

На правах рукописи



ЖУРАВЛЕВА Елена Семеновна

УДК 622.765; 622.772

**НАУЧНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЧЕРНОВЫХ
МАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на кафедре «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» и в ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Чантурия Елена Леонидовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Ксенофонтов Борис Семенович

кандидат технических наук
Гзогян Татьяна Николаевна

Ведущая организация – ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», «ВИМС»

Защита состоится «20» июня 2017 г. в 14 час. 00 мин на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр Российской академии наук по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН.

Автореферат разослан « » мая 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

В связи с истощением запасов богатых руд возникает необходимость вовлечения в переработку бедного, труднообогатимого минерального сырья. В этой ситуации повышение полноты и комплексности переработки полезных ископаемых, создание высокоэффективных, экологически безопасных технологий приобретает первостепенное значение. Оно должно основываться на интенсификации действующих и создании новых способов извлечения компонентов из труднообогатимых руд на базе новейших достижений фундаментальных наук, комбинировании обогатительных и химико-металлургических процессов.

Добываемое в РФ железорудное сырье характеризуется сложной текстурой, структурой, повышенным содержанием вредных примесей, таких как диоксид кремния и сера, в то время как требования к качеству железорудных концентратов, поступающих на дальнейшую металлургическую переработку, возрастают. Соответственно, необходимость глубокого обогащения железорудного сырья, интенсификации и повышения эффективности его переработки не вызывает сомнения, а создание новых и совершенствование существующих технологий получения железорудных концентратов высокого качества при снижении потерь железа с отходами обогащения является актуальной задачей.

Флотационная доводка магнетитовых концентратов, выделенных из железистых кварцитов магнитной сепарацией, является эффективным способом снижения содержания в них диоксида кремния, но для более полного его удаления требуется дополнительное измельчение материала, что предопределяет высокие энергозатраты и не вполне обеспечивает селективность процесса, приводя к технологическим потерям.

Одним из перспективных способов интенсификации и повышения эффективности флотационного процесса является электрохимическая технология. С помощью электрохимической обработки (ЭХО) можно изменять флотационную активность и форму нахождения реагентов во флотационной пульпе, повысить критическую концентрацию мицеллообразования, направленно регулировать поверхностные свойства минералов и повышать контрастность их технологических свойств, управлять ионным составом жидкой фазы, величиной окислительно-восстановительного потенциала пульпы и пр.

Сера является вредной примесью, снижающей механическую прочность и свариваемость стали, а также ухудшающей ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства.

Для удаления серы из магнетитовых концентратов используют флотационный метод, обжиг, выщелачивание концентрата минеральными кислотами. Однако эти методы дороги и не всегда эффективны.

Весьма эффективным методом снижения содержания серы в магнетитовом концентрате является метод выщелачивания примесных сульфидных минералов железа (пирит, пирротин) с использованием водных растворов с

высокой концентрацией сильных окислителей таких, как кислород и активные формы хлорсодержащих ионов, полученных электролизом минерализованных водных систем.

Большой вклад в развитие теории и практики электрохимической технологии в области переработки минерального сырья внесли отечественные ученые: И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия, В.Д. Лунин, В.Е. Вигдергауз, Г.М. Дмитриева, В.И. Богачев, Э.А. Трофимова, Г.П. Двойченкова, Е.Л. Чантурия, В. Г. Миненко, Т.В. Чекушина и другие.

Первые исследования по использованию электрохимических методов пульпо- и водоподготовки (продукты электролиза воды: анолит, католит) проводились на окисленных железистых кварцитах для интенсификации процессов магнитной сепарации и флотации в 70-80-х годах Чантурия В.А., Дмитриевой Г.М., Трофимовой Э.А., Богачевым В.И., Гзогян Т.Н., Самхарадзе Н.Я., Двойченковой Г.П. и др. Однако в работах этих исследователей не был раскрыт механизм и возможность использования электрохимических методов для повышения технологических показателей переработки железистых кварцитов и качества магнетитовых концентратов.

В данной диссертации впервые проведены комплексные исследования по использованию бездиафрагменного электрохимического метода водоподготовки, обработки реагента и комбинированного химико-электрохимического процесса выщелачивания для снижения потерь железа с отвальными хвостами и получения низкосернистых железных концентратов.

Цель работы. Обоснование, разработка и апробация электрохимических способов подготовки водных систем и реагентов в процессах флотации железистых кварцитов и обессеривания магнетитовых концентратов, обеспечивающих снижение потерь полезного компонента с хвостами и повышение качества магнетитового концентрата.

Идея работы. Использование электрохимических воздействий для направленного регулирования окислительно-восстановительных свойств жидкой фазы, соотношения молекулярно-ионного состава реагентов и интенсификации процессов выщелачивания упорных концентратов.

Методы исследований: рентгенофлуоресцентная спектроскопия (ARL ADXP-2394), потенциометрический метод («Мультитест-ИПЛ-513»), оптическая микроскопия (ОМ, Olympus BX51), ИК - Фурье спектроскопия (IRAffinity-1, Shimadzu), фотоколориметрический метод (КФК-2, Россия), рефрактометрический метод (УРЛ-1, Россия), титриметрический метод, химический анализ, флотация, выщелачивание, методы математической статистики для обработки результатов исследований.

Исследования проводились на мономинеральных фракциях магнетита, кварца и пирита, черновом магнетитовом концентрате, на пенном продукте основной флотации Михайловского ГОКа, магнетитовом концентрате Ковдорского ГОКа в лабораториях кафедры «Обогащение и переработка

полезных ископаемых и техногенного сырья» МИСиС и на стендовых установках в лабораториях ФГБУН ИПКОН РАН.

Научная новизна работы состоит в экспериментальном обосновании механизма повышения эффективности процесса флотационного дообогащения черновых магнетитовых концентратов электрохимически обработанными техническими водами и реагентами, и удаления серы из магнетитовых концентратов растворами с высокой концентрацией активных хлорсодержащих окислителей, полученными электролизом минерализованных водных систем.

Практическая значимость работы. На основании теоретических и экспериментальных исследований разработаны методы интенсификации процесса флотации железистых кварцитов и обессеривания магнетитовых концентратов с применением электрохимической технологии подготовки технических вод и реагентов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, определяется и подтверждается использованием современной приборной базы и апробированных стандартных методик, непротиворечивостью полученных результатов и выводов, удовлетворительной сходимостью результатов экспериментальных исследований при доверительной вероятности не менее 95%.

Личный вклад автора заключается в анализе научно-технической литературы по вопросам обогащения железорудного сырья и методам его интенсификации; проведении экспериментальных исследований по изучению свойств продуктов электролиза водных систем; экспериментальном изучении свойств электрохимически обработанного собирателя (первичного амина); проведении экспериментов по оценке влияния электрохимической обработки технологических вод и реагентов на интенсивность и селективность флотации, а также влияния продуктов электролиза минерализованных вод на растворение сульфидов и снижение содержания серы в магнетитовых концентратах; разработке рекомендаций для интенсификации флотационной доводки чернового магнетитового концентрата Михайловского ГОКа и процесса выщелачивания серы из магнетитовых концентратов Ковдорского ГОКа; участии в лабораторных испытаниях электрохимической технологии; анализе и обобщении полученных результатов.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, из них: в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 7, в прочих изданиях – 10, 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка использованных источников из 94 наименований, 1 приложения; содержит 111 страниц машинописного текста, 35 рисунков и 14 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность докт. техн. наук, проф. Чантурия Е.Л. за научное руководство при выполнении работы.

Автор также выражает благодарность сотрудникам ИПКОН РАН: академику Чантурия В.А., Ивановой Т.А., Миненко В.Г., Рязанцевой М.В., Копорулиной Е.В. и другим сотрудникам Института, а также Потапову С.А., Игнатовой Т.В. за консультации, помощь и поддержку.

Основные защищаемые положения

1. Механизм интенсификации процесса флотационного дообогащения магнетитового концентрата магнитной сепарации и пенного продукта основной обратной флотации за счет использования тонкодисперсных газовых пузырьков электролитического водорода, сорбирующихся на поверхности тонких частиц кварца.

2. Механизм повышения эффективности катионного собирателя – первичного амина в процессе обратной контрольной флотации чернового магнетитового концентрата за счет электрохимической обработки раствора реагента, обеспечивающей увеличение критической концентрации мицеллообразования и изменение соотношения форм амина.

3. Комбинированная электрохимическая технология обработки технологических вод и растворов аминов обеспечивает:

- в цикле основной обратной флотации снижение содержания железа магнетитового в пенном продукте с 42,4 до 38,8-40 %, а извлечения – с 3 до 1,9-2,4 %.

- в цикле контрольной обратной флотации повышение качества камерного продукта на 1,8 %, что составляет 54,5 % Fe при выходе 55,7 % и извлечении 66,2 %.

- в цикле контрольной обратной флотации повышение извлечения магнетита в концентрат на 2 % до 69,4 % и качества на 0,8 % до 56%.

4. Механизм хлоридного химико-электрохимического выщелачивания серы из магнетитовых концентратов вследствие окисления сульфидов железа до сульфатов электролитическим кислородом и активными формами хлорсодержащих ионов, что обеспечивает снижение содержания серы в концентрате.

5. Обоснованы оптимальные параметры выщелачивания серы из магнетитового концентрата:

- расход количества электричества – 2,5 А·ч/л;

- время выщелачивания – 5 часов;

- концентрация хлорида натрия 50 г/л;

- концентрация гипохлорита - 3 г/л,

обеспечивающие снижение содержания серы с 0,1 до 0,011 – 0,07 % и позволяющие получать концентраты, соответствующие по содержанию серы требованиям мирового рынка.

Основное содержание работы

Анализ современного состояния методов интенсификации флотационного обогащения железорудного сырья и обессеривания железорудных концентратов

Представлен литературный обзор с описанием наиболее значимых месторождений железных руд в России и за рубежом, их вещественный состав, технологические свойства и методы обогащения. Проанализированы существующие методы повышения качества магнетитового концентрата.

Отмечено, что основными вредными примесями в магнетитовом концентрате, определяющими его качество, являются диоксид кремния и сера.

Для удаления кварца из магнетитовых концентратов эффективным методом является их флотационная доводка. Однако, сложная текстура и структура железистых кварцитов, тонкая вкрапленность магнетита, тесное взаимное прораствание магнетита с кварцем и многие другие факторы определяют недостаточно высокие технологические показатели по извлечению, содержанию полезного компонента и высокие потери магнетита с хвостами, что обуславливает необходимость изыскания способов интенсификации и повышения селективности процесса флотации.

Сделан вывод о возможности интенсификации флотационного обогащения магнетитовых концентратов с использованием электрохимической технологии водоподготовки и обработки реагентов, позволяющей направленно регулировать свойства жидкой фазы пульпы и реагентов, изменять электроповерхностные свойства минералов и управлять процессом флотации.

Описаны существующие способы удаления серы из руд и предложено использовать электрохимический способ водоподготовки для получения сильных окислителей таких, как кислород и активные формы хлорсодержащих ионов, которые окисляют сульфиды железа до растворимого состояния.

На основе литературного обзора сформулированы задачи исследований, для достижения поставленной в работе цели.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись мономинеральные образцы магнетита, кварца и пирита, черновой магнетитовый концентрат магнитной сепарации и пенный продукт основной обратной флотации чернового магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа, магнетитовый концентрат Ковдорского ГОКа, катионный собиратель первичный амин.

Магнетитовый концентрат, выделенный из руд магнитной сепарацией, имеет крупность 91-92 % класса -44 мкм с содержанием 65,2 % железа общего, 55,3 % железа магнетитового и 7,3-7,5 % кремнезема.

Химический состав мономинеральных фракций, пенного продукта основной обратной флотации магнетитового концентрата Михайловского ГОКа и железорудного концентрата Ковдорского ГОКа представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1 - Химический состав мономинеральных фракций*

Магнетит		Кварц	
Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Fe	61,17	SiO ₂	93,73
MgO	11,36	CaO	2,21
Al ₂ O ₃	5,18	Fe ₂ O ₃	1,78
SiO ₂	2,38	Al ₂ O ₃	0,74
CaO	1,41	MgO	0,66
MnO	0,50		
TiO ₂	0,46		
S	0,22		

Таблица 2 - Химический состав пенного продукта основной флотации магнетитового концентрата Михайловского ГОКа*

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Fe	45,8-49,2	CaO	0,26
SiO ₂	23-24,32	Al ₂ O ₃	0,26
F	0,55	Na ₂ O	0,08
MgO	0,38	P ₂ O ₅	0,02
K ₂ O	0,36	Ni	0,01

* Анализ выполнялся в «Центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр» (ИПКОН РАН)

Таблица 3 - Химический состав железорудного концентрата Ковдорского ГОКа

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
Fe	63,9	CaO	0,37
SiO ₂	0,75	Al ₂ O ₃	2,0
TiO ₂	1,09	ZnO	0,041
MgO	0,6	CoO	0,024
MnO	0,56	ZrO ₂	0,015
S	0,1-0,3	P	0,055
NiO	0,011	V ₂ O ₅	0,13

Описаны методы и методики проведения исследований по флотации, растворению пирита и магнетита, выщелачиванию примесных сульфидных минералов. Представлена схема проведения и режимы флотационных опытов, описано оборудование для электрохимической обработки вод и реагентов.

Интенсификация флотационного дообогащения черного магнетитового концентрата магнитной сепарации и пенного продукта его основной флотации

Исследованиями на черновом магнетитовом концентрате и пенном продукте основной флотации с использованием в качестве жидкой фазы электрохимически обработанной в бездиафрагменном электролизере воды установлено, что окислительно-восстановительный потенциал (Eh) электрохимически обработанной воды резко падает по сравнению с Eh

исходной оборотной воды при всех режимах электрохимической обработки, достигая максимальных отрицательных значений (-318) – (-348) мВ в режимах 0,2–0,4 А·ч/л соответственно. Добавление электрохимически обработанной оборотной воды в пульпу позволяет создавать и поддерживать в ней восстановительную среду, и только по окончании флотации Eh пульпы имеет положительные значения. В процессе флотации с использованием оборотной воды без электрохимической обработки, Eh пульпы на всех этапах имеет положительные значения, и среда является окислительной (рис.1).

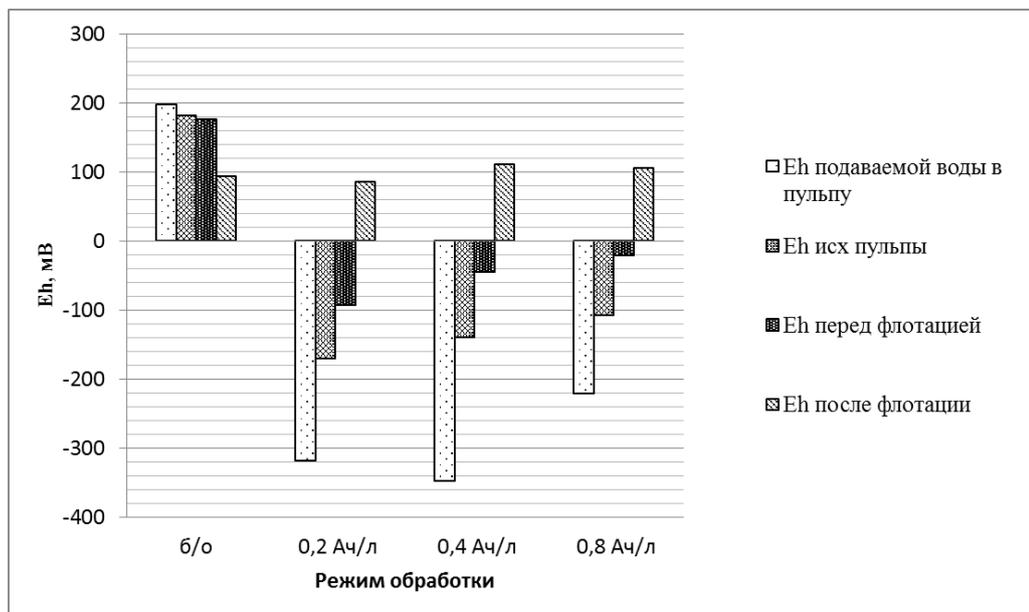


Рис. 1. Зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы от режимов электрохимической обработки вод

Результаты обратной флотации черного магнетитового концентрата с массовой долей твердого 25% при расходе реагента собирателя – амина 30 г/т ($C_{\text{амин}} = 8,8$ мг/л), депрессора магнетита – крахмала 300 г/т, рН=9,5 показали, что электрохимическая обработка вод в бездиафрагменном режиме способствовала некоторому снижению выхода пенного продукта (хвостов) основной флотации (рис.2) за счет более полного перехода магнетита в камерный продукт. Это подтверждается существенным снижением содержания магнетитового железа в хвостах флотации и его потерь (рис. 3, 4).

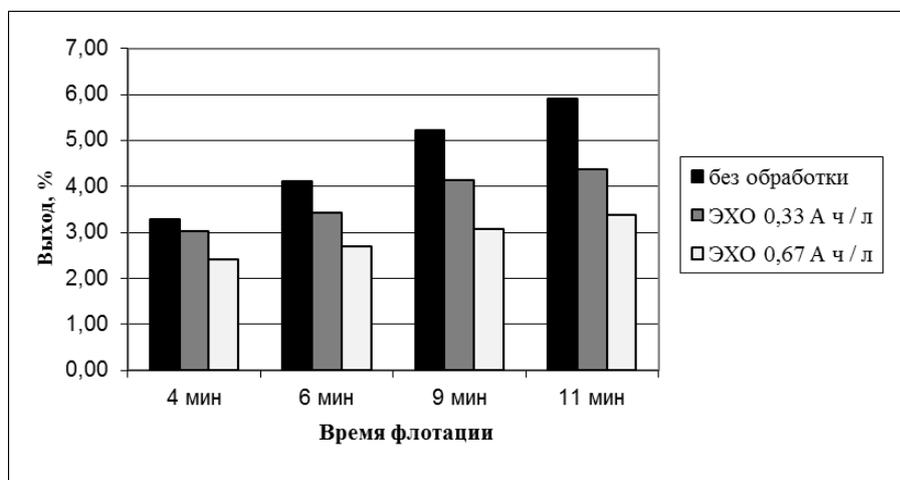


Рис. 2. Выход пенного продукта основной обратной флотации

Анализ полученных результатов позволил выявить оптимальное время флотации – 6 мин, далее нарушается селективность процесса и растет содержание железа в хвостах. При оптимальном времени флотации содержание железа магнетитового в пенном продукте обратной флотации снижается с 42,4 до 38,8–40 % (рис. 3), а извлечение с 3 до 1,9–2,4 % (рис. 4).

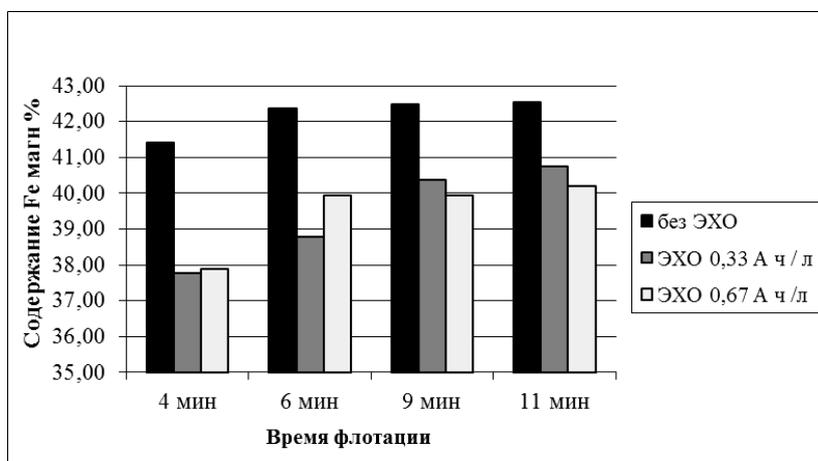


Рис. 3. Содержания железа магнетитового в хвостах основной обратной флотации

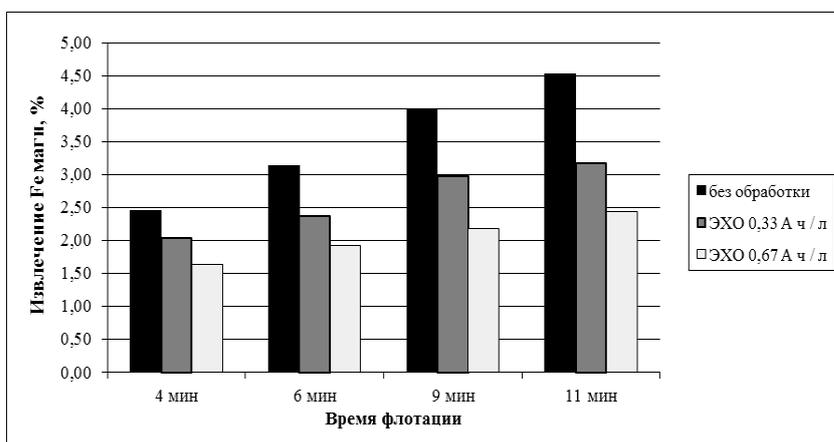


Рис. 4. Извлечение железа магнетитового в пенный продукт основной обратной флотации

При обратной контрольной флотации хвостов основной флотации с использованием электрохимической обработки вод с повышением количества электричества, выход пенного продукта растет (рис. 5).

При этом наиболее качественный концентрат и максимально селективное разделение наблюдается при расходе количества электричества 0,2 А·ч/л, т.е. при более отрицательном значении E_h : содержание железа в камерном продукте (концентрате) увеличивается с 52,7 % до 54,5 % (рис. 6). Снижение качества продуктов флотации в режиме электрохимической обработки вод 0,4 А·ч/л и выше свидетельствует о нарушении селективности процесса за счет более интенсивного выделения газовых пузырьков.

Таким образом, в условиях использования оборотной воды, обработанной в режиме 0,2 А·ч/л, качество камерного продукта (концентрата) обратной контрольной флотации повышается на 1,8 %, и в результате может быть получен камерный продукт, содержащий 54,5 % Fe при выходе 55,7 % и извлечении 66,2 % (рис. 7).

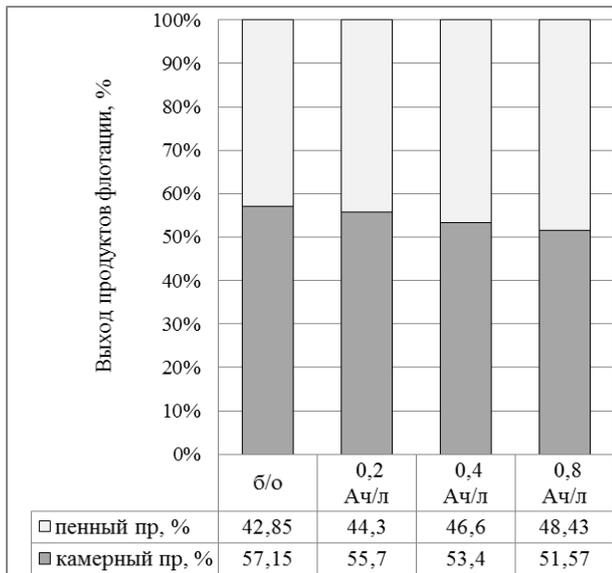


Рис. 5. Выход продуктов обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{аминна}}=8,8$ мг/л)

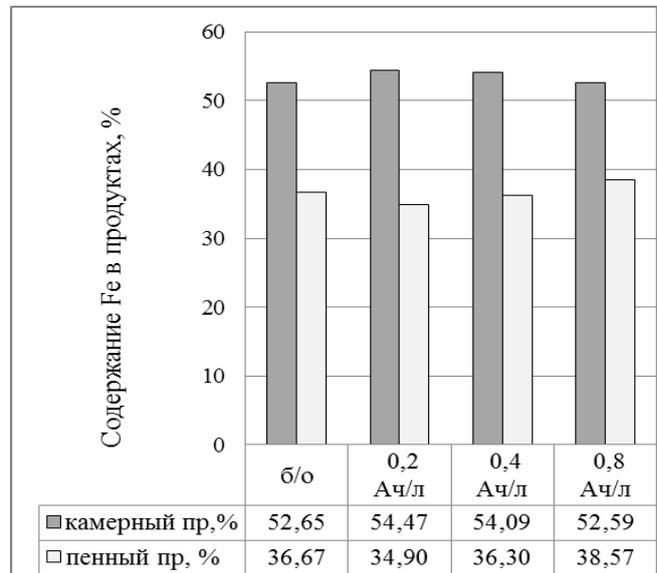


Рис. 6 Качество продуктов обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{аминна}}=8,8$ мг/л)

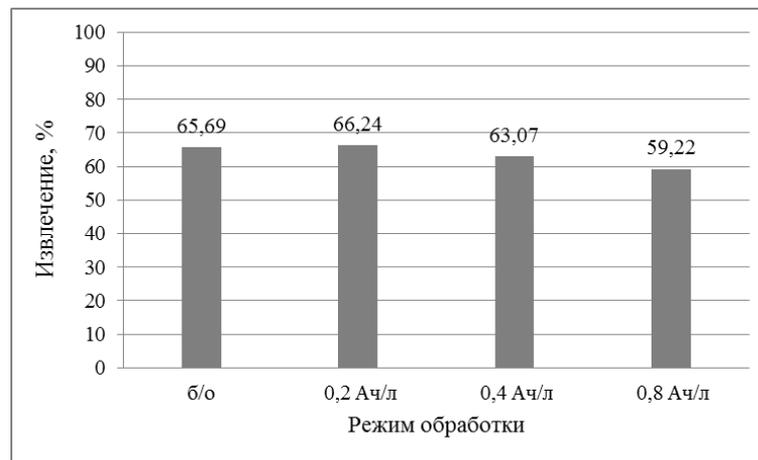


Рис. 7. Извлечение железа магнетитового в камерный продукт в процессе обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{аминна}}=8,8$ мг/л)

Электрохимическая технология водоподготовки может быть рекомендована для интенсификации флотации кварца и повышения эффективности обратной флотации при дообогащении магнетитовых концентратов. Эффект достигается за счет использования тонкодисперсных газовых пузырьков электролитического водорода, сорбирующихся на поверхности тонких частиц кварца, и процессов восстановления в жидкой фазе, что способствует увеличению извлечения кварца в пенный продукт и более полному переходу магнетита в концентрат.

Наибольший эффект наблюдается в режиме обработки 0,2 А·ч/л. Дальнейшая обработка приводит к снижению выхода пенного продукта и нарушению селекции.

Интенсификация контрольной флотации черного магнетитового концентрата электрохимически обработанным первичным амином

Отражены результаты флотации кварца и пенного продукта (хвостов) основной флотации магнетитового концентрата МГОК первичным амином после его электрохимической обработки в бездиафрагменном режиме. Кроме того, поскольку при дроблении и измельчении кварца на его поверхности разрушаются Si-O связи и при гидратации образуются силанольные группировки, являющиеся центрами сорбции амина, высказано и проверено предположение о возможности активации поверхности кварца добавлением в пульпу жидкого стекла, в том числе и электрохимически обработанного.

Электрохимическая обработка растворов флотореагентов позволяет направленно регулировать их флотационную активность, химический состав, соотношение ионной, молекулярной и мицеллярной форм, концентрацию наиболее активных ионов, критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), степень дисперсности труднорастворимых в воде реагентов.

На рис. 8 представлены результаты флотации кварца первичным амином после его электрохимической обработки в бездиафрагменном режиме. Обработка амина повышает его активность по отношению к кварцу, способствуя увеличению извлечения кварца в пенный продукт на 6 %. Но при продолжительной обработке сорбционная активность снижается.

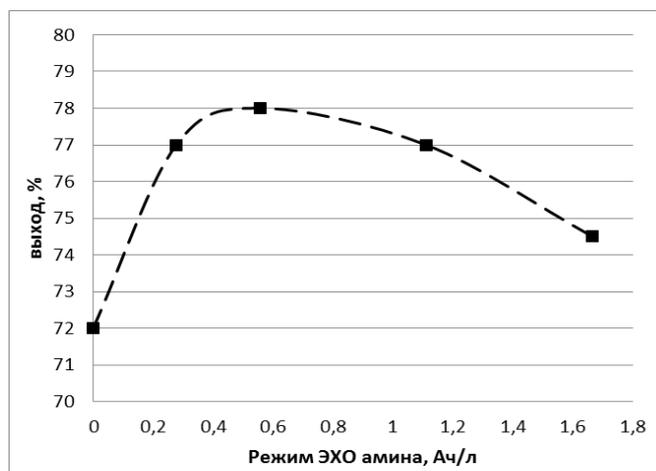


Рис. 8. Выход кварца в пенный продукт при разных режимах обработки раствора амина (рН = 9,5, $C_{\text{амина}} = 8,8$ мг/л)

С целью выявления механизма повышения эффективности флотации кварца электрохимически обработанным раствором амина проведены исследования форм его сорбции на поверхности минерала (рис. 9, 10).

Исследования проводили в ИПКОН РАН с использованием ИК-Фурье спектроскопии на образцах пенных и камерных продуктов флотации кварца.

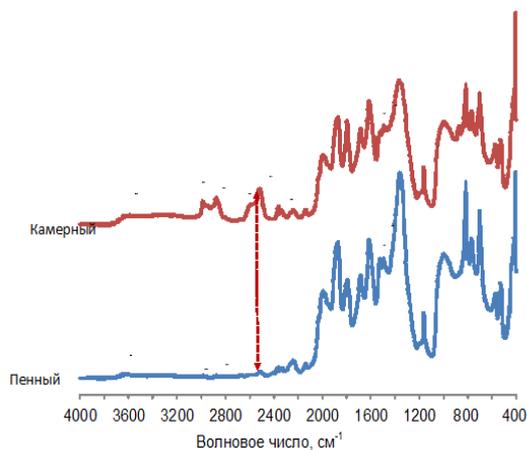


Рис. 9. ИК - спектры продуктов флотации

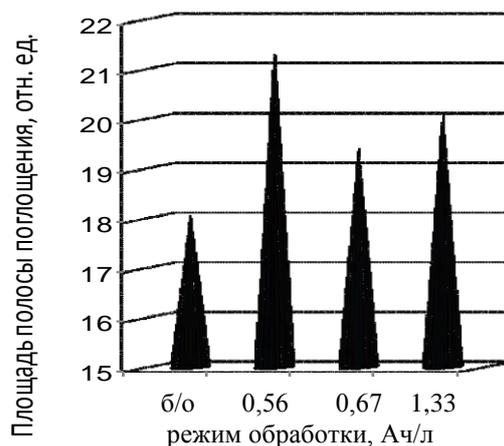


Рис. 10. Площадь полосы поглощения 2511 см⁻¹ для спектра поверхности образцов кварца камерных продуктов флотации

По ИК-спектрам можно заключить, что на поверхности кварца и пенного, и камерного продуктов амин закрепляется как в ионной, так и в молекулярной форме, что хорошо согласуется с данными других исследователей (Богданов О.С., Гольман А.М., Рябой В.И., 1983). Однако на поверхности частиц кварца камерного продукта флотации присутствие ионной формы собирателя выражено значительно сильнее, чем на поверхности частиц кварца пенных продуктов. Когда преобладает ионная форма реагента, взаимодействие кварца с амином обуславливается электростатическим притяжением катионов собирателя к отрицательно заряженной поверхности минерала, при этом в адсорбционном слое может возникнуть электростатическое отталкивание одноименно заряженных катионов реагента. Присутствие молекулярной формы способствует ослаблению электростатического отталкивания. Поэтому наиболее оптимальным для флотации кварца является вариант, когда соотношение ионной и молекулярной формы реагента 1:1. Этот комплекс обладает заметно большей поверхностной активностью, чем исходные соединения в отдельности (Рябой В.И., 1983).

Чтобы установить влияние условий электрохимической обработки реагента на сорбцию собирателя поверхностью минерала, производился расчет интегральной интенсивности полосы поглощения с максимумом 2511 см⁻¹ для кварца камерного продукта (для пенного невозможно из-за слабой выраженности). Из полученных результатов (рис. 10) просматривается тенденция к увеличению площади указанной полосы для спектра поверхности образцов кварца в условиях электрохимической обработки реагента в 1,2 раза по сравнению с базовым опытом. Это может указывать на повышение доли ионной формы собирателя в результате электрохимической обработки.

Для изучения влияния электрохимической обработки на раствор первичного амина был использован рефрактометрический метод. Выявлено, что в результате электрохимической обработки в бездиафрагменном режиме поляризация раствора амина снижается (рис. 11). Это может свидетельствовать об образовании в обработанном растворе молекул амина. В сочетании с ионной формой, молекулы амина улучшают флотирuemость кварца.

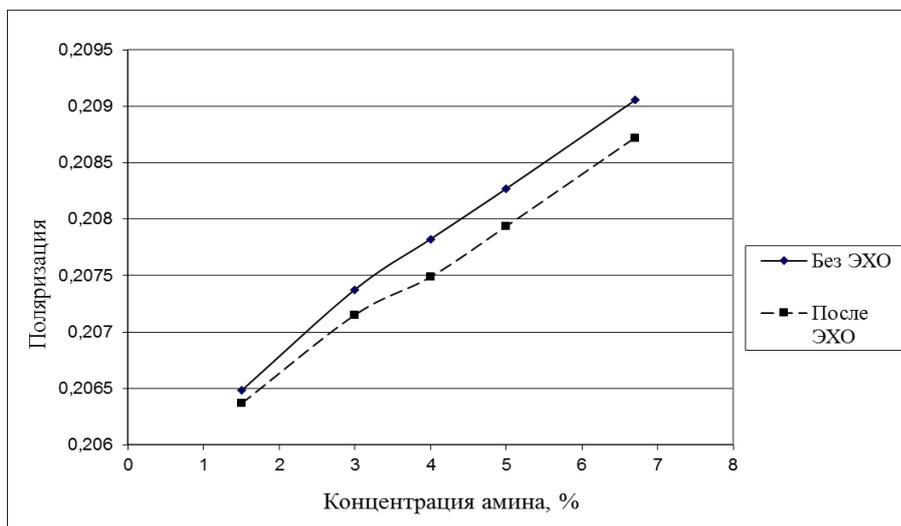


Рис.11. Поляризации раствора амина при разных его концентрациях

Как известно, в мицеллах гидрофильные участки группируются на поверхности, а гидрофобные направлены внутрь. Поэтому реагент в мицеллярной форме увеличивает гидрофильность поверхности минерала.

ККМ раствора амина определяли на фотоэлектроколориметре КФК-2. Определено, что мицеллообразование необработанного амина начинается с самых малых его концентраций (8,3 мг/л), а после электрохимической обработки ККМ повышается в два раза (16,4 мг/л) (рис. 12). Следовательно, улучшается собирательная способность реагента-амина за счет снижения мицеллярных форм и образования ионных и молекулярных форм при его электрохимической обработке.

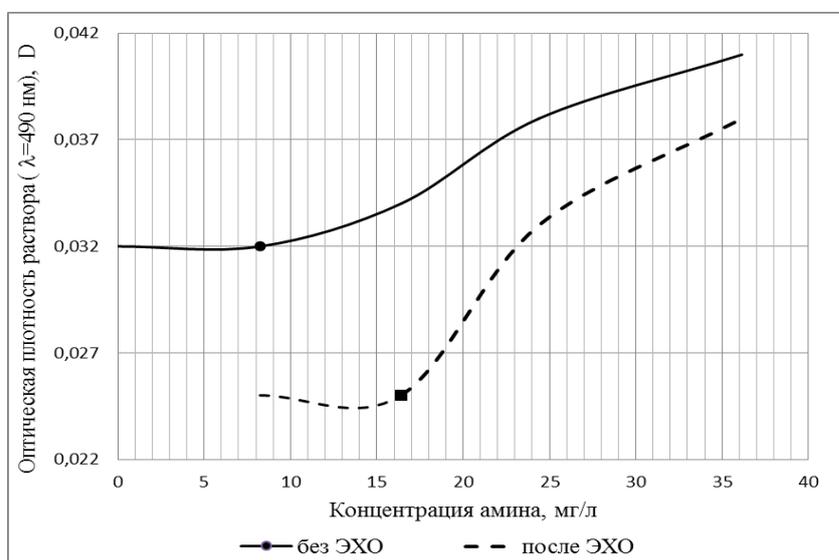


Рис. 12. Зависимость оптической плотности растворов флуоресцеина от концентрации обработанного и не обработанного амина

Таким образом, в результате электрохимической обработки изменяется соотношение форм амина в растворе и, соответственно, форм их сорбции, что приводит к повышению собирательной активности реагента.

Эффективность применения электрохимической обработки амина (при расходе количества электричества 0,56 А·ч/л) подтвердилась в лабораторных условиях при флотации пенного продукта (хвостов) основной флотации

магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа (рис.13).

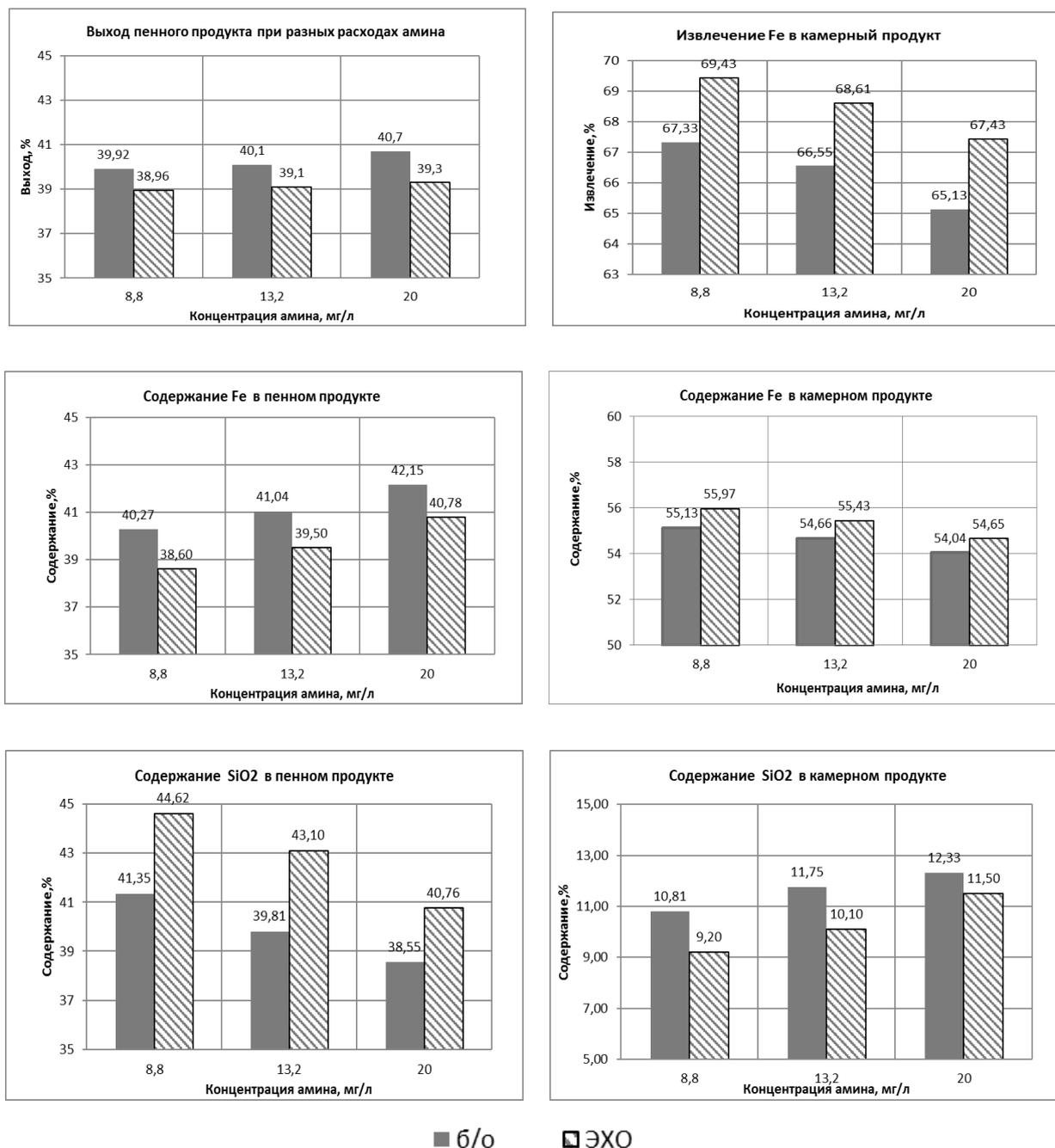


Рис. 13. Качественно-количественные показатели обратной контрольной флотации пенного продукта (хвостов) основной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации электрохимически обработанным и не обработанным раствором амина

Из пробы, содержащей 49,2 % железа общего и 23 % оксида кремния, с использованием электрохимической технологии подготовки реагентов было выделено 39 % хвостов (пенного продукта) при снижении в них содержания железа на 1,5 % и увеличении содержания железа в концентрате на 0,6–0,8 %. При этом извлечение железа в концентрат повышается на 2 %. Содержание оксида кремния в магнетитовом концентрате снижается на 0,8–1,6 % и составляет 9,2 % против 10,8 %.

Об активирующем действии малых доз жидкого стекла при флотации минералов известно еще с 40-х годов (Эйгелес М.А., 1945; Классен В.И., 1959;

Берлинский А.И., 1963), но механизм активации вскрыт недостаточно. Экспериментальными лабораторными исследованиями по флотации кварца амином при расходах жидкого стекла от 10 до 100 г/т установлено, что максимальное извлечение кварца амином достигается при расходе жидкого стекла 50 г/т. Выход кварца в этих условиях повышается на 7% и составляет 79,5 %. При дальнейшем увеличении концентрации жидкого стекла выход пенного продукта снижается (рис. 14).

Электрохимическая обработка амина позволяет снизить расход жидкого стекла от 50 до 20 г/т при высоком извлечении кварца 85,4 % (рис. 15).



Рис. 14. Выход кварца в пенный продукт при флотации не обработанным амином при различных расходах жидкого стекла (рН = 9,5, С_{амин} = 8,8 мг/л)

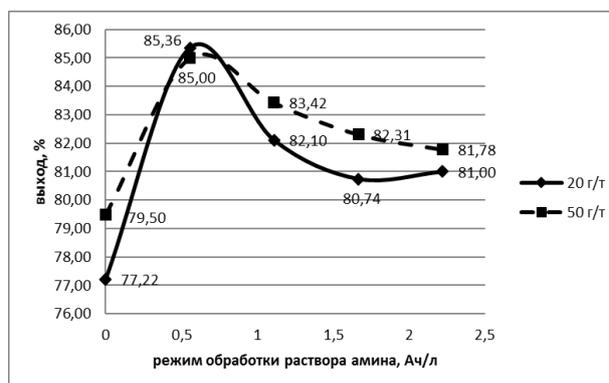


Рис. 15. Выход пенного продукта при флотации кварца при различных режимах ЭХО амина (рН = 9,5; расход жидкого стекла 20 и 50 г/т, С_{амин} = 8,8 мг/л)

Результаты флотации кварца не обработанным амином с добавлением электрохимически обработанного раствора жидкого стекла показали (рис. 16), что обработка при режимах от 0,3-2,3 А·ч/л повышает извлечение кварца в пенный продукт на 4%.

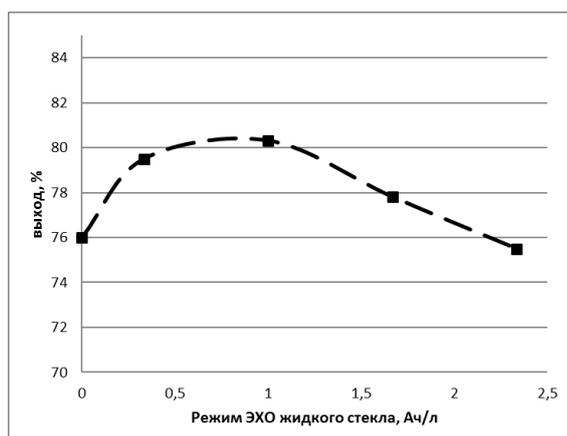


Рис. 16. Выход пенного продукта при флотации кварца не обработанным амином при ЭХО жидкого стекла (рН = 9,5; расход жидкого стекла 20 г/т, С_{амин} = 8,8 мг/л)

Из анализа полученных результатов следует, что при флотации кварца амином добавление малого количества жидкого стекла способствует увеличению выхода пенного продукта. Флотация электрохимически обработанным амином позволяет снизить расход жидкого стекла в 2,5 раза. Электрохимическая обработка жидкого стекла влияет незначительно.

Таким образом, экспериментально установлено:

- катионный собиратель (первичный амин) сорбируется на поверхности кварца в виде ионно-молекулярных комплексов;
- электрохимическая обработка амина приводит к повышению концентрации мицеллообразования и изменению соотношения форм амина;
- использование электрохимической технологии позволяет регулировать состав и соотношение форм сорбции катионного собирателя на его поверхности;
- использование электрохимической обработки раствора амина в процессе контрольной флотации магнетитового концентрата способствует более активному переходу кварца в пенный продукт (хвосты), в результате чего на 1 % растёт выход хвостов при увеличении содержания в них кварца примерно на 3 % и снижении содержания кварца в концентрате (камерном продукте) на 0,8–1,6 %. При этом содержание железа в концентрате повышается на 0,6–0,8 %, а извлечение – на 2 %.
- жидкое стекло при малых расходах активирует поверхность кварца в процессе флотации амином. При этом электрохимическая обработка амина приводит к уменьшению расхода жидкого стекла с 50 до 20 г/т при повышении извлечения кварца с 77,2 до 85 %.

Результаты исследований возможности использования электрохимической технологии водоподготовки с целью обессеривания магнетитовых концентратов

Приведены результаты теоретических исследований устойчивости сульфидов, окислов и гидроокислов железа, а также экспериментального изучения возможности снижения содержания серы в магнетитовом концентрате. Использован метод растворения (окисления) пирита и пирротина с применением водных растворов с высокой концентрацией кислорода и активных форм хлорсодержащих ионов, полученных электролизом минерализованных водных систем.

На первом этапе экспериментально изучалось влияние различных водных систем и продуктов их электролиза на процесс растворения пирита с определением типа водной системы, являющейся наиболее эффективным его растворителем.

Анализа полученных результатов показал, что наиболее эффективное растворение пирита происходит в растворе гипохлорита с концентрацией активного хлора около 2,9 г/л и в растворе азотной кислоты с концентрацией HNO_3 – 1 моль/л. Магнетит оказался инертным по отношению к исследуемым водным системам.

На втором этапе экспериментов определялось оптимальное соотношение твердой (пирит) и жидкой фаз, обеспечивающее наиболее интенсивное растворение минерала, а также изучалась возможность интенсификации процесса при постоянной агитации минерала с водной системой.

Установлено, что в процессе растворения пирита продуктами электролиза модельной воды (концентрация активного хлора 2,6 – 2,9 г/л) с уменьшением соотношения Т:Ж от 1:10 до 1:200 происходит увеличение массы

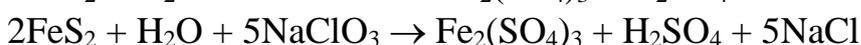
растворившегося пирита с 5 до 22,8 % от исходной массы (табл. 4). При этом возрастают:

- удельная поверхностная растворимость пирита с 4,13 до 18,83 г/м²;
- удельное поверхностное потребление активного хлора пиритом с 2,37 до 27,77 г/м² (рис. 17);
- удельное потребление активного хлора растворившимся пиритом с 0,57 до 1,51 г/г (рис. 18), определяемое как отношение потребленного активного хлора к массе растворившегося пирита.

Таблица 4 - Влияние различных растворителей на процесс растворения пирита в условиях изменения соотношения Т:Ж

Т:Ж	Масса растворившегося минерала		Исследуемая водная система (100 мл)	Характеристика исследуемой водной системы до контакта с минералом			Характеристика исследуемой водной системы после контакта с минералом			Удельная поверхн. растворимость пирита, г/м ²
	г	% от исх.		рН	Еh, мВ	С _{СlO₂⁻} , мг/л	рН	Еh, мВ	С _{СlO₂⁻} , мг/л	
1:200	0,114	22,8	Концентр. раствор СlO ⁻ (получен электролизом раствора поваренной соли с концентрацией NaCl 50 г/л в бездиафрагменном электролизере)	8,6	830	2600	6,6	830	792,4	18,83 (без агитации, 24 часа)
1:100	0,16	16,0		8,6	830	2600	2,66	696	158,48	13,22 (без агитации, 24 часа)
1:50	0,225	11,3		8,6	830	2600	2,30	568	118,02	9,34 (без агитации, 24 часа)
1:33	0,30	10,0		8,6	830	2600	2,21	522	87,67	8,29 (без агитации, 24 часа)
1:10	0,50	5,0		8,61	830	2900	1,7	436	53,95	4,13 (без агитации, 24 часа)
1:200	0,19	38		8,6	830	2600	6,2	650	292,4	31,4 (агитация 5 часов)
1:200	0,04	8	HNO ₃ (1моль/л)	не опр.	не опр.	-	не опр.	не опр.	-	6,6 (без агитации, 24 часа)

Также исследованиями установлено, что с увеличением соотношения Т:Ж от 1:200 до 1:10 в процессе растворения пирита происходит резкое снижение значений рН жидкой фазы с 6,6 до 1,7 (табл. 4). Это объясняется тем, что с увеличением соотношения Т:Ж от 1:200 до 1:10 в условиях постоянного количества жидкой фазы (растворителя) равного 100 мл происходит увеличение массы растворенного пирита с 0,114 до 0,5 грамм, что, согласно реакциям



обуславливает повышение концентрации серной кислоты (H₂SO₄) в растворителе, приводящее к снижению величины его рН. Снижение величины рН растворителя при более высоких отношениях Т:Ж не приводит к увеличению удельной поверхностной растворимости пирита, удельного

поверхностного потребления активного хлора пиритом и потребления активного хлора растворенным пиритом. Возможно, это происходит из-за недостаточного количества активного хлора в растворителе при более высоких значениях Т:Ж и увеличения области устойчивости пирита с повышением концентрации соединений серы (сульфат-ионов) в растворителе с 1,8 до 8 г/л (рис. 19), определенной расчетным методом по данным табл. 4.

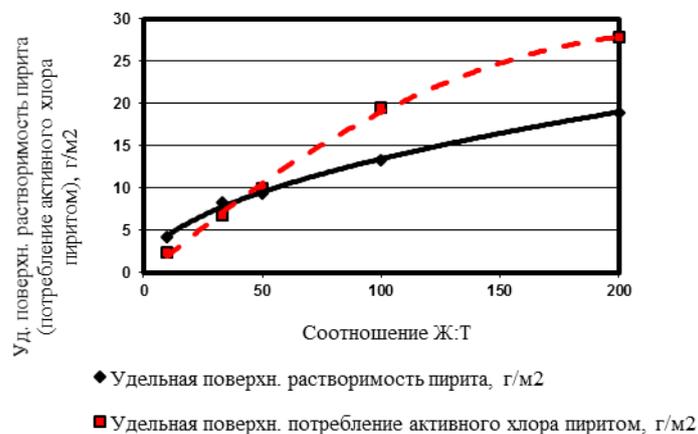


Рис. 17. Изменение удельной поверхностной растворимости пирита и удельного поверхностного потребления активного хлора пиритом в зависимости от соотношения массы твердой фазы к массе растворителя (Т:Ж)

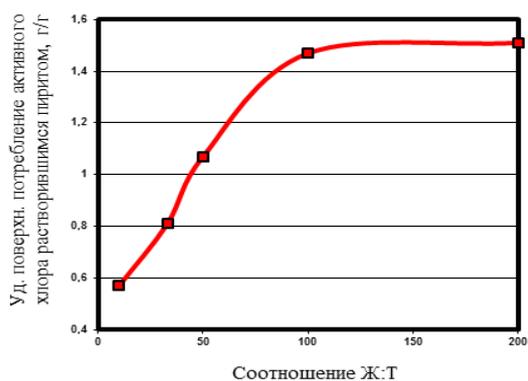


Рис. 18. Изменение удельного потребления активного хлора пиритом в зависимости от соотношения Т:Ж

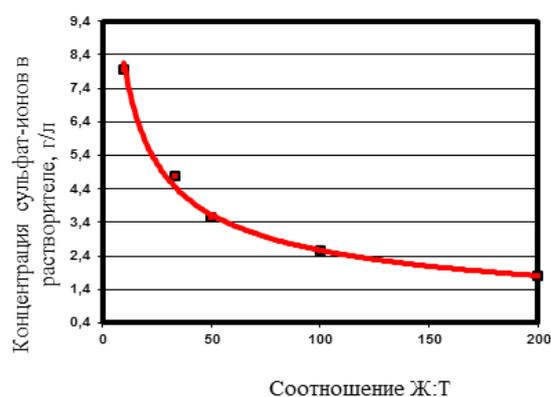


Рис. 19. Изменение концентрации сульфат-ионов в растворителе в зависимости от соотношения Т:Ж в процессе растворения пирита

В одномолярной азотной кислоте при изменении Т:Ж растворение пирита практически не изменяется: степень растворения пирита составила 8%, удельная поверхностная растворимость пирита – 6,6 г/м² (табл.4).

При агитации (300 об/мин) пирита в растворе ClO^- , полученном электролизом водного раствора поваренной соли, в течение 5 часов масса растворившегося минерала составляет 38 %, удельная поверхностная растворимость 31,4 г/м² против 22,8% и 18,83 г/м², соответственно, при растворении пирита в статических условиях в том же растворителе за 24 часа (табл. 4).

Установленная возможность интенсификации процесса растворения пирита при агитации объясняется следующими факторами:

- отвод окисленных образований железа с поверхности пирита перемешивающим устройством, что способствует свежообнаженной поверхности пирита вновь вступить в реакцию с активным хлором;

- истирание пирита перемешивающим устройством, что приводит к увеличению его удельной поверхности и, как следствие, к увеличению реакционной способности;

- насыщение растворителя при агитации кислородом из окружающего воздуха, что способствует постоянному насыщению растворителя кислородом, который является сильным окислителем.

С использованием растровой электронной микроскопии выявлено изменение микроструктуры и фазового состава поверхности пирита (рис. 20, 21). Установлено, что поверхность пирита после выщелачивания характеризуется большим количеством дефектов. Сравнение рентгеновских спектров обработанной поверхности и исходной выявило повышение соотношения железа и серы, а также наличие пиков кислорода, что свидетельствует об окислении и растворении пирита с образованием сульфатов.

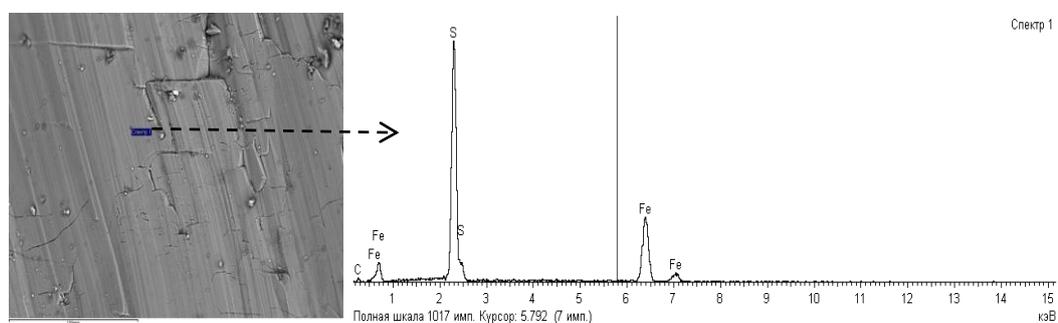


Рис. 20. РЭМ-изображение и рентгеновский спектр поверхности исходного пирита

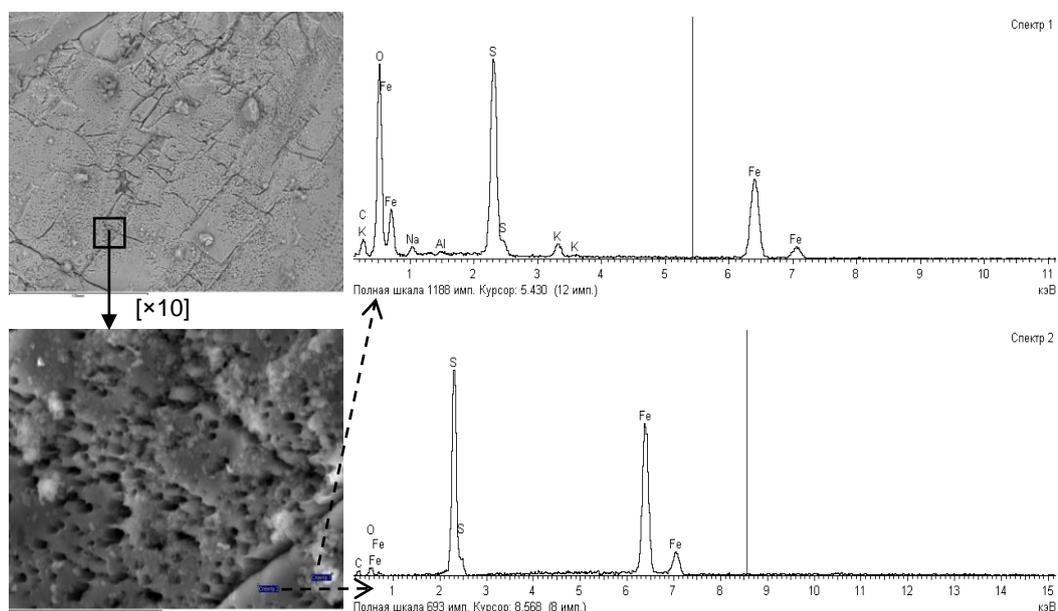


Рис. 21. РЭМ-изображения и рентгеновские спектры поверхности пирита после ЭХО

На основе полученных теоретических и экспериментальных данных предложено использовать электрохимическую обработку водных систем для снижения содержания серы в магнетитовом концентрате.

Магнетитовый концентрат Ковдорского ГОКа (с массовой долей магнетита 97,5 %) с содержанием серы 0,1 % выщелачивался в растворах активного хлора в течение 24–72-х часов в статических условиях и 5-ти часов при агитации.

Из полученных экспериментальных данных следует (табл. 5), что в статических условиях за 24 часа удаление серы раствором активного хлора, полученного электролизом, происходит весьма эффективно и составляет 50 %.

Повторная электрохимическая обработка раствора активного хлора в статических условиях его взаимодействия с пробой магнетита не приводит к снижению содержания серы в магнетите.

При агитации в растворе активного хлора в течение 5 часов удаляется 30 % серы при остаточной ее концентрации 0,07%.

Повторная электрохимическая обработка жидкой фазы после 2,5 часов агитации активного хлора с пробой магнетитового концентрата позволяет интенсифицировать процесс снижения содержания в нем серы. В этом случае количество удаленной серы из магнетита после 5 часов агитации с повторно обработанным раствором гипохлорита составило 89% от исходной ее массы, обеспечивая остаточную концентрацию серы в магнетите 0,011 %, что соответствует требованиям мирового рынка.

Таблица 5 - Выщелачивания серы из магнетитового концентрата в растворе гипохлорита

Исследуемая водная система (100 мл)	Условия контакта минерала с исследуемой водной системой	Масса растворившегося минерала, % от исх.	Характеристики исследуемой водной системы до контакта с минералом			Характеристики исследуемой водной системы после контакта с минералом			Концентрация серы в магнетите, %	Масса удаленной серы из магнетита, %	Уд. поверхн. потребление активного хлора растворивш. пиритом, г/г
			pH	Eh, мВ	С _{ClO₂} ⁻ , мг/л	pH	Eh, мВ	С _{ClO₂} ⁻ , мг/л			
Раствор ClO ₂ ⁻ (электролиз из раствора NaCl – 50 г/л)	Без агитации: - 24 ч	0,4	8,6	880	2900	8,23	870	2392	0,050	50,0	1,15
	- 48 ч	0,8	8,6	880	2900	8,29	830	2034	0,033	67,0	0,71
	- 72 ч	1,0	8,6	880	-	8,24	800	1854	0,026	74,0	0,35
	- 48 ч (2 ЭХО)	0,8	8,6	880	2900	8,2	870	2318	0,032	68,0	-
	Агитация 5 ч	0,6	Не опред.						0,070	30,0	-
	Агитация 5 ч (2 ЭХО)	0,4	Не опред.						0,011	89,0	-

Основные выводы

1. Экспериментально установлено, что в условиях использования электрохимически обработанных оборотных вод в режиме 0,2 А·ч/л:

- в цикле основной обратной флотации содержание железа магнетитового в пенном продукте снижается с 42,4 до 38,8-40 %, а извлечение – с 3 до 1,9-2,4 %.

- в цикле контрольной обратной флотации, качество камерного продукта повышается на 1,8 % и составляет 54,5 % Fe при выходе 55,7 % и извлечении 66,2 %.

2. Электрохимическая обработка раствора катионного реагента – первичного амина – приводит к повышению критической концентрации мицеллообразования, изменению соотношения молекулярной и ионной форм реагента вследствие разрушения мицелл, что обуславливает повышение собирательной активности реагента и селективности его действия.

3. Использование электрохимически обработанного раствора амина в процессе обратной флотации способствует более активному переходу кварца в пенный продукт. Установлено повышение выхода пенного продукта на 1 % при увеличении содержания кварца в хвостах на 3 %, снижении в концентрате на 0,8–1,6 %. При этом содержание железа в концентрате повышается на 0,6-0,8 %, а извлечение – на 2 %. Использование электрохимически обработанного раствора амина в процессе обратной катионной флотации позволяет также снизить расход жидкого стекла с 50 до 20 г/т при извлечении кварца 85 %.

4. На основе комплекса современных физических и физико-химических методов исследования вскрыт механизм интенсификации процесса выщелачивания серы из магнетитового концентрата при использовании раствора активного хлора, полученного электролизом минерализованных вод, вследствие окисления сульфида железа до сульфата электролитическим кислородом и активными формами хлорсодержащих ионов.

5. Экспериментальными исследованиями процесса хлоридного химико-электрохимического выщелачивания серы из магнетитового концентрата установлена возможность удаления от 30 до 89 % серы, что обеспечивает снижение содержания серы в концентрате с 0,1 % до 0,011–0,07 % и получение концентратов, соответствующих по содержанию серы требованиям мирового рынка. При этом потери магнетита не превышают 1%.

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях по перечню, рекомендованному ВАК РФ

1. Томская Е.С. Современные методы интенсификации процесса выщелачивания золота из упорного минерального сырья /А.Л. Самусев //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № 8. С. 100 - 104.
2. Томская Е.С. Интенсификация процесса флотации кварца из железистых кварцитов с использованием электрохимической обработки реагентов /Чантурия Е.Л. //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № 5. С. 73-79.
3. Томская Е.С. Перспективы использования электрофизических методов обработки при обогащении железных руд //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2013. №11. С. 66-67.
4. Томская Е.С. О перспективах использования электрохимической технологии водоподготовки и обработки реагентов для повышения эффективности флотационного обогащения черновых магнетитовых концентратов на примере железистых кварцитов /Чантурия Е. Л., Рязанцева М. В., Вишкова А. А., Новикова Н. Г., Краснов А. Н. //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012. № 4–22. С. 32 – 47.
5. Томская Е.С. Интенсификация измельчения руд с использованием энергетических воздействий /Чантурия Е. Л., Вишкова А. А., Ананьев П. П., Копорулина Е. В. //Горный журнал. 2014. № 12, С. 63-69.
6. Журавлева Е.С. Перспективы использования электрохимической технологии водоподготовки при флотационном обогащении медно-цинковых руд /Чантурия Е.Л., Чантурия В.А. //Цветные металлы. 2016. № 1. С. 13–19.
7. Томская Е.С. Исследование взаимодействия золотосодержащих сульфидов с модифицированными хлорсодержащими растворами /А.Л. Самусев //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 4. С. 158 – 163.

Патент РФ на изобретение

1. Томская Е.С. Способ очистки магнетитовых концентратов от серы электролитическими растворами гипохлорита /Чантурия В.А., Миненко В.Г., Каплин А.И. //патент на изобретение RUS 2530040 10.08.2012.

Материалы международных, всероссийских и региональных конференций

1. Журавлева Е.С. Исследования влияния физико-химических свойств и состава модифицированных хлорсодержащих растворов на кинетику выщелачивания упорного золотосодержащего концентрата /Самусев А.Л. //Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья, Плаксинские чтения – 2016: материалы международной конференции под общей редакцией В.А. Чантурия, Т. В. Чекушиной - М.: АО "Издательский дом "Руда и Металлы", 26-30 сентября 2016, г. С.-Петербург. С. 284-286.
2. Журавлева Е.С. Исследования влияния электрохимической обработки на раствор амина в процессе флотации железорудных материалов //Технические науки в мире: от теории к практике. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 3. г. Ростов-на-Дону 11 августа, 2016. С. 20-27.
3. Журавлева Е.С. Экспериментальное обоснование механизма влияния энергетических воздействий на сульфидные минералы и состав жидкой фазы пульпы в процессе измельчения и флотации полиметаллических руд /Чантурия Е.Л., Пашенко А.А., Тетерин А.А. //Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при

обогащении и переработке минерального сырья, Плаксинские чтения – 2016: материалы международной конференции под общей редакцией В.А. Чантурия, Т. В. Чекушиной - М.: АО "Издательский дом "Руда и Металлы", 26-30 сентября 2016. С. 91-94.

4. Журавлева Е.С. Исследование текстурно-структурных свойств поверхности и элементного состава золотосодержащих сульфидов при взаимодействии с модифицированными хлорсодержащими растворами / Самусев А.Л. //Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья, Плаксинские чтения – 2015: Материалы международного совещания под общей редакцией В.А. Чантурия, Т. В. Чекушиной. 21 – 25 сентября - 2015, г. Иркутск. С. 346-349

5. Томская Е.С. Использование энергетических воздействий для снижения содержания серы в магнетитовом концентрате //Проблема освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 11 международной научной школы молодых ученых и специалистов. 24-28 ноября 2014. г. Москва. С. 291 – 294.

6. Томская Е.С. Повышение качества магнетитового продукта и извлечения железа при флотации черновых магнетитовых концентратов с использованием электрохимических воздействий /Е. Л. Чантурия //Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья - Плаксинские чтения – 2014: Материалы международного совещания под общей редакцией В.А. Чантурия, Т. В. Чекушиной. 2014. С. 176-179.

7. Томская Е.С. Электрохимическая технология очистки магнетитовых концентратов от серы / Миненко В.Г. //Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья - Плаксинские чтения – 2014: Материалы международного совещания под общей редакцией В.А. Чантурия, Т. В. Чекушиной. 2014. С. 334—336.

8. Томская Е.С. Повышение эффективности флотационного обогащения железистых кварцитов с использованием электрохимической обработки реагентов /Чантурия Е. Л. //Наука и инновационные разработки – Северу: сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции, М.: Изд-во «Перо». 10-12 марта 2014. г. Мирный. С. 323 – 326.

9. Томская Е.С. Электрохимическая обработка растворов реагентов для повышения эффективности флотационного обогащения железистых кварцитов //Проблема освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 10 международной научной школы молодых ученых и специалистов. 18-22 ноября 2013. г. Москва. С. 331 – 333.

10. Томская Е.С. К вопросу о возможности использования электрохимической обработки амина для повышения эффективности флотационного обогащения железистых кварцитов /Рязанцева М. В., Чантурия Е. Л. //Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья - Плаксинские чтения - 2013: материалы Международного совещания под общей редакцией В. А. Чантурия, Т. В. Чекушиной. 2013. г. Томск. С. 217 - 219.