

С.П. Месяц, С.П. Остапенко, В.Ф. Скороходов, Р.М. Никитин
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СЛИВОВ СГУСТИТЕЛЕЙ
АПАТИТОВОГО ЦИКЛА

С целью разработки рекомендаций по корректировке режимов подготовки сырья к обогащению проведены исследования дисперсного и минерального состава проб сливов сгустителей хвостов железорудного производства и сливов сгустителей апатитового концентрата апатит-бадделейтовой обогатительной фабрики ОАО «Ковдорский ГОК».

Ключевые слова: сливы сгустителей, сорбционные характеристики, обесшламливание, собиратели.

При исследовании проб сливов сгустителей хвостов железорудного производства установлено, что гранулометрический состав данного материала представлен частицами крупностью менее 60 мкм. При этом выход фракции менее 20 мкм составляет 62,1%, из которых 31% приходится на фракцию менее 5 мкм. Химический анализ различных классов этого материала показал, что в классе -5 мкм содержание P_2O_5 практически в два раза меньше, чем в классах выше 5 мкм. Апатит, присутствующий в классе крупностью менее 5 мкм, не может быть выделен в концентрат ввиду резкого снижения контрастности поверхностных свойств тонких частиц и поэтому материал данного класса крупности рекомендуется выводить из процесса дальнейшего обогащения методом обесшламливания. При этом содержание P_2O_5 в питании апатитовой флотации увеличивается на 2,5% и становится равным 12,8%. По содержанию P_2O_5 этот продукт может быть использован как дополнительный источник получения товарного апатитового концентрата. Так же, вывод материала крупностью меньше 5 мкм, характеризующегося развитой поверхностью и повышенной адсорб-

ционной способностью к большей части реагентов, из производственного цикла получения апатитового концентрата, позволит значительно снизить их расход.

Гранулометрический анализ проб сливов сгустителей апатитового концентрата показал, что присутствующий в них материал представлен частицами крупностью менее 40 мкм. Причем выход класса -20 мкм равен 34,3%. Выход класса -5 мкм находится на уровне 6%. Химический анализ проб выявил, что содержание P_2O_5 в этих сливах неравномерно распределено по классам крупности. Наибольшее содержание P_2O_5 (35%) приходится на класс +20 мкм, при общем его содержании 28%, а наименьшее содержание P_2O_5 (17%) – на класс -5 мкм. Вывод последнего класса из процесса флотации тонкодисперсных частиц до операции флокуляции неорганическими коагулянтами позволит повысить содержание P_2O_5 в тонкодисперсной фракции сливов сгустителей апатитовой флотации до 32%.

Помимо пятиоксида фосфора, в пробах сливов сгустителей присутствуют Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO и другие химические элементы в количествах до 3%, что при такой крупности частиц

и низком содержании этих элементов не позволяет рассматривать этот материал как источник других продуктов переработки при применении физических методов концентрации полезных компонентов.

Таким образом, для эффективного использования сливов сгустителей в обоих случаях рекомендуется проводить их обесшламливание по классу 5 мкм, позволяющее повысить содержание пятиоксида фосфора в материале, поступающем на дальнейшую переработку с целью извлечения твердой фазы, обогащенной апатитом, снизить расход реагентов и обеспечить условия минимального сброса твердой дисперсной фазы с технологическими стоками.

Для повышения эффективности процессов извлечения минеральных частиц субмикронного и наноразмерного ряда из сливов сгустителей проведены исследования зависимостей электроповерхностных свойств флоккул на их основе от pH среды и от расходов собирателей.

Установлено, что при вводе жирнокислотных собирателей во флотационную пульпу происходит взаимодействие их полярной группы с поверхностью минеральных частиц, что гидрофобизирует и обеспечивает их закрепление на пузырьках воздуха, образование труднорастворимых комплексов с катионами металлов, находящихся в жидкой фазе, и закрепление собирателя на границе раздела газ-жидкость. Таким образом, применительно к выполняемой работе, можно считать, что процесс закрепления собирателей на поверхности минеральных частиц произошел на стадии основной флотации при получении апатитового концентрата.

Для выделения твердой фазы из сливов сгустителей использован способ, разработанный в Горном институте КНЦ РАН [1, 2], включающий коагуляцию тонких частиц неоргани-

ческими коагулянтами с образованием флоккул тонкодисперсного апатита и их последующую флотацию. Применение флотации диктуется невозможностью использования осаждения полученных флоккул ввиду необходимости использования площади сгушения, соизмеримой с площадью сгушения основной массы флотационного концентрата. Поэтому при извлечении тонкодисперсного апатита из сливов сгустителей важны два процесса: коагуляция и флотация, которые позволяют решить поставленную задачу.

Во второй части работы выполнены исследования сорбции двухзарядных катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd на твердой фазе сливов сгустителей апатитового концентрата обогатительной фабрики ОАО «Ковдорский ГОК» с целью изучения возможности использования высокодисперсных частиц апатита для уменьшения содержания тяжелых металлов в сточных водах, сбрасываемых в природные водоемы.

Известно, что катионы тяжелых металлов химически и биологически устойчивы, способны накапливаться в организмах и распространяться в пищевых цепочках, представляя опасность для здоровья человека. Сброс тяжелых металлов со стоками предприятий горно-металлургического комплекса в природную среду является санитарно-гигиенической и экологической проблемой, решаемой законодательно путем введения норматива очистки вод – предельно допустимой концентрации (ПДК). Наиболее «жесткие» нормативы установлены для содержания в воде катионов Hg, Cu, Cd (ПДК составляют $4,985 \cdot 10^{-11}$ М, $1,57 \cdot 10^{-8}$ М, $4,45 \cdot 10^{-8}$ М, соответственно).

Определены равновесные величины сорбции и константы сорбционного равновесия на твердой фазе сливов сгустителей, для чего использовались водные растворы хлоридов тяжелых металлов с постоянной ионной силой,

Термодинамические функции сорбции двухзарядных катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg на твердой фазе сливов сгустителей апатитового концентрата обогатительной фабрики ОАО «Ковдорский ГОК» в диапазоне температур 25–50 °С в нейтральной среде

Катион	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль*град)
Mn(2+)	-192,867	35,7
Co(2+)	-24,705	-23,2
Ni(2+)	-147,821	2,8
Cu(2+)	-588,161	209,6
Zn(2+)	-103,028	1,2
Cd(2+)	-29,400	-30,5
Hg(2+)	-60,947*	-30,5*

* значения получены по корреляции с параметрами Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и их соединений.

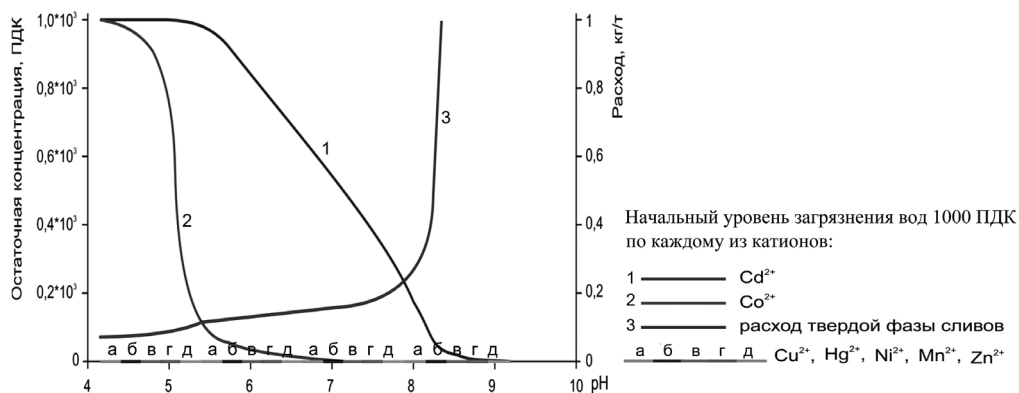
задаваемой 50 мМ KCl, при нейтральных значениях pH и контролируемой температуре. Начальное содержание катионов тяжелых металлов в растворах составляла от 5 до 1000 ПДК, минимальное содержание после установления химического равновесия в течение 14 суток составляло $0 \pm 0,01$ ПДК.

С целью прогнозирования остаточного содержания катионов тяжелых металлов после очистки вод расчетным методом выполнена оценка их термодинамических функций сорбции (таблица). Определены значения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) сорбции катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd на твердой фазе сливов сгустителей апатитового концентрата по температурной зависимости констант равновесия сорбции. Методом дробных наименьших квадратов выполнен прогноз термодинамических функций сорбции катионов Hg по полученным значениям термодинамических функций сорбции катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, справочным значениям их физико-химических свойств, термодинамическим функциям их соединений (фосфатов, оксидов, хлоридов). Коэффициент корреляции регрессионного уравнения составил 0,9995.

Значения ΔH однозначно свидетельствуют о химическом характере

сорбции катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg на поверхности твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата (таблица). Сорбция катионов Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Hg характеризуется сравнительно невысокими значениями ΔS , отражающими характер перестройки гидратных слоев на поверхности твердой фазы и окружения катионов при их связывании с поверхностью, а именно: для Co, Cd, Hg упорядочение гидратных слоев воды (отрицательная энтропия сорбции) и для Mn, Ni, Zn разупорядочение гидратных слоев (положительная энтропия сорбции). Значительные энтропия и энтальпия сорбции катионов Cu свидетельствуют о более сложном, чем хемосорбция, процессе, вероятно, о протекании химической реакции на поверхности твердой фазы. Величина свободной энергии Гиббса, рассчитанная на основе ΔH и ΔS , свидетельствует о самопроизвольном характере концентрирования исследованных катионов тяжелых металлов на поверхности твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата, что может быть использовано для очистки вод.

Показана возможность снижения содержания катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg ниже ПДК в воде при их контактировании с твердой фазой сли-



Зависимость равновесного содержания катионов тяжелых металлов от рН раствора в присутствии твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата обогатительной фабрики ОАО «Ковдорский ГОК» при температуре 25 °С Начальный уровень загрязнения вод 1000 ПДК по каждому из катионов

вов сгустителей апатитового концентрата методом физико-химического компьютерного моделирования (программа «Селектор» Института геохимии СО РАН) на основе минимизации свободной энергии Гиббса равновесного водного раствора и минеральных фаз (рисунок). Начальный уровень загрязнения вод при моделировании задавался равным 1000 ПДК по каждому из катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg.

Установлено, что снижение содержания катионов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Hg до концентраций менее ПДК происходит в одну стадию при добавлении в водный раствор с рН = 7,0 твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата (рисунок). Согласно выполненным расчетам, катионы Ni, Cu, Hg необратимо сорбируются на поверхности твердой фазы и их равновесное остаточное содержание в растворе исчезающе мало (~0 ПДК). Катионы Mn, Co, Zn в присутствии твердой фазы образуют малорастворимые соединения и выпадают в осадок, их остаточное содержание в водном растворе меньше, чем ПДК. Расход твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата, необходимый для достижения химического и сорб-

ционного равновесия при очистке вод с многокомпонентным загрязнением на уровне 1000 ПДК, составляет менее 0,2 кг/т.

Расчеты показывают, возможность снижения содержания катионов Cd менее 0,1ПДК в условиях высокого уровня многокомпонентного загрязнения вод тяжелыми металлами в дополнительной стадии взаимодействия вод с твердой фазой сливов сгустителей апатитового концентрата при рН≈7,5.

Таким образом, экспериментальным и расчетным методами показана возможность использования твердой фазы сливов сгустителей апатитового концентрата для очистки вод от катионов тяжелых металлов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg до содержания менее ПДК. Для выбора условий очистки вод от тяжелых металлов с использованием твердой фазой сливов сгустителей апатитового концентрата разработан методический расчетно-экспериментальный подход, основанный на методе физико-химического компьютерного моделирования, учитывающий влияние качественно-количественного состава загрязнения на результаты очистки.

1. Скороходов В.Ф., Месяц С.П., Никитин Р.М. Очистка сточных вод горнорудных предприятий / Сборник материалов Конгресса обогатителей 26–28 февраля 2013 г., том II. – М.: МИСиС, 2013. – С. 519–521
2. Гершенкоп А.Ш., Скороходов В.Ф., Креймер Л.Л. Особенности применения

флотации при очистке сточных вод / Экологические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья. Плаксинские чтения, Международное совещание 16–19.09.02. Тезисы докладов. – Чита: ЧГУ, 2002. – С. 23–24. **ПИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Месяц Светлана Петровна – зав. лабораторией, e-mail: mesyats@goi.kolasc.net.ru,
Остапенко Сергей Павлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: lirabis@goi.kolasc.net.ru
Скороходов Владимир Федорович – доктор технических наук, зав. лабораторией, e-mail: skorohodov@goi.kolasc.net.ru,
Никитин Роман Михайлович – ведущий технолог, e-mail: remnik@yandex.ru,
Горный институт Кольского научного центра РАН.

UDC 622.7:519.711.2

STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS OF SOLID PHASE THICKENER OVERFLOW IN APATITE PROCESSING CIRCUIT

Mesyats S.P.¹, Head of Laboratory, e-mail: mesyats@goi.kolasc.net.ru,
Ostapenko S.P.¹, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, e-mail: lirabis@goi.kolasc.net.ru,
Skorokhodov V.F.¹, Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: skorohodov@goi.kolasc.net.ru,
Nikitin R.M.¹, Leading Technologist, e-mail: remnik@yandex.ru,
¹ Mining Institute of Kola Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, 184209, Apatity, Russia.

The studies have been performed of disperse and mineral composition of thickener overflow samples from iron ore concentration tailings and thickener overflows of apatite concentrate from apatite-baddeleyite concentration plant of «Kovdorsky GOK» JSC in order to work out recommendations for modification of raw material preparation regime for its further processing.

Key words: hickener overflows, sorption characteristics, desliming, collectors.

REFERENCES

1. Skorokhodov V.F., Mesyats S.P., Nikitin R.M. *Sbornik materialov Kongressa obogatiteley*, 26–28 fevralya 2013 g., t. 2 (Dressers Congress Proceedings, 26–28 February 2013, vol. 2), Moscow, MISiS, 2013, pp. 519–521
2. Gershenkop A.Sh., Skorokhodov V.F., Kreymmer L.L. *Ekologicheskie problemy i novye tekhnologii kompleksnoy pererabotki mineral'nogo syr'ya. Plaksinskie chteniya, Mezhdunarodnoe soveshchanie 16–19.09.02. Tezisy dokladov* (Environmental challenges and new technologies for integrated utilization of minerals. Plaksin's Lectures. International Conference 16–19.09.02. Head-notes), Chita, ChGTU, 2002, pp. 23–24.

