

**ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
ФГБУН ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР РАН**

На правах рукописи

Журавлева Елена Семеновна

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

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Чантурия Елена Леонидовна

Москва - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Анализ современного состояния методов интенсификации флотационного обогащения железорудного сырья и обессеривания железорудных концентратов.....	11
1.1. Железные руды и проблемы их рационального использования.....	11
1.2. Пути повышения качества железорудных концентратов.....	16
1.3. Электрохимическая технология в процессе флотации.....	26
1.3.1. Электрохимическая обработка технологических вод	30
1.3.2. Электрохимическая обработка флотореагентов	31
1.4. Способы снижения содержания серы в магнетитовых концентратах	33
Выводы к главе 1	36
Глава 2. Объекты и методы исследований	37
2.1. Объекты исследований	37
2.1.1. Катионный реагент – первичный амин.....	37
2.1.2. Мономинеральные фракции	38
2.1.3. Характеристики проб руд Михайловского месторождения	39
2.1.4. Характеристика пенного продукта основной флотации магнетитового концентрата Михайловского ГОКа.....	42
2.1.5. Железорудный концентрат Ковдорского ГОКа.....	45
2.2. Методы исследования.....	46
Глава 3. Интенсификация флотационного дообогащения чернового магнетитового концентрата магнитной сепарации и пенного продукта его основной флотации	55
3.1. Физико-химические свойства жидкой фазы пульпы при электрохимической обработке воды	55

3.2. Влияние электрохимически обработанной воды на процесс флотации кварца и магнетита амином.....	60
3.3. Основная обратная флотация чернового концентрата магнитной сепарации с использованием электрохимически подготовленных вод	61
3.4. Обратная флотация хвостов основной флотации магнетитового концентрата с использованием электрохимически подготовленных вод.....	64
Выводы к главе 3.....	66
Глава 4. Интенсификация контрольной флотации чернового магнетитового концентрата электрохимически обработанным первичным амином	68
4.1. Повышение эффективности флотации кварца и обратной контрольной флотации пенного продукта основной флотации электрохимически обработанным амином.....	68
4.2. Изучение механизма повышения эффективности флотации кварца электрохимически обработанным раствором амина.....	71
4.2.1. Исследование форм сорбции амина на поверхности кварца.....	71
4.2.2. Изменение поляризации и критической концентрации раствора амина под действием электрохимической обработки	76
4.3. Экспериментальное изучение влияния жидкого стекла на флотацию кварца амином.....	78
Выводы к главе 4.....	81
Глава 5. Результаты исследований возможности использования электрохимической технологии водоподготовки с целью обессеривания магнетитовых концентратов	82
5.1. Теоретические исследования устойчивости сульфидов, окислов и гидроокислов железа.....	82
5.2. Экспериментальные исследования по изучению возможности растворения пирита.....	87
5.3. Экспериментальные исследования снижения содержания серы в магнетитовом концентрате.....	94

Выводы к главе 5	96
Заключение	98
Литература	100

Введение

С каждым годом снижаются запасы полезных ископаемых и возникает необходимость вовлечения в переработку труднообогатимого минерального сырья. 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 и техногенных образований на базе новейших достижений фундаментальных наук, комбинировании обогатительных и химико-металлургических процессов с применением современных пиро- и гидрометаллургических технологий.

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 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. [42, 47, 49, 66, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 83, 88, 89, 90].

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 [25, 43, 56, 57, 58, 59, 60]. 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 [55, 82].

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. [29, 65, 66, 80, 83]. 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 серосодержащих магнетитовых концентратов 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 и 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; анализе и обобщении полученных результатов.

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.

Глава 1. Анализ современного состояния методов интенсификации флотационного обогащения железорудного сырья и обессеривания железорудных концентратов

1.1. Железные руды и проблемы их рационального использования

Из результатов анализа современного состояния железорудной отрасли промышленности в мире следует, что со второй половины XX века возросли объемы добычи и потребления железных руд при опережающих темпах прироста разведанных запасов. Так, мировое производство товарных железных руд возросло в 3,5 раза, а разведанные запасы за тот же период увеличились в 6,2 раза [10, 78].

По данным 2011 года мировые запасы железных руд составили более 340 млрд. т (в пересчете на железо – 160 млрд. т), в том числе подтвержденные запасы – 150 млрд. т (73 млрд. т железа) [51]. Добычу и переработку железных руд осуществляют более чем в 50 странах. Мировыми лидерами являются Бразилия, Австралия, Китай, Индия, Россия. К основным месторождениям относятся месторождения Курской магнитной аномалии, Криворожского бассейна, Карело-Кольского региона, Алтая, Восточной Сибири, Дальнего Востока, Центрального Казахстана, северных провинций Китая, центральных и южных штатов Индии, центральных и западных штатов Австралии, государств Южной и Западной Африки, Бразилии, Венесуэлы, Уругвая, региона Великих озер США, восточных и северных провинций Канады [10, 35, 78].

Россия располагает большими запасами железных руд. Государственным балансом учтено 172 месторождения. Из них 18 месторождений относятся к крупным и уникальным. В настоящее время разрабатываются 53 месторождения

[10]. Ежегодно добывается 240-250 млн. т руды. Семь месторождений: Ковдорское, Костомукшское, Михайловское, Лебединское, Стойло-Лебединское, Стойленское, Гусевогорское обеспечивают более 80 % добычи руды. Только месторождения Курской магнитной аномалии (КМА) имеют запасы железистых кварцитов примерно в 3 раза превышающие мировые (около 3 трлн. т) и самые большие в мире запасы магнетитовых руд — свыше 22 млрд. т. [40]. По прогнозным данным в будущем ресурсы достигнут 150,3 млрд. т.

Вместе с тем качество железорудного сырья в мире постоянно снижается и за последние 25 лет содержание железа в добываемых рудах уменьшилось в 1,3 раза [10]. Требования к качеству магнетитового концентрата растут: на мировом рынке пользуются спросом концентраты с массовой долей железа 69–70 %, диоксида кремния не более 2,5–3 % и серы не более 0,06 – 0,08 % [10, 67, 70], поскольку высокое качество магнетитовых концентратов позволяет значительно сократить затраты в металлургическом переделе. В связи с этим, проблемы обогащения железных руд выходят на первый план.

Основное промышленное значение имеют магнетитовые, гематитовые, гематит-магнетитовые и, в меньшей мере, бурожелезняковые и сидеритовые руды. Содержание железа в магнетитовых рудах составляет 31-35 %, в гематитовых – 40–50 %, бурожелезняковых – 20–40 %, сидеритовых – 28–33 % [36].

Наиболее широко распространенную группу магнетитовых руд России составляют магнетитовые кварциты осадочно-метаморфического происхождения (район КМА, Оленегорское, Кривогорское и др.), где вкрапленность рудных минералов изменяется от сплошной и крупнозернистой до пылевидной [36].

В пределах железорудной провинции КМА выделяют руды трех типов, различающихся по формационной принадлежности, условиям залегания, минеральному составу, технологии переработки, качеству получаемой продукции [36, 39]:

- железистые кварциты курского типа – рядовые руды, содержащие 25-45 % Fe_{общ} и 3-35 % Fe_{магн}, требующие обогащения;
- богатые железные руды белгородского типа (45-69%), не требующие обогащения для доменного передела;
- комплексные глинозем-железные руды висловского типа (15-45 % железа, 10-40 % глинозема, 8-20 % кремнезема).

Магнетитовые кварциты разрабатываются в настоящее время и составляют основную сырьевую базу эксплуатируемых и перспективных к освоению месторождений. Третий тип руд пока не разрабатывается.

Для месторождений КМА технические условия на магнетитовый концентрат предусматривают: крупность - 0,1-0 мм; влажность - 10,5 %; содержание железа - не менее 64 %. В ряде концентратов регламентируется содержание серы - не более 0,06–0,08 % [10, 26, 44, 54, 70].

Магнетитовые руды представлены рудным минералом магнетитом (72,3% Fe_{общ}), значительным количеством гематита и мартита (69,9% Fe_{общ}), а также сидерита (48,% Fe_{общ}). Пустая порода представлена кварцем, полевыми шпатами, железистыми силикатами, карбонатами и др. [9].

В настоящее время в России наиболее высококачественный концентрат с содержанием железа 70 %, кремнезема 2,4% и серы 0,05 % получают только в ОАО «Лебединский ГОК» путем доизмельчения рядового концентрата до крупности 98% класса –44 мкм с последующей дешламацией и магнитной сепарацией [68]. За рубежом особо чистые концентраты с содержанием железа не менее 70 % получают в циклах доводки на предприятиях Пи-Ридж (США) и Мальбергет (Швеция). Эти концентраты используются в электросталеплавильном производстве, аккумуляторной промышленности и порошковой металлургии [23].

Михайловское месторождение является уникальным по запасам бедных труднообогатимых железных руд – железистых кварцитов. Руды Михайловского месторождения отличаются от руд соседних отработываемых месторождений

КМА высокой прочностью, повышенной абразивностью и тонкозернистостью, что определяет более сложные условия их переработки. Железистые кварциты характеризуются наиболее высоким содержанием общего железа (38,8 %), однако, по сравнению с другими месторождениями КМА, отличаются пониженным до 21,5 % содержанием магнитного железа, что также усложняет технологический процесс их переработки [23, 26].

Железорудный концентрат, производимый в России, характеризуется, как правило, более высоким содержанием вредных примесей, таких как диоксид кремния и сера.

Снижение массовой доли диоксида кремния в железорудном концентрате на 1% приводит к уменьшению расхода кокса примерно на 3% [68]. Более высокое содержание кремнезема ведет к повышенному расходу энергии, затратам кокса и к значительным потерям в экономических показателях доменного передела, делая невозможным переход на технологию бездоменной металлургии.

Если примеси магния, титана, цинка и алюминия связаны с геохимическими особенностями магнетита в рудах различных месторождений, то наличие серы обусловлено присутствием минеральных фаз пирита, арсенопирита и пирротина.

Магнетитовые концентраты, получаемые на Российских ГОКах часто содержат от 0,1 % до 0,4 % серы, то есть ее концентрация превышает требуемый уровень в 5-8 раз.

Наиболее высокосернистыми являются железистые кварциты горно-обогатительных предприятий Северо-западного региона. Железорудная продукция предприятий Центрального региона сравнительно низкосернистая и близка по этому параметру к зарубежной.

Для поддержания конкурентоспособности железорудной продукции производители вынуждены модернизировать и совершенствовать существующие технологические схемы с целью получения особо чистых концентратов с

минимальным содержанием вредных примесей, основными из которых являются диоксид кремния и сера. Разработка способов снижения массовой доли вредных примесей в железорудном сырье для металлизации особенно актуальна. Решение проблемы получения высококачественных магнетитовых концентратов, поставляемых в металлургический передел, является приоритетным направлением развития обогащения, как в России, так и за рубежом.

Руды различных типов отличаются минеральным составом и текстурно-структурными особенностями, что обуславливает необходимость применения различных методов и технологий их обогащения. При этом глубина обогащения и технологические показатели при переработке руды каждого конкретного типа определяются ее вещественным составом, характером вкрапленности компонентов, контрастностью их технологических свойств и эффективностью применяемых разделительных процессов.

Характерным признаком современного состояния железорудной отрасли России является повышение требований к металлургической ценности концентратов на фоне истощения запасов богатого железорудного сырья, усложнения горно-геологических условий его добычи и вовлечения в переработку труднообогатимых руд сложного вещественного состава, характеризующихся низким содержанием ценных компонентов, тонкой вкрапленностью минеральных комплексов, вплоть до эмульсионной, и близкими технологическими свойствами минералов.

Тонкая вкрапленность магнетита, требующая применения многостадийных схем измельчения для раскрытия ценного компонента, ошламование продуктов обогащения тонкими кварцевыми шламами, малая магнитная контрастность разделяемых минералов, большие потери слабомагнитных разновидностей, которые, по мере снижения крупности измельчения, раскрываются из сростков с магнетитом и уходят в немагнитный продукт сепарации, определяют невысокие технологические показатели существующих методов извлечения полезного компонента. В связи с этим,

требуется оптимизация существующих технологий или разработка новых режимов переработки железных руд.

В последние годы приоритетными направлениями исследований академических, отраслевых институтов и вузов РФ являются исследования в области переработки минерального сырья [77]:

- высокоэффективные, энергосберегающие методы и оборудование для интергранулярного разрушения горных пород и раскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов, вплоть до микро- и наноразмеров;

- новые экологически безопасные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенных образований на основе комбинирования современных методов обогащения, пиро- и гидрометаллургии;

- технологии глубокой переработки железосодержащих руд с получением высококачественных концентратов (более 70% Fe) при минимально допустимом содержании серы;

- новые процессы, аппараты и их внедрение для повышения контрастности свойств минералов на основе энергетических воздействий;

- экологически безопасные методы водоподготовки, обеспечивающие эффективную переработку минерального сырья в условиях замкнутого водооборота.

Исходя из вышеизложенного проблема интенсификации, повышения эффективности процессов обогащения железорудного сырья и качества магнетитового концентрата является весьма актуальной.

1.2. Пути повышения качества железорудных концентратов

Технологические показатели процесса обогащения зависят в первую очередь от вещественного состава руд, которые по своим минералогическим и текстурно-структурным особенностям весьма разнообразны.

Магнетитовые кварциты обогащаются магнитным методом в слабом магнитном поле в несколько стадий с применением барабанных магнитных сепараторов различных типов, а в ряде переделов промывкой, отсадкой, флотацией. Наиболее эффективной является сухая магнитная сепарация крупнокускового материала (6-10 мм).

Обогащение гематит-магнетитовых, гематитовых, бурожелезняковых и сидеритовых руд осуществляют по комбинированным магнитно-гравитационным, магнитно-флотационно-гравитационным и магнитно-флотационным схемам [54].

Основной прирост массовой доли железа в концентратах получают за счет введения в технологию доводочных операций (тонкое грохочение, обратная катионная флотация), стадийного выделения концентратов, использования более совершенных магнитных сепараторов. Доводочные операции позволяют повысить массовую долю железа в концентратах до 67,5–71,8 % и понизить содержание в них кремнезема до 2 % [2, 9, 11, 67].

Существующие технологии магнитного обогащения (сухая магнитная сепарация дробленой руды, отдельная переработка продуктов контрольной классификации, многочисленные циркулирующие продукты) уже не обеспечивают повышения качества концентрата до мирового уровня. Основным недостатком являются высокие удельные расходы на производство и достаточно высокая массовая доля диоксида кремния и серы в получаемом продукте [27].

Увеличение глубины обогащения, направленное на повышение качества магнетитовых концентратов, является экономически целесообразным, так как обеспечивает экономию затрат в металлургическом переделе, значительно перекрывающую дополнительные затраты при обогащении.

В России и странах СНГ совершенствование данной технологии выполняется преимущественно в направлении снижения удельных затрат на производство концентрата, что влечет за собой высокие потери полезного компонента с хвостами. При увеличении числа перечисток в основных

операциях прирост массовой доли железа в промпродукте уменьшается, а в хвостах увеличивается [27].

Удаление вредных примесей из концентратов, полученных из железистых кварцитов, является весьма сложной задачей, стоящей перед учеными и технологами уже много лет [30].

Преобладание структур слоистого типа в кварцитах с выделением и перемещаемостью рудных, нерудных и смешанных слоев, а также тонковкрапленный и изменчивый характер оруденения предопределяют многостадийность технологических схем, что позволяет постепенно отделять рудные минералы от нерудных.

Результаты исследований показывают, что для наилучшего разделения массы зерен, выделенных по одному физическому свойству, следует применять способ, основанный на использовании другого физического свойства [12]. Следовательно, магнетитовые концентраты, полученные методом магнитной сепарации и дешламации, содержащие, кроме оксидов железа, близкие к ним по магнитным и гравитационным свойствам минеральные частицы, следует разделять по физико-химическим свойствам, контрастность которых сохранена.

За рубежом усовершенствование технологии обогащения железных руд осуществляется путем комбинирования технологических схем. Черновой концентрат получают по магнитным схемам и затем для доводки используют иные методы обогащения: промывку, отсадку, обогащение на концентрационных столах, винтовых сепараторах и в тяжелых суспензиях, обогащение в аппаратах, использующих для разделения минералов центробежные силы, магнитное обогащение, флотацию и флотогравитацию [27, 30].

На отдельных комбинатах в качестве доводочной операции используется тонкое грохочение (Костомукшский ГОК), позволяющее повысить массовую долю железа с 65,7 до 67,6 %. Для этих целей исследуется возможность применения грохотов тонкого грохочения «Деррик» (США) [21].

Высокие технологические показатели (в концентрате до 71 % железа общего), полученные при доводке магнетитового концентрата с применением магнитно-гравитационного классификатора типа МГК-1500 (Костомукшский ГОК, Лебединский ГОК), а также сепараторов с бегущим магнитным полем (Михайловский ГОК, Лебединский ГОК), подтверждены результатами промышленных испытаний [23].

В настоящее время эффективным методом повышения качества магнетитовых концентратов является их флотационная доводка [27, 30, 31, 32]. Технологию магнитно-флотационного обогащения применяют примерно 50% крупных обогатительных фабрик: в России (ОАО «Михайловский ГОК»), США («Minntac», «Empire», «Northshore»), Канаде («Griffith», «Adams», «Sherman»), Норвегии («Kirkiness»), Швеции («Kiruna»), Китае и других странах (рис.1.1., рис 1.2) [61].

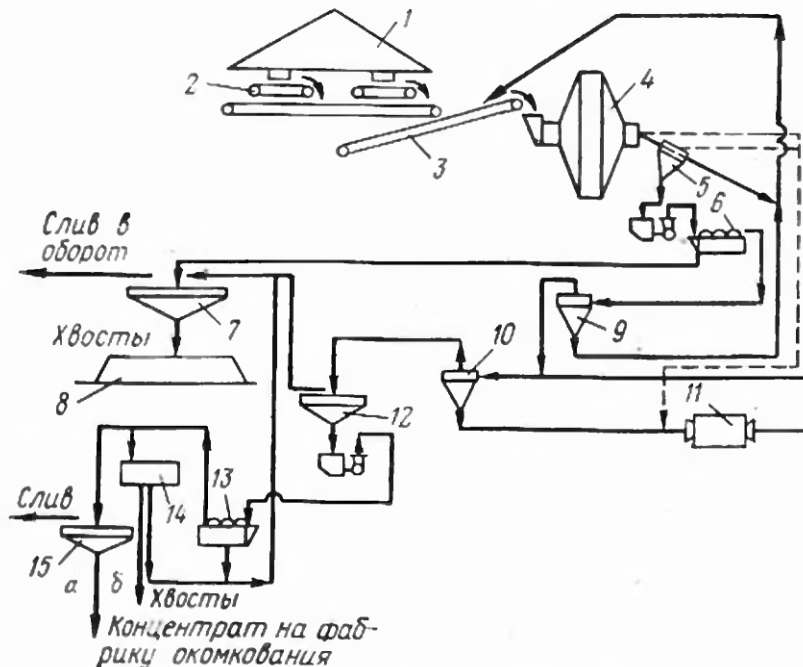


Рис. 1.1. Схема цепи аппаратов фабрики Гриффитс (Канада) с двухстадиальным безшаровым измельчением, двумя стадиями магнитного обогащения (а) или комбинированным магнитно-флотационным обогащением (б): 1 — склад руды (запас 25 тыс. т); 2 — пластинчатые питатели размером

1,2 x 5,5 и 1,2 x 3,65 м; 3 — конвейер (1 шт.); 4 - мельница самоизмельчения «Каскад» 975 x 3,65 м (1 шт.); 5 — вибрационный грохот 2,45 X 6.1 м (1 шт.). 6 — магнитный сепаратор 915 x 1830 мм 3-барабанный (6 шт.); 7 — сгуститель для хвостов 60 м; 8 - хвостохранилище; 9 — гидроциклон диаметром 165 мм (6 шт.); 10 — гидроциклон (батарея) (2 шт.); 11 — рудногалечная мельница 4,27 x 8,55 м (2 шт.); 12 — гидросепаратор $D = 15,2$ м. $H = 3,05$ м (2 шт.); 13 — магнитный сепаратор 3-барабанный 915 x 1830 мм (9 шт.); 14 — отделение флотации; 15 — сгуститель концентрата. Число оборудования указано на одну секцию (всего две секции).

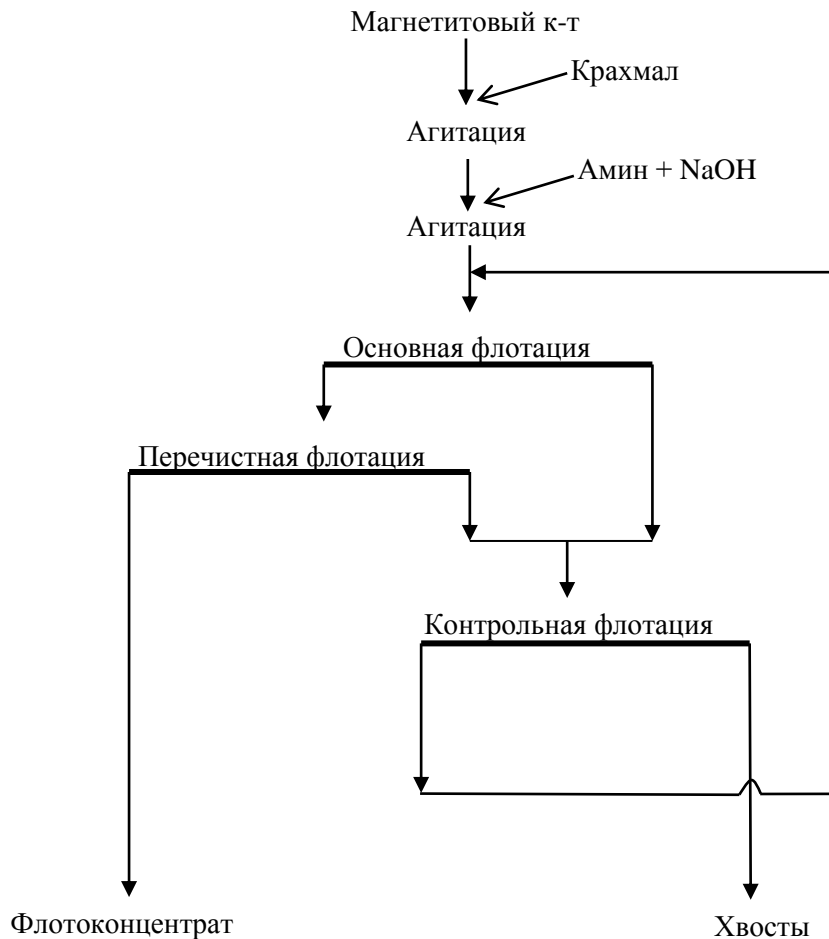


Рис. 1.2. Принципиальная схема флотационной доводки магнетитового концентрата в ОАО «Михайловский ГОК»

Флотационная доводка магнетитовых концентратов в технологическом отношении является наиболее совершенной. Её целью является снижение содержания кремнезема в форме кварца и силикатов. Попутно снижается содержание щелочей (K_2O+Na_2O), которые в основном входят в состав силикатов, что позволяет подвергнуть железосодержащие окатыши металлизации.

Тонковкрапленные железистые кварциты, как правило, характеризуются значительными различиями в вещественном составе: изменчивостью минеральных разновидностей, многообразием текстурно-структурных особенностей, неравномерной вкрапленностью рудных и нерудных минералов, различиями в физико-химических свойствах. Кроме того, рудные минералы (оксиды железа) находятся в тесной ассоциации и в различных количественных соотношениях с нерудными (кварц, минералы силикатного и сульфидного комплекса и т.п.) [26].

Технологию доводки магнетитового концентрата, в том числе и флотационную, необходимо выбирать с учетом вещественного состава и технологических свойств перерабатываемого сырья.

Исследования в области флотации железных руд в нашей стране начались 1932-1935 гг. профессором В. И. Трушлевичем [80, 87]. Впервые в СССР флотационный цех для извлечения железа из хвостов магнитной сепарации был введен на комбинате КМАруда (г. Губкин) в 1958 г. [27].

На многих предприятиях («Эмпайр», «Min.Co»; «Гилден» - США; «Адамс», «Гриффит», «Шерман» - Канада; «Кирканс» - Норвегия; «Кируна» - Швеция; «Бонг-Рейндж» - Либерия) для флотации магнетитовых концентратов используют механические флотомашины Wemco, отличающиеся управляемой циркуляцией, способностью работать на зернистом материале и высоким извлечением.

Для повышения эффективности флотационного обогащения железных руд используются также колонные флотационные машины, которые имеют

преимущества, как по технико-экономическим показателям, так и технологическим [2, 9]. Целью внедрения колонных флотомашин является:

- получение сырья для производства железных окатышей с низким содержанием SiO_2 (менее 1%);
- повышение производительности флотационного передела;
- доизвлечение железа из отвальных хвостов магнитной сепарации;
- получение нескольких сортов концентратов (например, для доменного производства и для прямого восстановления).

В основном флотируют в колонных машинах на фабриках Бразилии (большее количество), Канаде, США, Индии и Украины (Ингулецкий и Полтавский ГОКи). Первым из российских железорудных предприятий, который внедрил флотационную доводку в колонных машинах, стал Михайловский ГОК (2006 г) [10].

Флотационное обогащение железных руд можно осуществлять тремя способами: прямой анионной флотацией, обратной анионной флотацией, обратной катионной флотацией [7, 6, 8, 11, 15, 33, 34].

Прямая анионная флотация оксидов железа обычно проводится жирнокислотными собирателями при $\text{pH} = 6-7$ или в содовой среде при pH до 10. Для депрессии минералов породы подают жидкое стекло или коллоидную кремниевую кислоту (до 1 кг/т). Для нейтрализации действия солей жесткости, связывающих собиратель, активирующих пустую породу и депрессирующих оксиды железа, дополнительно используют небольшие количества фосфатных соединений, сернистого натрия и других реагентов [23].

В США и России разработаны схемы обратной анионной флотации железных руд — кварц и силикаты флотируют карбоксильным собирателем (0,2 - 0,6 кг/т) с применением извести в качестве активатора пустой породы (pH около 11). Депрессия флотации минералов железа обеспечивается: действием гидроксильных ионов, загрузкой органического депрессора (крахмала, КМЦ, лигнинсульфоната) при расходе 0,6 — 1 кг/т [3].

Железосодержащие минералы успешно отделяют от пустой породы при помощи катионных собирателей АНП или ИМ-11 (200—350 г/т) [80].

При наличии в применяемой воде железа необходимо удалять его ионы, так как адсорбция этих ионов поверхностью силикатов нарушает селективность при флотации катионными собирателями [7, 6, 8, 15, 33, 80].

Находящиеся в руде силикаты железа извлекаются в пенный продукт вместе с минералами пустой породы, что позволяет получать более высококачественный железный концентрат, чем при прямой флотации анионным собирателем.

Применение катионного реагента при обогащении ряда гематитовых или мартитовых руд позволило получить более высокие показатели разделения (содержание железа в концентрате 60–65 %, извлечение 70–75 %), чем при прямой анионной флотации. Проведение обратной катионной флотации предусматривает депрессию минералов железа (магнетита и гематита) крахмалом. Присутствие крахмала не препятствует флотации кварца катионными собирателями (аминами) [10, 80].

Имеются также сведения об успешной флотации катионным методом бурожелезняковых руд. Обесшламленная руда крупностью –0,1 мм флотировалась с применением амина С12 и карбоксиметилцеллюлозы в качестве депрессора лимонита [69].

При обратной катионной флотации силикатные минералы флотируются в щелочной среде ($\text{pH} = 8 - 10,5$) аминами или их солями, железные минералы подавляются крахмалом, обработанным едким натром, таннином, декстрином при расходах 0,5 – 1 кг/т. В этом случае умягчать воду не требуется [1, 80].

К основным достоинствам обратной катионной флотации относятся: низкий расход катионного собирателя – амина; простота реагентного режима и технологических схем; экологическая безопасность технологии в условиях частичного водооборота за счет высокой степени адсорбции катионных

собирателей на твердой фазе продукта; высокое содержание $Fe_{общ}$ в концентрате с минимальным содержанием SiO_2 [6, 7, 8, 9, 15, 33, 80, 92].

В настоящее время в России в качестве катионных собирателей используются первичные амины – ИМ-11, АНП, лауриламин. За рубежом (ФРГ, США, Швеции и др.) предлагается еще ряд эффективных собирателей для флотации кварца: додециламин; диамины $C_{13} - C_{15}$; лаурил и стеариламины; реагенты Arмас С с радикалом $C_6 - C_{18}$, Armeen с радикалом $C_{16} - C_{18}$, Flotigam EDA, Лилафлоты, а также соли четвертичных аммониевых оснований типа Flotigam K_2C и др. [11, 37, 67]

Существенными факторами, влияющими на процесс катионной флотации, являются:

- вещественный состав и крупность питания флотации;
- рН среды;
- интенсивность перемешивания, температура и плотность пульпы;
- жесткость воды, которая увеличивает расход катионных собирателей;
- присутствие ионов железа и алюминия в жидкой фазе пульпы, вызывающих подавление флотации силикатных минералов;
- повышенная концентрация катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в жидкой фазе пульпы приводящая к образованию труднорастворимых соединений и снижению эффективности флотации;
- присутствие ионов CO_3^{2-} и SO_3^{2-} , образующих нерастворимые соли с положительными ионами собирателей и увеличивающих их расход и т.д.

Результаты зарубежных исследований по определению влияния структуры собирателя на показатели флотации показали, что наиболее оптимальным реагентом - собирателем является эфир первичного амина $R-O(CH_2)_3NH_2$ ($R=C_8-C_{10}$). При этом отмечается, что повышение эффективности флотации обусловлено сорбцией ионов амина. Расход собирателя, по различным данным, составляет 25–90 г/т [9].

Тем не менее, установлено, что катионные собиратели эффективно флотируют не только минералы пустой породы, но и минералы железа (гематит, магнетит, мартит), что обуславливает не достаточную селективность реагента. Поэтому необходимо более глубокое изучение механизма и условий действия катионных реагентов для разработки оптимальных условий разделения минералов в процессе флотации.

В результате флотационного дообогащения может быть получен высококачественный низкокремнеземистый магнетитовый концентрат. Например, в работах: [11] получен магнетитовый концентрат с содержанием железа 69,8–70 %, [67] - 67,8 %, [37] – 70-71 %. Для стабилизации качественных показателей и увеличения извлечения железа в камерный продукт в технологической схеме доводки необходимо предусматривать контрольную и перечистную операции флотации.

Процесс флотации и его качественно-количественные показатели определяются главным образом физико-химическими свойствами поверхности минералов, ионным составом жидкой фазы, величиной окислительно-восстановительного потенциала и щелочностью пульпы, которые обычно регулируются специальными реагентами. Но применение химических соединений имеет ряд недостатков, связанных с усложнением процесса, затратами дорогостоящих, часто дефицитных и токсичных веществ [65, 75, 80, 83,].

Для направленного регулирования поверхностных физико-химических свойств минералов и повышения их контрастности, управления ионным составом жидкой фазы, величиной окислительно-восстановительного потенциала и pH пульпы, составом и свойствами реагентов может быть использована электрохимическая технология кондиционирования пульпы, воды и реагентов [29, 65, 79, 80, 83, 89, 90 и др.].

Электрохимическая обработка (ЭХО) позволяет направленно регулировать состав и свойства флотационных реагентов, синтезировать новые соединения за

счет инициирования реакций окисления, разложения, полимеризации, влиять на направление реакций гидролиза, изменять критическую концентрацию мицеллообразования.

Электрохимическая технология и флотация имеют некоторые сходства между собой [83]:

1) Основаны на поверхностных процессах, протекающих, главным образом, на границе раздела твердой и жидкой фаз;

2) В электрохимической технологии, как и во флотации, широко используется модифицирование поверхностных свойств твердой фазы посредством использования адсорбционных и поверхностных химических процессов;

3) Характер и интенсивность протекания поверхностных процессов в основном зависят от электрического состояния границы раздела фаз.

В связи с вышеизложенным, в диссертационной работе, с целью интенсификации процесса флотационного дообогащения черновых магнетитовых концентратов магнитной сепарации, предложено использовать электрохимические воздействия для обработки технических вод с целью оптимизации физико-химических свойств жидкой фазы пульпы для флотации и выщелачивания, раствора катионного реагента – амина для направленного регулирования соотношения форм его нахождения.

1.3. Электрохимическая технология в процессе флотации

Электрохимическая технология как самостоятельный процесс насчитывает свыше ста лет. Первоначальным этапом ее развития была гальваностегия и разложение химических веществ под действием постоянного электрического тока. В дальнейшем ее внедрили в химическую и металлургическую промышленность, в машиностроение, полупроводниковую технику, фармацевтическую промышленность и другие отрасли [83].

Электрохимические процессы являются сугубо поверхностными и ограничиваются пограничным слоем раствора, если нет специфических осложнений, связанных с присутствием катализаторов – переносчиков электрического заряда (многозарядных ионов). Для большинства случаев анодных процессов первой стадией является образование свободных радикалов за счет отрыва валентного электрона [30, 52]. Свободные радикалы, имея в своем составе неспаренный электрон, являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями, которые могут интенсивно вступать в различные реакции. Время существования свободных радикалов в водном растворе колеблется в весьма широком интервале. В случае катодных процессов чаще наблюдается присоединение электрона и перевод катиона в более низкую валентность.

Применение электрохимических методов в промышленных процессах позволяет заменить дефицитные виды реагентов на более дешевые и доступные, получить продукты высокой степени чистоты и отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, что в большинстве случаев приводит к значительным технологическим и экономическим эффектам. Впервые научные основы, промышленные технологии и аппараты для электрохимической обработки были разработаны в ИПКОН РАН еще в 70-х [9, 70, 75, 77, 83].

Так, на Белоусовской обогатительной фабрике были проведены промышленные испытания электровосстановления флотационной пульпы в основной и перечистой операциях свинцовой флотации. Данные испытания показали возможность стабильного увеличения извлечения меди на 1,2 % и качества свинцового концентрата на 3 % [91].

На сегодняшний день определены три основных направления использования электрохимической технологии в процессе флотации:

- 1) Электрохимическая обработка технологических и оборотных вод для интенсификации процесса флотации.

Электрохимическая обработка воды заключается в пропускании электрического тока через погруженные в них электроды с образованием в приэлектродных зонах кислого (у анода) и щелочного (у катода) продуктов. Она позволяет регулировать ионный и газовый состав, окислительно-восстановительные свойства и pH жидкой фазы. Использование продуктов электролиза воды изменяет электрические и физико-химические свойства поверхности минералов, повышая контрастность их технологических свойств. С помощью электрохимической обработки воды можно снизить содержание в ней солей жесткости, переводя катионы кальция, магния и др. в нерастворимые соединения [76, 83].

Подробно данное направление описано в следующем подразделе (1.3.1).

2) Электроокисление и электровосстановление флотационной пульпы с целью оптимизации режимов разделения ценных минералов.

ЭХО позволяет при определенных значениях потенциала электрода создавать оптимальные условия для селективной гидрофобизации минералов и последующей их флотации [29, 65, 83].

Установлено, что максимальный эффект от электрохимической обработки флотационных пульп может быть достигнут для минералов, обладающих заметной электропроводностью [17, 49, 50], так как их поверхность при контакте с заряженным электродом приобретает потенциал электрода, если на границе соприкосновения не возникает запорный слой. При этом на поверхности и в объеме минералов изменяется количество дефектов кристаллической решетки, что приводит к изменению концентрации и соотношения носителей тока (электронов и дырок) [17, 80]. Кинетика окислительно-восстановительных реакций на минеральной поверхности и состав сорбционного слоя на ней также изменяются.

Величина удельной электропроводности минералов железа составляет: 10^{-7} – 10^{-1} Ом⁻¹ см⁻¹ – для гематита (мартита), 10^{-5} – 10^{-6} Ом⁻¹ см⁻¹ – для магнетита, в то время как для кварца только 10^{-17} – 10^{-12} Ом⁻¹ см⁻¹. Следовательно, есть

предпосылки для использования электрохимического кондиционирования пульпы с целью повышения контрастности флотационных свойств минералов железа и кварца.

В работах [17, 18, 30, 66] показана эффективность использования электрохимической обработки флотационной пульпы железорудных минералов. Катодная или анодная поляризация увеличивает полноту сорбции собирателя на минеральной поверхности. Так, например, электрохимическое кондиционирование пульпы повышает плотность адсорбционного слоя на гематите крупностью $-0,05+0,02$ мм с 0,15 до 0,19 мг/г, увеличивает полноту сорбции собирателя МСТМ, коэффициент использования реагента, повышает эффективность его действия. Эффект электрохимической обработки пульпы проявляется в большей степени на мелких классах минералов, когда сорбция собирателя увеличивается до 94 %.

3) Электрохимическая обработка растворов флотационных реагентов и синтез новых реагентов.

Электрохимическим воздействием на растворы флотореагентов можно изменять состояние самого растворенного вещества: значение рН и E_h , химический состав, соотношение ионной, молекулярной и мицеллярной форм реагента, увеличивать концентрацию наиболее активных ионов, критическую концентрацию мицеллообразования, степень дисперсности труднорастворимых в воде реагентов, влиять на ход реакций гидролиза.

Наибольшее количество работ в этом направлении посвящено исследованию влияния электроокисления растворов ксантогената до диксантогенида и последующую флотационную активность реагента при флотации полиметаллических руд [42, 47, 81, 83, 88].

Подробно данное направление описано в подразделе 1.3.2.

1.3.1. Электрохимическая обработка технологических вод

Вода, применяемая в технологических процессах, имеет сложный ионный состав. В ней присутствуют ионы, входящие в состав исходной воды, ионы, перешедшие в жидкую фазу при частичном растворении минералов (в том числе ионы металлов), а также реагентов, используемых при обогащении [83]. Электрохимическая технология модифицирования ионного состава технологических вод не требует дополнительной подачи реагентов и химикатов. Воздействие электрического тока на воду (свежую или оборотную) может проводиться в режиме: электроокисления, электровосстановления, электроразложения, электрокоагуляции, электрофлотации, электрического разряда [75, 80, 83].

Высокую эффективность электрохимической технологии водоподготовки подтвердили результаты промышленных испытаний на полиметаллических, шеелитовых, апатитовых, фосфоритовых, бокситовых и редкометаллических рудах: расход реагентов-собирателей и регуляторов среды снижается до 50%, извлечение ценных компонентов в условиях замкнутого водооборота повышается на 5–10%. Расход электроэнергии при этом составляет 0,1–0,5 кВт ч/дм³ воды [75, 77, 83]. Например, полупромышленные испытания электрохимической технологии водоподготовки были проведены при флотации фосфорита. Обратную воду, используемую в процессе флотации, отличал сложный ионный состав, большое количество шламов и значительные остаточные концентрации флотореагентов. Для создания требуемой щелочности необходимо было добавлять соду (1,5 кг/т). Проведение электровосстановления оборотной воды позволило исключить добавление соды, повысить извлечение P₂O₅ в концентрат на 5 % и снизить расход реагентов на 20 % [83].

В работе [84] показана эффективность электрохимического кондиционирования воды в операциях пенной и липкостной сепарации

обогащения алмазосодержащих кимберлитов, позволившего увеличить извлечение алмазов на 15 %.

1.3.2. Электрохимическая обработка флотореагентов

Советские и зарубежные исследователи показали, что степень селективной гидрофобизации поверхности частиц для каждого типа руд существенно зависит от соотношения молекулярной, ионной и мицеллярной форм реагента [5, 10, 11, 64, 76, 79, 80, 83]. С помощью ЭХО можно изменить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и повлиять на флотационную активность реагентов.

Детально теория комбинирования электрохимических воздействий с процессами обогащения разработана для сульфидных руд [42, 47, 49, 75, 81, 83, 88, 89, 90, 91].

Из практики флотации сульфидных руд известно, что максимальная эффективность сульфгидрильного реагента — ксантогената — достигается при сорбции его как в ионной форме (ROCSS^-), так и молекулярной $(\text{ROCSS})_2$, причем для каждого сульфида существует свое оптимальное соотношение указанных форм. Электрохимическое окисление раствора ксантогената позволяет получить его молекулярную форму — диксантогенид. В зависимости от режима обработки (плотности тока, времени обработки и т.д.), можно регулировать соотношение ионов и молекул в растворе реагента и сократить его расход до 25 % [76, 83].

Электровосстановление раствора сернистого натрия — реагента-сульфидизатора и депрессора при флотации полиметаллических руд, позволяет снизить концентрацию в пульпе кислорода и повысить концентрацию сульфидных и гидросульфидных ионов, повышает его щелочность, что усиливает депрессирующее действие сернистого натрия по отношению к сульфидным минералам. Кроме того, снижается окислительно-восстановительный потенциал раствора и повышается концентрация свободных

электронов в поверхностном слое минералов, что приводит к селективному действию реагента при разделении галенита от медных и цинковых минералов [53, 76, 83].

В процессе ЭХО раствора жидкого стекла происходит электролиз воды и разрушение мицелл реагента до ионов, подвижность которых намного выше подвижности коллоидных частиц. Повышается содержание силикат- и гидросиликат-ионов и усиливается десорбирующее действие реагента [83, 90].

Анодная обработка раствора фосфорной кислоты, являющейся регулятором среды и депрессором фосфатов, приводит к образованию полимерных и комплексных соединений фосфорной кислоты, которые обладают более сильным депрессирующим действием по сравнению с раствором без обработки [83].

При осаждении никеля и кобальта электрохимически обработанным карбонатом натрия установлено, что катодная обработка реагента повышает полноту осаждения металлов из растворов. Это связано с повышением концентрации ионов CO_3^{2-} в жидкой фазе и электропроводности раствора, снижением концентрации ионов HCO_3^- , окислительно-восстановительного потенциала и увеличением рН, что указывает на усиление восстановительных свойств жидкой фазы. При электроокислении карбоната натрия происходит обратное явление, то есть осаждение металлов значительно ухудшается [83].

ЭХО катионного реагента АНП-14 повышает его флотационную активность и увеличивает ККМ [83].

Все эти примеры показывают, что с помощью электрохимической обработки можно регулировать свойства реагентов, усиливать их действие на определенные минералы и управлять процессом флотации.

Возможность повышения эффективности использования амина с использованием электрохимических воздействий является весьма перспективной.

1.4. Способы снижения содержания серы в магнетитовых концентратах

Сера является наиболее вредной примесью, снижающей механическую прочность и свариваемость стали, а также ухудшающей ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. Сера, растворяясь в металле, концентрируется в оставшемся расплаве, обладая ничтожной растворимостью в твердом железе, и в дальнейшем выделяется на границах зерен металла в виде легкоплавких соединений с оксидами железа. Поэтому сталь становится красноломкой (хрупкой при $T=800-1200$ °С – температура прокатки). Однако и в холодном состоянии прочность стали снижается.

Магнетитовые концентраты, получаемые на Российских ГОКах, часто содержат от 0,1% до 0,4% серы, то есть ее концентрация превышает требуемый уровень в 5-8 раз [10, 44, 54, 70, 67].

В железных рудах сера представлена пиритом и, реже, пирротинном.

Ранее, на основе результатов изучения отдельных аспектов распределения сульфидной минерализации железистых кварцитов месторождений КМА с использованием гранулометрического, химического, оптико-минералогического, рентгеноспектрального анализов и мессбауэровской спектроскопии, авторами [85] установлено, что формы выделений пирита весьма разнообразны: от круглых, изометричных, идиоморфных зерен с правильными гранями до игольчатых, вытянутых, коррозионных, скелетных. Границы сростания пирита с контактирующими минералами могут быть глубоко проникающими, остроугольными, сильноизвилистыми; распределение зерен пирита в нерудной части произвольное. В рудной части пирит находится в сростании с магнетитом, образуя внешние и внутренние сростания. При этом границы сростания часто имеют сложный характер, размеры образований пирита изменяются в диапазоне 0,005–5 мм. В некоторых образцах пирит формирует каемки вокруг зерен, как магнетита, так и силикатов.

Таким образом, ввиду необходимости повышения металлургической ценности магнетитовых концентратов, изыскание и разработка новых методов их обессеривания является весьма сложной и актуальной задачей.

В настоящее время наиболее эффективным способом удаления серы из руд является окислительный обжиг (при температуре 1300 – 1400 °С). Недостаток данного способа – высокая стоимость [25].

Известны способы низкотемпературного (500—700 °С) хлорирующего обжига, позволяющие в сочетании с последующим выщелачиванием очистить исходный материал от примесей цветных металлов и серы. Частичная десульфурация имеет место и при окислительном обжиге материала, содержащего сульфиды, применяемом на заводах цветной металлургии. Известен также метод термохимического разложения сульфатов с переводом серы в газовую фазу газообразными восстановителями: водородом, окисью углерода, генераторным, природным газом и т.п. [4]

Возможно удаление сульфидов флотационным способом, однако, данный метод требует сверхтонкого измельчения руды и имеет ряд существенных недостатков [56, 59]:

- 1) Высокая стоимость процессов оттирки и флотации.
- 2) Применение реагентов в процессе флотации снижает экологическую безопасность производства магнетитовых концентратов.
- 3) Данная технология не может быть использована для руд, характеризующихся тесными структурными срастаниями сульфидных минералов с магнетитом.

Холодное обессеривание является наиболее экономичным и достаточно эффективным способом. Оно основано на возможности перевода сульфидов металлов в водорастворимые сульфаты. В частности, пирит и пирротин необходимо перевести в сульфаты окисного и закисного железа путем окисления в водной среде. Наиболее сильными окислителями являются перекись водорода, озон и хлор [25].

Известны способы окисления сульфидных минералов с образованием гидратированных комплексов серной кислоты и элементарной серы [58, 60]. Главный недостаток этого способа – низкая производительность. Можно также применить совместное использование окисления и плавки [57], но недостатком данного способа является совмещение процесса окисления и плавки сульфидного концентрата, что не позволяет провести дальнейший цикл обогащения с получением богатых концентратов ценных компонентов. Кроме этого окисление сульфидного сырья при сжигании кислорода в форкамере (предкамере) приводит к образованию значительного количества отходящих газовых смесей, что является технологически и экологически небезопасным процессом.

Весьма эффективным методом снижения содержания серы в магнетитовом концентрате является метод растворения (окисления) примесных сульфидных минералов железа (пирит, пирротин) с использованием водных растворов с высокой концентрацией сильных окислителей таких, как кислород и активные формы хлорсодержащих ионов, полученных методом электролиза минерализованных водных систем [82, 55].

Достоинством данного способа являются низкие энергозатраты при высокой эффективности (0,5-1 кВт·ч/т). В качестве окислителя серы используют электролитический раствор гипохлорита, полученный из исходных хлоридсодержащих водных систем (природных, технических и модельных хлоридсодержащих вод с концентрацией хлорид-ионов от 6 до 30 г/дм³).

Выводы к главе 1

На основе анализа современного состояния теории и практики обогащения железных руд можно сделать следующие выводы:

- Россия располагает большими запасами железных руд, но получаемые концентраты недостаточно высокого качества: относительно низкое содержание железа, наряду с повышенным содержанием массовой доли диоксида кремния и серы в получаемом продукте. Соответственно, решение проблемы интенсификации, повышения эффективности процессов обогащения железорудного сырья и качества магнетитового концентрата является весьма актуальным;

- для интенсификации процесса флотационной доводки магнетитовых концентратов возможно использовать электрохимическую технологию водоподготовки и обработки реагентов, позволяющую направленно регулировать свойства жидкой фазы пульпы и реагентов, изменять электроповерхностные свойства минералов и управлять процессом флотации;

- для снижения содержания серы в магнетитовом концентрате наиболее эффективно использовать электрохимический способ водоподготовки с целью получения сильных окислителей, таких как кислород и активные формы хлорсодержащих ионов, которые окисляют сульфиды железа до растворимого состояния.

Глава 2. Объекты и методы исследований

2.1. Объекты исследований

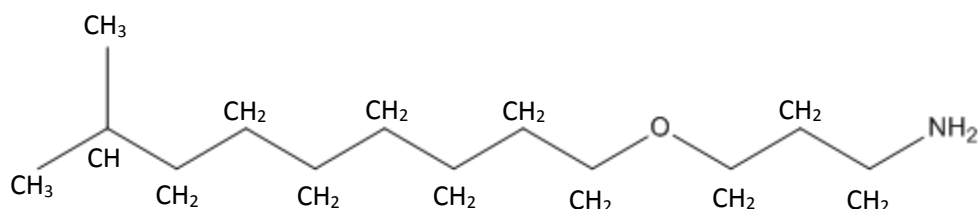
Объектами исследования являлись мономинеральные образцы магнетита, кварца и пирита, черновой магнетитовый концентрат магнитной сепарации и пенный продукт основной обратной флотации чернового магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа, магнетитовый концентрат Ковдорского ГОКа, катионный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

2.1.1. Катионный реагент – первичный амин

Амины применяются для флотации слюд, полевошпатовых руд, фосфоритов, окисленных минералов тяжелых металлов, бериллиевых и железных руд (для флотации кварца из железных руд). В данной работе использовался амин РА-14 фирмы «Тоmah» (США) как собиратель кварца при обратной флотации чернового магнетитового концентрата.

Полное название формулы амина – изодецилоксипропиламин, относится к первичным аминам.

Формула:



Изучение адсорбции амина проводили с использованием ИК-Фурье спектроскопии (IRAffinity-1, Shimadzu) в ИПКОН РАН.

ИК-спектр (рис. 2.1) предоставленного на анализ реагента характерен для класса первичных аминов: широкая малоинтенсивная полоса с максимумом около 655 см^{-1} и серия полос 1379 см^{-1} , 1465 см^{-1} , 1558 см^{-1} , 1635 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связи аминогруппы NH_2 , пик 3381 см^{-1} - к ее валентным колебаниям.

Серия полос, лежащая в интервале $2870 - 2956\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям углеродного остова молекулы собирателя, а пик в области 1112 см^{-1} к колебаниям связи C-N.

Таким образом, положение максимумов характеристических полос, их интенсивность, форма и расположение относительно других полос полностью соответствуют типичному спектру первичного амина (идентичный спектр был приведен в [67]).

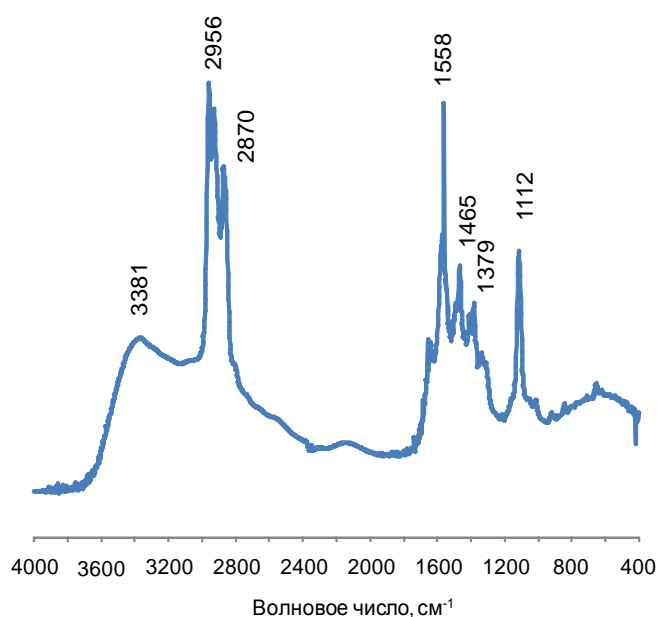


Рис. 2.1. ИК-спектр реагента.

2.1.2. Мономинеральные фракции

Флотационные исследования проводились на мономинеральных (существенно обогащенных до 94 % SiO_2) фракциях кварца и магнетита Михайловского месторождения класса крупности $-0,045+0,015\text{ мм}$.

Подготовка минералов к исследованиям: измельчение проводилось в агатовой ступке с последующим просеиванием на сите с ячейками 0,045 мм и удалением шламовой части (класс -0,015 мм) методом седиментации.

Химический состав мономинеральных фракций исследовался в ИПКОН РАН на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ADXP-2394 с рутениевым (Rh) анодом (табл. 2.1.). Погрешность измерений соответствовала нормам при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ).

Таблица 2.1 – 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		

2.1.3. Характеристики проб руд Михайловского месторождения

Неокисленные железистые кварциты ОАО «Михайловский ГОК» представлены семью минералогическими разновидностями (табл. 2.2), и характеризуются тонко- и мелкокристаллической структурой с существенным развитием сложных форм срастания рудных (магнетит, гематит) и нерудных (кварц, карбонаты, силикаты) зерен, что определяет их принадлежность преимущественно к труднообогатимым и трудноизмельчаемым породам. Массовая доля зерен магнетита крупностью –30 мкм достигает 45 % от общего

его содержания в руде [44], что определяет необходимость тонкого измельчения руд до крупности $-0,044$ мм для его раскрытия перед обогащением (хотя даже в этих условиях дезинтеграции значительная доля магнетита находится в сростках с кварцем и другими нерудными минералами).

Таблица 2.2 - Минералогические разновидности неокисленных железистых кварцитов Михайловского месторождения [44].

Минералогические разновидности	Их процентное содержание, %
Железно-сланцевая	34,83
Магнетит-гематитовая	30,04
Малорудная	21,02
Окисленная	8,01
Гематит-магнетитовая	6,04
Существенно-магнетитовая	0,05
Безрудная	0,01
Итого	100,0

Оптическими исследованиями полированных шлифов проб руд Михайловского месторождения (оптический микроскоп Olympus BX51) (табл. 2.3 рис.2.2) установлено наличие в образцах слоев преимущественно магнетит-гематитового и гематит-магнетитового состава, а также прожилков, представленных нерудными минералами (кварцем и флогопитом). Минералы находятся в тесном и сложном взаимопрорастании. Толщина прослоев до 4 мм.

Таблица 2.3 – Минеральный состав шлифов

Минеральный состав	Содержание (%)	Размеры зерен (мкм)
Кварц	61	10-60
Магнетит	30	7-70
Гематит	3	10-50
Флогопит	6	5-60

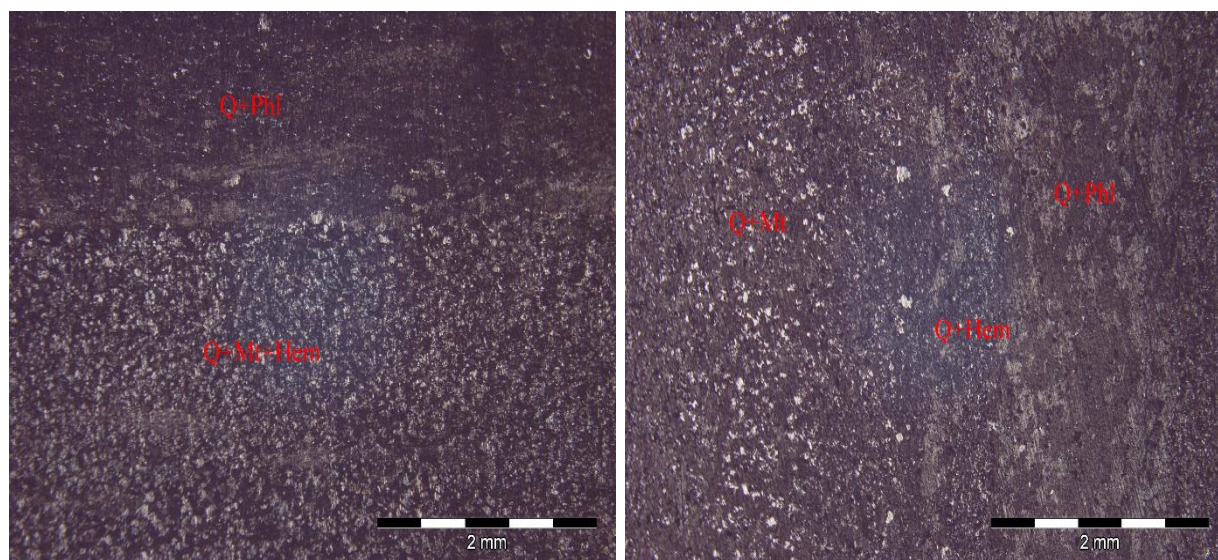


Рис. 2.2 – Результаты изучения полированных шлифов образцов руд Михайловского месторождения на оптическом микроскопе Olympus BX51:

Q – кварц, *Mt* – магнетит, *Hem* – гематит, *Phl* – флогопит.

Магнетит-гематитовые прослои в рудах состоят на 53-45% от объема прослоя из зерен кварца крупностью от 10 до 50 мкм, на 44-37% из магнетита крупностью от 5 до 50 мкм и на 2-4% из гематита крупностью от 5 до 35 мкм. Редко встречаются включения флогопита размером от 5 до 25 мкм.

Гематит-магнетитовые прослои состоят 57-48% от объема прослоя из кварца крупностью от 10 до 50 мкм, на 33-24% из гематита крупностью от 10 до

60 мкм, на 5-3% из флогопита крупностью от 5 до 35 мкм и на 8-5% из магнетита размером от 6 до 60 мкм.

Нерудные прожилки представлены преимущественно (на 73-68%) кварцем крупностью от 10 до 100 мкм и на 25-19% флогопитом размером от 5 до 60 мкм. Кроме того, в нерудных прожилках отмечается 7-4% объема прожилка мелких зерен гематита (10–40 мкм) и редкие зерна магнетита размером от 6 до 35 мкм.

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

2.1.4. Характеристика пенного продукта основной флотации магнетитового концентрата Михайловского ГОКа

Исследование возможности интенсификации обратной флотации железистых кварцитов Михайловского ГОКа проводились на пенном продукте основной обратной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации, химический состав которого приведен в таблице 2.4, с использованием в качестве жидкой фазы технических оборотных вод действующей обогатительной фабрики.

Таблица 2.4 – Химический состав пенного продукта основной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации 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)

Ионный состав технических вод приведен в таблице 2.5. В таблице 2.6 представлены данные по раскрытию минералов в продуктах флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа. Где

видно, что в пенном продукте около 36 % - содержание зерен рудных минералов, которые находятся в свободной форме крупностью -0,44 мм.

Таблица 2.5 – Анализ пробы технических оборотных вод обогатительной фабрики Михайловского ГОКа**

№ п/п	Наименование	Единица измерения	Результаты анализа
1	ХПК	мгО ₂ /дм ³	8,5 ± 2,6
2	БПК	мгО ₂ /дм ³	3,2 ± 0,96
3	рН		8,3 ± 0,2
4	Взвешенные вещества	мг/дм ³	3,4 ± 1,0
5	Железо общее	мг/дм ³	<0,1
6	Нефтепродукты	мг/дм ³	0,07 ± 0,025
7	Сухой остаток	мг/дм ³	875 ± 79
8	Хлориды	мг/дм ³	36,8 ± 3,3
9	Азот аммонийный	мг/дм ³	3,64 ± 0,76
10	Фосфаты (Р)	мг/дм ³	0,035 ± 0,005
11	Сульфаты	мг/дм ³	281 ± 45
12	Нитраты	мг/дм ³	9,4 ± 2,2
13	Нитриты	мг/дм ³	0,31 ± 0,025
14	Жесткость общая	мг-экв./дм ³	5,7
15	Гидрокарбонаты	мг-экв./дм ³	4,25
16	Кальций	мг-экв./дм ³	1,8
17	Магний	мг-экв./дм ³	3,9

** Анализ проводился в химико-аналитическом центре ЦТЛ ОАО «Михайловский ГОК»

Таблица 2.6 - Раскрытие минералов в конечных продуктах флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа**

Продукт	Класс, мм	Fe общ, %	Выход, %	Содержание в продукте по классам крупности, %												Своб.неруд.
				Свободные рудные			сростки с содержанием рудного									
							95 - 50			50 - 25			25 - 5			
				mgt	hem	m+h	mgt	hem	m+h	mgt	hem	m+h	mgt	hem	m+h	
Исходное питание	+ 0,074		1,4	0,1	ед	0	0,1	0	ед	0,2	ед	0,1	0,3	ед	0,1	0,5
	- 0,074 + 0,044		5	0,9	0,1	0,1	0,8	0,1	0,3	1	ед	0,3	0,4	ед	ед	0,9
	- 0,044		93,6	73,9	3,5	5,2	5,6	0	0,5	0,8	0	0	0	0,5	0,1	3,6
	Итого	65,5	100	74,9	3,6	5,3	6,5	0,1	0,8	2	0	0,4	0,7	0,5	0,2	5
	Всего сумм.			83,8			7,4			2,4			1,4			5
Камерный продукт	+ 0,074		1,2	ед	0	ед	0,1	ед	ед	0,2	ед	0,1	0,3	ед	0,1	0,4
	- 0,074 + 0,044		3,1	0,9	0,1	0,1	0,5	0,1	0,4	0,4	0,1	ед	0,1	ед	0,1	0,3
	- 0,044		95,7	79,9	5,7	5,3	1	0,9	0	0,4	0	0,4	0,4	0	0,4	1,3
	Итого	68,5	100	80,8	5,8	5,4	1,6	1	0,4	1	0,1	0,5	0,8	0	0,6	2
	Всего сумм.			92			3			1,6			1,4			2
Пенный продукт	+ 0,074		5,6	0,1	ед	ед	0,2	ед	0,1	1,5	0,2	0,2	0,9	0,1	0	2,3
	- 0,074 + 0,044		12,3	0,5	ед	ед	1,6	0,2	0,6	2,8	0,2	0,3	1,1	0,4	0	4,6
	- 0,044		82,1	28,1	5,7	1,4	8,1	1,2	1,9	6,8	1,1	1	4,1	1,4	0	21,3
	Итого	45	100	28,7	5,7	1,4	9,9	1,4	2,6	11,1	1,5	1,5	6,1	1,9	0	28,2
	Всего сумм.			35,8			13,9			14,1			8			28,2

** Анализ проводился в химико-аналитическом центре ЦТЛ ОАО «Михайловский ГОК»

2.1.5. Железорудный концентрат Ковдорского ГОКа

Исследования электрохимической технологии очистки магнетитовых концентратов от серы проводились на магнетитовом концентрате Ковдорского ГОКа.

Физико-химические свойства, железорудного концентрата Ковдорского ГОКа:

Удельный вес - 4,7 т/м³

Насыпной вес при содержании влаги 9,8 % - 3,1 т/м³

Железорудный концентрат хорошо растворяется в кислотах, особенно в соляной и серной.

Минеральный и химический состав данного концентрата представлены в таблицах 2.7 - 2,8.

Таблица 2.7 - Минеральный состав железорудного концентрата

Массовая доля минералов, %						
Магнетит	Апатит	Форстерит	Карбонаты	Слюды	Сульфиды	прочие
97,6	0,2	1,2	0,3	0,1	0,6	Ед.зн.

Таблица 2.8 - Химический состав железорудного концентрата

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

2.2. Методы исследования

Методы изучения физико-химических свойств водных систем

При выполнении исследований по изучению влияния физико-химических свойств жидкой фазы, подаваемой в процесс флотации, и растворителя для выщелачивания примесных сульфидных минералов осуществлялся контроль следующих характеристик исследуемых вод:

- окислительно-восстановительный потенциал (Eh);
- водородный показатель (pH);
- концентрация растворенного кислорода;
- концентрация окисленных форм хлорсодержащих ионов (гипохлорит).

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh), водородный показатель (pH) и концентрация растворенного кислорода определялись потенциометрическим методом с использованием преобразователя измерительного анализатора жидкости «Мультитест-ИПЛ-513».

Концентрация гипохлорит-ионов определялась методом йодометрического титрования. Метод основан на восстановлении йода гипохлоритом из йодидов с последующей стабилизацией растворов подкислением и связыванием йода с тиосульфитом натрия путем титрования.

Оптическая микроскопия

Оптико-микроскопические исследования были выполнены в центре изучения минерального вещества при ИПКОН РАН на микроскопе Olympus BX51, оснащенный оптикой, способной получать и сохранять изображения высокого качества с кратностью увеличения до 150х. Исследования оптической микроскопией проводились на шлифах магнетитовой руды. С помощью оптического микроскопа были выявлены текстурно-структурные особенности исследованных материалов.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии определялся элементный и фазовый состав исследуемых проб.

Метод основан на рентгеновском излучении и принципах рентгенофлуоресцентной спектрометрии. РФ спектрометрия применяется, в частности, для выявления элементов в веществах и их количественного анализа (Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., 2012).

Анализ выполняется с использованием энергодисперсионного (ЭД) рентгенофлуоресцентного (РФ) спектрометра (анализатора).

В системах ЭД РФ спектрометров практически нет движущихся частей. ЭД РФ система обычно состоит из трех основных компонентов: источник возбуждения (рентгеновская трубка), детектор и блок сбора и обработки данных. Рентгеновская трубка излучает рентгеновские лучи, которые ударяют в образец, и атомы элементов этого образца производят ответные рентгеновские (характеристические) лучи. Каждый элемент испускает характерные только ему рентгеновские лучи. Это явление называется флуоресценцией. Количество элемента определяется путем подсчета количества этих лучей. Ответные рентгеновские лучи улавливаются детектором и обрабатываются в виде спектра. Программа рассчитывает концентрации элементов по химическому составу по базе полученного спектра.

Количественный анализ в РФ спектрометрии обычно проводится с помощью эмпирических методов или фундаментальных параметров (ФП).

Метод фундаментальных параметров – это метод т.н. "безстандартного" анализа, на котором основана базовая программа. Метод позволяет рассчитать концентрации любого набора элементов в исследуемом образце. Пользователю не нужно калибровать прибор по эталонам и образцам с известным содержанием интересующих элементов; метод фундаментальных параметров использует

теоретические модели взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и величины, характеризующие каждый определенный тип спектрометра.

Эмпирическая калибровка: при необходимости возможно построение «калибровочных кривых» по специфическим задачам пользователя. Метод основан на построении градуировочных характеристик (эмпирических зависимостей интенсивностей линий флуоресцентного излучения элементов от концентрации этих элементов в веществе). Эти зависимости получают путем измерения образцов сходных по составу с интересующими и с известными концентрациями нужных элементов. Данный способ позволяет достичь более высокой точности анализа, но требует наличия стандартных образцов.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводился в «Центре изучения минерального вещества» при ИПКОН РАН на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ADXP-2394 с родиевым анодом, количественный анализ обычно проводился с помощью эмпирических методов.

Инфракрасная Фурье спектроскопия

Метод использовался для исследования форм сорбции реагента собирателя амина на поверхности минералов пенного и камерного продуктов мономинеральной флотации.

ИК-спектроскопия является одним из типов колебательной спектроскопии, в котором исследуются колебания молекул. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах.

В современных ИК-спектрометрах образец облучается широким диапазоном частот одновременно. Полученные результаты затем обрабатываются с помощью преобразований Фурье для приведения к классическому виду спектра (Пул и Оуэнс, 2007).

ИК-спектры диффузного отражения минеральных порошков продуктов флотации были сняты в диапазоне изменения волновых чисел $400 \text{ см}^{-1} - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} на ИК-спектрометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu с

приставкой диффузного отражения DRS-8000, число сканов 50. Подготовка образцов для ИК-спектроскопических исследований заключалась в растирании минеральных частиц со спектрально чистым бромидом калия (5:1).

Фотоколориметрический метод

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) раствора амина определяли фотоэлектроколориметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны $\lambda = 490$ нм. Прибор предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315–980 нм, выделяемых светофильтром, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.

Метод основан на явлении солубилизации красителей в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показатель преломления ПАВ в мицеллярном состоянии отличается от показателя преломления раствора, в котором они не возникают. Для определения ККМ катионактивных ПАВ применяют анионные красители, в данной работе для определения ККМ амина использовали флуоресцеин.

Рефрактометрический метод

С помощью данного метода, измеряя показатели преломления света (n) при переходе из одной фазы в другую, можно идентифицировать исследуемые вещества, определять степень их чистоты, контролировать структуры химических соединений, изучать природу межатомных связей в молекулах, а также анализировать сложные системы жидких и газообразных веществ.

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления исследуемого вещества. Рефрактометрический метод анализа можно применять для определения концентрации вещества в водном или

органическом растворе. В этом случае анализ основан на зависимости показателя преломления раствора от концентрации растворенного вещества.

При переходе луча света из одной среды в другую его направление меняется. Он преломляется. Показатель преломления равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления (эта величина постоянная и характерная для данной среды) [80]:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta,$$

где α и β – углы между направлением лучей и перпендикуляром к поверхности раздела обеих сред (рис. 2.3).

Метод используется для контроля даже очень малых изменений n , что позволяет зафиксировать влияние электрохимической обработки на состояние растворов. Абсолютная погрешность измерения составляет 10^{-4} [52].

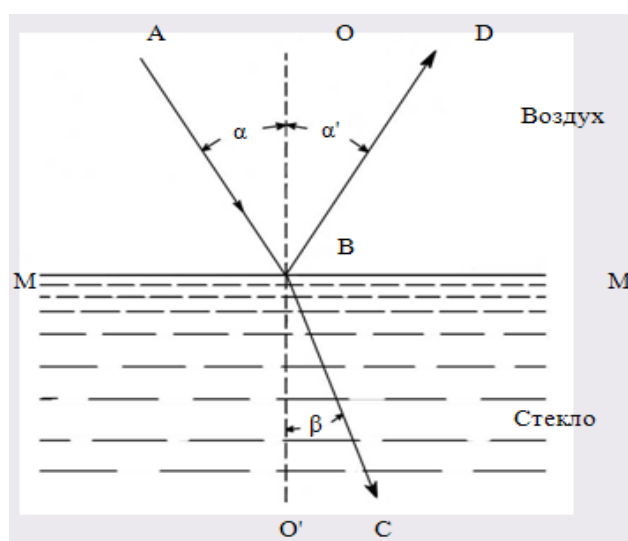


Рис. 2.3. Поведение луча на поверхности раздела фаз

Исследование влияния электрохимических воздействий на используемый в работе для флотации кварца реагент проводилось рефрактометрическим методом полного отражения на лабораторном рефрактометре УРЛ-1.

Сравнивали данные измерения показателя преломления (n_i) исходного раствора амина и данные, полученные после электрохимической обработки этого же раствора.

Поляризацию молекул вычисляли по следующей формуле:

$$P=(n^2-1)/(n^2+2) \cdot M/\rho = R_M,$$

где P – поляризация молекул; n – показатель преломления; M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность, г/см³; R_M – удельная рефракция, см³/моль [38].

Электрохимическая обработка технических вод

Электрохимическую обработку воды (pH≈9) проводили в бездиафрагменном электролизере с титановыми электродами, имеющими окисно-рутениевое покрытие, объемом 0,4 л при расходе количества электричества 0,2; 0,3; 0,4; 0,67; 0,8 А·ч/л. Обработанная вода подавалась во флотомашину перед подачей собирателя.

Электрохимическая обработка катионного реагента собирателя – амина

Электрохимическую обработку 0,1 %-го раствора реагента проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке с нерастворимыми титановыми электродами с окисно-рутениевым покрытием при расходе количества электричества от 0,56 до 1,7 А·ч/л.

Флотационные исследования

Сравнительную флотационную активность мономинеральных порошков кварца и магнетита оценивали по выходу минерала в пенный и камерный продукты при использовании реагента-собирателя амина в различных режимах его электрохимической обработки и без обработки, а также в сочетании амина с малым количеством силиката натрия. Все флотационные исследования проводились с использованием дистиллированной воды в качестве жидкой фазы, pH пульпы варьировался в диапазоне 9,5–9,8. Щелочная среда создавалась добавлением раствора гидроксида натрия (NaOH) в пульпу и контролировалась pH-метром («Мультитест-ИПЛ-513»). Опыты проводили на навесках мономинеральных фракций массой 1 г крупностью –0,045+15 мм в лабораторной флотомашине с объемом камеры 20 мл.

Рудную флотацию проводили в лаборатории ИПКОН РАН на представительных пробах черного магнетитового концентрата магнитной сепарации и пенного продукта (хвостов) основной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа.

Флотацию черного магнетитового концентрата с использованием электрохимической обработки оборотной воды осуществляли в машине механического типа объемом 750 мл. В качестве реагента-собирателя использовали амин, депрессора – щелочной крахмал и регулятора среды – раствор NaOH. Флотировали при pH 9,5. Электрохимически обработанная вода подавалась во флотомашину перед подачей собирателя в соотношении оборотная вода : электрохимически обработанная вода = 0,6:1.

Флотационные исследования пенного продукта основной обратной катионной флотации магнетитового концентрата выполнялись с использованием лабораторной флотационной машины с объемом камеры 200 мл, частотой вращения импеллера 46 с^{-1} . Расход воздуха при флотации составлял 0,05 л/с. Исследования проводились на оборотной технической воде действующей обогатительной фабрики. Соотношение Т:Ж во флотационной пульпе составляло 1:4.

Для флотации были использованы 0,1 %-ый раствор амина, 1 %-ый раствор щелочного крахмала, 0,1 н раствор гидроксида натрия, 0,01 %-ый раствор жидкого стекла.

Перед флотационными опытами в камере флотомашин проводилась аэрация пульпы воздухом. После проведения флотационных испытаний, полученные продукты высушивались, взвешивались и направлялись на отбор представительной пробы для определения содержания основных элементов (Fe, SiO₂) рентгенофлуоресцентной спектроскопией.

Методика изучения эффективности растворения пирита и магнетита в условиях электрохимической обработки вод

Электрохимическая обработка вод проводилась в электролизерах двух типов (диафрагменный, бездиафрагменный), характеристика которых представлена в табл. 2.9.

Таблица 2.9– Характеристика стеновых электролизеров

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Диафрагменный электролизер	Бездиафрагменный электролизер
1	Производительность	л/ч	10 ÷ 50	0,5 ÷ 2,0
2	Рабочая плотность тока на электродах	А/м ²	100,0 ÷ 300,0	100 ÷ 500
3	Количество электродов	шт	2,0	5,0
4	Рабочая площадь электродов	м ²	0,01	0,011
5	Расстояние м/у электродами	мм	8,0	8,0
6	Материал электродов		ОРТА	ОРТА
7	Рабочий объем аппарата	мл	600	100
8	Соединение электродов		монополярное	

На первом этапе экспериментов изучалось влияние исследуемых водных систем и продуктов их электролиза на процесс растворения пирита с определением типа водной системы, являющейся наиболее эффективным его растворителем; во втором – оптимальное соотношение твердой (пирит) и жидкой фаз, обеспечивающее наиболее интенсивное растворение минерала.

В качестве жидкой фазы использовали следующие водные системы: дистиллированная вода, одномолярный раствор азотной кислоты, растворы поваренной соли с концентрацией NaCl 5 г/л и 50 г/л и продукты их электролиза (кислый продукт анолит с величиной рН 2,2 и Eh 1200 мВ, щелочной продукт католит с величиной рН 11,78 и Eh -900 мВ, растворы гипохлорита с концентрацией активного хлора от 287 до 2917 мг/л, величиной значений рН от 7,4 до 8,6 и Eh от 790 до 830 мВ.

Исследования растворимости пирита и магнетита проводили в статических условиях в течение 24 часов и при агитации в течение 5 часов. После контакта с исследуемой жидкой фазой в течение суток пробы обезвоживали, промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и взвешивали. Таким образом, по разнице массы определяли какое количество минералов растворилось.

Методика выщелачивания примесных сульфидных минералов железа

Электрохимическая обработка растворов для выщелачивания проводилась с использованием бездиафрагменного электролизера, параметры которого представлены в таблице 2.9. Бездиафрагменный электролизер был выбран по результатам изучения эффективности растворения пирита в различных продуктах электролиза (анолите, католите и в жидкости после бездиафрагменной обработки).

Пробы магнетитового концентрата крупностью -0,2 мм и массой 10 грамм выщелачивались в 100 мл исследуемой жидкой фазы в течение 24-72-х часов в статических условиях и 5-ти часов при агитации. В качестве жидкой фазы использовали электрохимически обработанный раствор поваренной соли с концентрацией активного хлора 2,9 г/л.

После контакта минеральной пробы с исследуемой водной системой, магнетит обезвоживали, промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и далее взвешивали. Количественный анализ содержания серы в магнетитовом концентрате проводили в испытательном центре ФГУП ЦНИИЧермет методом МАС-спектроскопии.

Глава 3. Интенсификация флотационного дообогащения черного магнетитового концентрата магнитной сепарации и пенного продукта его основной флотации

С целью разработки методов и изучения механизма интенсификации процесса флотации проведены эксперименты по оценке влияния электрохимической обработки жидкой фазы пульпы на качественные и количественные показатели флотационного дообогащения черновых магнетитовых концентратов, выделенных из железистых кварцитов магнитной сепарацией и в пенном продукте его основной флотации.

3.1. Физико-химические свойства жидкой фазы пульпы при электрохимической обработке воды

В первой главе отмечено, что электрохимическая обработка позволяет регулировать ионный и газовый состав, окислительно-восстановительные свойства и рН жидкой фазы пульпы при флотации. Электрохимически обработанная вода является более реакционно активной по сравнению с водой, аналогичные параметры которой созданы химическим путем, содержит в себе растворенные и тонкодисперсные электролизные газы (кислород и водород).

Проведенными исследованиями установлено, что при изменении рН водных систем от 3,63 до 10,6 при использовании химических реагентов среда является окислительной и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) находится в диапазоне 207-447 мВ. Изменяя значения рН исследуемых вод методом их электрохимической обработки, можно получить восстановительную среду

$Eh = (-74) - (-362)$ мВ при значениях рН пульпы в области 8,5–10,5, повысить адсорбцию положительно заряженных ионов амина на поверхности кварца, и, соответственно, усилить гидрофобность его поверхности и флотуруемость (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства водных систем

рН	Eh (хим), мВ	Eh (ЭХО), мВ
3,63	447	460
4,2	420	448
6,18	260	291
8,6	270	-74
9,58	250	-200
10,6	207	-362

Измерением электродного потенциала поверхности магнетита установлено, что в воде, прошедшей электрохимическую обработку электродный потенциал поверхности и магнетита снижается на 20–40 мВ (рис. 3.1), что может быть связано с адсорбцией на минералах групп OH^- и частичным восстановлением поверхности минералов.

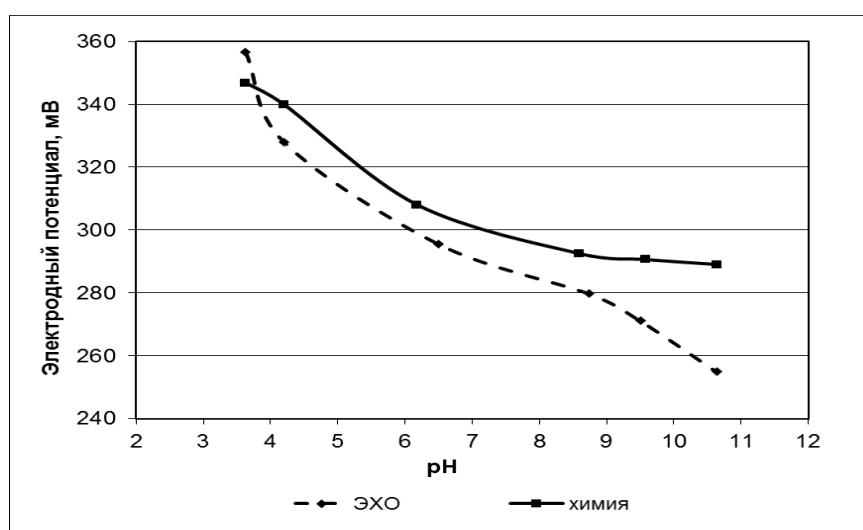


Рис. 3.1. Влияние рН среды на электродный потенциал магнетита в электрохимически и химически подготовленной воде

Бездиафрагменная обработка воды предполагает протекание одновременно процессов окисления и восстановления. Если площадь катода существенно выше площади анода в воде будут преобладать процессы восстановления. В этих условиях будет создаваться щелочная среда, на аноде выделяться кислород, а на катоде – водород. Пузырьки электролизного водорода однородны по размерам, обладают малой склонностью к слипанию друг с другом после отрыва от электродов и надолго сохраняются в жидкости (рис. 3.2). Размер пузырьков водорода значительно меньше пузырьков кислорода, выделяющихся на аноде, и меньше, чем при других методах флотации. Диаметр пузырьков водорода меняется в пределах от 20 до 40 мкм, тогда как диаметр пузырьков кислорода вдвое больше. На размер пузырьков влияет плотность тока, свойства поверхности электрода, его форма, pH и температура среды, поверхностное натяжение на границе раздела фаз электрод-раствор. Растворимость кислорода в воде при температуре 20 °С и давлении 0,1 МПа значительно выше (до 44,3 мг/л), чем водорода (до 1,5 – 1,6 мг/л). Таким образом, кислород будет растворяться в воде, а водород насыщать воду мельчайшими газовыми пузырьками, которые затем, ввиду низкой растворимости водорода, будут адсорбироваться на тончайших частицах кварца, вынося их в пену [86].

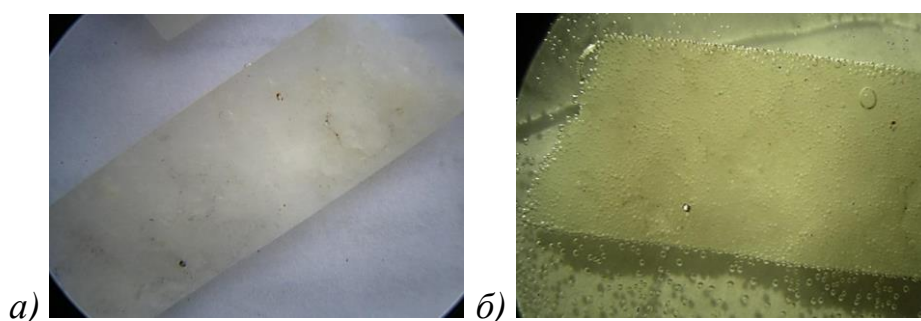


Рис. 3.2. Поверхность кварца в обычной воде (а) и в воде, обработанной в бездиафрагменном электролизере (б).

По закону Фарадея в течение часа при силе тока $I = 26,8$ А выделяется 1 г-экв. вещества, или $\frac{1}{2}$ моль водорода.

Объем 1 моля газа равен 22,4 л.

Объем выделившегося водорода при 26,8 А равен

$$22,4/2 = 11,2 \text{ л} = 11,2 * 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Так как не все электричество идет на образование пузырьков, полученное значение умножаем на 0,998.

$$11,2 * 0,998 * 10^{-3} = 11,18 * 10^{-3}.$$

При оптимальном режиме, выбранном нами (0,2 А·ч/л), объем выделившегося водорода займет

$$0,2 * 11,18 * 10^{-3} / 26,8 = 83,43 * 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Средний размер пузырька водорода 25 мкм, объем одного пузырька будет равен:

$$V(\text{H}_2) = \pi D^3/6 = 3,14 (25 * 10^{-6})^3 / 6 = 8,2 * 10^{-15} \text{ м}^3.$$

Количество пузырьков водорода в режиме 0,2 Ач/л будет равно:

$$83,43 * 10^{-6} / 8,2 * 10^{-15} = 10,17 * 10^9 \text{ штук}.$$

Из приведенных расчетов можно видеть, что в результате электролиза, вода насыщается пузырьками электролитического водорода.

Минералы, имеющие в своей кристаллической решетке или на поверхности катионы железа, обладающего переменной валентностью, являются одним из самых перспективных объектов для электрохимических воздействий с целью направленного изменения поверхностных свойств и повышения контрастности этих свойств по отношению к породообразующим минералам.

Исследованиями установлено (рис. 3.3), что без электрохимической обработки окислительно-восстановительный потенциал жидкой фазы пульпы на всех этапах флотации находится в области положительных значений, т.е. среда является окислительной. Добавление в пульпу оборотной воды после ее

электрохимической обработки существенно изменяет окислительно-восстановительные свойства жидкой фазы пульпы, смещая E_h в отрицательную область. Среда становится восстановительной во всех режимах электрохимической обработки, достигая максимальных отрицательных значений (-318) – (-348) мВ при количестве электричества 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 E_h пульпы имеет положительные значения. В процессе флотации с использованием оборотной воды без электрохимической обработки, E_h пульпы на всех этапах имеет положительные значения, и среда является окислительной.

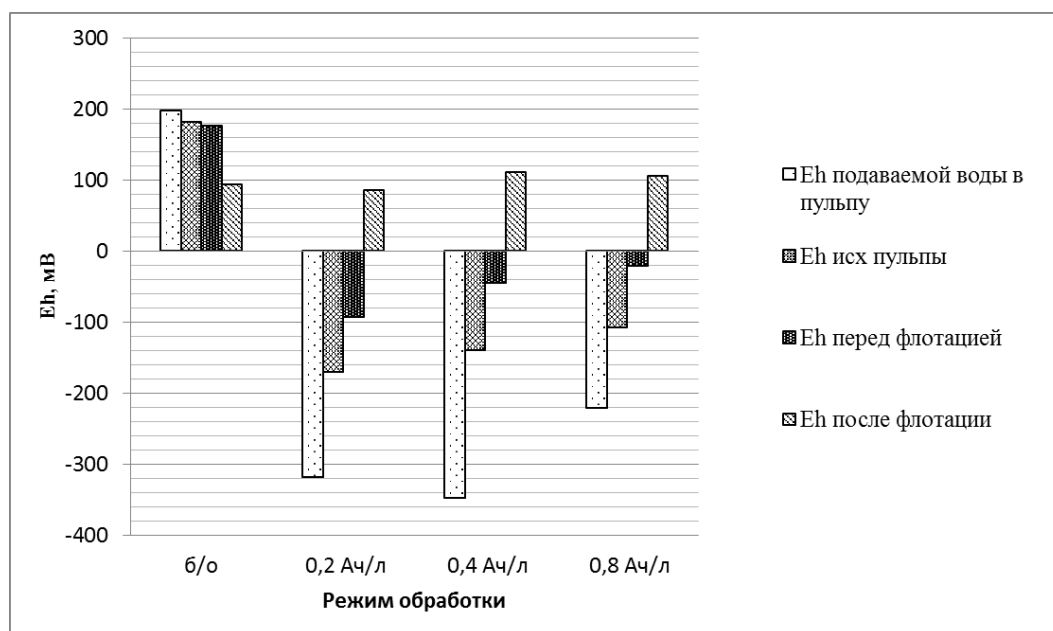


Рис. 3.3. Зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы пульпы от режимов электрохимической обработки вод

Таким образом, экспериментальным путем подтверждено, что электрохимическая обработка способствует образованию тонкодисперсных пузырьков электролизного водорода и насыщению ими флотационной пульпы, сдвигает E_h среды в восстановительную область, изменяет рН и, тем самым создает более реакционно активную среду.

3.2. Влияние электрохимически обработанной воды на процесс флотации кварца и магнетита амином

Экспериментами по флотации мономинеральных фракций кварца и магнетита установлено, что кварц в результате использования предварительных электрохимических воздействий на используемую в процессе воду более активно переходит в пенный продукт обратной флотации амином [86]. Так, выход пенного продукта при разных расходах амина без использования энергетических воздействий составил 62-74,7 %. Электрохимическая обработка вод, поступающих на флотацию, позволяет повысить выход кварца в пенный продукт по сравнению с нулевым опытом на 2 – 5 % (рис. 3.4).

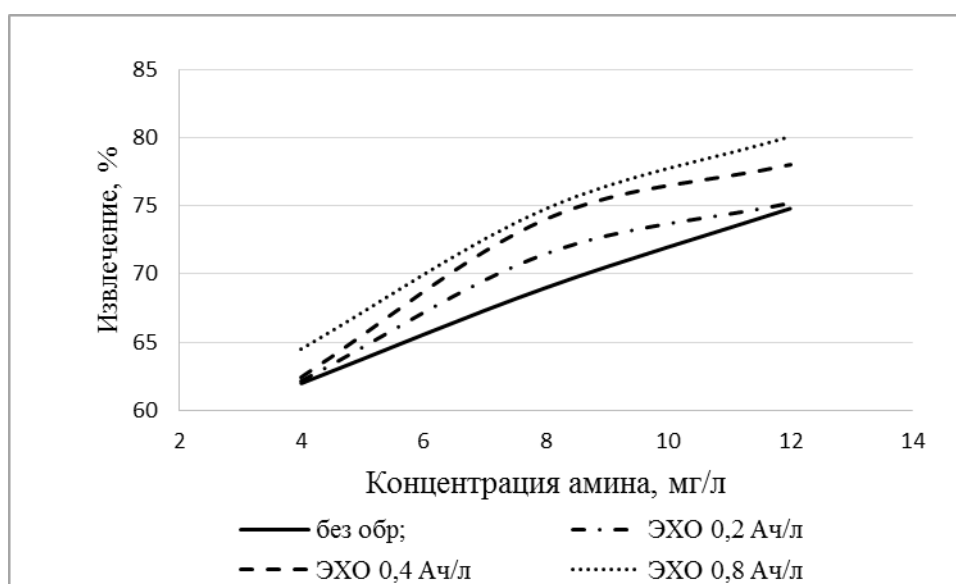


Рис. 3.4. Извлечение кварца амином в пенный продукт при различных режимах ЭХО воды

При обратной флотации магнетита в тех же условиях ЭХО вод снижает выход камерного продукта на 0,2–2 % (рис. 3.5).

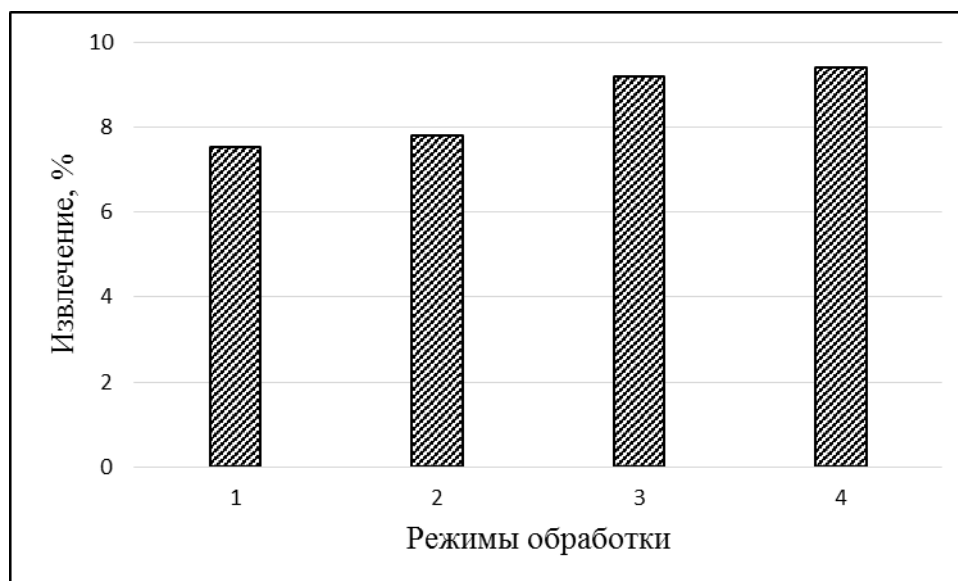


Рис. 3.5. Извлечение магнетита амином в пенный продукт при различных режимах ЭХО воды ($C_{\text{амин}} = 8,8$ мг/л): 1 – без обработки; 2 – ЭХО 0,2 А·ч/л; 3 – ЭХО 0,4 А·ч/л; 4 – ЭХО 0,8 А·ч/л

Исходя из данных лабораторных исследований на мономинеральных фракциях кварца и магнетита, можно сделать вывод, что бездиафрагменная электрохимическая обработка вод способствует повышению выхода кварца и снижению выхода магнетита в пенный продукт обратной флотации как за счет образования микропузырьков водорода, так и за счет изменения физико-химических свойств жидкой фазы.

3.3. Основная обратная флотация черного концентрата магнитной сепарации с использованием электрохимически подготовленных вод

Для подтверждения предварительных выводов, полученных на чистых минералах, были проведены лабораторные испытания на черном магнетитовом концентрате магнитной сепарации по схеме на рис. 3.6.

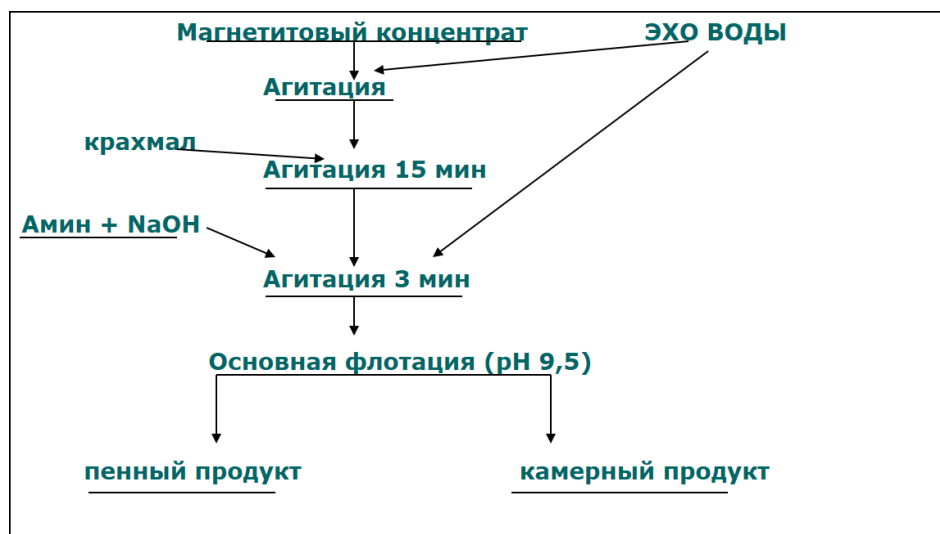


Рис. 3.6. Схема лабораторных исследований по флотационному дообогащению магнетитового концентрата с использованием ЭХО воды

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, $pH=9,5$ показали, что электрохимическая обработка вод в бездиафрагменном режиме способствовала некоторому снижению выхода пенного продукта (хвостов) основной флотации (рис.3.7) за счет более полного перехода магнетита в камерный продукт. Это подтверждается существенным снижением содержания магнетитового железа в хвостах флотации и его потерь (рис. 3.8, 3.9).

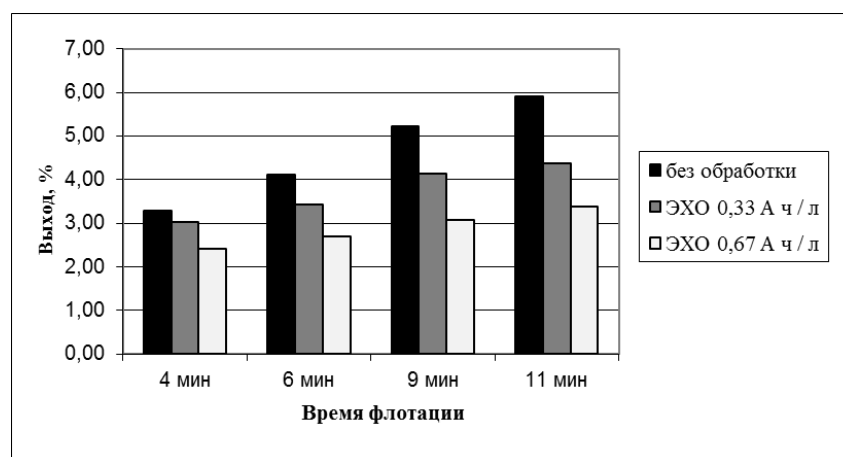


Рис. 3.7. Выход пенного продукта основной обратной флотации

Анализ полученных результатов позволил установить 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. 3.8), а извлечение с 3 до 1,9–2,4 % (рис. 3.9).

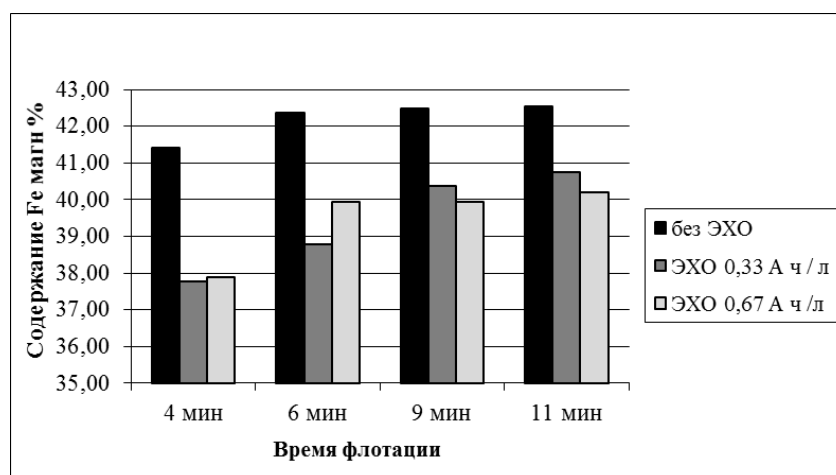


Рис. 3.8. Содержание железа магнетитового в хвостах основной обратной флотации

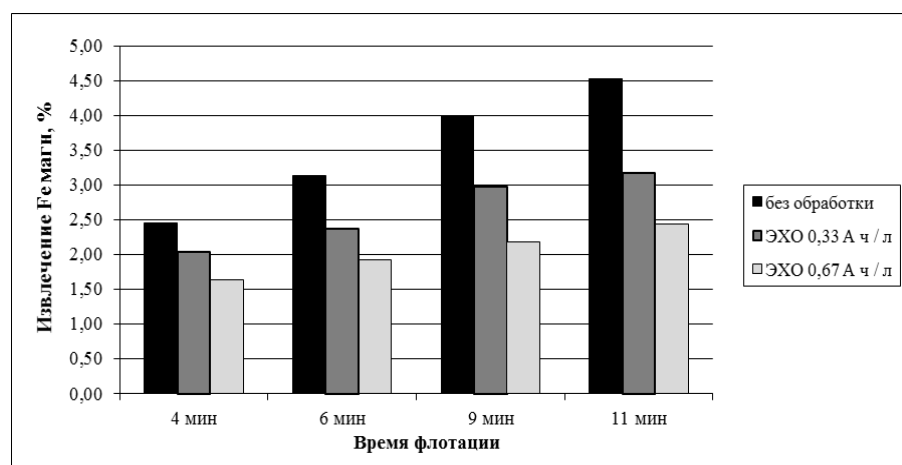


Рис. 3.9. Извлечение железа магнетитового в пенный продукт основной обратной флотации

Таким образом, результаты флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации подтвердили результаты, полученные на мономинеральных фракциях, то есть ЭХО способствует повышению выхода кварца и снижению

выхода магнетита в пенный продукт обратной флотации при снижении содержания магнетитового железа в хвостах флотации на 3,5 %, а извлечения на 1,2 %, что означает повышение качества камерного продукта (концентрата) и сокращение потерь полезного компонента с хвостами.

3.4. Обратная флотация хвостов основной флотации магнетитового концентрата с использованием электрохимически подготовленных вод

Далее исследования влияния электрохимически обработанной воды проводились на более бедном материале – на хвостах основной флотации магнетитового концентрата.

Анализ результатов обратной контрольной флотации хвостов основной флотации с использованием бездиафрагменной электрохимической обработки вод показал, что с увеличением расхода количества электричества выход пенного продукта растет (рис. 3.10.).

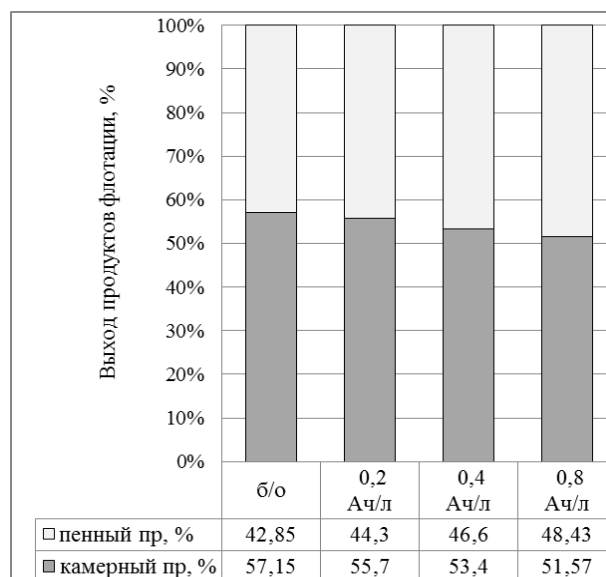


Рис. 3.10. Выход продуктов обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{аминa}} = 8,8$ мг/л)

При этом наиболее качественный концентрат и максимальное селективное разделение наблюдается при расходе количества электричества 0,2 А·ч/л, т.е. при

более отрицательном значении Eh: содержание железа в камерном продукте (концентрате) увеличивается от 52,7 % до 54,5 % (рис. 3.11).

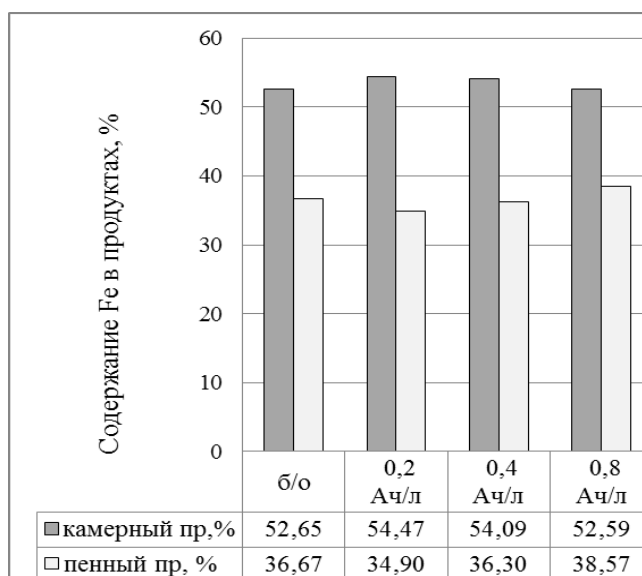


Рис. 3.11. Качество продуктов обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{амин}}=8,8$ мг/л)

Снижение качества продуктов флотации в режиме ЭХО 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. 3.12).

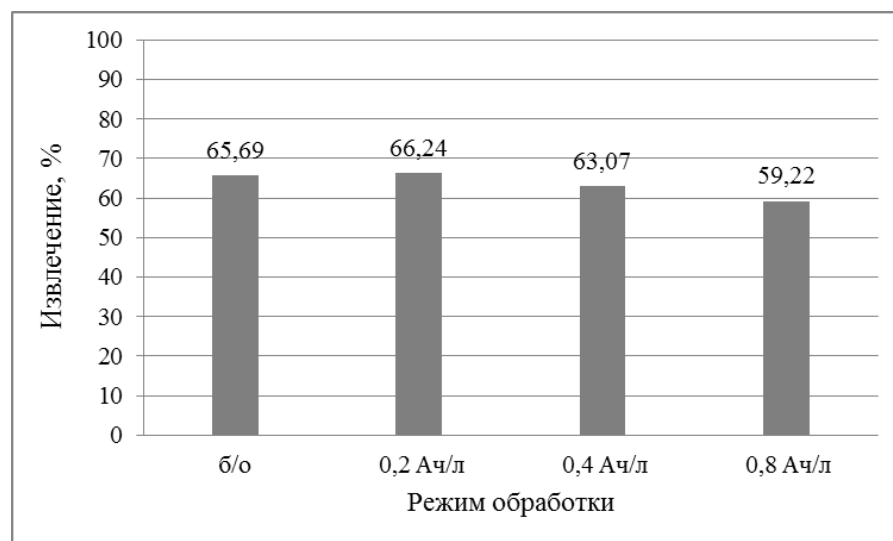


Рис. 3.12. Извлечение железа в камерный продукт в процессе обратной контрольной флотации без и с использованием ЭХО вод в различных режимах ($C_{\text{аминна}} = 8,8$ мг/л)

Выводы к главе 3

Из анализа результатов экспериментальных данных следует, что использование электрохимической обработки оборотных вод в процессе обратной контрольной катионной флотации, оказывает влияние на выход, качество продуктов обогащения и извлечение в них железа.

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. Выход кварца в пенный продукт увеличивается в сильно восстановительной среде за счет повышения отрицательного заряда его поверхности и, соответственно, увеличения адсорбции катионного собирателя. Эти факторы способствуют 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. Флотация магнетитового концентрата магнитной сепарации показала, что электрохимическая обработка флотационных вод способствует снижению потерь железа с хвостами.

Электрохимическая обработка технологических вод 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 выбранном режиме (0,2 А·ч/л) расход электроэнергии составит не более 0,75 кВт·ч/т.

Глава 4. 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 [64], являющиеся центрами сорбции амина, высказано и проверено предположение о возможности активации поверхности кварца добавлением в пульпу жидкого стекла, в том числе и электрохимически обработанного.

4.1. Повышение эффективности флотации кварца и обратной контрольной флотации пенного продукта основной флотации электрохимически обработанным амином

Возможность повышения эффективности флотации с использованием в качестве собирателя электрохимически обработанного амина изучалась на существенно обогащенных фракциях кварца.

Из анализа результатов флотации кварца первичным амином после его электрохимической обработки при расходах количества электричества от 0,3 до 1,67 А·ч/л в бездиафрагменном режиме следует, что повышается активность амина по отношению к кварцу, способствуя увеличению извлечения кварца в пенный продукт на 6 % (рис. 4.1). Но при продолжительной обработке сорбционная активность снижается.

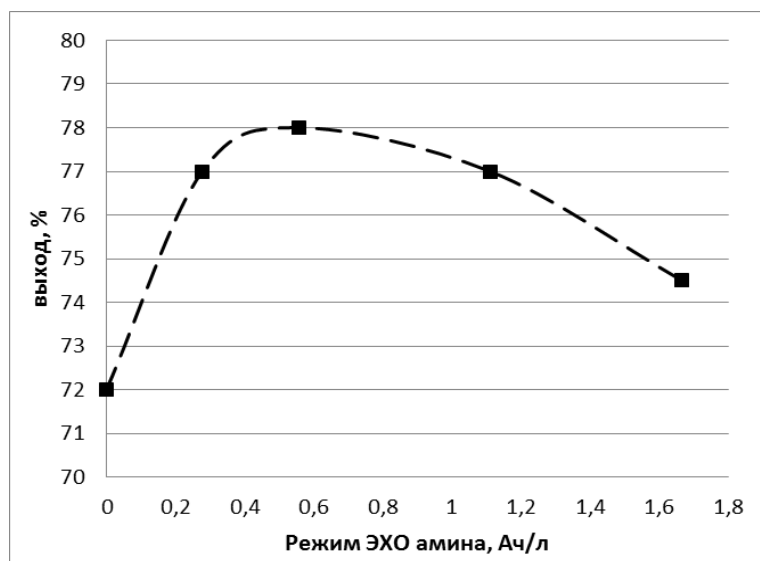


Рис. 4.1 Выход кварца в пенный продукт при разных режимах обработки раствора амина ($\text{pH} = 9,5$, $C_{\text{амин}} = 8,8$ мг/л)

Эффективность применения электрохимической обработки амина (при расходе количества электричества $0,56 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$) подтвердилась в лабораторных условиях при флотации пенного продукта (хвостов) основной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации Михайловского ГОКа. 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 $0,6\text{--}0,8 \%$. При этом извлечение железа в концентрат повышается на 2% . Содержание оксида кремния в магнетитовом концентрате снижается на $0,8\text{--}1,6 \%$ и составляет $9,2 \%$ против $10,8 \%$. (рис. 4.2).

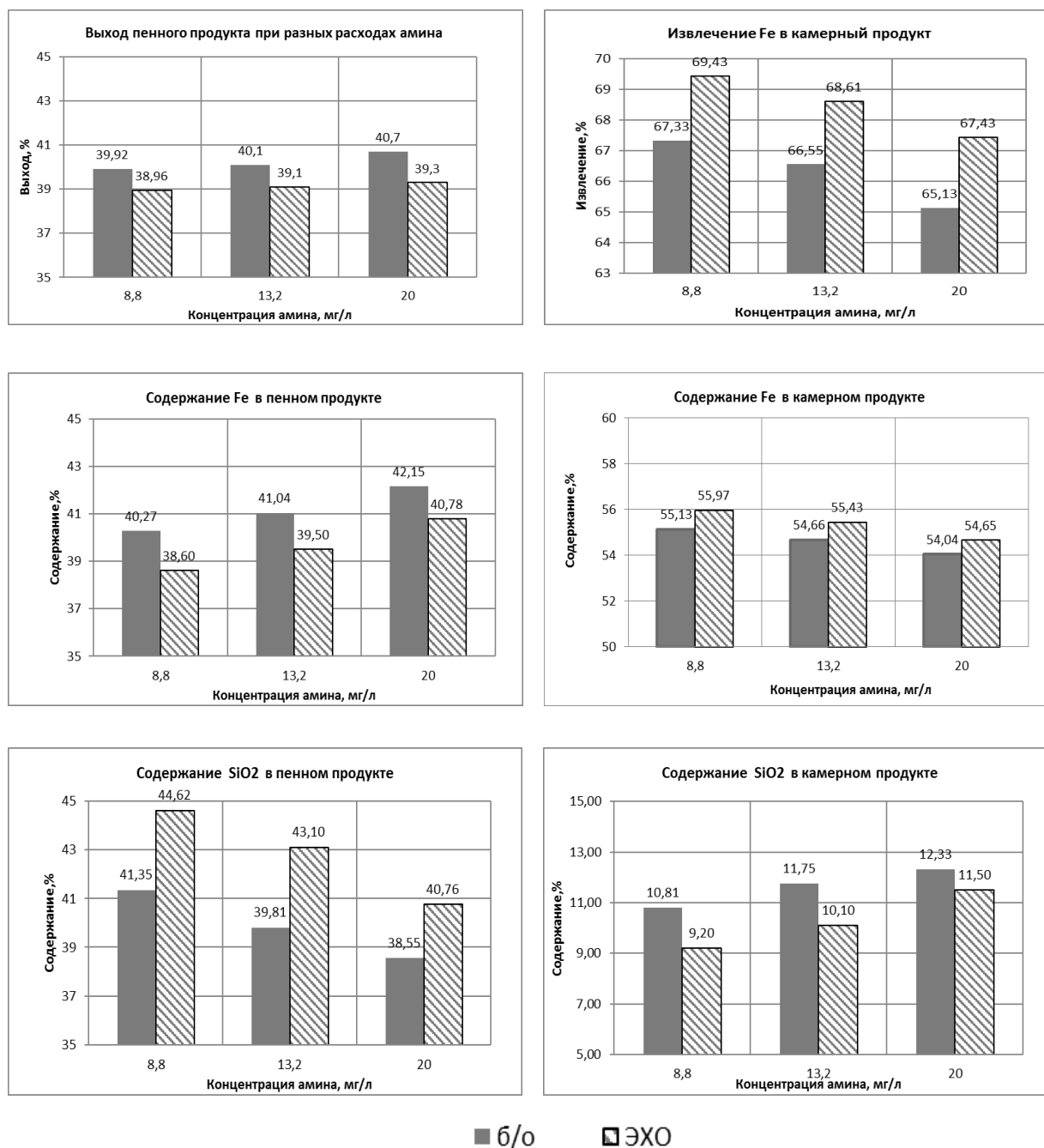


Рис. 4.2. Качественно-количественные показатели обратной контрольной флотации пенного продукта (хвостов) основной флотации магнетитового концентрата магнитной сепарации электрохимически обработанным и не обработанным раствором амина

Таким образом, электрохимическая обработка раствора амина способствует повышению активности его действия по отношению к кварцу, что подтвердилось лабораторными экспериментами на мономинеральных фракциях, а также на пенном продукте основной флотации, где повысился выход пенного продукта

(хвостов) за счет более полного перехода в него кварца: содержание кварца в хвостах увеличилось примерно на 3 %, а в концентрате снизилось на 0,8–1,6 %.

4.2. Изучение механизма повышения эффективности флотации кварца электрохимически обработанным раствором амина

4.2.1. Исследование форм сорбции амина на поверхности кварца

С целью выявления механизма повышения эффективности флотации кварца электрохимически обработанным раствором амина проведены исследования форм его сорбции на поверхности минерала.

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

Сравнение ИК-спектров поверхности кварца, перешедшего в пенный продукт флотации, со спектром кварца камерного продукта, позволяет предполагать некоторые различия в соотношении форм сорбции реагента на поверхности продуктов флотации кварца, при том, что в обоих случаях реагент сорбируется в смешанной (и ионной, и молекулярной) форме (рис.4.3 – 4.5).

О закреплении ионной формы собирателя на поверхности пенных продуктов (для всех образцов) говорит наличие в его ИК- спектре дуплета 1487 и 1521 см^{-1} и малоинтенсивных плохо выраженных максимумов около 2500 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям связи N – H в составе молекулы протонированного реагента [14]. О наличии хемосорбционного характера закрепления амина на поверхности говорит также сдвиг полос поглощения отвечающих деформационным колебаниям аминокруппы (1487 см^{-1} и 1521 см^{-1}) относительно положений этих полос в спектре, снятом с собирателя в молекулярной форме (на пластинке KBr). Также идентифицировано присутствие молекулярной формы собирателя, о чем говорит наличие широкой слабой полосы с максимумом около 3300 см^{-1} .

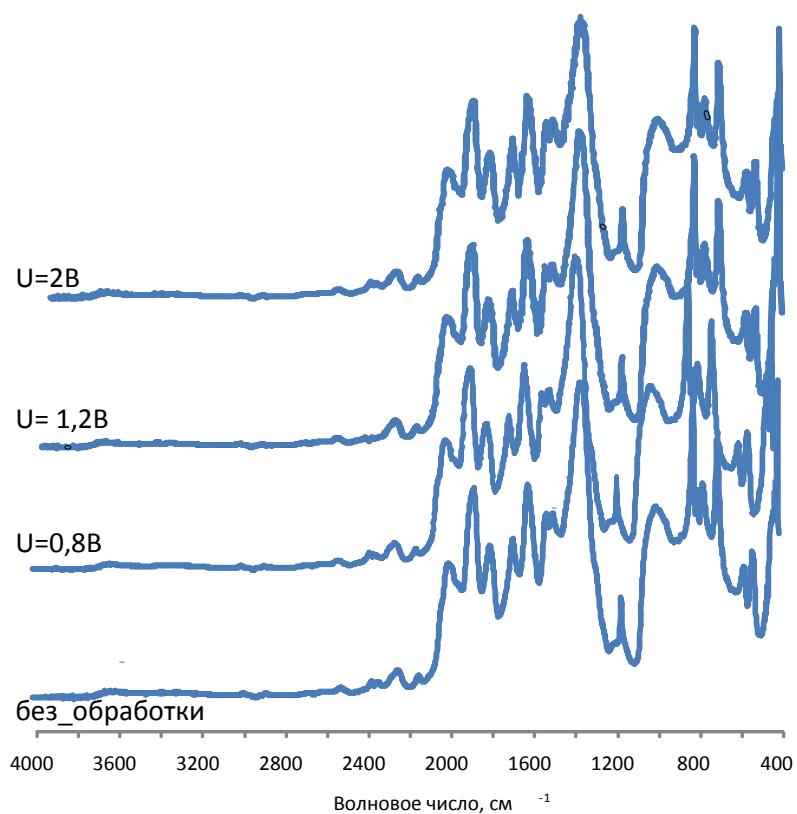


Рис.4.3. ИК - спектры кварца пенных продуктов

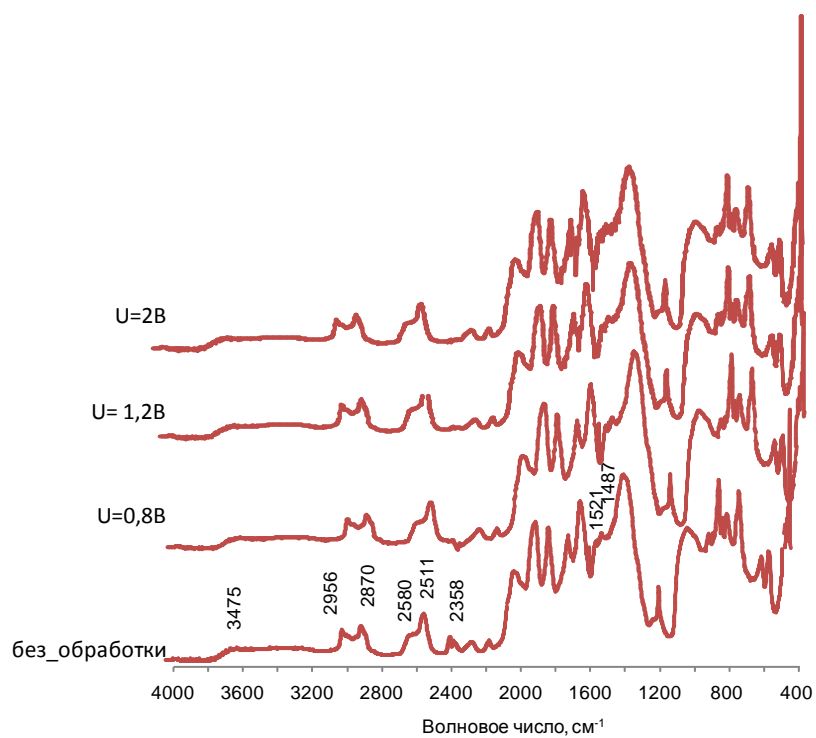


Рис. 4.4. ИК - спектры кварца камерных продуктов

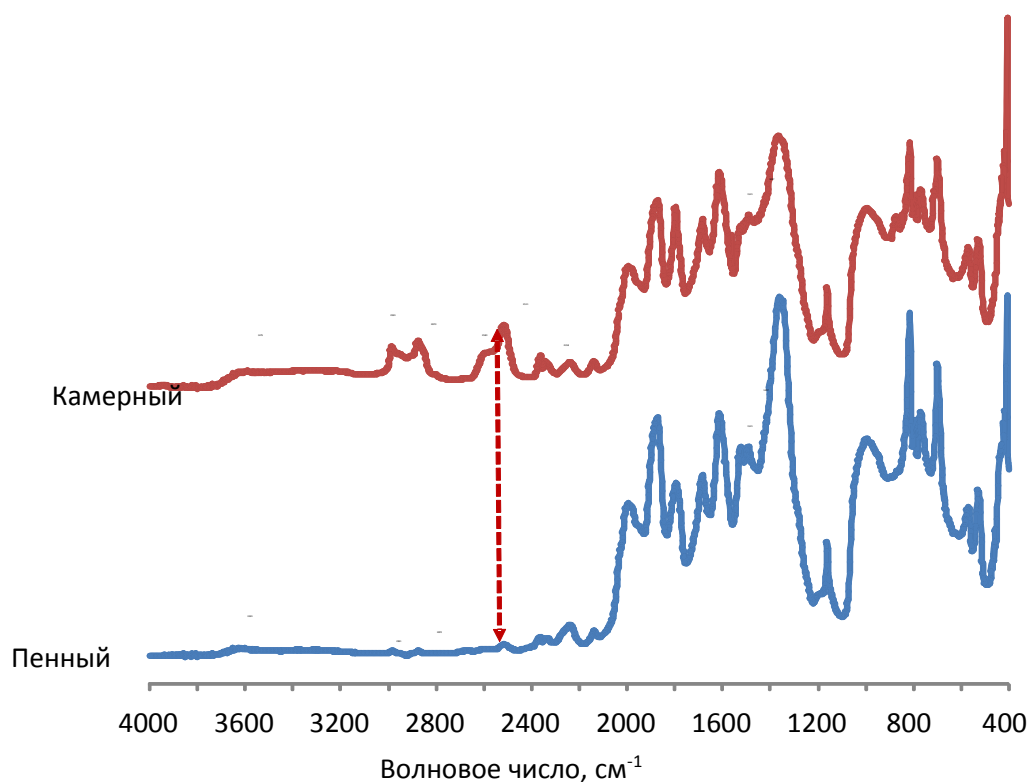


Рис. 4.5. ИК - спектры продуктов флотации

В ИК – спектрах поверхности всех камерных продуктов идентифицировано значительное увеличение интенсивностей серии полос 2358 см^{-1} , 2511 см^{-1} , 2580 см^{-1} относящихся к деформационным вибрациям связи N–H в составе протонированной формы первичного амина [14]. Присутствие молекулярной формы собирателя в данном случае тоже не исключено ввиду наличия полосы около 3475 см^{-1} [14].

Увеличение интенсивности пиков 2880 см^{-1} и 2981 см^{-1} , относимых к колебаниям углеводородного скелета молекулы не может служить подтверждением преобладания (увеличения присутствия) какой-либо из форм сорбции собирателя, поскольку не исключены для обеих.

Сравнение ИК – спектра исходного амина со спектрами соединений, в которых неподеленная электронная пара азота акцептирована электрофильными агентами (например, протоном), показало появление в спектрах этих соединений

полос 2000 см^{-1} и 2500 см^{-1} , отвечающих деформационным колебаниям связи N – H, а также сдвиг полосы соответствующей ее валентным колебаниям ($3300\text{ -}3500\text{ см}^{-1}$) в область более низких частот (3000 см^{-1}). Поэтому основная задача при идентификации той или иной формы сорбции состояла в поиске и анализе соответствующих проявлений в ИК – спектрах.

Для идентификации каких-либо изменений в спектрах диапазон 3000 см^{-1} – 3600 см^{-1} в данном случае малопригоден как для пенных, так и для камерных продуктов флотации, выделенных при различных режимах электрохимической обработки амина из-за слишком низкой интенсивности проявившихся полос поглощения. Кроме того, указанный диапазон спектра перекрывается с интервалом поглощения валентных колебаний связи O – H в составе гидроксил-иона ($3250\text{ –}3600\text{ см}^{-1}$), что делает невозможным корректное отделение сигнала исходящего от амино- групп и вибраций гидроксильной группы (в частности и в составе так называемых силанольных группировок).

Изменения в спектрах кварца пенных продуктов, выделенных при различных режимах обработки идентифицировать также не представляется возможным, поскольку для них и полосы 2000 см^{-1} , и 2500 см^{-1} (как и полосы в диапазоне частот от 3000 см^{-1}) слишком слабо выражены для того, чтобы обсуждать их интегральные характеристики (площади).

Чтобы установить влияние условий электрохимической обработки реагента на сорбцию собирателя поверхностью минерала, для кварца камерного продукта производился расчет интегральной интенсивности полосы поглощения с максимумом 2511 см^{-1} , отвечающей вибрациям связи N – H в составе соединений, в которых неподеленная электронная пара азота акцептирована электрофильными агентами (например, протоном). Из полученных результатов (табл. 4.1) просматривается некоторая тенденция к увеличению площади указанной полосы для спектра поверхности образцов кварца, перешедших в камерный продукт флотации в присутствии электрохимически обработанного реагента в 1,2 раза (при $0,56\text{ А}\cdot\text{ч/л}$) по сравнению с базовым опытом. Это может указывать на

преобладание ионной формы сорбции амина на поверхности кварца, перешедшего в камерный продукт в результате электрохимической обработки собирателя.

Таблица 4.1 - Площадь полосы поглощения 2511 см^{-1} для спектра поверхности образцов кварца камерных продуктов флотации

Режим ЭХО реагента	$S_{2511 \text{ см}^{-1}}$ (среднее значение), отн. ед.
Без обработки	18,1
0,56 А·ч/л	21,41667
0,67 А·ч/л	19,46333
1,33 А·ч/л	20,11333

Таким образом, из результатов ИК-Фурье-спектроскопических исследований 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 [18, 46, 64, 67]. Установлено также, что на поверхности частиц кварца камерного продукта флотации во всех исследованных случаях присутствие ионной формы собирателя выражено значительно сильнее, чем на поверхности частиц кварца пенных продуктов, т.е. на частицах кварца, перешедших в камерный продукт при флотации амином преобладает ионная форма сорбции амина.

Из работ [18, 20, 46, 64] и др. известно, что амин может закрепляться на поверхности кварца в результате электростатической сорбции, хемосорбции, образования водородной связи и дисперсного взаимодействия. 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, что приводит к снижению флотируемости кварца. Присутствие молекулярной формы способствует ослаблению межэлектронного 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 [64].

4.2.2. Изменение поляризации и критической концентрации раствора амина под действием 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 4.6), что свидетельствует об образовании в обработанном растворе молекул амина. В сочетании с ионной формой, молекулы амина улучшают флотируемость кварца [13, 18, 64].

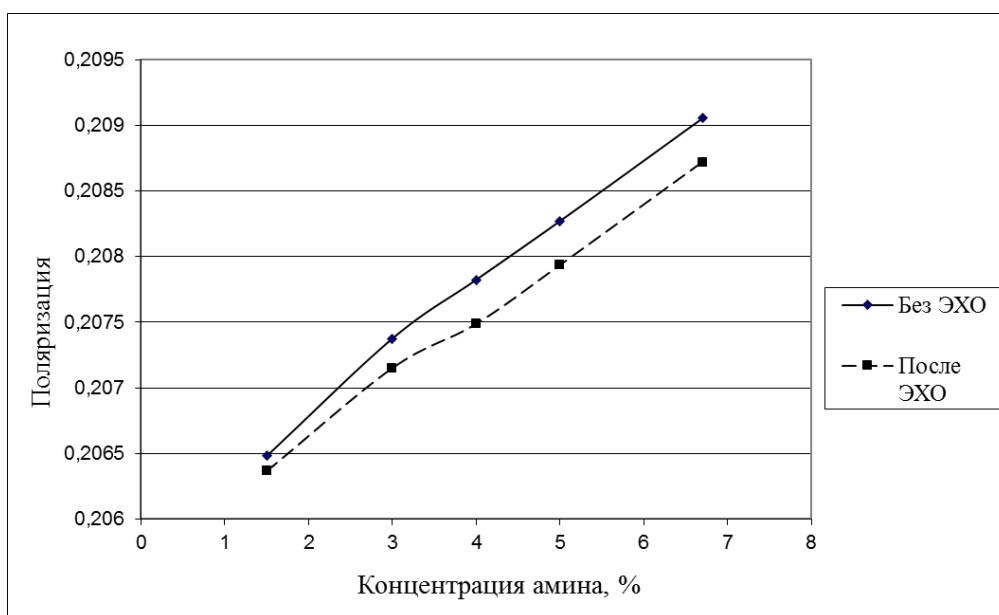


Рис. 4.6. Поляризация раствора амина при разных его концентрациях

Известно, что 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, степень дисперсности труднорастворимых в воде реагентов [20, 76, 80, 83].

Авторами работы [20] была изучена электрохимическая обработка раствора катионного реагента АНП: повысилась активность собирателя и выросла критическая концентрация мицеллообразования реагента. Авторы предполагают, что повышение ККМ катионного собирателя после его электрохимической обработки может быть объяснено увеличением активности ионов и разрушением мицелл под действием электрического поля.

Как известно [22], в мицеллах гидрофильные участки группируются на поверхности, а гидрофобные направлены внутрь (рис.4.7). Поэтому реагент в мицеллярной форме увеличивает гидрофильность поверхности кварца.

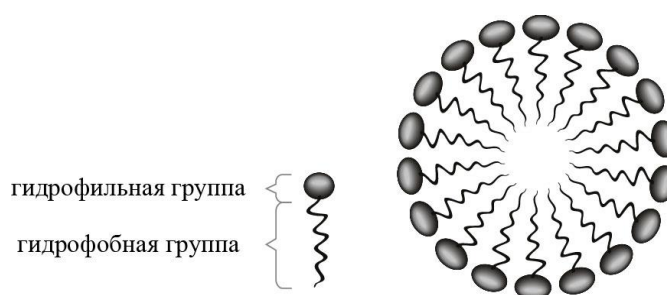


Рис. 4.7. Схематическое строение мицеллы

Критическую концентрацию мицеллообразования 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. 4.8). Следовательно, улучшается собирательная способность реагента-амина за счет разрушения мицеллярных форм и образования ионных и молекулярных форм при его электрохимической обработке.

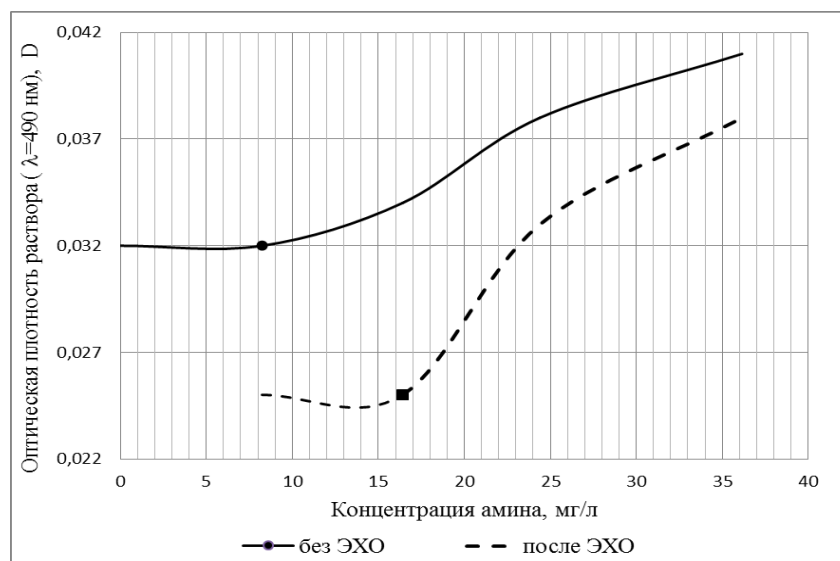


Рис. 4.8. Зависимость оптической плотности растворов флуоресцеина от концентрации обработанного и не обработанного амина

Таким образом, электрохимическая обработка раствора катионного реагента – первичного амина – приводит к повышению критической концентрации мицеллообразования. В результате изменяется соотношение форм амина в растворе и, соответственно, форм их сорбции. Под влиянием электрохимической обработки мицеллы реагента разрушаются и образуются молекулы, которые, наряду с ионами амина, приводят к повышению его собирательной активности и селективности действия.

4.3. Экспериментальное изучение влияния жидкого стекла на флотацию кварца амином

Об активирующем действии малых дозировок жидкого стекла при флотации минералов известно еще с 40-х годов, но механизм активации вскрыт недостаточно [94, 93, 16, 41].

В данной работе проведены экспериментальные лабораторные исследования флотации кварца амином при добавлении жидкого стекла в диапазоне расходов (от 10 до 100 г/т). Было установлено, что максимальное извлечение кварца амином достигается при расходе жидкого стекла 50 г/т (рис.

4.9). Выход кварца в пенный продукт в этих условиях повышается на 7% и составляет 79,5%. При дальнейшем увеличении концентрации жидкого стекла выход пенного продукта снижается.



Рис. 4.9. Выхода кварца в пенный продукт при флотации амином и с добавлением жидкого стекла ($\text{pH} = 9,5$, $C_{\text{амин}} = 8,33$ мг/л)

Электрохимическую обработку 0,1 %-го раствора амина проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке с нерастворимыми титановыми электродами с окисно-рутениевым покрытием при расходе количества электричества от 0,56 до 2,3 А·ч/л. Электрохимическая обработка позволяет снизить расход жидкого стекла с 50 до 20 г/т при высоком извлечении кварца 85,4% (рис. 4.10).

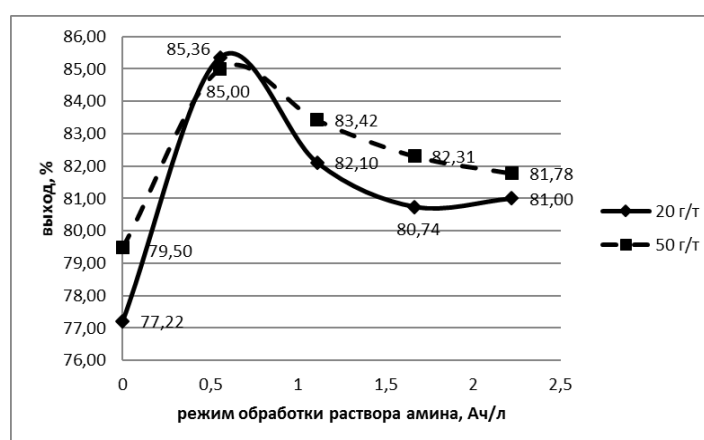


Рис. 4.10. Выхода кварца в пенный продукт при флотации электрохимически обработанным амином и с добавлением жидкого стекла

(рН = 9,5; расход жидкого стекла 20 и 50 г/т, $C_{\text{амин}} = 8,8$ мг/л).

Результаты флотации кварца не обработанным амином с добавлением электрохимически обработанного раствора жидкого стекла показали (рис. 4.11), что обработка при режимах 0,3-2,3 А·ч/л повышает извлечение кварца в пенный продукт на 4%.

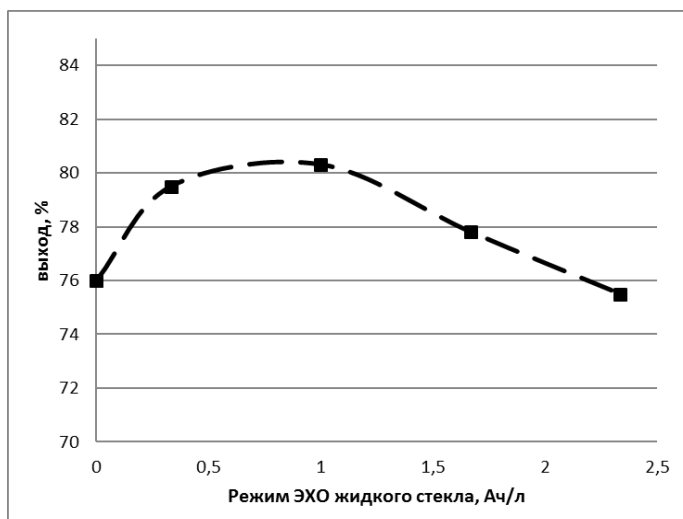


Рис. 4.11. Выход пенного продукта при флотации кварца не обработанным амином при ЭХО жидкого стекла

(рН = 9,5; расход жидкого стекла 20 г/т, $C_{\text{амин}} = 8,8$ 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.

Выводы к главе 4

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 %;

В оптимальном режиме электрохимической обработки реагента (0,56 А·ч/л) расход электроэнергии составит не более 0,9 кВт·ч/т.

Глава 5. Результаты исследований возможности использования электрохимической технологии водоподготовки с целью обессеривания магнетитовых концентратов

В целях изучения возможности снижения содержания серы в магнетитовом концентрате были проведены теоретические и экспериментальные исследования устойчивости сульфидов, окислов и гидроокислов железа. 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.

5.1. Теоретические исследования устойчивости сульфидов, окислов и гидроокислов железа

Особое внимание изучению состояния железа и его различных соединений при взаимодействии с жидкой фазой уделено в работе Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [24]. Авторами представлены реакции, выражающие соотношения различных ионов с магнетитом, гематитом, пирротинном и пиритом, соответствующие уравнения Eh и pH, а также приведены сводные диаграммы полей устойчивости сульфидов, окислов и гидроокислов железа в различных водных системах, составленные в соответствии с правилами Пурбе.

Сводная диаграмма соотношения устойчивости окислов и сульфидов железа при активности растворенной серы, равной 10^{-1} приведена на рис.5.1 [24].

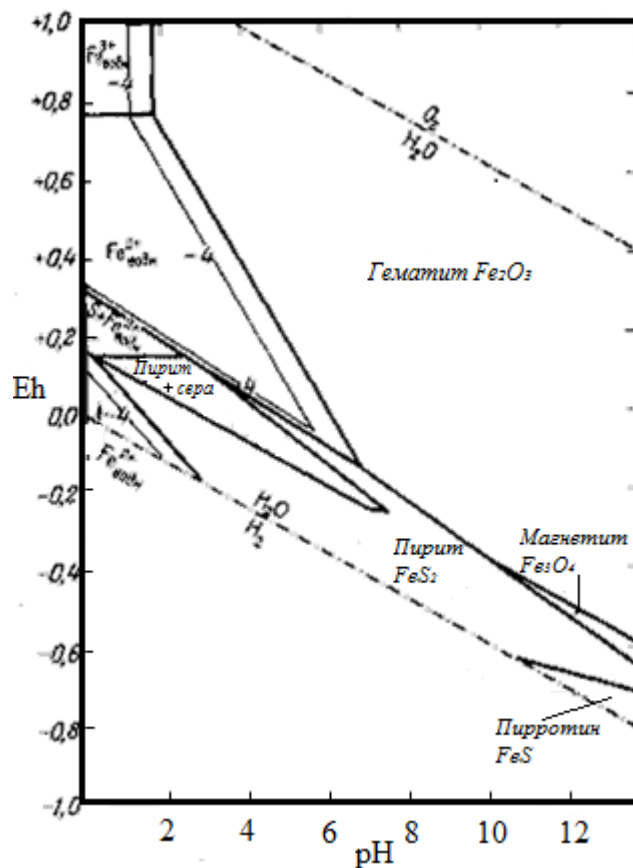


Рис. 5.1. Соотношения устойчивости окислов и сульфидов железа в воде при 25°C и 1 атм общего давления и активности растворенной серы, равной 10^{-1} .

Границы между ионами и твердыми веществами проведены при активности растворенного железосодержащего компонента, равной 10^{-6} . Цифра -4 обозначает логарифм активности ионов железа, который использован здесь с целью показать характер изменения "растворимости".

Диаграмма показывает, что если за критерий устойчивости принять активность растворенного железа, равную 10^{-6} , то при величинах $\text{pH} > 3$ пирит не сможет окислиться с выделением серы. При подобных значениях pH и величине окислительного потенциала, при котором происходит окисление пирита, сера не может стать твердой фазой. Кроме того, преимущественное тяготение поля устойчивости пирита к кислой среде с низкими и средними значениями E_h доказывает, почему в противоположность окисляющим кислотам неокисляющие неорганические кислоты не оказывают воздействия на пирит. Наличие поля

"растворимости" пирита в условиях кислой окислительной среды указывает на возможность растворения пирита в кислом растворе в присутствии окислителей.

Диаграмма, представленная на рис. 5.2 [24], характеризует изменения, которые вызывают снижение суммарной активности растворенной серы до 10^{-6} . Как и следовало ожидать, поля устойчивости сульфидов заметно сокращаются в размерах. В условиях сильно восстановительной среды и при $\text{pH}=8$ в качестве устойчивой фазы появляется пирротин, а область «растворимости» заметно расширяется в сторону повышения кислотности. На основании анализа двух представленных диаграмм можно убедиться, что устойчивые сульфиды впервые образуются при значениях pH , близких к нейтральным, при условии, что в системе появляются ничтожные количества двухвалентной серы.

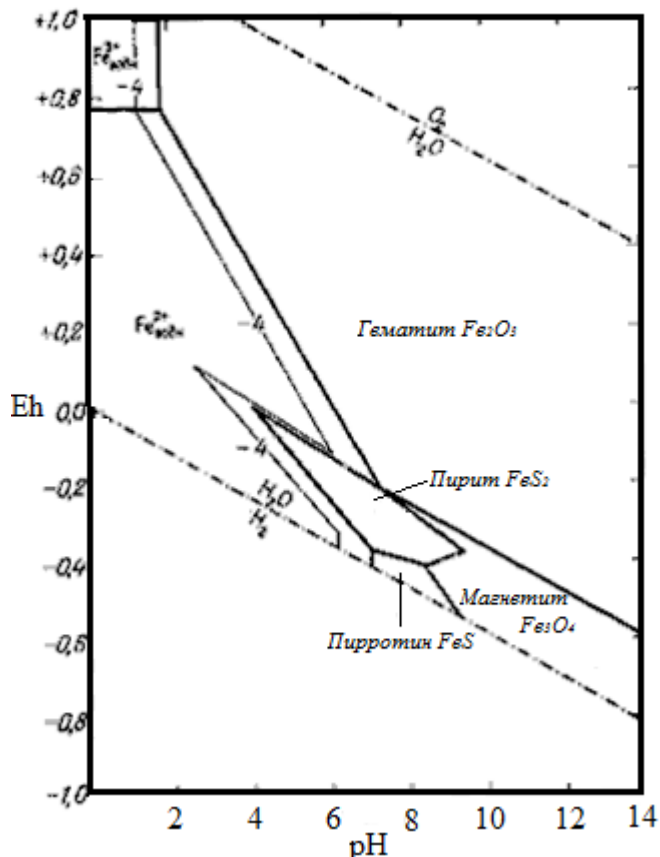


Рис. 5.2. Соотношения устойчивости окислов и сульфидов железа в воде при 25°C и 1 атм общего давления при условии, если $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$.

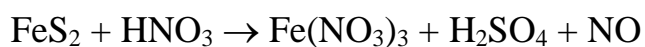
Поле сульфидов сокращается, а в виде устойчивой фазы при средних значениях рН и в сильно восстановительной области появляется FeS. Заметно также расширение области «кислотной растворимости» на более широкий диапазон Eh.

В результате проведения теоретических исследований устойчивости сульфидов железа, а также окислов и гидроокислов железа было установлено, что максимальная устойчивость пирита и пирротина в водных растворителях с низкой концентрацией серы ($\sim 10^{-6}$ моль/дм³) находится в области значений их рН от 4 до 10 при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh от 0 до -450 мВ). С повышением концентрации серы в водных растворителях до 10^{-1} моль/дм³ поле устойчивости сульфидов заметно увеличивается в размерах: область значений рН составляет от 1 до 14 и Eh от +150 до -700 мВ, соответственно. При этом, поле устойчивости магнетита уменьшается в размерах: область значений рН составляет от 11 до 14 при Eh от -450 до -600 мВ, соответственно.

То есть тяготение поля устойчивости пирита к нейтральной и слабокислой среде с относительно низкими значениями Eh обуславливает возможность применения сильных окислителей для его растворения.

На основе анализа для экспериментов в качестве окислителя была выбрана неорганическая азотная кислота.

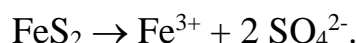
С целью составления уравнения и возможности процесса окисления пирита концентрированной азотной кислотой необходимо определить продукты реакции. Так как HNO₃ является сильным окислителем, пиритная сера будет окисляться до максимальной степени окисления S⁶⁺, а железо – до Fe³⁺, при этом азотная кислота может восстанавливаться до соединений NO или NO₂ (выбираем NO):



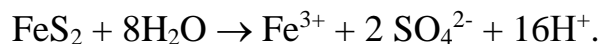
Для уравнения данной реакции примем метод электронно-ионного баланса. Принятый метод электронно-ионного баланса в сравнении с другими методами

(например, метод электронного баланса) позволяет определить количества отданных и принятых электронов без определения степени окисления элементов, учесть влияние среды и автоматически определить нахождение воды в правой или левой части уравнения.

В нашем случае молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы, гидролизом пренебрегаем) и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



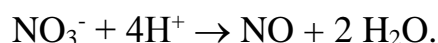
Для того чтобы уравнивать кислород, в левую часть необходимо добавить 8 молекул воды, а в правую – 16 ионов H^+ (среда кислая):



Заряд левой части равен нулю, заряд правой части +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов: $\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} - 15e \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$.

Полуреакция восстановления нитрат-иона: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$.

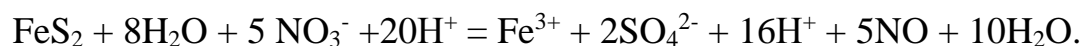
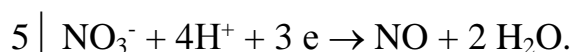
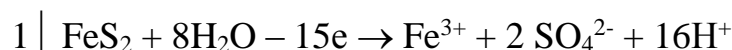
Далее у NO_3^- необходимо отнять два атома кислорода. Для этого к левой части добавим четыре иона H^+ (кислая среда), а к правой – две молекулы воды:



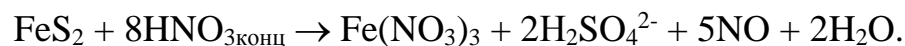
С целью уравнивания заряда к левой части (заряд +3) добавим три электрона:



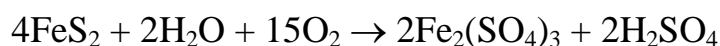
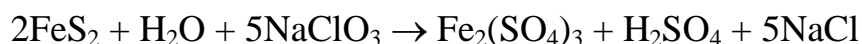
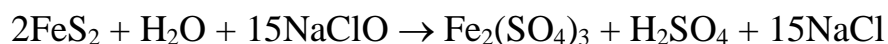
Окончательно имеем:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$ и добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+ получаем молекулярное уравнение реакции:



По аналогичной методике составляем уравнения реакции взаимодействия пирита с водным раствором гипохлорита натрия и растворенным кислородом:



Таким образом, представленные выше уравнения, подтверждают возможность окисления пирита азотной кислотой, растворенным атомарным кислородом и активными формами хлорсодержащих ионов. Окисление пирита происходит с образованием серной кислоты, т.е. с подкислением водной среды, участвующей в данном процессе. Однако необходимо отметить, что при окислении пирита происходит увеличение концентрации соединений серы в растворителе, что способствует расширению области устойчивости в нем пирита.

5.2. Экспериментальные исследования по изучению возможности растворения пирита

На первом этапе экспериментально изучалось влияние исследуемых водных систем и продуктов их электролиза на процесс растворения пирита с определением типа водной системы, являющейся наиболее эффективным его растворителем. Результаты исследований приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Влияние различных водных систем и продуктов их электролиза (при Т:Ж = 1:10) на процесс растворения пирита (время контакта 24 часа).

Исследуемая водная система (100 мл)	Масса растворившегося минерала		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	Eh, мВ	C _{ClO₂} , мг/л	рН	Eh, мВ	C _{ClO₂} , мг/л	
Дистиллированная вода	0,22	2,2	6,27	170	-	5,77	222	-	1,82
Модельная водная система (5 г/л NaCl)	0,26	2,6	6,31	160	-	5,33	223	-	2,15
Анолит из модельной водной системы (5 г/л NaCl)	0,32	3,2	2,2	1200	86,7	4,58	273	0 ÷ 3	2,64
Католит из модельной водной системы (5 г/л NaCl)	0,20	2,0	11,78	-900	-	7,24	242	-	1,65
Раствор ClO ₂ ⁻ (получен электролизом раствора поваренной соли с концентрацией NaCl 5 г/л в бездиафрагменном электролизере)	0,25	2,5	7,4	790	287	5,5	275	0,0	2,06
Концентр. раствор ClO ₂ ⁻ (получен электролизом раствора поваренной соли с концентрацией NaCl 50 г/л в бездиафрагменном электролизере)	0,50	5,0	8,61	830	2900	1,7	522	53,95	4,13
HNO ₃ (1 моль/л)	0,8	8,0	н.о.	н.о.	0	н.о.	н.о.	0	6,61

Из анализа полученных результатов следует, что наиболее эффективное растворение пирита происходит в растворе гипохлорита с концентрацией активного хлора 2,9 г/л и в растворе азотной кислоты с концентрацией HNO₃ – 1 моль/л.

Параллельно в тех же условиях растворялся магнетит, но он 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.

Результаты исследований (табл. 5.2) показывают, что в процессе растворения пирита продуктами электролиза модельной воды с концентрацией 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.

Таблица 5.2 - 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	Eh, мВ	С _{СlO₂⁻} , мг/л	рН	Eh, 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 (1 моль/л)	не опр.	не опр.	-	не опр.	не опр.	-	6,6 (без агитации, 24 часа)

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. 5.3);
- удельное потребление активного хлора растворившимся пиритом с 0,57 до 1,51 г/г (рис. 5.4), определяемое как отношение потребленного активного хлора к массе растворившегося пирита.

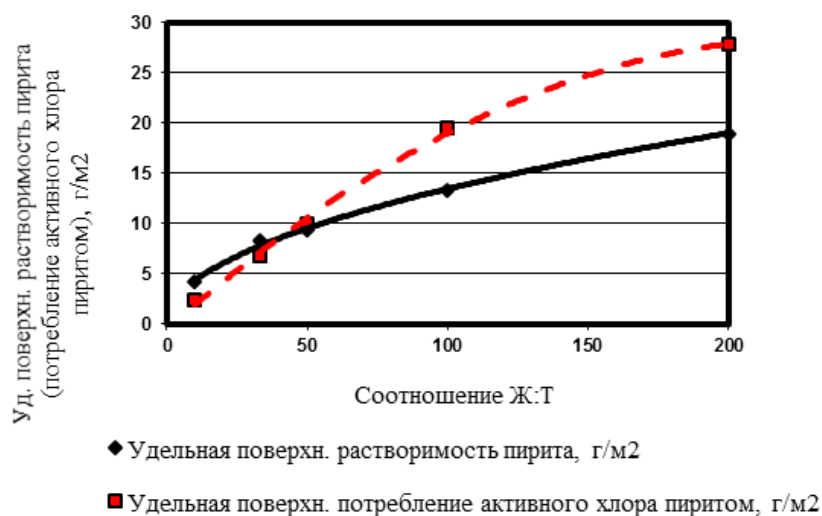


Рис. 5.3 Изменение удельной поверхностной растворимости пирита и удельного поверхностного потребления активного хлора пиритом в зависимости от соотношения массы твердой фазы к массе растворителя

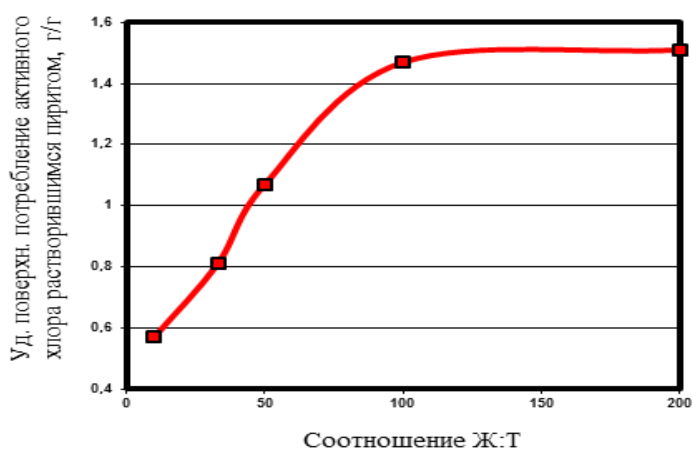
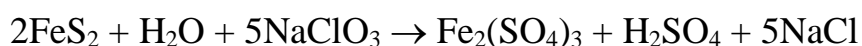


Рис. 5.4. Изменение удельного потребления активного хлора пиритом в зависимости от соотношения массы твердой фазы к массе растворителя

В процессе исследования также установлено, что с увеличением соотношения Т:Ж от 1:200 до 1:10 в процессе растворения пирита происходит резкое снижение величины значений рН жидкой фазы с 6,6 до 1,7 (табл. 5.2). Это объясняется тем, что со снижением величины 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 увеличение концентрации серной кислоты (H_2SO_4) в растворителе, приводящее к снижению величины его рН. Однако 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 увеличением концентрации соединений серы (сульфат-ионов) в растворителе с 1,8 до 8 г/л (рис. 5.5), определенной расчетным методом по данным табл. 5.2. В связи с этим, в дальнейших исследованиях процесса растворения пирита необходимо предусмотреть эксперименты с использованием для растворения пирита растворов гипохлорита с более высокой концентрацией активного хлора (30 – 50 г/л).

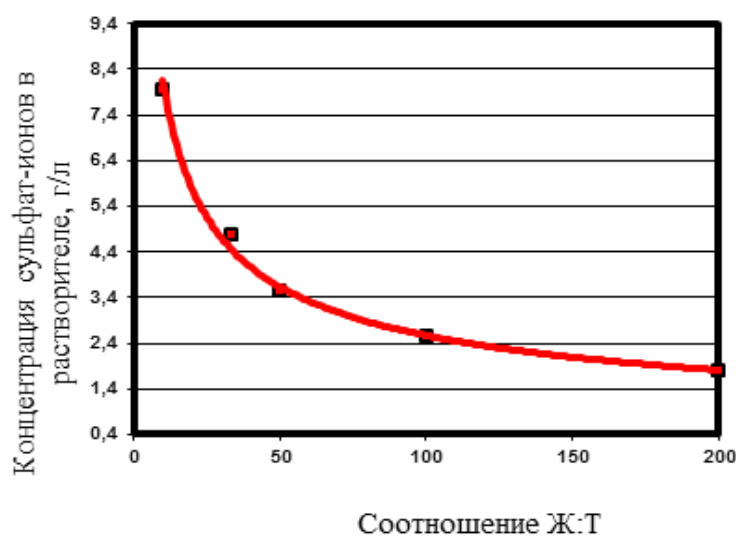


Рис. 5.5. Изменение концентрации сульфат-ионов в растворе в зависимости от соотношения Т:Ж в процессе растворения пирита

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. 5.2).

При агитации (300 об/мин) в течение 5 часов масса растворившегося пирита составляет в растворе активного хлора 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 растворе за 24 часа (табл. 5.2).

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

- отвод окисленных образований железа с поверхности пирита перемешивающим устройством, что способствует свежееобнаженной 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 перемешивании 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. 5.6, 5.7). 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.

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

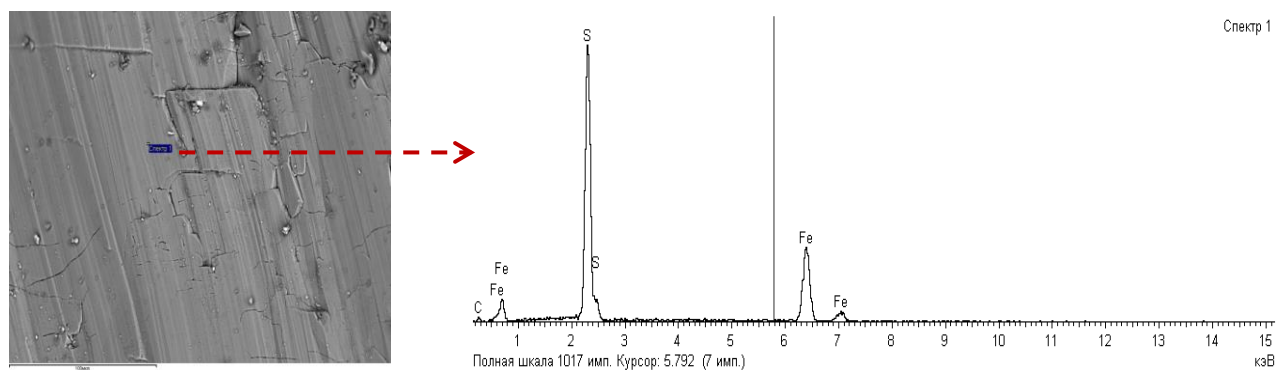


Рис. 5.6. РЭМ-изображение и рентгеновский спектр поверхности исходного пирита

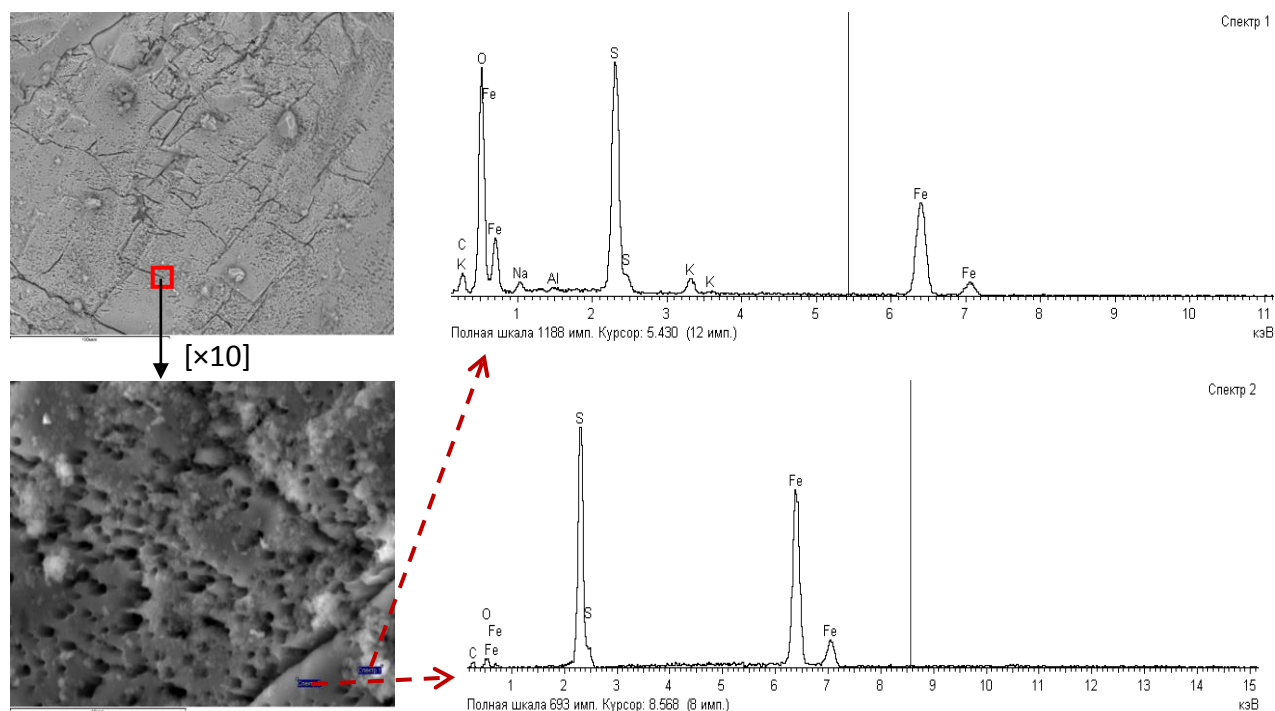


Рис. 5.7. РЭМ-изображения и рентгеновские спектры поверхности пирита после ЭХО

5.3. Экспериментальные исследования снижения содержания серы в магнетитовом концентрате

В качестве оборудования для электрохимической обработки исследуемых водных систем выбран бездиафрагменный стендовый электролизер (табл. 2.9).

Магнетитовый концентрат Ковдорского ГОКа (с массовой долей магнетита 97,5 %) с содержанием серы 0,1 % выщелачивался в исследуемых водных системах в течение 24–72-х часов в статических условиях и 5-ти часов при агитации. Максимальная продолжительность взаимодействия магнетита с исследуемыми растворами при агитации равная 5 ч обусловлена переизмельчением минеральной пробы при более длительном ее перемешивании.

Потери магнетита не превышают 1%; количественный анализ серы в магнетитовом концентрате проводили в испытательном центре ФГУП ЦНИИЧермет методом МАС-спектроскопии.

Из полученных экспериментальных данных следует (табл. 5.3) что в статических условиях за 24 часа удаление серы раствором активного хлора, полученного электролизом, происходит весьма эффективно и составляет 50 %.

Таблица 5.3 - 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.	Характеристика исследуемой водной системы до контакта с минералом			Характеристика исследуемой водной системы после контакта с минералом			Концентрация серы в магнетите, %	Масса удаленной серы из магнетита, %	Уд. поверхн. потребление активного хлора растворившемся пиритом, г/г
			pH	Eh, мВ	С _{СlO₂} ⁻ , мг/л	pH	Eh, мВ	С _{СlO₂} ⁻ , мг/л			
Раствор СlO ₂ ⁻ (электролиз 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	-

Повторная электрохимическая обработка раствора активного хлора в статических условиях его взаимодействия с магнетитом не приводит к снижению содержания серы в магнетите. Так, например, количество удаленной серы из магнетита в статических условиях его взаимодействия с раствором активного хлора прошедшим повторную электрохимическую обработку (через 24 часа) за 48 часов составило 68% от исходной ее массы (остаточная ее концентрация в магнетите 0,032 %), тогда как в условиях взаимодействия пробы с раствором гипохлорита без повторной его обработки количество удаленной серы из

магнетита составило 67 %, обеспечивая остаточную ее концентрацию в магнетите 0,033 %.

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 магнетитовым концентратом 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.

Выводы к главе 5

В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований процесса выщелачивания серы из магнетитового концентрата с применением раствора активного хлора, полученного электролизом, установлено следующее:

1. Тяготение поля устойчивости сульфидов железа к нейтральной и слабокислой среде с низкими значениями E_h обуславливает возможность применения окисляющих неорганических кислот и сильных окислителей для их растворения.

2. Степень растворения пирита за 24 часа в статических условиях в дистиллированной и модельных водах не превышает 4,0 %, в продуктах электролиза модельной воды с концентрацией активного хлора 2,6 – 2,9 г/л она достигает 22,8%. Оптимальное соотношение Т:Ж в процессе выщелачивания пирита в исследуемых растворах активного хлора составляет 1:100 – 1:200.

3. Интенсификация процесса выщелачивания пирита при агитации, обеспечивающего после 5 часов контакта раствора гипохлорита и пирита степень его растворения 38%, удельную поверхностную растворимость 31,4 г/м².

4. Магнетит в условиях проведения экспериментов оказался инертным к исследуемым водным системам, что обуславливает использование продуктов электролиза водных систем для выщелачивания серы из магнетитового концентрата.

5. Установлено, что повторная электрохимическая обработка раствора активного хлора после 2,5 часов его взаимодействия с магнетитовым концентратом при дальнейшей агитации позволяет интенсифицировать процесс снижения содержания серы в нем в 2,9 раза, обеспечивая ее остаточную концентрацию в магнетите равную 0,011 %.

6. Возможность удаления от 30 до 89 % серы из магнетитового концентрата, обеспечивающего снижение содержания в нем серы с 0,1 % до 0,011 - 0,07 %.

Для обработки водных систем дополнительный расход электроэнергии составит 0,5-1 кВт·ч/т.

Таким образом, обосновано использование электрохимически обработанных водных систем для снижения серы в магнетитовом концентрате и показана возможность получения кондиционных (экологически чистых) магнетитовых концентратов с содержанием серы (0,011 – 0,07 %), соответствующих по содержанию серы требованиям мирового рынка.

Заключение

В диссертации на основе результатов, полученных с использованием комплекса современных методов исследования, автором решена актуальная научная задача - раскрыт механизм интенсификации процесса флотационного дообогащения и обессеривания черновых магнетитовых концентратов электрохимическими способами подготовки водных систем и реагентов, обеспечивающими снижение потерь полезного компонента с хвостами и повышение качества магнетитового концентрата.

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 также позволяет 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%.

Литература

1. Department of Mining Engineering UFMG RuaEspirito Santo/ Reagents in iron ores flotation. – 2004.
2. Dowling E. C., Hebbard I, Eisele T. S., Kawatra S. K. Processing of Iron Ore by Reverse Coloumn Flotation // Proceeding of the XXI International Mineral Processing Congress, Rome, July 23-27, 2000. – Vol. B, Oral Session.
3. Harma, Ronald O. Iron Ore Flotation, www.OneMine.org. - 1993.
4. <http://dailycomp.ru/bezobzhigovoe-okuskovanie/1801-sernistye-zhelezorudnye-koncentraty.html>
5. Абрамов А. А. Влияние формы закрепления собирателя на флотацию минерала // Труды научно-технической конференции института «Механобр». Т. 2. - Л.: «Механобр». – 1969. С. 304—307.
6. Абрамов А. А. Теоретическое обоснование механизма и закономерностей действия катионных собирателей при флотации минералов // Цветные металлы. – 2006. - № 12.
7. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра. - 1993.
8. Авдохин В. М., Губин С. Л. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. –№6.
9. Авдохин В. М., Губин С. Л. Основные направления развития процессов глубокого обогащения железных руд // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / Под ред. В. А. Чантурия. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2008. - С. 164 – 179.
10. Авдохин В.М., Губин С.Л. Современное состояние и основные направления развития процессов глубокого обогащения железных руд // Горный журнал. – 2007. - №2. – С.58-64.
11. Авдохин В.М., Губин С.Л. Флотация магнетитовых концентратов катионными собирателями// Горный журнал. – 2006. - №7. – С. 80-84.

12. Арсентьев В.А., Дендюк Т.В. Исследование и разработка технологии флотационно-магнитной доводки магнетитовых // Обогащение руд. - 1987. - №3.
13. Барута Д.С. Ассоциация реагентов в реакциях третичных аминов в водных растворах. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. к.х.н. 2011, Нижний Новгород.
14. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: – 1963. – 590 с.
15. Белаш Ф. Н., Пугина О. В. Повышение извлечения железа на обогатительных фабриках методом флотации // Горный журнал. – 1961. – №3.
16. Берлинский А.И., Шинкаренко Н.М., Калашникова Т.М. О механизме активирующего действия малых доз жидкого стекла при флотации минералов // Труды ИНИГРИ, выпуск 54. - 1963 г.
17. Богданов И.П., Чантурия В.А. Взаимосвязь полупроводниковых свойств гематита с его адсорбционной активностью // Известия вузов. Горный журнал. - 1970. - № 11. - С. 168-170.
18. Богданов О. С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. – М.: Недра. - 1990.
19. Богданов О. С., Михайлова Н. С. О поведении железистых силикатов при флотации железных руд // Обогащение руд. – 1969. - №1. - С. 8 – 13.
20. Богданов О.С., Гольман А.М. и др. Физико-химические основы теории флотации. - М.: Наука. - 1983. - С. 167 - 181.
21. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. В 2 т. Т. 2: Обогащение золотосодержащих руд и россыпей, обогащение руд черных металлов, обогащение горно-химического и неметаллического сырья. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы». - 2007. – 408 с.
22. Буканова Е.Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Учебное пособие. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. - 2006.

23. Варичев А. В., Кретов С. И., Кузин В. Ф. Крупномасштабное производство железорудной продукции в Российской Федерации / Под научн. ред. В. Ф. Кузина. – М.: Издательство «Горная книга». - 2010. – 395 с.
24. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир. – 1968. – 368 с.
25. Геблер И. В., Витюгин В. М., Фукс О.А., Негодина Н.Я. Холодное обессеривание железорудных концентратов // Известия Томского ордена трудового красного знамени политехнического института им. С.М. Кирова. Том 148. - 1967. - С. 101 – 105.
26. Гзогян Т. Н. Особенности состава и строения окисленных железистых кварцитов михайловского месторождения КМА // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. - №4. - С. 3–16.
27. Гзогян Т. Н. Теоретические и экспериментальные исследования получения высококачественных концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. - №4. - С. 389–393.
28. Гзогян Т. Н., Ряполов А.Н., Гзогян С.Р. Изменение структурного состояния железистых кварцитов при механическом воздействии // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. - №4. - С. 126–137.
29. Гзогян Т.Н. Интенсификация магнитной сепарации окисленных железистых кварцитов на основе электрохимических воздействий. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. к.т.н. 1991, Москва.
30. Гзогян Т.Н., Гзогян С.Р., Винников В.А., Чантурия Е.Л. Способ получения высококачественного магнетитового концентрата. Патент на изобретение RUS 2535722 19.07.2012.
31. Гзогян Т.Н., Губин С.Л. Влияние физико-химических факторов на флотационную доводку магнетитовых концентратов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2008. - № 1. - С. 118-125.

32. Гзогян Т.Н., Губин С.Л., Гзогян С.Р., Мельникова Н.Д. О формах потерь железа с отходами обогащения // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2005. - № 6. - С. 100-105.
33. Глембоцкий В. А., Бехтле Г. А. Флотация железных руд. – М.: Недра. – 1964. – 223 с.
34. Губин С.Л. Повышение качества магнетитовых концентратов Михайловского ГОКа с применением колонных флотомашин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – № 7. – С. 355–362.
35. Евтехов В.Д., Евтехов Е.В. Минералого-технологическая оценка перспектив промышленного использования гематитовых кварцитов // Горный журнал. – 2012. – №11. - С. 45 – 51.
36. Железные руды КМА / под ред. В.П. Орлова – М. Геоинформмарк. - 2001. – 616 с.
37. Зимин А.В., Назаров Ю.П., Юрлова Н.А. Флотационная доводка магнетитовых концентратов и экологические аспекты ее воздействия на окружающую среду // Горный журнал. – 2012. – №11. - С. 91 - 96.
38. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии. - Изд. 2-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, Ленингр. отд-ние. - 1974. – 399, [2] с.
39. Каплунов Д.Р., Лейзерович С.Г., Томаев В. К., Сидорчук В.В. О дальнейшем развитии горных работ в бассейне КМА // Горный журнал. – 2011. – №10. - С. 44 - 49.
40. Кармазин В. В., Кармазин В. И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых. (Т. I. Магнитные и электрические методы). - Изд. МГГУ. – Москва. - 2005.
41. Классен В.И., Мао-Цзи-Фань. О механизме действия жидкого стекла при флотации несulfидных материалов // Цветные металлы. - 1959. - №9.

42. Классен В.И., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Чернов Ю.А. Школа по обмену опытом физической активации воды, пульпы и реагентов при обогащении руд // Цветные металлы. – 1971. - № 11.

43. Копкова Е.К., Склокин Л.И. Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетитовых концентратов. // Химическая технология. – 2005. - №11. – С. 25 - 27.

44. Кретов С.И., Губин С.Л., Потапов С.А. Совершенствование технологии переработки руд Михайловского месторождения // Горный журнал. – 2006. - №7. – С. 71-74.

45. Кубарев А.Д., Рыскин М.Я., Митрофанов С.И. и др. Влияние поляризации галенита и халькопирита на величину краевого угла смачивания в растворе бутилового ксантогената калия // Современное состояние и перспективы развития теории флотации. - М.: Наука. - 1979. - С. 69-73

46. Курков А.В. Оценка взаимодействия реагентов с поверхностью минералов пегматитового комплекса с помощью микрокалориметрических измерений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). – 2009. – №6. – С. 338–347.

47. Леонов С.Б., Баранов А.Н. Внедрение электрохимического окисления ксантогенатов на свинцово-цинковой фабрике // Цветные металлы. – 1974. - № 4.

48. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеев Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – Киев. - 1970.

49. Лунин В. Д. и др. Внедрение электрохимической технологии при флотации медно-никелевого фанштейна // ЦИИН «Цветная металлургия». – 1985. - № 1. С. 32 – 34.

50. Лурье Ю.Ю., Генкин В.Е. Электрохимическая очистка сточных вод цехов металлопокрытий // Очистка сточных вод. - М.: Госстройиздат. – 1962. - № 3.

51. Матюха В.В., Мовчан Н.Т. Современное состояние минерально-сырьевой базы черной металлургии Украины // Горный журнал. – 2011. – №4. - С. 65 - 67.
52. Меньшова И.И., Муссил В.В. Лабораторный практикум каф. общей химии и экспериментальной физики НТУ «Харьковский политехнический институт», лаб. работа № 3. - 2004.
53. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. - М.: ИЛ. - 1968.
54. Остапенко П.Е. Обогащение железных руд. - М.: Недра, 1977.
55. Патент № RU 2012134245. В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.И. Каплин, Е.С. Томская. Способ очистки магнетитовых концентратов от серы электролитическими растворами гипохлорита.
56. Патент № RU 2189867. Е.Е. Каменева, Н.М. Филимонова, Г.П. Андронов, В.А. Иванова. Способ доводки магнетитовых концентратов.
57. Патент № RU 2298587. И.П. Морозов, М.Ю. Лопатин. Способ переработки сульфидных медьсодержащих полидисперсных материалов.
58. Патент № RU 2309009. В.И. Аникеев, Н.С. Белобров, А. Ермакова, П.Е. Микенин, Р.Н. Питеркин, Р.Ш. Просвирнин. Способ осуществления реакций окисления органических соединений.
59. Патент № RU 2313400. С.А. Щелкунов, О.А. Малышев. Способ флотационной очистки магнетитовых концентратов от серы.
60. Патент № RU 2385954. В.В. Кармазин, В.М. Авдохин, С.Б. Татауров, Т.Н. Гзогян, И.В. Палин. Способ окисления сульфидных минералов.
61. Пивень, В.А., Дендюк Т.В., Калиниченко А.Ф. Применение обратной катионной флотации для доводки концентратов магнитного обогащения кварцитов Ингулецкого ГОКа // Горный журнал. Специальный выпуск. – 2003.
62. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. – М.: Издательство «Наука». – 1965.

63. Рыскин М.Я., Митрофанов С.И. Влияние заряда поверхности сульфидных минералов на адсорбцию реагентов-собирателей // Известия АН ТаджССР. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1966. - №2. - С. 8-12.

64. Рябой В.И. Катионные реагенты // Богданов О.С., Гольман А.М. и др. Физико-химические основы теории флотации. - М.: Наука. - 1983. - С. 167 - 181.

65. Самхарадзе Н.Я. Интенсификация флотационного обогащения продуктов магнитной сепарации железистых кварцитов на основе электрохимического кондиционирования пульпы: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.15.08/ Самхарадзе Нугзар Яшаевич. – Москва. - 1984. – 175 с.

66. Самхарадзе Н.Я., Чантурия В.А., Пилипенко Э.П. Применение электрохимической обработки пульпы при прямой флотации хвостов магнитной сепарации Михайловского ГОКа // Совершенствование техники и технологии переработки минерального сырья. – М.: ИПКОН АН СССР. 1982. – С. 79-85.

67. Северов В.В. Разработка процесса обратной флотации железистых кварцитов с использованием катионных и неионогенных собирателей: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 25.00.13: защищена 30.03.2011 / Северов Вячеслав Вячеславович. – Москва. - 2011. – 215 с.

68. Сентемова В.А. Флотация в схемах обогащения магнетитовых руд // Обогащение руд. - 2007. - №2.

69. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. Под редакцией О. С. Богданова, Москва, Недра. – 1983.

70. Справочник. Технологическая оценка минерального сырья. В 4-х книгах / Под ред. П.Е. Остапенко – М.: Недра, 1990-1991.

71. Стась Н. Ф. Химическая очистка железных руд от примесей // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1.

72. Толкушев А.Г., Гридасов И.Н., Рудская Л.В., Костромина Л.П. О подготовке магнетитового концентрата ОАО «Михайловский ГОК» для технологии производства металлизированной продукции // Известия Курского государственного технического университета. - 2009. - № 1 (26).

73. Толкушев А.Г., Гридасов И.Н., Рудская Л.В., Костромина Л.П. О подготовке магнетитового концентрата ОАО «МихайловскийГОК» для технологии производстваметаллизованной продукции // Известия Курского государственного технического университета. - 2009. - № 1
74. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. - Л.: «Химия». - 1968.
75. Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е. Электрохимия сульфидов: Теория и практика флотации – М.: Наука. - 1993. – 206 с.
76. Чантурия В. А., Лунин В. Д. Электрохимические методы интенсификации процесса флотации. - М.: Наука. - 1983.
77. Чантурия В.А. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / Под ред. В. А. Чантурия. – М.: Издательский дом «Руда и металлы».- 2008.- С. 5 – 22.
78. Чантурия В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Обогащение руд. – 2000. - №6. – С.3-8.
79. Чантурия В.А. Теоретические основы электрохимической обработки флотационных пульп // Переработка минерального сырья. - М.: Наука. - 1976. - С. 202-211.
80. Чантурия В.А., Дмитриева Г.М., Трофимова Э.А. Интенсификация обогащения железных руд сложного вещественного состава. – М.: Наука. - 1988. - 206 с
81. Чантурия В.А., Какулия Д.В., Белоусов Ю.М. и др. Электрохимическая технология на Среднеуральской технологической обогатительной фабрике // ЦНИИН «Цветная металлургия». – 1971. - № 20.
82. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Каплин А.И. Электрохимическая технология выщелачивания серы из магнетитового концентрата // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – №5. - С. 75–83.

83. Чантурия В.А., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. - М.: Наука. – 1977. - 160 с.

84. Чантурия В.А., Трофимова Э.А., Двойченкова Г.П. и др. Теория и практика применения электрохимического метода водоподготовки с целью интенсификации процессов обогащения алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2005. - № 4.

85. Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р. Особенности сульфидной минерализации железистых кварцитов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2009. - №5. – С. 98 – 101.

86. Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р., Рязанцева М.В., Томская Е.С., Вишкова А.А., Новикова Н.Г., Краснов А.Н. Современное состояние и способы повышения эффективности обогащения железистых кварцитов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). – 2012. – №12. – 48 с.

87. Шапиро Р.Б., Чернопяттов С.Ф. Состояние и перспективы обогащения железных руд в СССР // Труды института Механобр, вып.3. – 1958. - 100 с.

88. Шафеев Р.Ш., Сальников М.А., Чантурия В.А. и др. Промышленные испытания метода предварительной электрохимической обработки ксантогената перед подачей в процесс флотации // ЦНИИН «Цветная металлургия». – 1970. - № 8.

89. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Сальников М.А. и др. Применение электрохимической обработки в процессе флотации // Электронная обработка материалов. - 1971. - № 2. - С. 45 – 51.

90. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Стуруа Р.И. и др. Применение электрохимических методов в процессе флотации. - М.: Цветметинформация. - 1971. - 68 с.

91. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Стуруа Р.И. и др. Промышленные испытания электровосстановления пульпы на Белоусовской обогатительной фабрике // ЦНИИН «Цветная металлургия». - 1970. - №8.

92. Шумская Е.Н., Поперечникова О.Ю. Разработка эффективной технологии обогащения окисленных железистых кварцитов// Горный журнал. – 2012. – №11. - С. 52 - 55.

93. Эйгелес М.А. О механизме действия жидкого стекла при флотации // Цветные металлы. -1945. - №6.

94. Эйгелес М.А. Основы флотации несulfидных минералов. - М.: Металлургиздат. - 1950. – 285 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Дирекция по техническому развитию
рудных активов
тел.: +7 (495) 2320727 # 1347
e-mail: VP_PA_Steel2@evraz.com

УТВЕРЖДАЮ

Директор дирекции по техническому
развитию рудных активов


В.Н. Щеглов

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Журавлевой Елены Семеновны на тему: «Научное и экспериментальное обоснование электрохимических методов повышения технологических показателей переработки черновых магнетитовых концентратов»

Настоящая справка о том, что на основе анализа результатов диссертационной работы Журавлевой Е.С. выявлено наличие нового подхода к использованию способа электрохимической подготовки водных систем и реагентов в процессах флотации железистых кварцитов и обессеривания магнетитовых концентратов.

Результатом работы является набор технологических приемов электрохимической обработки, способствующих получению особо чистых железных концентратов, за счет повышения селективности разделения и удаления вредных примесей в виде силикатов и серосодержащих минералов.

Предлагаемая технология может найти свое применение при создании сырьевой базы производства ГБЖ (Горячебрикетированное железо).

Результаты работы Журавлевой Е.С., обозначенные в диссертационной работе на тему «Научное и экспериментальное обоснование электрохимических методов повышения технологических показателей переработки черновых магнетитовых концентратов» рекомендовано использовать при формировании перспективных планов развития ООО «Евраз-Холдинг», учитывающих возможности производства высококачественных железных концентратов и имеющие задачи по снижению содержания в них силикатов и серы.

Главный менеджер технической дирекции


С.Л. Читалов