

УДК 622.7

**ТРИБОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ РУД
ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ**

Т. С. Юсупов¹, Е. А. Кириллова¹, М. П. Лебедев²

¹*Институт геологии и минералогии СО РАН, E-mail: yusupov@igm.nsc.ru,
проспект Коптюга, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия*

²*Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН,
E-mail: m.p.lebedev@prez.usn.ru, ул. Октябрьская, 1, 677981, г. Якутск, Россия*

Разработаны методические основы трибохимических воздействий на минералы с целью управления их флотируемостью. Установлена флотационная активность кварца в зависимости от его электронной структуры. На примере кварц-полевошпатового техногенного сырья показаны пути совершенствования разделимости минералов и улучшения экологических условий обогащения с использованием трибохимической обработки.

Трибохимическая обработка, электронная структура, кварц, полевые шпаты, флотация, обогащение, минералы

Трибохимия как раздел науки представляет собой аналог механохимии, но с акцентом на процессы трения, которые воздействуют на структурно-химические свойства минералов [1]. В технологических операциях взаимное трение минеральных частиц и о детали обогатительных механизмов является постоянно действующим процессом, пока малоизученным как фактор изменения структурно-химических свойств. Все шире привлекается специальная механическая оттирка, направленная на удаление поверхностных образований минеральной и органической природы. Такие процессы осуществляются в импеллерных устройствах при $\Phi < 10$, где Φ — центробежная сила в единицах силы тяжести.

Трибохимическая обработка представляет собой более энергонапряженный вариант оттирки, реализуемый при $\Phi = 10 - 40$. Изменениям подвергаются главным образом приповерхностные слои с толщиной порядка 10 \AA , в то время как механохимия — процесс объемного преобразования структуры [2].

Если следствием механохимии является, как правило, аморфизация кристаллической структуры, то при трибообработке решетка минералов может не изменяться и эффект активации устанавливается по преобразованиям электронной структуры веществ, наиболее информативным методом изучения которых служит ЭПР. Другие традиционно минералогические методы — РФА, ДТА, ИКС — значительно уступают ЭПР по возможностям количественной оценки.

В настоящей статье излагаются результаты трибохимических изменений кварца и полевых шпатов, которые широко распространены в геобъектах различного генезиса. Из методов обогащения рассматривается флотация — наиболее эффективный метод разделения указанных минералов. Важной задачей при получении концентратов высокой чистоты, особенно кварца, является удаление элементов-примесей, расположенных не только на поверхности, но и в приповерхностных слоях минералов.

Кристаллическая структура кварца представляет собой каркас, состоящий из SiO_4 — тетраэдров с общим кислородом, а кремний расположен в центре тетраэдра (рис. 1). В кварце затруднен гетеровалентный изоморфизм, чем и объясняется сравнительная чистота его поверхности. Но именно присутствие катионов природного происхождения или введенных в виде специальных реагентов, часто солей, определяет флотируемость минерала жирнокислотными собирателями [3, 4]. Следует отметить, что трибохимическая обработка также способствует сорбции катионов, интенсифицируя процесс.

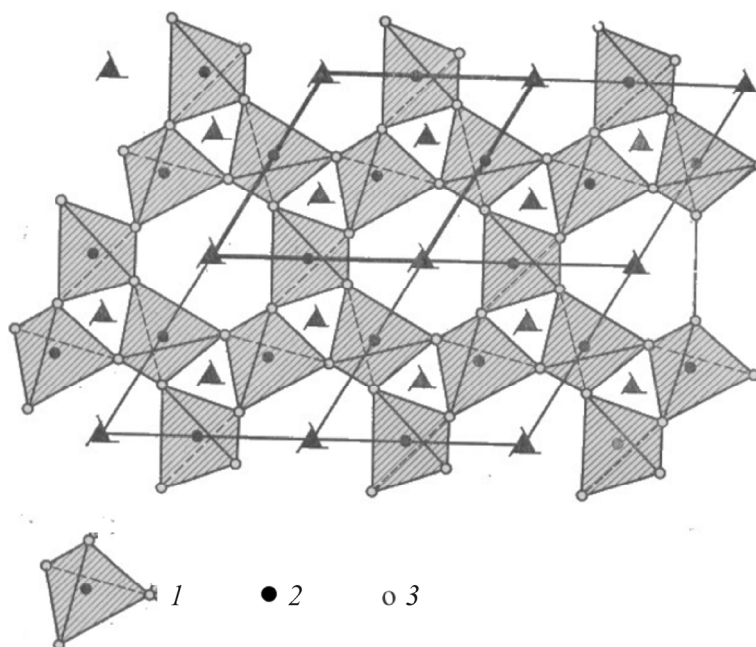


Рис. 1. Структура α -кварца в проекции на (0001): 1 — тетраэдр SiO_4 ; 2 — атомы кремния; 3 — атомы кислорода

В структуре полевых шпатов, в частности микроклина KAlSi_3O_8 , одна треть кремнекислородных тетраэдров замещена алюмокислородными, а внутри каркаса Si^{4+} замещается на Al^{3+} (гетеровалентный изоморфизм). В результате возникает избыточный заряд, компенсируемый на K^+ и Na^+ , расположенных между тетраэдрами (рис. 2). Поэтому полевые шпаты более эффективно флотируются жирнокислотными собирателями, чем кварц, на этом основано их разделение при анионной флотации [5].

Несравненно более результативным процессом выступает так называемая обратная флотация, при которой кварц концентрируется в камерном продукте при депрессирующем действии фтористоводородной кислоты, что позволяет выделять почти мономинеральные продукты.

Наиболее ценными считаются кварцевые концентраты с содержанием Fe_2O_3 — 0.01–0.05 %, используемые при получении оптических стекол, изделий для электронной, а в отдельных случаях и оптоволоконной промышленности. Естественно при этом должны учитываться ограничения и по другим элементам. Получение подобных концентратов требует дополнительной трибохимической обработки, высокоинтенсивной магнитной сепарации и других специальных воздействий, в том числе и химических.

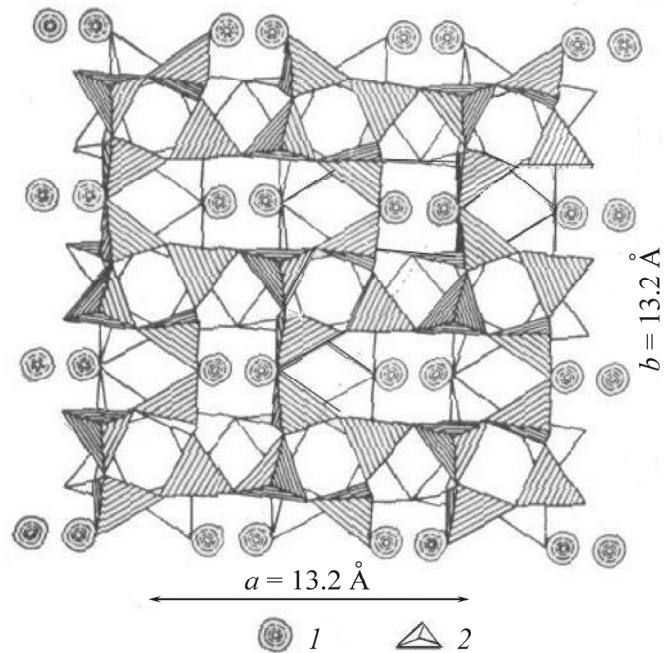


Рис. 2. Схематическое изображение структуры полевых шпатов: 1 — катионы К, Na или Ca; 2 — тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{-4}$ или $[\text{AlO}_4]^{-5}$

Трибохимическая обработка приводит к повышению химической активности поверхности, в том числе росту гидратированности, как за счет разрыва связей Si – O, так и за счет образования еще не разорванных, но уже деформированных кремнекислородных связей. Это положение должно учитываться при флотационном обогащении.

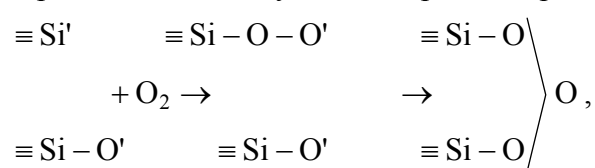
При разрыве $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ связей в условиях вакуума образуется $n \cdot 10^{16}$ спин/см² ПМЦ. По данным [6], при напуске воздуха 80 % ПМЦ гибнет, 15 % находится в труднодоступных для газа и жидкости трещинах и не реагирует с ними и лишь 5 %, находясь в углубленных приповерхностных слоях, вступают во взаимодействие. Но и эта остаточная величина позволяет оценивать изменение реакционной способности минерала.

Установлено, что при измельчении в высоконапряженных центробежных мельницах при $\Phi > 40$ в водной и воздушной средах возникает $(10 - 20) \cdot 10^{14} - 10^{15}$ спин/г E' -центров [7, 8]. Этого количества ПМЦ вполне достаточно для оценки кинетики их образования и гибели. У частиц кварца размером в несколько десятков микрон, полученных при слабых механических воздействиях $\Phi < 10$ (бесшаровое измельчение в шаровых мельницах и других), фиксируемое количество ПМЦ существенно меньше и составляет $< 1 \cdot 10^{14}$ спин/г, но реакционная способность поверхности тем не менее значительно возрастает, что определяется химическими и физическими исследованиями [2]. Информационным методом дополнительного проявления де-

фектов E' -центров служит обработка диспергированного кварца γ -облучением, при которой число ПМЦ возрастает в 10–20 раз. Эффект возрастания ПМЦ может быть объяснен взаимодействием γ -лучей с так называемыми деформированными связями $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$, являющимися носителями остаточных напряжений [8].

Изложенный методический подход, состоящий из отмывки железа, облучения и ЭПР анализа, может успешно применяться для сравнительной оценки дефектности минералов при использовании мельниц различной энергонапряженности, учитывая вхождение кварца в состав многих руд. Важно отметить, что поверхность минералов с остаточной поверхностной дефектностью может образовываться уже при сравнительно небольших значениях ударных и сдвиговых воздействий.

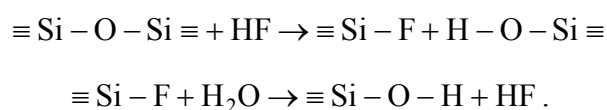
Так как взаимное столкновение в пульпе и их удары с материалом аппаратуры всегда приводят к разрыву связи в поверхностных молекулах, то вероятно протекание реакции



в результате которой заряд поверхности должен сместиться в сторону электроотрицательности.

При контакте активированной поверхности с жидкой средой, особенно в процессе водного измельчения, дефекты структуры интенсифицируют гидратацию минерала. Реакции, протекающие с участием активных состояний, время жизни которых 10^{-2} с, наиболее полно реализуются в момент механических воздействий.

Как уже отмечалось, в практике флотационного разделения кварц-полевошпатовых ассоциаций первый компонент чаще всего остается в камерном продукте благодаря специальным подавителям, из которых наиболее эффективным депрессантом флотуемости является фтористоводородная кислота. Несмотря на весьма высокий расход HF, достигающий в отдельных случаях 5–10 кг/т, метод нашел промышленное применение на зарубежных фабриках. Основная функция плавиковой кислоты как подавителя флотуемости кварца состоит в разрыве кремнекислородных связей с последующей гидратацией по ионному механизму:



Подобное объяснение вытекает из наших данных химического и спектрального анализа, показывающих отсутствие адсорбции фтора кварцем в области pH = 2–4 [8].

Исходя из подобных представлений целесообразно использовать трибохимическую активацию в качестве метода дефектообразования с целью снижения энергетического барьера разрыва кремнекислородных связей при действии плавиковой кислоты и сокращения ее расхода.

В экспериментах использовались три вида мономинерального кварца, отличающиеся по типу парамагнитных дефектов: электронный (одиночная узкая линия с g -фактором 2.001, E' -центр); дырочный тип O^- (с g -фактором 2.003–2.008) и электронно-дырочный. Содержание примесей в кварце по данным спектрального анализа составляло в весовых процентах: Al — 0.003; Fe — 0.003; Mg — 0.001; Ca <0.001; K <0.003; Na <0.002; Ti — 0.001.

Трибообработка осуществлялась в агатовом барабане центробежной мельницы в режиме самоистирания с $\Phi = 20$ в воздушной и водной средах в течение 10–60 с. Флотации подвергал-

ся класс $-0.2 + 0.1$ мм, в качестве собирателя использовался катионный реагент, представляющий собой амин RNH_2 (R — радикал переменного состава).

Результаты флотационных опытов показали, что трибохимическая активация резко снижает флотуемость кварца (рис. 3), благодаря этому представляется возможным значительно сократить расход кислоты как подавителя. Если для депрессии исходного электронно-дырочного кварца до уровня 10 % флотуемости требуется 9–10 кг/т HF, то после механовоздействий этот эффект достигается уже при расходе 1 кг/т. Применительно к дырочному типу кварца различие во флотуемости между исходным и трибообработанным кварцем еще больше. Кварц электронного типа, отличающийся в исходном состоянии наименьшей флотационной способностью, после трибообработки практически полностью прекращает флотироваться.

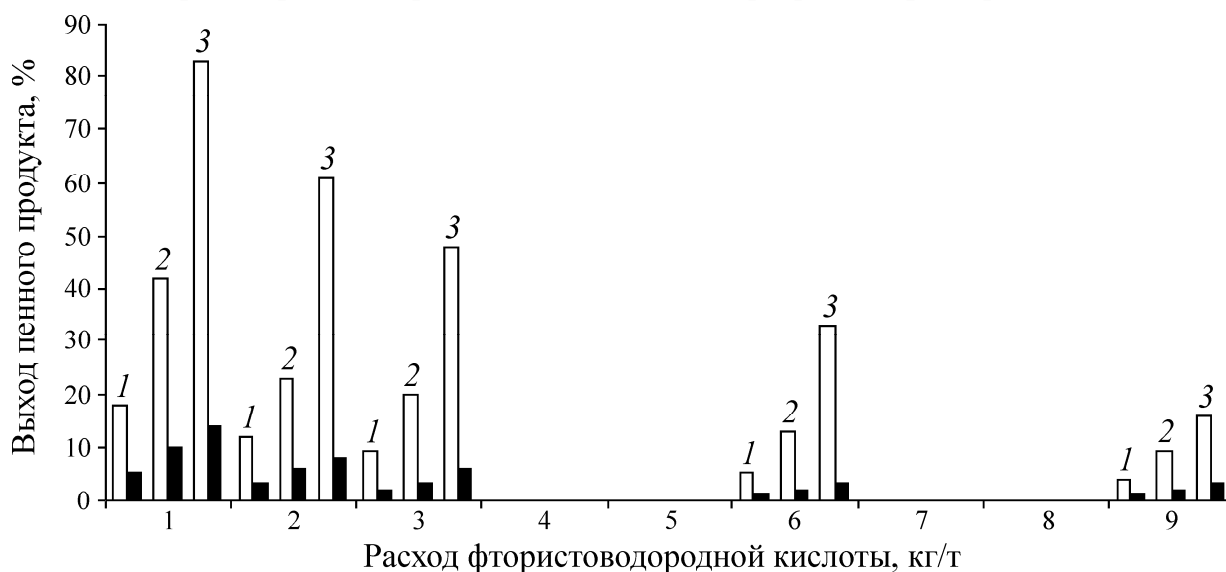


Рис. 3. Флотуемость кварца различных типов в присутствии фтористоводородной кислоты: 1 — электронный; 2 — электронно-дырочный; 3 — дырочный; ■ — те же типы кварца, подвергнутого трибообработке

Определяющая роль поверхностных дефектов в подавлении флотуемости SiO_2 подтверждается сравнением всплываемости механоактивированного кварца и того же кварца, подвергнутого отжигу при $350^\circ C$, в результате чего флотационная способность повышается до значения, близкого к исходному минералу.

Таким образом, из экспериментов следует, что наибольшей флотуемостью характеризуется кварц с дырочным типом электронной дефектности, а процесс фтористоводородной депрессии наиболее полно протекает применительно к электронному типу.

Подобные исследования с предварительным разделением кварца по типу электронной дефектности имеют важное значение при получении кварцевых продуктов особо высокой чистоты.

На основе трибохимической обработки выявлена новая дополнительная возможность направленного изменения флотуемости полевого шпата. Эксперименты проводились при различном значении pH — 8.5, 6.5 и 3.5, создаваемом фтористоводородной кислотой, обработка проводилась в водной и воздушной средах. Установлено, что процесс в водной среде приводит к повышению флотуемости при всех исследованных значениях pH, но наибольшее увеличение флотуемости проявляется при $pH = 3.5$. При этом увеличивается переход ионов щелочных металлов в жидкую фазу в 2–2.5 раза по сравнению с данными показателями неактивированного минерала.

Одной из причин более эффективной флотуемости полевого шпата после трибохимической обработки является увеличение концентрации парамагнитных центров дырочного типа O^- , регистрируемых методом ЭПР (табл. 1). Интенсивности линий дырочных центров с g -факторами 2.0100 и 2.0065 для активированных полевых шпатов более значительные, чем для исходных образцов. По данным табл. 1, относительные значения концентраций ПМЦ (O^-) активированных образцов в 1.3–1.4 раза превышают значения исходных образцов полевых шпатов. Количество E' -центров и Ge -центра для указанных образцов остается неизменным в пределах ошибки измерения.

ТАБЛИЦА 1. Концентрация ПМЦ (в относительных единицах) исходного и механически активированного полевого шпата

ПМЦ	O_1^-	O_2^-	E'_1	E'_2	Ge
Полевой шпат (исходный)	1.88	1.39	1.04	0.42	0.69
Полевой шпат (активированный)	2.67	1.76	1.11	0.32	0.72

В свете изложенных представлений выдвинута концепция о том, что на поверхности полевых шпатов в результате механических воздействий увеличивается концентрация дырочных центров типа O^- и возрастает переход K^+ и Na^+ в жидкую фазу, что создает условия для дополнительного закрепления катионного реагента и интенсификации флотации минерала.

В то же время в поверхностных слоях кварца под действием трибообработки образуются деформированные напряженные связи $Si-O$, для разрыва которых уже требуется значительно менее агрессивная среда. В частности, подавление флотуемости кварца достигается уже не при $pH = 2-2.5$, как в случае неактивированного трибообработкой минерала, а при $pH = 3.5-4$, как было показано нашими специальными работами, расход HF снижается в 3–4 раза [9].

Описанный метод трибохимической обработки был испытан при обогащении хвостов флотации Забайкальского ГОК, в которых кварц и полевой шпат имели примерно равное участие при большом количестве примесных элементов. Выполнена серия флотационных опытов при различном соотношении HF и АНП на немагнитной фракции техногенного продукта до трибообработки и после таковой (табл. 2).

При флотации исходного материала наиболее высокие результаты получены при расходе кислоты 4 кг/т и АНП — 1 кг/т (табл. 2, опыт 1). Предварительная трибоактивация позволила повысить содержание SiO_2 в кварцевом концентрате (камерный продукт) на 6.54 % и довести данный показатель до 95.31 %. Сумма оксидов щелочных металлов уменьшилась с 1.99 до 0.67 % (табл. 2, опыт 2). Также снизилось содержание Al_2O_3 до 1.81 %, что отвечает требованиям марки кварца ВС-050-2, которое используется для изготовления полированного оконного и тарного стекла (ГОСТ 22551-77).

Сокращение подачи кислоты с 4 до 3 кг/т привело к снижению показателей основных оксидов как в исходном, так и активированном продуктах (табл. 2, опыты 3, 4).

Уменьшение подачи кислоты до 2 кг/т при одновременном сокращении катионного собирателя до 500 г/т, как и следовало ожидать, еще в большей мере понизило результативность обогащения (табл. 2, опыт 5). Но трибохимическая обработка исходной пробы позволила значительно повысить качество кварцевого и полевошпатового концентратов (табл. 2, опыт 6) и

довести показатели основных оксидов, определяющих ценность кварцевого концентрата, до значений, близких к аналогичным характеристикам в наиболее качественных продуктах данных экспериментов (табл. 2, опыты 2 и 4).

ТАБЛИЦА 2. Влияние трибохимической обработки на флотационное разделение кварца и полевого шпата

Номер опыта	Условия активации и флотации	Выход, %	Содержание, %			
			Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	HF — 4 кг/т, амин — 1 кг/т					
	Пенный продукт	75.4	5.36	2.20	74.39	14.13
	Камерный продукт	24.6	1.30	0.69	89.78	5.11
	Исходный	100.0	4.36	1.83	78.17	11.91
2	<i>Трибохимическая активация</i> $\tau_{\text{акт}} = 3$ мин, Т : Ж = 1 : 0.5 HF — 4 кг/т, амин — 1 кг/т					
	Пенный продукт	73.3	6.40	2.74	73.03	15.91
	Камерный продукт	26.7	0.44	0.23	95.31	1.81
	Исходный	100.0	4.81	2.07	78.98	12.14
3	HF — 3 кг/т, амин — 1 кг/т					
	Пенный продукт	70.2	5.25	2.53	75.98	13.71
	Камерный продукт	29.8	3.10	1.41	84.04	8.97
	Исходный	100.0	4.61	2.19	78.38	12.30
4	<i>Трибохимическая активация</i> $\tau_{\text{акт}} = 3$ мин, Т : Ж = 1 : 0.5 HF — 3 кг/т, амин — 1 кг/т					
	Пенный продукт	82.1	5.46	2.31	74.03	14.26
	Камерный продукт	17.9	0.63	0.39	94.75	2.81
	Исходный	100.0	4.95	1.97	77.74	12.21
5	HF — 2 кг/т, амин — 500 г/т					
	Пенный продукт	46.9	6.5	3.0	71.5	15.6
	Камерный продукт	53.1	3.3	1.6	84.1	9.3
	Исходный	100.0	4.80	2.26	78.19	12.25
6	<i>Трибохимическая активация</i> $\tau_{\text{акт}} = 3$ мин, Т : Ж = 1 : 0.5 HF — 2 кг/т, амин — 500 г/т					
	Пенный продукт	78.7	5.9	2.8	74.3	14.7
	Камерный продукт	21.3	0.47	0.24	96.8	2.2
	Исходный	100.0	4.74	2.26	79.09	12.04

Полученные результаты показывают возможности трибохимической обработки при интенсификации разделимости исследуемых минеральных ассоциаций.

ВЫВОДЫ

1. Установлена зависимость флотуемости кварца от типа электронной структуры и показано, что наибольшая флотоактивность характерна для дырочного типа минерала. Депрессируемость флотации также в значительной мере определяется электронной структурой, а более полное подавление всплываемости выявлено для электронного типа кварца. Найденные зависимости полезно учитывать при получении кварцевых концентратов высокого качества.

2. Обоснован трибохимический метод приповерхностного дефектообразования кварца, который позволяет значительно снизить энергетический барьер разрыва Si – O связи при действии агрессивных кислот.

3. Экспериментально доказана эффективность трибохимической обработки применительно к флотационному разделению кварц-полевошпатовых руд на примере техногенного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайнике Г. Трибохимия. — М.: Мир, 1987.
2. Молчанов В. И., Юсупов Т. С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. — М.: Недра, 1981.
3. Эйгелес М. А. Флотация несulfидных минералов. — М.: Недра, 1970.
4. Ревнивцев В. И. Обогащение полевых шпатов и кварца. — М.: Недра, 1952.
5. Задорожный В. К., Якубовский Я. М. Обогащение полевошпатовых руд // Проблемы производства и использования полевошпатового сырья: сб. ст. — Апатиты: АН СССР, 1980.
6. Штайнике У. Механически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой. // Изв. СО АН СССР. — 1985. — Вып. 3.
7. Бобышев А. А., Радциг В. А. О структуре дефектов, образующихся при механической активации // Хим. физика. — 1985. — № 3.
8. Истомин В. Е., Королева С. М., Юсупов Т. С. Исследование поверхностного слоя механически активированного кварца методом ЭПР // Поверхность. — 1984. — № 1.
9. Юсупов Т. С., Королева С. М. Влияние механической активации на депрессию кварца при флотации // ФТПРПИ. — 1985. — № 6.

Поступила в редакцию 17/1 2013