron ore reverse cationic flotation: fundamental studies, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2019, Vol. 40, No. 6. — P. 402 – 409.
9. **Duarte G. M. P. and Lima R. M. Fernandes.** Quartz and hematite activation by Zn, Ca and Mg ions in the cationic flotation route for oxidized zinc ore, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2021, Vol. 43, No. 6. — P. 720 – 727.
10. **Lelis D. F., et al.** Effect of magnesium species on cationic flotation of quartz from hematite, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2020, Vol. 43, No. 3. — P. 339 – 345.
11. **Cao Z., Zhang Y., and. Cao Y.** Reverse flotation of quartz from magnetite ore with modified sodium oleate, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 2013, Vol. 34, No. 5. — P. 320 – 330.

Поступила в редакцию 30/X 2022
После доработки 20/VI 2023
Принята к публикации 30/VI 2023