ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»» (НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

ПОПЕРЕЧНИКОВА ОЛЬГА ЮРЬЕВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель к.т.н., доктор наук Франции, профессор Филиппов Лев Одисеевич

Москва – 2017

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ	
ОБОГАЩЕНИЯ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ ГЕМАТИТОВЫХ РУД	10
1.1. ВЛИЯНИЕ ВЕШЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГЕМАТИТОВЫХ РУЛ НА ВЫБОР	
технологии их обогащения	10
1.2. ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ГЕМАТИТОВЫХ РУД	16
1.2.1. ФЛОТИРУЕМОСТЬ СИЛИКАТОВ	20
1.2.2. ДЕПРЕССОРЫ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА	21
1.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ И МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ КВАРЦА ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД	25
1.4. ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ АМИНА, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ФЛОТАЦИОННОГО РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ	31
1.5. ВЫВОДЫ	
2. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУДЫ	35
2.1.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	35
2.1.2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	
2.1.3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ	
2.2. ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ РУДЫ	
2.3. ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУДЫ	40
2.4. МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАВНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ	43
2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ	53
2.4.1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ РУДЫ В ТЯЖЁЛЫХ СУСПЕНЗИЯХ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ	
2.4.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ РУДЫ РАЗЛИЧНОЙ КРУПНОСТИ МАГНИТНЫМИ МЕТОЛАМИ ОБОГАШЕНИЯ	
2.4.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТО-ФЛОТАПИОННОГО МЕТОЛА	61
2.5. ВЫВОДЫ ПО ВТОРОМУ РАЗДЕЛУ	
3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕЛОВАНИЯ ПРЯМОЙ АНИОННОЙ И	
ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИЙ	65
3.1. ПРЯМАЯ АНИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ МИНЕРАЛОВ	65
3.2. ОБРАТНАЯ ФЛОТАЦИЯ КВАРЦА КАТИОННЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ	71
3.3. ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕМУ РАЗДЕЛУ	77

4. ФЛОТАЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	
МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РУДЫ	78
4.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	79
4.1.1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	79
4.1.2. ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	
4.1.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ	84
4.1. ХАРАКТЕРИСТИКА АМФИБОЛА	
4.1.1. АНАЛИЗ АКТИНОЛИТА С ПОМОЩЬЮ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ	
4.1.2. АНАЛИЗ АКТИНОЛИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ	
4.2. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТОРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	91
4.2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	91
4.2.1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ-ЖИДКОСТЬ	91
4.2.1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ-ЖИДКОСТЬ	92
4.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ АМФИБОЛ- ЖИДКОСТЬ	94
4.2.3. ИЗМЕРНЕИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	95
4.2.3.1. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ	95
4.2.3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	96
4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИНОЛИТА	98
4.3.1. МОДЕЛЬ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ)	98
4.3.2. ВЛИЯНИЕ ДИАМИНА НА ФЛОТАЦИЮ АКТИНОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ КРАХМАЛА	99
4.3.3. ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛАМИНА И КРАХМАЛА НА ФЛОТАЦИЮ АКТИНОЛИТА	100
4.3.4. ВЛИЯНИЕ СПИРТА, КАК НЕИОНОГЕННОГО РЕАГЕНТА НА АДСОРБЦИЮ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИНОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ КРАХМАЛА	101
4.4. ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОМУ РАЗДЕЛУ	105
5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ	
ГЕМАТИТОВЫХ РУД ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО	
РЕЖИМА	106
5.1. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ МИНЕРАЛОВ ПУСТОЙ ПОРОДЫ	106
5.2. ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ДЕПРЕССОРОВ ГЕМАТИТА	110
5.3. ВЫВОДЫ ПО ПЯТОМУ РАЗДЕЛУ	112

6. ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ	
ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ИНГУЛЕЦКОВ	2»
С УЧЕТОМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ	
6.1. ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ	113
6.1.1. ПАРАМЕТРЫ ДРОБЛЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РУДЫ	114
6.1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ	
6.1.3. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ	
6.2. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ООС (ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ)	136
6.2.1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ФЛОТОРЕАГЕНТОВ С УЧЕТОМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ БЕЗОПАСНОСТИ	
6.2.2. ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОЖК НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	140
6.3. ВЫВОДЫ ПО ШЕСТОМУ РАЗДЕЛУ	147
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЯ	
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ПАТЕНТ «СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ»	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 ПАТЕНТ «СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА»	160
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ	
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ИНГУЛЕЦКОЕ» НА НДУ КГОКОР	161

введение

Актуальность. В настоящее время, мировое истощение запасов богатых магнетитовых руд остро ставит решение задачи переработки труднообогатимых гематитовых руд.

В процессе добычи и переработки магнетитовых руд на железорудных предприятиях доля гематитовых руд достигает 10-30 %, которые на 90% теряются с хвостами переработки. Одним из популярных и наиболее доступных способов переработки тонко вкрапленных окисленных кварцитов является магнитная сепарация в высокоинтенсивном магнитном поле. Однако существует ряд недостатков магнитного обогащения для тонко вкрапленных руд: низкая контрастность магнитных свойств рудных и нерудных минералов, вследствие, наличия большого количества сростков при грубом измельчении руды; слабая селективность магнитного обогащения при тонком измельчении руды; нестабильность процесса из-за изменчивости вещественного состава и вкрапленности окисленных кварцитов. Поэтому использование метода обратной катионной флотации для переработки труднообогатимых руд является актуальным и селективным способом, позволяющим получать товарные железные концентраты с высоким извлечением.

Помимо, повышения эффективности разделения минералов, существует необходимость соблюдения экологических норм производственных процессов, а именно минимизации ассортимента и токсичности используемых реагентов.

Высокая конкуренция на мировом рынке железосодержащего сырья непрерывно повышает требования к качеству концентратов. Комбинаты, выпускающие товарную железосодержащую продукцию, вынуждены модернизировать свои технологические режимы. В мире существует значительное число новых проектов добычи гематитовых руд, реализация которых позволит не только компенсировать выбывающие ресурсы, но и обеспечить необходимый (с точки зрения прогнозного расширения мирового производства стали) рост добычи железа.

Интенсификация обратной катионной флотации окисленных железистых кварцитов попутной добычи является наиболее актуальной задачей и экономичным источником роста производства концентратов без увеличения объемов добычи магнетитовых руд.

Цель работы. Разработка технологии обратной катионной флотации окисленных железистых кварцитов, обеспечивающей повышение селективности разделения силикатов и оксидов железа.

Идея работы. Повышение селективности флотации тонко вкрапленных железистых кварцитов на основе изучения кристаллохимических особенностей силикатного комплекса, механизмов действия специфического депрессора гематита и сочетания реагентов различной молекулярной структуры.

Задачи исследований:

1. Изучить текстурно-структурные особенности и минералогические характеристики тонко вкрапленных гематитовых руд, для определения путей повышения селективности разделения силикатов и оксидов железа в присутствии специфического депрессора;

2. Разработать высокоинтенсивный режим обратной катионной флотации тонко вкрапленных гематитовых руд, используя методы математического планирования эксперимента для оптимизации флотационных и технологических параметров обогащения окисленных железистых кварцитов.

3. Оценить воздействие используемых флотационных реагентов на окружающую среду и определить метод анализа концентрации используемых флотационных реагентов в водной фазе продуктов обогащения и в воздухе рабочей зоны (рабочая зона приготовления реагентов и рабочая зона над флотационной машиной).

Методы исследований. Для определения основных элементов и их оксидов был использован физический метод химического анализа – атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6500, Thermo Scientific. Изучение фазового минерального состава пробы руды и продуктов обогащения методами рентгенофазового анализа проводился с применением настольного дифрактометра D2 PHASER и Brucker D8 Advance. Для морфологических исследований и микроанализа минерального комплекса был использован сканирующий электронный микроскоп JEOL J7600F. Исследования структурной особенности минералов проводились методом инфракрасной спектроскопии (BRUKER EQUINOX55). Измерение электрокинетического потенциала ζ (дзетапотенциал) выполнялось методом электрофореза использованием аппарата с Zetameter САD IV (CAD Instruments). Флотационные исследования были реализованы: в микроячейке MINEMET на мономинеральных фракциях; на рудном сырье в лабораторной пневмомеханической флотационной машине и в полупромышленных условиях. Для исследования многофакторных зависимостей: руда – параметры работы лабораторной флотационной машины – среднеквадратические отклонения признаков разделения железа и диоксида кремния использована матрица планирования второй степени. Определение концентрации флотореагентов в водной фазе пульпы отвальных хвостов были выполнены следующими методами: спектрофотометрическим (СФМ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Научная новизна:

1. На основании детального изучения текстурно-структурных особенностей и минералогических характеристик тонко вкрапленных окисленных железистых кварцитов, предложен альтернативный депрессор гематита – модифицированный КМЦ – с перераспределенным соотношением карбоксильных и гидроксильных функциональных групп обладающий избирательной способностью при наличии в силикатном комплексе Fe-Mg амфиболов.

2. Впервые показано повышение селективности катионной флотации окисленных железистых кварцитов за счет управления кинетикой массопереноса молекул и агрегатов реагента к поверхности минерала изменением скорости вращения импеллера. При этом упрочняется адсорбционный слой за счет синергетического эффекта.

 Предложен механизм образования амин–спиртовых комплексов за счет стабилизации межмолекулярными водородными и дисперсионными взаимодействиями

4. Предложен новый механизм соадсорбции амин–спиртовых комплексов, использующий разницу в энергетически гомогенной периодически организованной поверхности кварца и неоднородной поверхности амфиболов, которая определяется распределением катионов по различным кристаллографическим позициям на границах раскола алюмосиликатов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Установленные механизмы неселективной депрессии гематита и железосодержащих амфиболов крахмалом;

 Экспериментально установленная корреляционная зависимость между состоянием собирателя и гидродинамическим режимом флотации в пневмомеханической флотационной машине; Высокоселективная флотационная технология обогащения тонко вкрапленных гематитовых руд, позволяющий получать товарные железные концентраты с извлечением от руды – более 80%;

4. Определен метод анализа амин-ионов для производственного экологического мониторинга.

Практическое значение работы.

На основании детального изучения текстурно-структурных особенностей и минералогических характеристик, тонко вкрапленных окисленных железистых кварцитов, предложен альтернативный депрессор гематита – модифицированный КМЦ, обладающий избирательной способностью по отношению к железистым амфиболам.

Обоснованы оптимальные параметры (расход воздуха, скорость вращения импеллера, расход катионного собирателя) обратной катионной флотации гематитовых руд.

Разработана в лабораторных условиях, опробована в полупромышленных условиях и запатентована технология обогащения окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое», в результате которых получен концентрат с содержанием железа **66,52%**, при извлечении – **83,76%**. В процессе полупромышленных испытаний разработана методика определения остаточного содержания амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде.

Достоверность научных положений, выводов И рекомендаций. Обеспечиваются большим объемом лабораторных И полупромышленных исследований на основании подтвержденных стандартизированных методик. Во время исследований было использовано современное аналитическое И технологическое оборудование. Проанализированы последние достижения в области обогащения тонко-вкрапленных окисленных железистых кварцитов методом обратной катионной флотации.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы поэтапно обсуждены на: IX Конгресс обогатителей стран СНГ (г. Москва, 2013г.); международная научно-практическая конференция «РИВС-2014» (г. Санкт-Петербург, 2014г.); международная научно-техническая конференция «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (г. Санкт-Петербург, 2015г.), 5th International conference NAMES 2016 «New achievements in material and environmental sciences» (г. Нанси (Франция), 2016г.).

Личный вклад автора. Автором поставлены основные задачи работы, под руководством и личном участии выполнен вещественный анализ минерального комплекса, проведены лабораторные и полупромышленные исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты исследований опубликованы в 4 печатных работах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 3, получено 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа общим объемом 150 страниц состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 150 источников, включает 55 рисунков и 48 таблиц.

Благодарности. Диссертант выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Л.О. Филиппову и профессору И.В. Филипповой кафедры обогащения полезных ископаемых института НИТУ МИСиС за значимую помощь, оказанную на всех этапах работы; особо признателен генеральному директору А.В. Зимину и ведущему научному сотруднику Е.Н. Шумской СП ЗАО «ИВС» за ценные замечания, поддержку и мотивацию; благодарен за методическую помощь директору по НИР А.В. Богдановичу «Механобр-Инжиниринг», инженеру-минералогу А.В. Купцовой СП ЗАО «ИВС»; признателен за содействие в организации проведения исследовательских работ на территории Украины директору М.А. Зябреву предприятия «РАПИД».

1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ОБОГАЩЕНИЯ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ ГЕМАТИТОВЫХ РУД

В настоящее время, в виду истощения запасов богатых железосодержащих руд и высокой конкуренции на мировом рынке железорудного сырья требования к качеству железных концентратов непрерывно возрастают. Производители железорудной продукции вынуждены модернизировать свои технологические схемы.

В процессе добычи и переработки магнетитовых руд на отечественных железорудных предприятиях доля окисленных руд достигает 10-30 %, которые на 90% теряются с хвостами переработки магнитного обогащения или складируются в виде отвалов [1]. Вовлечение в переработку окисленных железистых кварцитов является наиболее перспективным и экономичным источником роста производства концентратов. В тоже время за рубежом начиная с 70 годов прошлого столетия активно строятся и успешно эксплуатируются предприятия по обогащению окисленных железных руд различного вещественного состава [2].

Различные типы руд отличаются минеральным составом и текстурноструктурными особенностями, что обуславливает необходимость применения различных методов и технологий их обогащения. Соответственно выбор метода обогащения гематитовых руд предопределяется ее вещественным составом, характером вкрапленности минералов, контрастностью их свойств и эффективностью селекции применяемых процессов [13, 103].

1.1. ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГЕМАТИТОВЫХ РУД НА ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Производство концентратов с высоким содержанием железа и низким уровнем примесей из тонко вкрапленных гематитовых руд требует тонкого помола руды и высокой точности разительного признака. Во всех обогатительных процессах разделение минералов идет не по прямому признаку-содержанию полезных компонентов, а по косвенному –плотности, магнитной восприимчивости, которые в той или иной степени связаны с прямыми признаками.

Большую часть месторождения железных руд можно разделить на магнетитовые и гематитовые руды, обогащение которых производится разными методами. При этом магнетитовые руды даже, тонко вкрапленные относятся к легкообогатимым магнитными или магнито-флотационными методами, а вот обогащать сложнее. По своим гематитовые руды текстурно-структурным особенностям они делятся на руды с тонкой, средней и крупной вкрапленностью. По содержанию железа они разделены на бедные руды (содержат до 40% железа), руды среднего качества (40-50% железа) и богатые руды (50-60% железа и более). Богатые руды — в массиве крупно- и средне вкрапленные, бедные руды — тонко вкрапленные.

Богатые руды как правило не подвергаются дополнительному обогащению, а напрямую отправляют на металлургические заводы. В мировой практике для концентрации железных минералов из бедных руд в зависимости от вкрапленности минералов используют гравитационные, магнитные и флотационные процессы, а также их комбинацию (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Критерии выбора разделительных признаков при обогащении железистых кварцитов [14]

Признаки разделения по плотности и магнитной восприимчивости – объёмные, его величина не зависит от характера распределения полезных компонентов в куске или зерне руды. Флотация разделяет частицы минералов в зависимости от состояния их поверхности, что дает возможность извлекать с высокой эффективностью в пенные продукты свободные от сростков минералы стадиально по мере измельчения руд.

К недостаткам магнитных методов разделения минералов из тонко вкрапленных слабомагнитных гематитовых рудах, которые являются также объемными относятся:

- низкая контрастность магнитных свойств рудных и нерудных минералов вследствие наличия большого количества сростков при грубом измельчении руды [16];
- слабая селективность магнитного обогащения при тонком измельчения руды до 90-95% класса -0,045мм, при этом содержание класса 10 мкм может достигать 30% и выше [15];
- нестабильность процесса из-за изменчивости вещественного состава и вкрапленности окисленных кварцитов [16];
- необходимость установки магнитных сепараторов для выделения минералов
 с высокой магнитной восприимчивостью [17];
- высокая энергоемкость процесса [7].

В целом, магнитное разделение является наиболее часто используемым методом при обогащении магнетитовых руд. В настоящее время разработано несколько конструкций высоко градиентных магнитных сепараторов для обогащения окисленных руд (гематита, лимонита, таконитов), тем не менее по эффективности и производительности они сильно уступают гравитационным и флотационным методам, особенно на тонко вкрапленных рудах [18]. В 80-х годах ХХ ст. в СССР приоритетной была признана технология обогащения гематитового сырья, измельченного до крупности частиц менее 74 мкм, в сильном магнитном поле [104]. Она должна была обеспечить общее содержание железа в концентрате до 62 %. Началось строительство КГОКОРа, который планировался к вводу в действие в конце 80-х – начале 90-х годов ХХ ст. Сырьевой базой для комбината было определено Валявкинское месторождение с разведанными запасами гематитовых кварцитов около 1 млрд. т. Однако в связи с распадом СССР строительство комбината было остановлено. В настоящее время проектная технология обогащения гематитовых кварцитов вряд ли будет реализована, главным образом, в связи с недостаточно высоким качеством конечного концентрата (содержание железа 60-62%), низким извлечение (65-70%) и высокой энергоемкостью процесса обогащения.

Область Беллари-Хоспет в Индии наделена большими запасами хорошего качества железной руды. Железные руды в этом регионе хотя являются богатыми по

содержанию железа, но страдает от двух недостатков. Одним из них является высокое содержание алюминия в железной руде и второй мягкость руды, что приводит к образованию огромного количества шламов при добыче и обогащении. На фабрике №2 перерабатывают в год 10 млн. тонн низкосортной железной руды обогащение которой осуществляется методом мокрой магнитной сепарацией. В процессе переработки низкосортной железной руды до 30% (3,25 млн тонн в год) материала складируется в хвостохранилище как шлам. Отброшенные шламы содержат примерно от 46% до 53% Fe, от 7% до 8% оксида алюминия и от 9% до 10% диоксида кремния. Главные рудные минералы в них представлены гематитом, гётитом и мартитом, а породообразующие кварцем и каолином. Эти шламы содержат 70% - 80% класса-25 мкм. Были проведены исследования по обогащению этих шламов методом высоко градиентной магнитной сепарации и обратной катионной флотации. Результаты приведены в таблице 1.1. [6].

Таблица 1.1 – Сравнительные результаты магнитного и флотационного обогащения продукта из шламонакопителя обогатительной фабрики JSW Steel

	Выход	Содержание, %			Извлечение, %				
наименование продуктов	%	Fe общ.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe общ.	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
Высокоградиентная магнитная сепарация (WHIMS SLon)									
Магнитный продукт	47,80	63,00	2,97	2,48	56,90	21,13	25,89		
Немагнитныый продукт	52,20	43,70	10,15	6,50	43,10	78,87	74,11		
Питание	100,00	52,93	6,72	4,58	100,00	100,00	100,00		
Обратная катионная флотация									
Камерный продукт	79,00	56,00	5,49	3,58	83,84	64,53	61,76		
Пенный продукт	21,00	40,60	11,35	8,34	16,16	35,47	38,24		
Питание	100,00	52,77	6,72	4,58	100,00	100,00	100,00		

Limited (Индия) [6]

Высоко градиентная магнитная сепарация на тонкоизмельченных рудах (80% класса- 25 мкм), содержащих окисленные железные минералы, по сравнению с флотацией, проведенной без контрольной операции, позволяет получать железосодержащий концентрат на 7 % выше по качеству, но на 26,94 % ниже по извлечению. Поэтому более целесообразно использовать магнитные методы не в голове технологического процесса, а при доводке флотационных концентратов, если флотация по тем или иным причинам не позволяет получать качественный конечный концентрат.

Гравитационные способы относятся к объемным методам разделения минералов, высокопроизводительны и реализуются на простом оборудовании (отсадочных машинах, концентрационных столах, винтовых и струйных сепараторах и т.д.). Однако эффективное разделение происходит только при условии, что:

1) плотность ценного минерала и пустой породы различаются в 2 раза и более;

2) размер частиц сырья превышает 0,1-0,074 мм.

Гравитационные процессы делятся на два основных типа:

1. процессы, в которых разделение происходит внутри объема пульпы, имеющий вертикальный размер на несколько порядков превышающий размер разделяемых частиц. Преимуществом этого метода является высокая производительность аппаратов (обогащение в тяжелых суспензиях, отсадка), что актуально для обогатительных фабрик, перерабатывающих железные руды, но они применимы в том случае, если контрастность руды по плотности высокая при крупности руды -50 (-8) мм.

2. Процессы, в которых вертикальные составляющие потока всего на несколько порядков превосходят размеры зерен руды. Эти процессы обеспечивают более высокую точность разделения на измельченных пульпах (65-75 % класса -74 мкм), при этом производительность аппаратов (винтовые сепараторы, шлюзы, концентрационные столы) мала, что требует установки большого количества оборудования.

В связи с этим, несмотря на преимущество гравитационных методов перед магнитными, особенно в части экономии электроэнергии и капитальных затрат при строительстве, в технологических схемах они работают очень редко и в основном только для крупновкрапленных руд.

Эффективность гравитационного разделения методом отсадки показана многими исследованиями и опытом её промышленной эксплуатации. Наиболее высокие показатели могут быть получены из крупновкрапленных руд, когда на отсадку подается материал не крупнее 5 мм, но и не мельче 0,5 мм. Из руды рудника Orissa (Индия) крупностью -5 мм, массовая доля железа в которой составила 56,5% был получен концентрат отсадочной машины, содержащий 63,7 % железа при извлечении 78,6% [5].

В основном гравитационные схемы обогащения используются в странах, где имеются достаточные запасы крупновкрапленных и средневкрапленных руд. Это— Австралия, Канада, Сьерра-Леоне, Швеция. Например, по гравитационной схеме обогащается гематитовая руда с содержанием железа 46-55,8% на фабрике Маунт-

14

Ньюмен (ВНР Billiton, Австралия). В результате получается концентрат с содержанием железа 63,6%. Обогатительная фабрика Маунт Том Прайс (Rio Tinto, Австралия) обогащает руду с содержанием железа 58,3% по комбинированной гравитационно-магнитной схеме, а на железорудном проекте Marampa (Сьерра-Леоне) установлены винтовые сепараторы для обогащения крупнозернистой части гематитовой руды (более 0,5 мм) с усредненным содержанием железа 42% и получением 65% концентрата.

В зависимости от морфологии извлекаемых минералов гравитационное обогащение, флотация и магнитные методы применяются отдельно, но. чаще всего, в сочетании. Наиболее сложным моментом здесь является выбор разделительного признака, который В голове технологического процесса с наибольшей эффективностью И производительностью обеспечит получение достаточно качественного чернового концентрата с высоким извлечением (не ниже 85-90%).

На бедной гематитового руды месторождения Wadi Halfa (Северный Судан) были проведены исследования по гравитационно-магнитной и магнитной технологиям. Изучение раскрываемости руды в процессе измельчения показало, что при крупности -150 мкм 91,1% зерен гематита находится в свободном состоянии. Руда после измельчения обесшламливалась по классу-20 мкм и подвергалась гравитационной сепарации. Черновой гравитационный концентрат, содержащей 42,4 % железа при извлечении 92,4 % направлялся на высокоградиентный магнитный сепаратор, после которой был получен кондиционный 65,5% Fe концентрат при извлечении 69,0% При использовании в голове технологического процесса и в операции перечистки чернового концентрата высокоградиентной магнитной сепарации был получен концентрата более низкого качества -63,5% и извлечения-67,7% [4].

Так на обогатительной фабрике Brucuto в Бразилии Компании Vale перерабатывают итабиритовые крупновкрапленные руды с высоким содержанием железа (более 64%), технологией предусматривается дробление до 8 мм с последующим грохочением на три класса крупности, каждый из которых затем обогащается раздельно [3].

1.2. ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ГЕМАТИТОВЫХ РУД

В настоящее время на предприятиях России и СНГ флотация при обогащении руд черных металлов не применяется. Исключение составляет только Ингулецкий ГОК, где в 2003 году была внедрена и работает до сих пор магнито-флотационная технология обогащения магнетитовых руд с применением флотационных машин РИФ-25 [19].

На Михайловском горно-обогатительном комбинате, одним из крупнейших предприятий по добыче и обогащению железосодержащих руд, были проведены пилотные испытания технологии получения гематитового концентрата из хвостов мокрой магнитной сепарации руды. Результаты пилотных испытаний показали возможность получения гематитового концентрата с содержанием железа 61,5%, при извлечении от операции – 23,1% [20].

В то же время только в Бразилии более 120 млн.тонн таконитовых руд в год обогащается методом флотации.

Большой вклад в развитие технологии флотации и обогащения руд черных металлов внесли Богданова О.С. [21], Классен В.И. [22], Чантурия В.А. [23], Бергер Г.С. [24], Эйгелес М.А. [106], Глембоцкий В.А. [25], Кармазин В.И. [26], Бехтле Г.А. [27], Филиппов Л.О., [14, 30] Сентемова В.А. [63], Fuerstenau M.C. [28], Nagaraj, D.R. [29], Leja, J. [31], Gaudin A.M. [32], Anderson R.G. [33], Peres A.E.C. [62] и других отечественных и зарубежных ученых.

Флотацию применяют для обогащения тонковкрапленных гематитовых, мартитовых и смешанных гематит-магнетитовых руд, а также для получения суперконцентратов с содержанием железа 70%, кремнезема менее 1% и минимизации других «нежелательных» примесей (сера, фосфор, кальцит и др.) из концентратов магнитной сепарации магнетитовых руд.

В промышленных условиях используют три способа флотации железных руд:

- Прямую анионную флотацию для извлечения железа из бедных руд, очистки богатых концентратов от фосфора и железа. Процесс флотации ведется в кислой среде с использованием в качестве собирателей алкилсульфонатов, таллового масла, сульфатного мыла. Основным депрессором пустой породы служит жидкое стекло при небольших расходах в присутствии ионов меди и алюминия [8].
- 2. Обратная анионная флотация при pH 11, создаваемого известью и NaOH, карбоксильными собирателями при подавлении минералов железа крахмалом.

 Обратная катионная флотация кварца при pH 8-10 (сода, NaOH) аминами при подавлении минералов железа крахмалом.

При флотационном обогащении несульфидных минералов часто возникает больше трудностей, чем при обогащении сульфидных минералов [29].

1. Сульфидные материалы имеют сильное сродство к S-содержащим лигандам, и их поверхностная химия определяется в основном электрохимическими реакциями. Несульфидные минералы имеют сильное сродство к O-содержащим лигандам, и их поверхностная химия определяется главным образом ионообменными реакциями. В случае сульфидных минералов имеется сильная адсорбция собирателя посредством образования комплекса металла, а в случае несульфидных минералов значительную роль, в добавление к хемосорбции, играет физическая адсорбция. Поэтому адсорбция собирателя на несульфидных минералах является значительно менее селективной, чем в случае флотации сульфидных минералов.

2. В несульфидных системах имеются лишь небольшие различия между поверхностными свойствами минерала, подвергающегося флотации, и минералами породных примесей, например, между полевым шпатом, кварцем, слюдой и магнетитом или гематитом. Требуются весьма специфические условия обогащения для четкого разделения таких минеральных смесей.

3. Многие несульфидные руды содержат существенные количества первичных шламов, таких как глины и окислы железа. Кроме того, некоторые полезные минералы, сами по себе мягкие и имеют тенденцию к образованию шламов в процессе измельчения. Они могут создавать проблемы при флотации, например, высокую вязкость пульпы, шламовые покрытия одного минерала на более крупных частицах другого минерала. Это часто приводит к повышенному расходу коллектора, вызываемого неселективной адсорбцией, пониженную эффективность прикрепления ультратонких частиц к воздушным пузырькам и разбавление концентрата механически захваченными в пене шламами породных примесей. Кроме того, физическая адсорбция умеренно растворимых коллекторов, например, жирных кислот, происходит значительно медленнее и менее эффективна для мелкозернистых частиц, чем для крупнозернистых частиц (прямая флотация гематита).

Как результат перечисленных выше проблем и ограничений, при флотации железных руд применяют операции предварительной обработки пульпы в отдельных точках технологического процесса:

• Очистка и обесшламливание -. размер зерен минералов изменяется в зависимости от руды, и может составлять от 1 микрона до 100 микрон для

17

фосфатных руд. В некоторых случаях (например, карбонатные или железные руды) обесшламливание дополняется селективной флокуляцией с последующим осаждением или флотацией флоккулированных шламов. Однако этот метод применим при флотации крупновкрапленных руд, иначе потери полезных металлов со шламами будут значительными [34];

• Кондиционирование пульпы при высоком содержании твердого – необходимо, при использовании собирателей (особенно водо-нерастворимых, таких как жирные кислоты и большинство нефтяных сульфоксидов), обладающих физической адсорбцией на поверхности минерала. Поэтому требуется высоко-интенсивное кондиционирование пульпы, при высоком содержании твердого (~ 70%). В противном случае, многие минералы просто не будут флотироваться [35];

• Модификаторы – существует огромное количество реагентов, как органических, так и не органических, нацеленных на повышение эффективности разделения несульфидных минералов. В основном это связано с тем, что используемые коллекторы являются в общем неселективными, а различия в характеристиках поверхностей минералов малы. Обычно используются диспергаторы шламов, включая силикат натрия, кальцинированную соду, полифосфаты и низкомолекулярные анионные полимеры, эти реагенты способствуют снижению вязкости пульпы и выступают в роли антикоагулянтов [36];

рН пульпы часто является критической переменной. При флотации силикатов из окисленных железных руд, необходимо учитывать механизм адсорбции амина на поверхности силикатов в зависимости от значения рН. Поведение системы оксид железа и силикатный минерал зависит от свойств двойного электрического слоя на границе раздела минерал-вода, явления адсорбции, последовательности взаимодействия вода-углеводород. Функция собирателей, обладающих физической адсорбцией на поверхности оксидов железа (алкилсульфонаты или алкиламмониевые соли) рассматривается как действие ионов противоположного знака – противоионов в двойном электрическом слое на границе раздела минерал-вода. То есть ионы собирателя адсорбируются при условии противоположного заряда поверхности (говоря другими словами заряд поверхности окисленного минерала железа определяется адсорбцией/реакцией ионов водорода с поверхностными элементами кристаллической решетки), и разделение зависит от значения рН, при котором поверхность различных минералов – не заряжена (точка нулевого заряда). На рисунке 1.2 (после Fuerstenau и Herrera-Urbina [37]) скомбинированы результаты исследований Modi [38], Fuerstenau [39] для корунда и Iwasaki [40] для кварца, чтобы

18

графически показать влияние значения pH на ζ-потенциал и извлечение этих двух минералов в растворах 4 х 10⁻⁵ М додециламмоний хлорид и додецилсульфонат натрия.



Рисунок 1.2 – Корреляция ζ-потенциала в зависимости от значения pH для кварца и корунда, при их извлечении с использованием в качестве собирателей додециламмоний хлорид и додецилсульфонат натрия (4 х 10⁻⁵ M) [37]

Как показывает график, флотация зависит от собирателя, который противоположно заряжен поверхности минерала. Таким образом селекция минералов может происходить только в той точке значения pH, в которой минералы имеют противоположные друг другу заряды, используя любой анионный или катионный собиратель.

• Плотность пульпы – вода является одним из наиболее важных модификаторов при флотации несульфидных руд. Более высокая плотность пульпы

означает повышенную вязкость пульпы, которая может приводить к снижению извлечения и качества концентрата, вероятно, в результате мало-эффективной диспергации пульпы пузырьками воздуха. Во многих случаях снижение плотности пульпы более чем компенсирует снижение времени пребывания пульпы во флотационных машинах. [41].

1.2.1. ФЛОТИРУЕМОСТЬ СИЛИКАТОВ

Силикатные минералы могут флотироваться из гематитовых руд катионными собирателями. В последние годы в основном используются собиратели из класса моно- н ди-изоэфираминов (например, под коммерческим названием EDA C и EDA 3C). Компанией Vale были проведены сравнительные испытания этих собирателей на пробе гематитовой руды, измельченной до 80 % класса -110 мкм [9]. На рисунке 1.3 видна высокая эффективность обратной анионной флотации для ультратонких частиц (<10мкм).



Рисунок 1.3 – Зависимость извлечения частиц железа и кварца от их размера в железном концентрате, при обратной катионной флотации и обратной анионной флотации обесшламленных образцов [9]

Однако, для крупных частиц (>210 мкм), обратная катионная флотации работает лучше, чем обратная анионная. Наличие большого количества шламов в рудах значительно увеличивает расход реагентов при обоих способах флотации и пагубное

влияние шламов не может быть полностью устранено путем добавления дополнительных реагентов.

На рисунке 1.4 приведены сравнительные характеристики обратной анионной и обратной катионной флотации.



Рисунок 1.4 – Зависимость извлечения железа от содержания железа, при обратной катионной флотации и обратной анионной флотации без обесшламливания [9]

Графические данные (рис. 1.4) показывают, что, при одном и том же качестве концентрата, извлечение железа при использовании обратной анионной флотации на 18% выше, чем при обратной катионной. В тоже самое время, при обратной анионной флотации качество железного концентрата не превышает 55%.

1.2.2. ДЕПРЕССОРЫ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

Обратная катионная флотация минералов пустой породы происходит с депрессией оксидов железа. Эффективность и свойства различных депрессоров изучаются на протяжении нескольких десятилетий. Лиу и др. [64] изучали механизм адсорбции полисахаридов на поверхности минералов. Полисахариды (крахмал, декстрин, гуаровая камедь, др.), представляющие собой мономерные сахара, использовались в качестве депрессоров оксидов железа и, в частности, гематита [59], [65]. Согласно данных исследований Лиу [64], адсорбция полисахаридов происходит относительно кислотности среды (низкая изоэлектрическая точка (pl) указывает на кислотность среды, способную быстро принимать электроны, в то время как высокая pl указывает на щелочность среды). Следовательно, полисахариды имеют тенденцию связываться и оставаться стабильными в щелочной среде (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Плотность адсорбции полисахаридов в зависимости от pl минералов [66-67]

Адсорбция осуществляется на уровне гидроксильных групп металлов за счет водородных связей, а также за счет гидрофобных взаимодействий и даже, в некоторых случаях, за счет образования химических комплексов [77, 87].

Эти данные иллюстрируют адсорбцию крахмала преимущественно на гематите по сравнению с кварцем и подтверждают позицию многих авторов [59], [68], [65]. Исследования Вайсенборна и других авторов [69-71] являются отправной точкой в изучении адсорбции полисахаридов на поверхности гематита. В то время как ранние исследования объясняют адсорбцию крахмала на поверхности гематита водородными связями, исследования Вайсенборна и Филиппова с соавторами с использованием анализа ИК-спектров показали, что крахмал адсорбируется, образуя химические связи с поверхностью минерала. Таким образом, они смогли продемонстрировать, что число внутри- и межмолекулярных водородных связей уменьшалось, как только крахмал адсорбировался на поверхности гематита. Их модель предполагает адсорбцию не только исключительно за счет водородных взаимодействий, а наоборот образованием химических связей между гидроксильными группами поверхности минералов и

гидроксильными группами молекул крахмала. Затем эти комплексные соединения стабилизируются путем образования водородных связей между молекулами крахмала, которые образуют однородный слой на поверхности минерала. Рисунок 1.6 показывает механизм адсорбции, предложенный Вайсенборном.



Рисунок 1.6 – Модель адсорбции полисахарида на поверхности гематита [69]

Вайсенборн и соавторы [69] также подчеркивают, что для десорбции полисахарида необходимо значительное ультразвуковое воздействие. Во второй публикации Вайсенборна [71], авторы полагают, что сильная адсорбция крахмала на гематите происходит из-за высокой плотности адсорбционного слоя на поверхности минерала. Данная работа также описывает явление флокуляции и агрегации гематита вследствие адсорбции крахмала. Это может быть связано с образованием межмолекулярных связей между молекулами крахмала, он состоит из амилозы (13-30%) и амилопектина (70-85%). Данное свойство приписывается молекуле обладает флокулирующим действием. амилопектина, которая Кроме того. амилопектин является компонентом крахмала, который, благодаря своему размеру и

количеству активных участков, адсорбируется легче и в больших количествах на поверхности гематита за счет карбохильных групп [71]. В зависимости от соотношения амилозы/амилопектина в крахмале, возможно улучшить селективную способность депрессора [70]. Крахмал становится растворимым в воде, путем гидролиза с использованием едкого натра (NaOH). В ходе исследования, крахмал подготавливали сначала путем нагревания с гидроксидом натрия, а затем быстро охлаждали до комнатной температуры. При несоблюдении данных этапов (в особенности, если крахмал только нагреть), крахмал превращается в нерастворимый гель [70].

Механизм адсорбции крахмала на поверхности гематита исследован Павловичем и Брандао [72], при помощи ИК-спектроскопии. Анализ спектров выявил образование новой полосы (810ст-1), после адсорбции депрессора. Эту полосу невозможно было отнести ни к гематиту, ни к полисахариду. Поскольку колебания других групп отсутсвовало, это было интерпретировано как признак хемосорбции, а не водородной связи. С другой стороны, Ма и Павлик [73] подчеркивают, что гуар адсорбируется на поверхности минералов с помощью водородных связей, независимо от наличия гидроксильных групп металлов и не зависит от уровня pH. Тем не менее, можно ограничить или повысить ее адсорбцию на кварце и каолините меняя концентрацию ионов NaCl и/или KCl в растворе. Их исследования показывают, что высокая концентрация ионов (Na, Cl, K) снижает гидратационную активность кварца и каолинита, что упрощает адсорбцию полисахарида. В случае с гематитом мы получаем обратный эффект, так как при высокой концентрации ионов, поверхность гематита становится гидрофильной, что ограничивает адсорбцию гуара. Низкая концентрация ионов Na, K и Cl способствует избирательной адсорбции гуара на поверхности оксидов железа. Исследования по флотации фторапатита ((Ca5(PO4)3(F)) из руды, содержащей кварц, гематит, гетит, магнетит и сидерит были проведены Натанкумаром [74]. Во время флотации, выполненной при рН 10,5, использовались 2 депрессора для железа: крахмал и гуаровая камедь. Гуаровая камедь оказалась более селективной и более эффективной в депрессии сидерита и гетита (однако, время флотации больше). Лиу и соавторы [74] доказали, что эффективность депрессии оксидов железа крахмалом снижается, при значении рН больше 11.

Профессор Вен провел исследования по селективной флотации апатита из руды, содержащей оксиды железа (гематит, гетит) и предложил использовать в качестве депрессора минералов железа силикат натрия (Na2SiO3) [75]. Исследуемая руда преимущественно состояла из апатита, ильменита, гематита и гетита. Трудности

обогащения руды возникали в виду тонкой вкрапленности минералов железа в апатите и наоборот. Силикат натрия оказался эффективным депрессором для оксидов железа при значениях pH между 7,5 и 11,0 а также в присутствии солей кальция повышалась селективность и эффективность депрессии.

В последнее время, одной из основных проблем, при флотации окисленных железистых кварцитов является наличие амфиболов в составе руды. Филиппов Л.О. предложил механизм адсорбции крахмала на поверхности железистых амфиболов, за счет водородных связей и последующим образованием комплексных соединений на поверхности минерала [76].

Исследования также подтверждают тот факт, что флотоактивность железистых силикатов значительно снижается из-за присутствия крахмала, при использовании амина в качестве собирателя. Адсорбция крахмала на поверхности железистых силикатов (в том числе амфиболов) объясняется процессом расслоения, из-за чего железистые катионы выходят на поверхность и адсорбируют крахмал. Следовательно, задача состоит в минимизации влияния депрессора на силикаты с высоким содержанием железа для получения максимально чистого концентрата. Было доказано, что повышение концентрации депрессора увеличивает выход железа, но взамен уменьшает содержание железа в концентрате, так как крахмал адсорбируется на поверхности железистых силикатов. Стоит также отметить, что в крахмале, который используется для депрессии железа, присутствует амилопектин, имеющий тенденцию к образованию агломератов с железистыми силикатами и как следствие – снижение качества концентрата [77].

Часть исследований сфокусирована на поиске более селективного, чем крахмал депрессора, например, модифицированная карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

1.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ И МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ КВАРЦА ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Селективная флотация силикатов и гематита, за частую, трудный процесс: один класс реагентов (например, на основе карбоновых кислот) может флотировать рудные и нерудные минералы, при соответствующих условиях. Иногда, при селективной флотации алюмосиликатов большую роль играют модификаторы, чем собиратели. Многими авторами на основании лабораторных исследований и опытом промышленной эксплуатации показано сильное влияние крупности частиц кварца на флотируемость катионными собирателя, особенно это касается поведения тонких (<5 мкм) и крупных частиц (>200 мкм) [42]. Из-за низкой селективности флотации тонких частиц и за счет трудности извлечения частиц граничной крупности на обогатительных фабриках теряется до 20 % железа с отвальными хвостами. Кроме этого ультратонкие частицы силикатов разубоживают камерные продукты (концентраты), что ограничивает получение концентратов высокого качества.

Среди основных мер по устранению этих факторов на показатели обратной катионной флотации рассматриваются следующие:

• Проведение селективной флокуляции руды и удаления флоккулированного материала в отвал перед флотацией. Этот метод успешно внедрен и работает на протяжении многих лет на крупнейших в мире флотационных обогатительных фабриках по переработки окисленных железных руд – Tilden [43] и Samarco [44]. Однако у него есть существенное ограничение при флотации тонковкрапленных руд, когда на ряду с ультратонкими частицами породы в рудах присутствуют тонкие рудные минералы. К таким рудам относятся практически все окисленные кварциты Кривого Рога и Михайловского Гока;

• Включение в технологические схемы операций тонкого грохочения для вывода крупных классов критической крупности из технологических схем флотации и измельчения [45];

 Разработка селективных собирателей и вспенивателей для интенсификации флотации крупных и тонких частиц до сих пор является актуальной задачей и фирмы, производящие реагенты интенсивно работают в этом направлении [46];

• Разработка энергосберегающих технологий рудоподготовки с применением современного оборудования, которые позволяют снизить образование труднофлотируемых классов крупности из тонко-вкрапленных окисленных железных руд.

Один из методов, рассматриваемых в качестве способа улучшения флотации тонких классов, является диспергация пульпы мелкими пузырьками воздуха [10]. Исследовано влияние гранулометрического состава пузырьков воздуха, генерируемых во флотационной пульпе, на селективность флотации. Теоретический анализ процесса флотации, а также результаты флотации тонкоизмельченной гематитовой руды, привели к выводу, что селективность флотации является функцией распределения размеров пузырьков воздуха, выраженной центральным значением и диапазоном их распределения. Это явление было объяснено и с точки зрения эффективности сбора пузырьков, и с точки зрения геометрии агрегатов пузырекминерал в пенном слое.

Экспериментально установлено, что селективность достигает максимального значения для конкретного среднего размера пузырьков. Теоретический анализ показывает, что этот размер пузырьков равен D*, максимальный диаметр пузырька обеспечивает максимальное покрытие пузырьков, входящих в пену. Для среднего размера пузырьков чем больше величина D*, тем шире диапазон распределения размера пузырьков, и тем выше будет селективность флотации. Результаты исследований указывают на возможность повышения эффективности флотации, за счет корректировки распределения размера пузырьков. Это наглядно видно из теоретических и экспериментальных кривых, приведенных на рисунках 1.6-1.7.



Рисунок 1.6 – Теоретическая взаимосвязь между селективностью и параметром L, описывающим распределение размера пузырька



Рисунок 1.7 – Экспериментальная взаимосвязь между селективностью и параметром L, описывающем распределение размера пузырька

Селективность флотации может быть выражена следующей формулой:

Параметр L (мкм), описывающий распределение размера пузырька воздуха определяется соотношением:

$$L = \overline{D} / (SD/D) = (\overline{D})^2 / SD \tag{1.2}$$

где \overline{D} – средний размер пузырька воздуха, D – размер пузырька, SD – стандартное отклонение размера пузырька.

1.3.1. ОПТИМИЗАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ГЕМАТИТОВЫХ РУД МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для создания достаточно обобщенной математической модели процесса флотации и изучения влияния отдельных факторов разделения и их парных взаимодействий на технологические показатели (извлечение полезного компонента, качества концентрата и др.) можно использовать методы планирования эксперимента [11].

В работе [12] приведены результаты исследований по возможности получения железного концентрата из бедных пластинчатых магнетитовых кварцитов,

добываемых в Индии (BMQ) методом обратной катионной флотации. В исследуемой пробе, содержащей 47% Fe, 34.5% SiO₂, и 1.15% Al₂O₃, помимо магнетита, железо также было представлено гематитом.

Руда перед флотацией была доведена до крупности 100 % класса -100 мкм, в качестве собирателя использовался додециламин, вспенивателя – МИБК, для депрессии гематита – крахмал.

В лабораторных условиях, было изучено влияние различных флотационных параметров на качество железного концентрата и извлечение в него железа. При проведении опытов по матрице центрального рототабельного униформ планирования второго порядка, в качестве независимых параметров были выбраны: расходы коллектора, пенообразователя, крахмала и рН пульпы (A, B, C и D соотвественно). На рисунке 1.8 приведены результаты расчета зависимостей по формулам 1.3 и 1.4.

$$Fe_{codepжaнue} = 68.18 + 2.77A - 0.05B + 0.21C + 2.44D - 0.41AB - 1.29AD - 0.54BC + 1.11BD - 0.48CD - 1.77A^2 - 2.06D^2$$
(1.3)

Fe
$$_{\text{извлечение}} = 11.88 - 15.17A - 2.5B + 1.26C - 2.37D + 4.48AB - 3.1AD + 6.59A^2 + 2.69B^2 + 26.2D^2$$
 (1.4)

где A – расход коллектора, г/т; B – расход пенообразователя, г/т; C – расход крахмала/т; D – pH пульпы.





Рисунок 1.8 – Влияние независимых факторов на отклики, спрогнозированные моделью

Наибольшее влияние на функции отклика оказывают расход собирателя и вспенивателя. Изменение расхода собирателя с 250 до 500 г/т приводит к снижению извлечения железа в концентрат с 67 до 64 %, при этом качество концентрата увеличивается с 62,5 % до 67,5 %. Изменение расхода крахмала с 200 до 400 г/т практически не влияет на извлечения железа в концентрат, но повышает его качество на 2,5 %. Парное взаимодействие расхода собирателя и крахмала на извлечение получено со знаком «минус», поэтому независимое увеличение этих факторов несколько снижают извлечение железа и практически не влияет на качество концентрата. Оптимальным значением рН пульпы является – 9,5. По результатам исследований построена квадратичная поверхность зависимости качества железорудного концентрата от расхода собирателя и вспенивателя, контурная диаграмма которой показана на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 – Контурная диаграмма, отображающая оптимизацию извлечения железа

1.4. ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ АМИНА, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ФЛОТАЦИОННОГО РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ

Ухудшение качества руд и необходимость соблюдения экологических норм в производственных процессах повышают планку требований к реагентным режимам. Помимо повышения эффективности обогащения предъявляются требования к максимальной селективности разделения минералов, к минимальному ассортименту и токсичности реагентов.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) делятся на те, которые быстро разрушаются в окружающей среде и те, которые не разрушаются и могут накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде — понижение поверхностного натяжения. Только немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их деградации являются углеводы. Однако при адсорбции ПАВ на поверхности частиц земли/песка скорость и степень их деградации снижаются многократно. Так как почти все ПАВ, используемые в промышленности и домашнем хозяйстве, имеют положительную адсорбцию на частичках земли, песка, глины, при нормальных условиях они могут высвобождать (десорбировать) ионы тяжёлых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания данных веществ в организм человека. Поэтому важно, чтобы в отходах производства (пульпа хвостов флотационного обогащения), поступающих в окружающую среду (в хвостохранилище) содержалось меньше ПАВ.

Все амины, применяемые при флотации железных руд, являются эфираминами.

Алкиламины с более чем 5 атомами углерода в алкильном радикале, очень плохо растворяются в воде. Растворимость может быть повышена с помощью частичной нейтрализации уксусной кислотой. Растворимость повышается со степенью нейтрализации и приводит к повышению селективности флотации.

Главным свойством применяемых при флотации эфираминов в водной среде является гидролиз или диссоциация:

$$R-O(CH_2)_3-NH_2+H^+ <=> R-O(CH_2)_3-NH_3+$$
(1.5)

В уравнении 1.5 показано, что кислая среда благоприятствует диссоциированной форме, а щелочная стабилизирует молекулярную форму. Условие равновесия для концентраций двух форм находится при рН 10,5. При рН 9,5 концентрация катионов приближается к 100%, то же самое происходит с молекулярной формой при рН 11,5. Ионная форма растворима в воде и легко адсорбируется на поверхности кварца благодаря механизму электростатического притяжения с учетом того, что поверхность минерала отрицательно заряжена при значениях рН выше 2,5. С ростом плотности адсорбции катионов амина углеводородные цепи сближаются друг с другом и устанавливают Ван-дер-Ваальсовы связи, образуя высокостабильные структуры, известные как полумицеллы. При рН 10,5 молекулярные формы амина проникают между ионными, уничтожая отталкивающую электростатическую составляющую в полумицеллах и еще сильнее стабилизируя эту структуру. Молекулярные формы также выступают в качестве пенообразователя, придавая эластичность межламеллярной пленке в пене, увеличивая селективность разделения. Соединение частиц минерала с пузырьками воздуха вызывает взаимопроникновение собирателя и слоев пенообразователя, стабилизируя адсорбцию пенообразователей на кварце. Стабильность адсорбционной связи не предполагает возможность десорбции аминов в хвостохранилище [80].

Недостаточная информация о присутствии аминов в сточных водах железообогатительных фабрик, применяющих обратную катионную флотацию, и о токсичности и биоразлагаемости эфираминов привела к необходимости лабораторных исследований в рамках данной научной работы, включающих определение остаточного количества эфирамина в пробах, отобранных в водной фазе от фильтрации концентрата и хвостов после флотации в полупромышленных условиях.

1.5. ВЫВОДЫ

Месторождения железных руд выявлены в 98 странах мира. Разведанные запасы железных руд в мире составляют 464,24 млрд. т; подтвержденные запасы составляют 206,9 млрд. т. Однако значительная часть минерально-сырьевой базы представлена бедными и средними по качеству рудами с содержанием железа 16-40%, на долю которых приходится 87,5% разведанных запасов. В России доля богатых руд с содержанием железа около 60% и более (не требующих обогаще-ния) в разведанных запасах составляет всего 12,5%.

Добыча железной руды за последние 10 лет увеличилась в среднем на 1,8% в год, а за последние 5 лет – на 9% в год. Тем не менее, спрос на железную руду в последние годы опережал предложение. В мире существует значительное число новых проектов добычи железной руды, реализация которых позволит не только компенсировать выбывающие ресурсы, но и обеспечить необходимый (с точки зрения прогнозного расширения мирового производства стали) рост добычи. Добычу железных руд ведут почти в 50-ти странах, на долю первой пятерки (Бразилия, Австралия, Китай, Индия, Россия) приходится 78% мировой добычи.

В процессе добычи и переработки магнетитовых руд на железорудных предприятиях России и стран СНГ доля окисленных руд достигает 10-30 %, которые на 90% теряются с хвостами переработки.

Вовлечение в переработку окисленных железистых кварцитов является наиболее перспективным и экономически-выгодным источником роста производства концентратов без увеличения объемов добычи магнетитовых руд.

За рубежом в течение последних 30 лет освоено обогащение слабомагнитных преимущественно гематитовых руд с применением гравитационных, магнитных и флотационных процессов, а также их комбинаций.

Гематитовые руды по своим текстурно-структурным особенностям делятся на руды с тонкой, средней и крупной вкрапленностью. В данной работе исследования проводились на руде окисленных кварцитов месторождения «Ингулецкое». Руды данного местрождения характеризуются тонкой вкрапленности минералов в руде (в

среднем гематит характеризуется крупностью зерен 10-50 мкм, кварц – 50-70 мкм), при проведении лабораторных исследований основной задачей являлось определение обогащения. Поскольку оптимального метода магнитное обогащение тонковкрапленных руд обладает рядом недостатков: низкая контрастность магнитных свойств рудных и нерудных минералов в следствии наличия большого количества сростков при грубом измельчении руды, слабая селективность магнитного обогащения при тонком измельчения руды до 90-95% класса -0,045мм, при этом содержание класса 10 мкм достигает 46,71%, нестабильность процесса из-за изменчивости вещественного состава и вкрапленности окисленных кварцитов. Гравитационные методы обогащения для извлечения минералов такой крупности также малоэффективны. Поэтому практически единственным методом обогащения остался флотационный.

Анализ современного состояния теории и практики обогащения окисленных железистых кварцитов позволил определить основные цели и задачи исследований:

1. изучить текстурно-структурные особенности и минералогические характеристики тонко вкрапленных гематитовых руд, для определения путей повышения селективности разделения силикатов и оксидов железа в присутствии специфического депрессора;

 разработать высоко-интенсивный режим обратной катионной флотации тонко вкрапленных гематитовых руд; использовать методы математического планирования для оптимизации технологического режима и гидродинамических параметров флотации гематитовых руд;

3. разработать методику анализа воздействия используемых флотационных реагентов на окружающую среду, проанализировать концентрацию используемых флотореагентов в водной фазе продуктов обогащения и в воздухе рабочей зоны (рабочая зона приготовления реагентов и рабочая зона над флотационной машиной), с точки зрения воздействия на окружающую среду.

34

2. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения оптимального метода обогащения окисленных железистых кварцитов необходимо детальное изучение вещественного состава руды. Методика изучения вещественного состава руды основана на применении следующих методов: минералого-петрографических, химического, фазового анализов и выделением мономинеральных фракций. Вышеперечисленные методы анализа минерального сырья позволяют обозначить главные рудные минералы, состав вмещающей породы, элементы-примеси, а также форму, размер и распределение минеральных зерен и их агрегатов. Задача исследований минерального комплекса руды состояла в определении морфологии оксидов железа и силикатов.

Объектом для петрографических и минераграфических исследований послужила проба руды окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое» (Украина).

2.1. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РУДЫ

2.1.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для определения основных элементов и их оксидов был использован физический метод химического анализа – атомно-эмиссионный с индуктивносвязанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6500, Thermo Scientific (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Внешний вид ИСП атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500, Thermo Scientific

Метод основан на измерении интенсивности излучения света (в области длин волн от 120 до 1000 нм), испускаемого атомами, возбужденными индуктивносвязанной аргоновой плазмой.

Методика выполнения атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих этапов [79]:

- Пробоподготовка (подготовка исследуемого образца);
- Испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
- Диссоциация атомизация её молекул;
- Возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
- Разложение возбужденного излучения в спектр;
- Регистрация спектра;
- Идентификация спектральных линий с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
- Измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
- Нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуированных зависимостей.

2.1.2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Изучение фазового минерального состава пробы руды и продуктов обогащения методами рентгенофазового анализа проводился с применением настольного дифрактометра D2 PHASER (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Внешний вид настольного рентгеновского дифрактометра D2 PHASER
Метод основан на интерференции рентгеновских лучей на поверхности минерала и подчиняется уравнению Вульфа-Брэгга [78]:

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{2.1}$$

где n – порядок отражения;

λ – длина волны;

d – межплоскостное расстояние кристалла;

θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью.

Кристаллическая решетка минерала обладает индивидуальным фазовым составом с определенным набором расстояний (d) между кристаллографическими плоскостями. Дифрактограмма образуется путем отражения рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей. Дифракционная картина характеризуется определённым набором брэгговских углов (θ) и интерференцией дифракционных отражений.

Идентификации основных минеральных фаз, исследуемого минерального комплекса, анализировалась на дифрактометре D2 PHASER (CuK α) в диапазоне углов 2 θ от 5 до 80° (полуколичественный анализ проб проводился с использованием программы DIFFRAC.TOPAS по методу Ритвельда).

2.1.3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Для морфологических исследований и микроанализа минерального комплекса был использован сканирующий электронный микроскоп (рисунок 2.3). В основе растровой электронной микроскопии (РЭМ) лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы.



Рисунок 2.3 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7600F (Jeol)

Данный микроскоп имеет два рецептора для обратно рассеянных электронов, два для вторичных электронов, диод EDS (энергодисперсионная спектроскопия, для качественного и полуколичественного анализа) и монохроматор WDS (дисперсная спектроскопия по длине волны). Анализы были выполнены в режиме обратно рассеянного электрона таким образом, чтобы можно было сделать разграничение между различными фазами по их атомному номеру. Это было выполнено с помощью анализа EDS, для полуколичественных измерений.

2.2. ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ РУДЫ

Изучение химического состава руды месторождения «Ингулецкое» выполнялось в арбитражной лаборатории ЗАО «РАЦ «Механобр-инжиниринганалит» (г. Санкт-Петербург).

Данные химического состава руды окисленных железистых кварцитов представлены в таблице 2.1.

Компонент	Содержание, %. масс, г/т			
Fe общ.	33,50			
SiO ₂	48,20			

Таблица 2.1 – Химический состав руды

Компонент	Содержание, %. масс, г/т
Al ₂ O ₃	0,28
K ₂ O	0,017
Na ₂ O	0,02
CaO	0,12
MgO	0,13
MnO	0,01
TiO ₂	0,057
P2O5	<0,005
S общ	0,033
BaSO ₄	<0,005
CO ₂	0,44
ппп	0,47
Au	< 0,02
Ag	< 0,02

На основании химического анализа, рационального анализа, петрографических и минераграфических исследований были получены данные о минеральном составе руды и распределении железа по минералам. Также использовались данные о количественном химическом составе минералов, полученных с помощью системы микроанализа INCA Energy на базе сканирующего электронного микроскопа.

В таблице 2.2 показано распределение железа по минералам окисленных кварцитов.

Таблица 2.2 – Распределение содержания железа в минералах окисленных
кварцитов Ингулецкого месторождения

№ п/п	Минералы	Содержание, % масс	Содержание Fe, % масс.	Распределение Fe, % масс.
1	Гематит	39,8	27,8	83,09
2	Магнетит	3,6	2,6	7,76
3	Гидроксиды железа	2,53	1,6	4,71

№ п/п	Минералы	Содержание, % масс	Содержание Fe, % масс.	Распределение Fe, % масс.
4	Пирит	0,02	46	0,03
5	Карбонаты (Fe- доломит, анкерит)	2,6	0,4	1,05
6	Силикаты и алюмосиликаты (куммингтонит, слюды и др.)	4,9	1,1	3,36
	Итого		33,5	100,0

Из представленной таблицы видно, что основная масса железа связана с гематитом (83,09%), а также магнетитом (7,76%). С гидроксидами железа связано 4,71% железа. Заметную долю железа забирают нерудные минералы: анкерит (1,05%) и силикаты (3,36%). Потери железа при обогащении руды могут быть связаны с этими минералами [102].

2.3. ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУДЫ

Важной особенностью руд, влияющей на выбор способов их переработки, а иногда и эксплуатации, является их строение, которое определяется текстурами и структурами руд. Текстуры – черты строения руд, которые обусловленные формой, размером и способом сочетания минеральных агрегатов как составных частей руды, отличающихся друг от друга по составу часто по структуре. Структурой называется строение минерального агрегата, обусловленное формой, размерами и характером строения минеральных агрегатов [94, 95].

Пробы окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое» характеризуются многообразием и сложностью текстурно-структурного строения.

Характерными текстурами проб руд месторождения «Ингулецкое» являются преимущественно тонковкрапленные, тонко-, среднеполостчатые, местами микроплойчатые (рисунок 2.10), неяснополосчатые, значительно реже наблюдаются линзовидная, прожилковая и брекчиевидная текстуры. Полосчатые текстуры (рисунок 2.4) обусловлены чередованием полос разного минерального состава. Иногда текстуры руд приобретают плойчатость (рисунок 2.4). Часто полоски, слойки чрезвычайно тонкие (рисунок 2.5), поэтому при макроизучении образцов руды, текстура пород образцов приобретает массивный вид [96].



Рисунок 2.4 – Полосчатая текстура с элементами плойчатой текстуры



Рисунок 2.5 – Изображение аншлифа. Полосчатая текстура, характеризующаяся чередованием богатых рудных и бедных прослоев, состоящих из различных по мощности слоев, преобладанию рудного минерала (светлые зерна) и крупности зерен рудных минералов. Отраженный свет, николи //

Исследования образцов руд в полированных образцах (аншлифах, прозрачнополированных шлифах) показывает наличие чрезвычайно тонкого переслаивания слоев различного минерального состава (рис. 2.6). Линзовидные микротекстуры характеризуется проявлением линзовидных выделений «раздувов» (рис. 2.7) породы железистых кварцитов, состоящих, либо преимущественно из кварца с тонкими вкраплениями железной слюдки или представленные богатыми рудными полями.





Рисунок 2.6 – Массивная текстура с элементами слоистой. Зоны развития гидроокислов железа в виде прослоев и вкраплений

Рисунок 2.7 – Линзовидная текстура. Пришлифованный образец руды Месторождение «Михайловское»

1 см

Преобладающим рудным минералом в рудных слоях выступают гематит и гематит совместно с магнетитом в разных соотношениях (рис. 2.9). В некоторых образцах рудные прослои могут состоять из гидроокислов железа, образующих сплошные или вкрапленные рудные слои. Основным нерудным минералом рудных слоев является кварц, в некоторых образцах в качестве главного породообразующего минерала выступают карбонаты (рис. 2.11). Достаточно часто совместно с кварцем в составе рудных слоев можно наблюдать зеленую слюду.

Породы руд месторождения «Ингулецкое» характеризуются большим разнообразием структурных взаимоотношений минералов. Характерными структурами руд являются – мелко-, тонкозернистые, гранобластовая с элементами лепидобластовой, зубчатая, мозаичная, микропорфиробластовая. На микроуровне наблюдаются различные взаимоотношения минералов, обусловленные процессами замещения [97].

Нерудные прослои, как правило, имеют гранобластовую структуру и состоят из кварца. Рудные прослои, состоящие из кварца, зеленой слюды и рудного минерала (магнетита, мартита, железной слюдки) характеризуются гранобластовой (рисунок 2.11), порфиробластовой или гранолепидобластовой структурой, обусловленной преобладанием пластинчатых агрегатов слюды и подчиненным количеством рудных зерен (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 – Гранолепидобластовая структура. Черные зерна представлены хорошо образованными зернами магнетита. Прозрачно-полированный шлиф, николи //.



Рисунок 2.9 – Линзовидные рудные прослои магнетит-мартитового состав. Нерудные слои состоят их кварца. Отраженный свет, николи //.



Рисунок 2.10 – Развитие микропрожилков гидроокислов железа, секущих породообразующие минералы. Отраженный свет, николи //



Рисунок 2.11 – Гранобластовая структура, ксеноморфные зерна кварца, находящиеся в основной массе карбоната. Прозрачно-полированный шлиф, николи +

2.4. МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАВНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Главный рудный минерал окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое»: гематит, второстепенные – магнетит, гидрооксиды железа. Главный нерудный минерал: кварц, второстепенные – силикаты и алюмосиликаты, карбонаты, акцессорные минералы – ильменит, апатит, монацит, редкие сульфиды (пирит). Минеральный состав руды представлен в таблице 2.3 [100].

Минералы	Содержание, %
Гематит (мартит, железистая слюдка)	39,8
Магнетит	3,6
Гетит (гидрогетит)	2,5
Кварц	46,4
Силикаты и алюмосиликаты (актинолит, куммингтонит, биотит, хлорит, мусковит, Са –амфиболы, альбит и др.)	4,9
Карбонаты (кальцит, доломит, Fe-доломит и др.)	2,6
Сульфиды (пирит)	0,02
Апатит	0,1
Прочие	< 0,1
Итого	100,0

Таблица 2.3 – Минеральный состав руды

Физические свойства основных минералов окисленных кварцитов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Ф	Физические свойства	основных минералов	окисленных кварцитов
	Ингулецко	ого месторождения	

Минерал	Формула	Содержани е Fe, %	Плотность , г/см ³ , р	Магнитная восприимчивость , 10 ⁻⁶ см ³ /г, χ
Гематит	Fe ₂ O ₃	69,94	4,9-5,3	50-300
Магнетит	Fe ₃ O ₄	72,3	4,8-5,2	20000-93000
Гетит	FeOOH	62.9	3.3-4.3	19,7-26
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	<1	2.8-3	-(0.3-0.4)
Анкерит	Ca(Mg,Fe)(CO ₃) ₂	15	3.2-3.4	
Актиноли т	Ca(Mg,Fe) ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) 2	10	3.1-3.3	
Пирит	FeS ₂	46.55	4.9-5	0.2-0.7
Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-	3.1-3.3	1-5
Кварц	SiO ₂	-	2,7	-0,5

Гематит в руде представлен тремя морфологическими разновидностями: 1 – гематитом цементационным, образующим сплошные «сетчатые» агрегаты зёрен, заключающие в себе включения кварца размером в среднем 50-150 мкм; 2 – железной слюдкой в форме чешуек и пластинок, почти всегда ориентированных параллельно тонкой слоистости железистых кварцитов (рисунки 2.12-2.13). Их размеры в среднем 10-50 мкм, агрегатов – 100 мкм. Железная слюдка образует самостоятельные рудные прослои с лепидобластовой структурой, а также входит в кварцевые, хлориткварцевые прослои и в карбонатные образования в виде распылённого в них тонкодисперсного гематита (доли ед. мкм до10-50 мкм); 3 – мартитом, псевдоморфозой гематита по магнетиту.



Рисунок 2.12 – Полностью мартитизированная богатая зона руды (белое) с сетчатой структурой. Ячейки сетки (чёрное) выполнены кварцем. Отраженный свет, николи параллельны

Rapu Trum

Рисунок 2.13 – Слоистая текстура окисленного кварцита с различной. Отраженный свет, николи параллельны

Мартит наблюдается в руде, как продукт замещения магнетита гематитом. Замещая магнетит, мартит наследует первоначальные формы магнетита. В руде можно наблюдать различные степени мартитизации (рисунки 2.14-2.15). Размеры реликтов магнетита отмечены от ед. мкм до сотых мкм. Наследуя форму и размеры первичного магнетита, мартитовые агрегаты, как правило, больше гематита, представленного железной слюдкой.



Рисунок 2.14 – Реликтовый магнетит в мартите. Отраженный свет, николи параллельны

исунок 2.15 – Полностью мартитизированная богатая зона руды (белое) в кварцевой матрице.

Отраженный свет, николи параллельны

Магнетит незначительно распространён в руде. Почти повсеместно в той или иной степени подвержен окислению, замещению гематитом. Наблюдается в виде нескольких морфологических разновидностей: в виде порфиробластовых зерен размером в среднем 50-200 мкм (рисунок 2.16); в виде тонко- мелкозернистой, пылевидной разновидности в кварце, алюмосиликатах и карбонатах; в виде реликтовых выделений в гематите от долей – ед. мкм - 50 мкм в гематите.



Рисунок 2.16 – Агрегаты неизмененного магнетита в срастании с гематитом. Вмещающая матрица кварц-карбонатного (черное) состава. Отраженный свет, николи параллельны

Гидроксиды железа наблюдаются чаще всего в руде развивающимися по магнетиту, гематиту. Образуют неравномерно рассеянные вкрапленные образования и натёчные (рисунки 2.17-2.18).



Рисунок 2.17 – Развитие натечных образований гидрооксидов железа по гематиту. Изображение в обратно отраженных электронах



Рисунок 2.18 – Замещение гематита (мартита) гидрооксидами железа. Темное – кварц. Отраженный свет, николи параллельны.

Пирит наблюдается довольно редко в виде отдельных зёрен размером 50-150 мкм или тонкой сыпи в срастании с магнетитом, гематитом, кварцем, гидрооксидами железа.

Кварц главный нерудный минерал окисленных кварцитов, участвует в строении рудных слоев, также является главным минералом, составляющим нерудные слои кварцитов. В плотных нерудных прослоях кварц мелкозернистый в среднем ед. мкм – 50 мкм, часто содержит тонкие включения оксидов железа (рисунок 2.19). В рудных – выполняет роль цемента или включений с широким диапазоном размеров от ед. мкм до 200 мкм, чаще 50-70 мкм (рисунок 2.20). Значительно реже можно наблюдать крупнозернистый жильный кварц.



Рисунок 2.19 – Дисперсные зерна гематита (белое) в кварце (черное). Отраженный свет, николи параллельны

Рисунок 2.20 – Гематитовые прослои и вкрапления гематита в кварцевой основной массе. Проходящий свет, николи скрещены

Карбонаты (кальцит, доломит, Fe-доломит, вплоть до анкерита) в пробе совместно с кварцем, хлоритом, рудными минералами входят в состав рудных прослоев (рисунки 2.21-2.22) и образуют рассеянную вкрапленность в кварцевой основной массе.



Рисунок 2.21 – Элемент карбонатного слоя с вкрапленностью гематита (черное). Проходящий свет, николи скрещены

Рисунок 2.22 – Кварцевая основная масса с вкраплениями карбонат-амфиболгематитового состава Изображение в обратно отраженных электронах

Силикаты представлены многочисленными минеральными разновидностями при этом в пробе руды представлены незначительно. При изучении руды были встречены куммингтонит (рисунок 2.23), рибекит, альбит, биотит, мусковит, минералы гидрослюд, хлорит, гранат. Апатит наблюдается в виде мелких неправильной формы зерен, как правило, находится в ассоциации с кварцем и гематитом, размером 30-50 мкм (рисунок 2.24). В породе распространен неравномерно.





Рисунок 2.23 – Скопления куммингтонита в кварцевом агрегате. Изображение в обратно отраженных электронах

100мкт Рисунок 2.24 – Зона интенсивного развития апатита. Изображение в обратно отраженных электронах

Рентегноспектральный анализ образцов руды класса крупности -2+0,315 мм, показал наличие амфиболов с примесями сопутствующих минералов (рисунок 2.25).



200µm Image électronique 1



Рисунок 2.25 – Зона нахождения амфиболов. Изображение в обратно отраженных электронах

Рентгенофазовый анализ образцов руды не позволил идентифицировать класс принадлежности амфиболов (рисунок 2.26).





Рисунок 2.26 – Дифрактограммы обнаруженных амфиболов

Существуют различные методы пересчета химического анализа минерала на кристаллохимические формулы. Основной смыл всех методов вывода формул

заключается в пересчете цифр химического состава минерала в весовых процентах на новые относительные величины, показывающие в едином масштабе количества тех простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала.

В данной работе использовался метод расчета по кислороду. Этот метод основан на предположении о том, что в кристаллической решетке минерала атомы кислорода в элементарной ячейке всегда остаётся постоянным, независимым от характера изоморфных замещений одних катионов другими [47]. Данные рентгеноспектрального анализа образцов амфиболов приведены в таблице 2.5.

Содержание оксидов, массовая доля, % Образец Сумма, % SiO₂ MgO Al₂O₃ Fe₂O₃ 9.34 50.80 40.19 100.33 Амфибол 1 Амфибол 2 8.08 0.66 50,96 41,70 101,41 Амфибол 3 10,55 0,50 51,92 37,81 100,78

Таблица 2.5 – рентгеноспектральный микроанализ образцов Амфиболов

Расчет формулы минерала по этому методу осуществляется следующим образом [47]:

1. находятся молекулярные количества каждого компонента по формуле <u>весовой процент</u> или при помощи специальных таблиц для вычисления молекулярных и атомных количеств по весовым процентам [48]. Для избежания дробных величин эти числа нередко умножают на 10 000;

2. рассчитываются атомные количества катионов, путем умножения молекулярного количества компонента на число катионов в его формуле;

3. подсчитывается сумма атомных количеств кислорода;

4. вычисляется общий делитель как частное от деления суммы всех атомных количеств кислорода на число атомов кислорода в теоретической формуле минерала;

5. находятся числа каждого из катионов в формуле минерала делением соответствующего ему атомного количества на расчетный фактор. Число атомов кислорода, согласно основному условию всех расчетов, приравнивается к теоретическому;

6. производится проверка точности арифметических вычислений по сумме положительных и отрицательных зарядов. Ввиду неизбежности небольших погрешностей в вычислениях в силу округления различных величин в большую или

меньшую сторону допустимо незначительное отклонение количества положительных зарядов от суммы отрицательных.

Таким образом, были рассчитаны формулы исследуемых образцов амфиболов:

Амфибол 1:

(Fe_{4,99}²⁺ Mg 1,88) 6,88 [(Si_{7,97}Al_{0,12}) 8,09]O₂₂ (OH)_{2,0}

 $Mg / (Mg + Fe^{2+}) = 0.27$

Амфибол 2:

(Fe_{4,772}⁺ Mg _{2,19}) _{6,96} [Si_{8,02}O₂₂] (OH)_{2,0}

 $Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 0.32$

Амфибол 3:

(Fe_{4,39}²⁺ Mg _{2,43}) _{6,82} [(Si_{8,02}Al_{0,09})_{8,11}]O₂₂ (OH)_{2.0}

 $Mg / (Mg + Fe^{2+}) = 0,36$

Образцы амфиболов из руды месторождения «Ингулецкое» относятся к группе куммингтонита-грюнерита. Минералы этой серии типичны для данного месторождения (куммингтонит из амфиболового сланца, Кривой Рог, Украина, СССР (Половинкина, 1953).

2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

Разделение рудных и нерудных минералов традиционными методами обогащения основано на различии физико-механических свойств минералов (таких как плотность, магнитная восприимчивость, гидрофобность или гидрофильность) [98], но для каждого способа существует оптимальный диапазон по крупности частиц, при котором показатели разделения минералов будут максимальными (рисунок 2.27).



Рисунок 2.27 – Диапазон размера частиц минералов, влияющий на выбор метода обогащения [50]

Для выбора рациональной технологии обогащения окисленных железистых кварцитов были проведены испытания различных методов и их комбинаций, разделения рудных и нерудных минералов в широком диапазоне классов крупности:

- тяжелосредное обогащение;
- сухая и мокрая магнитная сепарация;
- магнито-флотационный метод.

2.4.1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ КРУПНОЗЕРНИСТОЙ РУДЫ В ТЯЖЁЛЫХ СУСПЕНЗИЯХ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Включение операции предварительной концентрации целесообразно при выводе пустой породы в отвал не менее 25-30 %. При этом содержание основных полезных компонентов в отвальных продуктах операции предконцентрации должно быть ниже хвостов последующих переделов (флотации, гравитации, магнитной сепарации) [49].

Изучение обогатимости гематитовой руды месторождения «Ингулецкое» дробленой до крупности -70 мм в тяжёлых суспензиях проводилось в лабораторном тяжелосредном сепараторе [99].

От общей пробы руды была выделена частная проба весом около 200 кг, которая была отмыта и рассеяна на узкие классы крупности -70+20 мм, -20+10 мм, -10+5 мм. Каждый класс крупности после отмывки был полностью разделен в лабораторном сепараторе при плотностях от 2,85 до 2.95 г/см³.

Класс –5+0 мм рассевался на классы -5+2 мм, -2+0,2 мм и -0,2+0,044 мм, от каждого класса отбиралась средняя проба для разделения в тяжелой жидкости М-45, результаты приведены в таблице 2.6.

Наименование продуктов	Выход, %	Сод	ержани	e, %	Извлечение от руды, %		
	%	Fe _{общ.} SiO ₂ Al ₂ O ₃			Fe _{общ.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Тяжелая фракция суммарн.	84,36	34,43	45,62	0,21	87,5	80,11	65,28
Легкая фракция суммарн.	11,49	21,94	63,48	0,38	7,59	15,17	15,81
Класс -70+2 мм	95,85	32,93	47,76	0,23	95,09	95,28	81,09
Исходный класс -2+0 мм	3,97	30,6	48,7	1,55	4,72	4,55	17,84

Таблица 2.6 – Суммарные результаты разделения руды месторождения «Ингулецкое» в тяжелых средах

Наименование продуктов	Выход, %	Сод	ержание	e, %	Извлечение от руды, %		
	%	Fe _{общ.} SiO ₂ Al ₂ O ₃			Fe _{общ.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Суммарные шламы	0,18	34,44	44,44	1,64	0,19	0,17	1,07
Руда	100,00	33,20	48,05	0,28	100,00	100,00	100,00

Разделение крупных классов (-70+5 мм) велось в суспензии из гранулированного ферросилиция крупностью менее 0,07 мм, в который для устойчивости добавлялся тонкий, крупностью менее 0,05 мм, магнетитовый концентрат Костомукшинской обогатительной фабрики в количестве до 20 %.

Из таблицы 2.6 следует, что руда месторождения «Ингулецкое» после дробления её до 70 мм плохо разделяется в тяжелых средах. Суммарный выход легкой фракции составил 11,49 %. Легкая фракция содержала 21,94% железа и 63,48% SiO₂, потери с ней железа составили 7,59 %. Из-за низкого выхода легкой фракции содержание железа в тяжелой фракции практически не изменилось по сравнению с содержанием в руде и составило 34,43%.

Влияние раскрытия минералов в кусках руды месторождения «Ингулецкое» на показатели тяжелосредного обогащения проверялось при додрабливании крупных классов руды (-70+20 мм) до -20 мм. Дробленый материал был рассеян на классы - 20+10 мм,-10+2 мм м -2+0,16 мм. Каждый класс после отмывки от поверхностных шламов был подвергнут разделению в тяжёлой жидкости М-45. В каждой фракции по плотности, полученной при разделении в тяжелой жидкости, была определена суммарная магнитная восприимчивость.

Дробление руды до 20 мм не привело к раскрытию руды. Выход легкой фракции от всех классов крупности составил 6 % от руды. Легкая фракция содержала 11,78% железа и 79,72% SiO₂ при потерях с ней железа 2,09 %.

Аналогичная работа была проделана на руде дробленой до 8 мм (таблица 2.7). При этом значимого прироста легкой фракции не произошло. Выход легкой фракции от всех классов крупности составил 8,06 % от руды. Легкая фракция содержала 10,52% железа и 80,73% SiO₂ при потерях с ней железа 2,51 %.

Таблица 2.7 – Результаты разделения руды месторождения «Ингулецкое», дробленой до 8 мм по классам крупности в тяжелой жидкости

Наименование продуктов	BUYON %	Содержание, %			Извлечение от руды, %		
	Былод, 70	Fe _{общ.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Тяжелая фракция суммарн.	83,29	35,88	45,13	0,13	88,66	78,56	44,31

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %			Извлечение от руды, %		
		Fe общ.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe общ.	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Легкая фракция суммарн.	8,06	10,52	80,73	0,50	2,51	13,60	16,17
Класс -8+0,16 мм	91,35	33,64	48,27	0,16	91,17	92,16	60,48
Класс -0,16+0 мм	6,83	34,7	42,3	1,07	7,03	6,04	29,46
Суммарные шламы	1,82	33,19	47,47	1,37	1,80	1,80	10,06
Руда	100,00	33,71	47,85	0,25	100,00	100,00	100,00

Сравнение показателей, приведённых в таблицах 2.6-2.7, показывает, что додрабливание крупных классов руды не приводит к увеличению выхода легкой фракции, что наглядно видно из графиков, приведенных на рис. 2.28.



Рисунок 2.28 – Показатели тяжелосредного обогащения при различной крупности

руды

2.4.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ РУДЫ РАЗЛИЧНОЙ КРУПНОСТИ МАГНИТНЫМИ МЕТОДАМИ ОБОГАЩЕНИЯ

Для изучения магнитных свойств пробы руды месторождения «Ингулецкое» были отобраны образцы исходной руды крупностью -70+0 мм. Каждый образец разрезался на две части, с одной части которого изготавливались шлифы (аншлифы). С помощью пикнометра проводилось измерение удельной плотности [101]. Истертые пробы переданы на определение химического состава и измерение удельной магнитной восприимчивости (х*10-6 см3/г) по методу Фарадея.

Далее, для идентификации основных минеральных фаз и расчета соотношений в пробах содержаний гематита и магнетита пробы выборочно анализировались на дифрактометре D2 PHASER (CuKα) в диапазоне углов 20 от 5 до 80° (полуколичественный анализ проб проводился с использованием программы DIFFRAC.TOPAS по методу Ритвельда).

Анализ результатов измерений, показывает низкую контрастность кусков руды по содержанию железа и плотности. В то же время, различаются образцы (1-5) с высокой магнитной восприимчивостью (более 3500 *10-6 см3/г) и с достаточно низкой (обр.10-13, магнитная восприимчивость менее 1000*10-6 см3/г), при этом, её корреляции с общим содержанием железа в пробах не наблюдается. Поскольку магнитная восприимчивость напрямую связана с магнитными минералами, в данном случае с магнетитом, была построена зависимость магнитной восприимчивости от соотношения гематита к магнетиту в образцах руды (рисунок 2.29). Из графика видно, что значение магнитной восприимчивости находится в степенной зависимости от соотношения железных минералов (гематита/магнетита). Т.е. незначительное увеличение содержания в образце магнетита, которое существенно не влияет на общее содержание железа в пробе, приводит к резкому увеличению значения магнитной восприимчивости.



Рисунок 2.29 – Зависимость удельной магнитной восприимчивости от коэффициента соотношения гематита к магнетиту в образцах руды месторождения «Ингулецкое»

Для определения показателей обогащения окисленных железистых кварцитов методом мокрой магнитной сепарации были поставлены опыты при разном помоле руды – 64%, 74%, 82% и 90 % класса -44 мкм. Первая стадия магнитной сепарации для выделения сильномагнитных минералов проводилась на сепараторе ЭБМ 63/18, а вторая на высокоградиентном сепараторе ЭРЛ-2. Схема проведения опыта показана на рисунке 2.30, а результаты в таблице 2.10.



Рисунок 2.30 – Схема проведения опытов с применением мокрой магнитной сепарации при различном помоле руды Ингулецкого месторождения

Таблица 2.10 –	Результаты мок	рой магнитной	сепарации	при различном	помоле
	руды Ин	нгулецкого мест	горождения		

Помол руды,	H	Выход	Содержа	ание, %	Извлеч	ение, %
% кл44 мкм	паименование продуктов	%	Fe _{общ.}	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂
	К-т магнитной сепарации -1	12,62	48,50	28,50	18,29	7,42
	К-т магнитной сепарации -2	32,58	49,30	25,00	47,99	16,81
	Сумарный магнитный продукт	45,20	49,08	25,98	66,27	24,23
	Немагнитный продукт	54,80	20,60	67,00	33,73	75,77
	Руда	100,00	33,47	48,46	100,00	100,00
	К-т магнитной сепарации -1	13,56	51,00	9,00	20,78	2,49
	К-т магнитной сепарации -2	30,00	54,00	16,00	48,69	9,81
	Сумарный магнитный продукт	43,56	53,07	13,82	69,47	12,31
	Немагнитный продукт	56,44	18,00	76,00	30,53	87,69
	Руда	100,00	33,27	48,91	100,00	100,00
	К-т магнитной сепарации -1	12,00	52,00	11,80	18,53	2,92

Помол руды,	П	Выход	Содержа	ание, %	Извлеч	ение, %
% кл44 мкм	паименование продуктов	%	Fe общ.	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂
	К-т магнитной сепарации -2	32,00	56,00	21,00	53,21	13,87
	Сумарный магнитный продукт	44,00	54,91	18,49	71,73	16,79
	Немагнитный продукт	56,00	17,00	72,00	28,27	83,21
	Руда	100,00	33,68	48,46	100,00	100,00
	К-т магнитной сепарации -1	9,00	52,00	10,00	14,05	1,84
	К-т магнитной сепарации -2	27,85	59,00	18,00	49,34	10,26
	Сумарный магнитный продукт	36,85	57,29	16,05	63,40	12,10
	Немагнитный продукт	63,15	19,30	68,00	36,60	87,90
	Руда	100,00	33,30	48,86	100,00	100,00

Из таблицы 2.10 следует, что эффективность мокрого магнитного обогащения с увеличением тонины помола сначала растет, а затем при измельчении до 90 % класса - 44 мкм начинает падать. Наиболее высокие показатели по извлечению железа (71,73%) в суммарный магнитный продукт получены при помоле руды до 82 % класса -44 мкм. Качество магнитного продукта имеет линейную зависимость от тонины помола руды, это связано с раскрываемостью минералов (рисунок 2.31).





В результате изучения характера потерь гематита с немагнитной фракцией при проведении магнитной сепарации (таблица 2.11) на пробах руды при различном

времени измельчения, было выявлено, что при увеличении выхода класса менее 44 мкм в пробах руды в продуктах немагнитных фракций возрастает количество свободных зерен гематита, в первую очередь тонкого класса (менее 10 мкм).

Также для всех немагнитных продуктов характерны потери гематита, находящегося в сростках с нерудными минералами (таблица 2.12), как правило, это бедные и рядовые сростки гематита с нерудными минералами (качество сростка 5-25 и 25-75%).

Тонина помола,сод. Класса- 44 мкм, %	Минерал	Содержание, % масс.	Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)				
		отн.	+0 -10	+ 10 - 40	+40 - 100	>100	
	Гематит	100.00					
	своб. зёрна	60.17	40.44	56.96	2.59		
	в срастании						
	с: нерудными минералами	39.83	15.85	56.32	27.83		
	Гематит	100.00					
	своб. зёрна	71.80	41.27	53.81	4.91		
	в срастании с:						
	нерудными минералами	28.20	19.01	66.90	14.10		
	Гематит	100.00					
	своб. зёрна	73.90	42.67	52.89	4.44		
	в срастании с:						
	нерудными минералами	26.10	18.49	67.34	14.17		
	Гематит	100.00					
	своб. зёрна	89.53	47.89	50.91	1.20		
	в срастании с:						
	нерудными минералами	10.47	18.37	58.38	23.25		

Таблица 2.11 – Характеристика потерь гематита с немагнитной фракции

Таблица 2.12 – Качество сростков гематита в продуктах немагнитных фракций

Содержание	N	Качество сростков, %							
класса менее 44 мкм, %	минерал	0-5	5-25	25-75	75-95	>95			
64	Гематит	1.63	8.69	21.02	8.48	60.17			
74	Гематит	0.69	10.00	10.64	7.57	71.10			
82	Гематит	1.88	10.24	9.47	4.51	73.90			
90	Гематит	1.34	1.93	7.13	0.00	89.60			

Минералогический анализ продуктов магнитной сепарации (рисунки 2.32-2.33) показал, что основные потери гематита с немагнитной фракцией в зависимости от тонины помола руды на 60-89 % приходятся на свободные зерна минерала, преимущественно тонкие.



Рисунок 2.32 – Немагнитная фракция более 0,02 мм (опыт при содержании класса менее 44 мкм – 74%). Отраженный свет, николи параллельны. Темное с рельефом – нерудные минералы, темное без рельефа – компаунд



Рисунок 2.33 – Немагнитная фракция менее 0,02 мм, (опыт при содержании класса менее 44 мкм – 90%). Отраженный свет, николи параллельны. Темное с рельефом – нерудные минералы, темное без рельефа – компаунд

2.4.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТО-ФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДА

В разделе 2.4.2 данной работы показано, что при более тонком измельчении руды до 83 %, возможно получение достаточно богатого концентрата мокрой магнитной сепарацией (таблица 2.10). По схеме, приведенной на рисунке 2.34 был проведен опыт по магнито-флотационной технологии.





По магнитно-флотационной схеме из руды, был получен объединенный камерный продукт (железный концентрат) с содержанием железа 66%, при извлечении 64,68% железа от руды и 90,16 % от магнитного концентрата (таблица 2.13).

~	•	10	r		~							· •
 аблица		11 -	 окязятепи	nr	оогашения	пулы	ΠΛ	мягнитно-(η ποτ	гянис	эннс	M
 лолица	-		 UNAJAI CIII	υu	ooramenna	руды	110	mai mini mo v	paroi	тацич	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,

технологии

Наименование пролуктов	Выход	Содержа	ание, %	Извле от руд	ечение цы, %	Извлечение от опер. %		
	%	Fe общ.	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂	
Суммарный пенный продукт	11,00	21,60	64,40	7,06	14,62	9,84	87,03	
Суммарный камерный продукт	33,00	66,00	3,20	64,68	2,18	90,16	12,97	
Суммарный магнитный продукт	44,00	54,90	18,50	71,73	16,80	100,00	100,00	
Немагнитный продукт	56,00	17,00	72,00	28,27	83,20			
Суммарные потери	67,00	17,76	70,75	35,32	97,82			
Руда	100,00	33,68	48,46	100,00	100,00			

Содержание оксида кремния в железном концентрате составило 3,2%. Суммарные потери железа по схеме составили 35,32%. Следует отметить, что 28,27 % из них связано с хвостами магнитной сепарации и 14,62% с суммарным пенным продуктом.

Таким образом, методы тяжелосредной сепарации, магнитной сепарации и магнитно-флотационное обогащение применимы к большинству минеральных комплексов, но в случае тонко вкрапленных руд, качественно-количественные показатели, как правило не высокие.

2.5. ВЫВОДЫ ПО ВТОРОМУ РАЗДЕЛУ

Для гематитовых кварцитов Ингулецкого месторождения наиболее характерной является слоистая и тонкослоистая текстура.

Текстурно-структурные особенности гематитовых кварцитов, переслаивание, замещение, тонкие срастания минералов требуют тонкого помола для раскрытия.

Главная форма нахождения железа – рудное более 80 %, связано в первую очередь с гематитом. От 3 до 6 отн.% железа связано с силикатами и алюмосиликатами, что может привести к потерям железа при обогащении.

Методом растровой электронной микроскопии было обнаружено присутствие амфиболов в исследуемой пробе руды. Амфиболы относятся к группе куммингтонитагрюнерита.

После детального изучения вещественного состава руды и её раскрываемости было ясно, что предварительное обогащение (гравитационные и магнитные методы) дробленой руды до крупности -70,-20,-8 мм нецелесообразно, поскольку даже при дроблении руды до 2 мм в свободном от сростков состоянии находится не более 10% отн. всех минералов рудных и нерудных.

Было показано, что эффективность мокрого магнитного обогащения с увеличением тонины помола сначала растет, а затем при измельчении до 90 % класса -44 мкм, начинает падать. Наиболее высокие показатели по извлечению железа в суммарный магнитный продукт получены при помоле руды до 82 % класса -44 мкм составило 71,73%. Качество магнитного продукта имеет линейную зависимость от тонины помола руды. По магнитно-флотационной схеме из руды, был получен объединенный камерный продукт (железный концентрат) с содержанием железа 66, %, при извлечении 64,68% железа от руды и 90,16 % от магнитного концентрата. Содержание оксида кремния в железном концентрате составило 3,2%. Суммарные потери железа по схеме составили 35,32%. Следует отметить, что 28,27 % из них связано с хвостами магнитной сепарации и 14,62% с суммарным пенным продуктом.

В виду того, что при крупности дробления руды -70 мм,-20мм,-8 мм вмещающие породы плохо раскрыты, предварительная концентрация их, как тяжелосредным, так и магнитным методом нецелесообразна.

Поэтому дальнейшие исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов проводились с использованием флотационного метода обогащения.

3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЯМОЙ АНИОННОЙ И ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИЙ

Флотация окисленных минералов зависит от нескольких факторов, таких как поверхностный потенциал и растворимость минерала, концентрация и тип различных реагентов, сила собирателя, pH, ионная сила раствора и температура. Роль вышеперечисленных факторов оказывает влияние на механизм адсорбции собирателя: электростатическое взаимодействие, химическая адсорбция, цепочка взаимодействий между адсорбированным собирателем и изменениями поверхности [51].

В случае окисленных железистых кварцитов, основная задача стоит в разделении гематита от кварца. Разработаны шесть принципов селекции, первые четыре из которых задействованы в промышленности [52]:

1. флотация гематита, в качестве собирателей используют сульфонаты, в пределах pH 2-4;

2. флотация гематита жирными кислотами, при значении рН 6-8;

3. флотация кварца аминами при значении pH 9-10,5 при депрессии гематита крахмалом ;

4. флотация кварца, активированного ионами кальция при значении pH 11-12, используя сульфоксидные собиратели и крахмал для депрессии гематита;

5. флотация гематита аминами при pH – 1.5, в присутствии соляной кислоты или серной кислоты;

6. флотация гематита с применением в качестве собирателя – гидроксаматов и в качестве вспенивателя – метилизобутилкарбинола.

3.1. ПРЯМАЯ АНИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ МИНЕРАЛОВ

Прямая анионная флотация, с применением жирных кислот в качестве собирателя, является одним из первых способов для обогащения железных руд. Работы Уо [81] дают краткий обзор прямой флотации железных руд. Первые опыты были проведены с использованием сульфонатного собирателя в кислой среде. Жирные кислоты, также хорошо зарекомендовали себя в качестве собирателей. Кроме того, можно использовать гидроксаматы, обладающих избиртаельными свойствами по отношению к карбонатам. Адсорбция этого собирателя в значительной степени

зависит от растворимости минералов, что делает его очень селективным. Миллер и др. [82] показали, что гидроксамат может адсорбироваться на катионных участках, таких как Ca2+ кальцита и франколита. Однако, его сродство к Ca2+ и стабильность комплексов, образованных с Ca2+ гораздо слабее, чем те, которые образованы с переходными металлами. На рисунке 3.1 показана константа устойчивости (К) гидроксамата к катионам.

Катион	H⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Sm ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺	Yb ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
Log K	9.35	2.4	4.8	5.16	5.45	5.96	6.1	6.52	6.61	7.95	11.42

Рисунок 3.1 – Константа устойчивости гидроксиматы-металлы при температуре 20°С [82]

Здесь можно увидеть, что комплексные соединения, образованные с катионом железа Fe3+ являются наиболее стабильными, что говорит об эффективности собирателя.

В работе Филипповой И.В. и др. [83] рассматривается возможность применения гидроксаматов для селективной флотации карбонатов (флюорита от кальцита, франколита и гипса), а также отмечено использование сульфосукцинамата для флотации оксидов железа при значении pH от 2 до 10.

Саху и соавторами [84] были проведены исследования по обогатимости полосчатых магнетитовых кварцитов, характеризующихся низким содержанием железа (20-45%), а также содержанием диоксида кремния (40-60%) и оксида алюминия (1-5%). Основные рудные минералы были представлены гематитом и магнетитом, нерудные – кварцем. В своем исследовании, авторы провели сепарацию путем прямой флотации с олеиновой кислотой в щелочной среде. Результаты уступают результатам, полученным при обратной флотации, что объясняется двумя причинами. С одной стороны, размер зерен гематита и магнетита менее 20 мкм, а размер частиц кварца около 80 мкм. С другой стороны, в щелочной среде наблюдается образование гидроксида железа, который покрывает поверхность оксидов железа и препятствует адсорбции собирателя.

Вкратце, флотация гематита сульфонатами является результатом адсорбции анионного собирателя на положительно-заряженной поверхности гематита, при значении pH от 2 до 4, кварц будучи отрицательно-заряженным, при том же значении pH не адсорбирует сульфонат. Жирные кислоты химически адсорбируются на поверхности гематита, но не адсорбируются на поверхности кварца

Одним из классических условий флотации является принцип: «флотируется тот минерал, содержание которого в руде меньше, а депрессируется тот, которого в руде

больше». В исследуемой пробе руды содержалось несколько меньшее количество железных минералов 39,8% гематита и 3,6% магнетита (суммарно 43,4%) и 54 % нерудных минералов. Поэтому с этой точки зрения применение прямой флотации железных минералов из данной руды оправдано.

В настоящее время различными компаниями производятся анионные коллекторы, которые можно использовать для прямой флотации железных минералов:

• собиратель *AERO 6493*, анионный коллектор для прямой флотации железных минералов на основе алкилгидроксамата. Селективный собиратель, эффективный для трудно-обогатимых железных руд, где стандартные собиратели на основе сульфонатов и жирных кислот, могут не работать;

• традиционный собиратель на основе жирных кислот таллового масла с переменным кислотным числом, содержанием смоляных кислот и с переменной процентной долей жирной кислоты *AERO 704*;

• в связи с высокими требованиями по соблюдении норм экологической безопасности, в настоящее время разработаны так называемые «зеленые» собиратели, на основе олеоила-саркозина и жирных кислот соевых бобов, обладающие амфотерными свойствами и позволяющие проводить флотацию гематита не используя депрессор кварца – *Flotigam 5989*.

По схеме, приведенной на рисунке 3.2, с применением вышеперечисленных собирателей были поставлены флотационные опыты в открытом цикле. Степень измельчения руды была принята с учетом изучения раскрываемости основных рудных минералов в процессе измельчения. Результаты опытов приведены в таблице 3.1.



Рисунок 3.2 – Схема прямой флотации гематита, с использованием различных

собирателей

Таблица 3.1 – Результаты прямой анионной флотации железных минералов с различными собирателями

Наименование	Цанионование оновании	Выход	Содержа	ание, %	Извлечение, %		
реагента	паименование операции	%	Fe общ.	SiO ₂	Fe _{общ.}	SiO ₂	
	Основной Fe концентрат	43,71	49,00	25,08	64,03	22,75	
	Контрольный Fe концентрат	15,55	32,00	44,96	14,87	14,50	
	Суммарный пенный	59,26	44,54	30,30	78,90	37,25	
	Хвосты флотации	40,74	17,33	74,25	21,10	62,75	
	Руда	100,00	33,45	48,20	100,00	100,00	
	Основной Fe концентрат	58,02	41,55	33,35	71,97	39,76	
	Контрольный Fe концентрат	5,64	26,46	56,10	4,45	6,50	
	Суммарный пенный	63,66	40,22	35,37	76,42	46,26	
	Хвосты флотации	36,34	21,73	72,00	23,58	53,74	
	Руда	100,00	33,50	48,68	100,00	100,00	
	Основной Fe концентрат	46,64	42,71	29,24	59,70	28,26	
	Контрольный Fe концентрат	11,59	40,00	50,00	13,89	12,01	
	Суммарный пенный	58,23	42,17	33,37	73,59	40,27	
	Хвосты флотации	41,77	21,10	69,00	26,41	59,73	
	Руда	100,00	33,37	48,25	100,00	100,00	

Прямая анионная флотация железных минералов из руды месторождения «Ингулецкое» не позволила получить железный концентрат выше 49%, при извлечении 64%.

Ниже приводится минералогическое описание продуктов обогащения. Показано, что потери железа с хвостами прямой анионной флотации, связаны с тонкими свободными зернами гематита, а низкое качество концентратов с высоким извлечением нерудных минералов.

Опыт проводился на руде, измельченной до 90 % класса -44 мкм. По данным минералогического анализа в концентрате основной флотации содержится 43,7% гематита, магнетита – 6,3%, нерудных минералов, представленных кварцем, хлоритом, гидрослюдой, карбонатами – 47,8%, в концентрате контрольной флотации содержится 42,9% гематита, магнетита – 5,3%, нерудных минералов, представленных кварцем, хлоритом, гидрослюдой, карбонатами – 51,8%. Данные по раскрытию минералов в продуктах представлены в таблицах 3.2 и 3.3. Концентраты основной и

контрольной флотации на 50% состоят из нерудных минералов флотационной крупности (рисунок 3.2 А и Б).

Минерал	Содержание, % масс.		Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)				
	абс.	OTH.	+0 -10	+ 10 - 44	+44 - 74	>74	
Гематит	43,70	100					
своб. зёрна	41,83	95,72	31,20	66,25	2,56		
в срастании с:							
нерудными минералами	1,71	3,91	31,20	66,25	2,56		
с магнетитом	0,16	0,36	5,56	94,44	0,00		
Магнетит	6,30	100					
своб. зёрна	5,99	95,04	14,26	46,70	39,03		
в срастании с:							
нерудными минералами	0,13	2,04		100,00			
с гематитом	0,18	2,92		100,00			
Нерудные минералы	47,78	100					
своб. зёрна	42,53	89,02	7,96	84,60	7,49		
в срастании с:							
с гематитом	5,11	10,7		88,13	11,87		
с магнетитом	0,13	0,28		100,00			
Прочие	2,22						

Таблица 3.2 – Минеральный состав основной флотации

Таблица 3.3 – Минеральный состав контрольной флотации

Минерал	Содержание, % масс.		Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)				
	абс.	отн.	+0 -10	+ 10 - 44	+44 - 74	>74	
Гематит	42,90	100,00					
своб. зёрна	41,38	96,45	35,30	51,40	11,80	1,50	
в срастании с:							
нерудными минералами	1,52	3,55	20,85	79,15			
Магнетит	5,30	100					
своб. зёрна	5,30	100,00	24,7	75,3			
в срастании с:							
Нерудные минералы	51,10	100					
своб. зёрна	44,81	87,69	10,85	80,23	6,09	2,83	

Минерал	Содержание, % масс.		Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)				
	абс.	отн.	+0 -10	+ 10 - 44	+44 - 74	>74	
в срастании с:							
с гематитом	6,29	12,31	0,16	81,07	18,77		
Прочие	0,70						

В хвостах флотации при незначительных содержаниях гематита (22,4 %) 80% минерала находится в виде свободных зерен, 51% которых представлены зернами крупностью менее 10 мкм (рисунок 3.3 В), что возможно является причиной потерь минерала в продукте (таблица 3.4).

Минерал	Содержание, % масс.		Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)		
	абс.	отн.	+0 -10	+ 10 -44	+44 - 74
Гематит	22,40	100			
своб. зёрна	17,93	80,06	51,29	46,53	2,17
в срастании с:					
нерудными минералами	0,87	3,88	6,72	17,83	75,45
сложные сростки	3,60	16,06	1,86	28,21	69,93
Магнетит	1,00	100			
своб. зёрна	0,62	61,58	13,32	86,68	0,00
сложные сростки	0,38	38,42		100,00	
Нерудные минералы	76,30	100			
своб. зёрна	58,60	76,8	5,71	84,70	9,58
в срастании с:					
с гематитом	4,57	5,99	0,00	39,80	60,20
сложные сростки	13,13	17,21		100	
Прочие	0,30				

Таблица 3.4 – Минеральный состав хвостов флотации

Таким образом, потери железа с хвостами прямой анионной флотации, связаны с тонкими свободными зернами гематита, а низкое качество концентратов с высоким извлечением нерудных минералов.



Рисунок 3.3 – Продукты обогащения прямой флотации руды гематитовых кварцитов месторождения «Ингулецкое». А – концентрат основной флотации, Б – концентрат контрольной флотации, В – хвосты флотации. Отраженный свет, николи параллельны. Темное с рельефом – нерудные минералы, темное без рельефа – компаунд

3.2. ОБРАТНАЯ ФЛОТАЦИЯ КВАРЦА КАТИОННЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ

Кварц не может быть сфлотирован анионными собирателями без активации в нейтральном растворе, поскольку поверхность кварца имеет отрицательный заряд. В качестве активаторов для флотации кварца используют поливалентные катионы металлов, в присутствии таких собирателей как карбоновые кислоты, сульфаты и сульфонаты. Fuerstenau и Palmer [53] систематически изучали адсорбцию следующих катионов Fe³⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ на поверхности кварца и их влияние на флотацию кварца с использованием анионных собирателей сульфоната и лауриновой кислоты. Как показано на рисунке 3.4, активация кварца происходит в точке значения pH, при котором ионы металлов гидролизуются и образуются гидроксидные комплексы.



Рисунок 3.4 – Параметры флотации кварца в зависимости от значения pH. (условия: 1x10⁻⁴ M сульфонат, 1x10⁻⁴ M ион металла)

Пределы значений pH, при которых возможна флотация в присутствии указанных активаторов, показаны на рисунке 3.5. Отсутствие флотации объясняется недостаточным количеством гидроксидных комплексов, которые нужны для флотации [54].

Для флотационного обогащения железосодержащих руд предпочтительной является обратная катионная флотация. К основным достоинствам её применения относятся:

низкий расход катионного собирателя;

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 качество железных концентратов по содержанию железа с минимальным содержанием примеси SiO₂.



Рисунок 3.5 – Извлечение кварца в зависимости от значения pH. (условия: 1x10⁻⁴ M сульфонат, 1x10⁻⁴ M ион металла)

При использовании метода обратной катионной флотации нужно учитывать ряд факторов, оказывающих влияние на показатели обогащения:

- массовая доля кварца в питании флотации;
- массовая доля минералов пустой породы плохо флотируемых катионными собирателями (карбонаты, гидрослюды, хлориты);
 - ионный состав жидкой фазы пульпы;

• характер раскрытия минералов по классам крупности в исходной руде и промежуточных продуктах;

• колебание вещественного состава руды;

• колебание питания флотационного цикла по материальным потокам (выход концентрата, плотность пульпы).

Степень влияния большинства из этих факторов на показатели определяется на стадии лабораторных и полупромышленных испытаний.

Флотируемость кварца и других силикатных минералов значительно отличается и зависит не только от химического состава минерала, водной фазы флотационной пульпы, но и от его гранулометрического состава. Если, все типы слюд легко флотируются даже в форме больших чешуек, то кварц, напротив, обычно флотируется, если размер его частиц составляет менее 0,1 мм [92]. Оптимальное извлечение кварца обычно достигается лишь при размере частиц в диапазоне 0,075-0,005мм.

Как, и в процессе флотации других минералов, тонкие шламы (менее 0,005 мм) сохраняют флотоактивность, но при этом резко нарушается селективность, так что наряду с кварцем извлекаются и другие минералы.

На основании изучения раскрываемости руды (тонина помола 90% класса -44мкм) и особенностей флотации кварца катионными собирателями был поставлен открытый флотационный опыт, представленный на рисунке 3.6. В качестве депрессора в опыте использовался гидролизованный картофельный крахмал. Для создания оптимального pH (10,0-10,5) для флотации кварца, в измельчение подавался едкий натр. При таком технологическом режиме был получен камерный продукт (железный концентрат), содержащий 53,86% железа и 19,82% диоксида кремния, при извлечении в него железа – 86,88%. Извлечение диоксида кремния в суммарный пенный продукт составило 77,96% (таблица 3.5).



Рисунок 3.6 – Схема флотационного опыта обратной катионной флотации окисленных железистых кварцитов

Таблица 3.5 – Качественно-количественные показатели «обратной» катионной флотации окисленных железистых кварцитов

Начисоварание окоронни	Выход	Содержа	ание, %	Извлечение, %	
паименование операции	%	Fe общ.	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂
Пенный продукт основной флотации	40,19	9,00	84,20	10,77	69,47
Пенный продукт контрольной флотации	5,63	14,00	73,50	2,35	8,49
Суммарный пенный продукт	45,82	9,61	82,89	13,12	77,96
Камерный продукт (железный концентрат)	54,18	53,86	19,82	86,88	22,04
Руда	100,00	33,59	48,72	100,00	100,00

Ниже приводится минералогический анализ продуктов обогащения окисленных железистых кварцитов методом обратной катионной флотации. В суммарном пенном продукте содержание класса менее 20 мкм составляет 63,60%. Минералы во фракции менее 20 мкм более чем на 95% находятся в раскрытом состоянии. В целом, в суммарном пенном продукте 83,40% всего гематита представлены свободными зернами, больше 50% которых находятся в тонком классе (таблица 3.6).

Tofmun	a 2 6	Muuono	TT TT TŬ	000TOD	AVAMANHATA	пошного	прописто
т аолиц	a 3.0 -	- минера	лрныи	CUCTAB	суммарного	пенного	продукта

Минерал	Содерж ма	сание, % асс.	Распреде (% масс.	Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)			
	абс.	отн.	+0 -10	+10 -40	+40 -70		
Гематит	7,9	100,0					
свободные зерна	6,6	83,4	56,2	43,8			
в сростках	1,3	16,6	86,4	13,6			
Магнетит	0,6	100,0					
свободные зерна							
в сростках	0,6	100,0		100,0			
Нерудные минералы	90,5	100,0					
свободные зерна	81,3	89,8	36,4	58,6	5,0		
в сростках	9,2	10,2	13,7	82,7	3,6		

Нерудные минералы также раскрыты, из сростков преобладают богатые сростки нерудных минералов, содержащие, как правило, тонкие включения гематита.

На рисунке 3.7 А представлены сростки, характерные для фракции более 20 мкм.



Рисунок 3.7 – Суммарный пенный продукт. А – фракция более 0,02 мм, Б – фракция менее 0,02 мм. Отраженный свет, николи параллельны. Темное с рельефом – нерудные минералы, темное без рельефа – компаунд

В таблице 3.7 и на рисунке 3.8 приведены данные минерального состава камерного продукта (железного концентрата).

Минерал	Содерж ма	ание, % асс.	Распреде. масс.) по	тение зёрен минералов (% классам крупности (мкм)			
	абс.	отн.	+0 -10	+10 -40	+40 -70		
Гематит	72,1	100,0					
свободные зерна	71,1	98,6	75,9	23,9	0,2		
в сростках	1,0	1,4	57,4	41,1	1,5		
Магнетит	5,6	100,0	0,0	0,0	0,0		
свободные зерна	5,4	95,8	57,2	42,8			
в сростках	0,2	4,2		100,0			
Нерудные минералы	20,2	100,0					
свободные зерна	16,6	82,3	32,5	67,5			
в сростках	3,6	17,7	17,3	82,7			

Таблица	3.7	– I	Иинеральный	состав	камерного	продукта
---------	-----	-----	-------------	--------	-----------	----------



Рисунок 3.8 – Камерный продукт (железный концентрат). А – фракция более 0,02 мм, Б – фракция менее 0,02 мм. Отраженный свет, николи параллельны. Темное с

рельефом – нерудные минералы, темное без рельефа – компаунд

3.3. ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕМУ РАЗДЕЛУ

Целью данный главы являлось освещение основных понятий прямой и обратной флотации железной руды, то есть объяснить какую важную роль играют минеральный состав и текстура руды в процессе ее флотации. На самом деле, определять точный минералогический состав руды, равно как текстуру, с возможной вкрапленностью рудных и нерудных минералов вследствие метаморфических воздействий, просто необходимо.

Проведены сравнительные исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов методами обратной катионной и прямой анионной флотаций. прямой Качественно-количественные показатели анионной флотации свидетельствуют о низкой селективности рудных и нерудных минералов, в связи с высоким извлечением алюмосиликатов в пенный продукт (железный концентрат). Результаты обратной катионной флотации говорят о высокой селективности процесса и верном выборе метода разделения тонковкрапленных гематитовых руд.

4. ФЛОТАЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РУДЫ

Для предотвращения подавления амфиболов крахмалом при обратной катионной флотации железных руд, необходимо исследование характера таких амфиболов, что позволит получать железные концентраты высокого качества.

Амфибол, изученный в рамках этой работы, был получен из руды окисленных железистых кварцитов. Амфибол был выделен с помощью магнитной сепарации и ручной сортировкой под бинокуляром. Минераграфический анализ амфибола рентгеновского дифрактометра И выполнялся при помощи сканирующего электронного микроскопа. Raman спектроскопия и ИК-спектороскопия дали схожие результаты. Образцы чистого минерала, были измельчены в агатовой ступке для достижения крупности частиц размером менее 10 мкм. Для работы на сканирующем электронном микроскопе были изготовлены аншлифы, которые затем подвергались металлизации, пред началом анализа (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Подготовка образцов, исследуемого амфибола

4.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1.1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК) позволяет установить структурную особенность вещества в любом агрегатном состоянии, выявить его функциональные группы и способ связи друг с другом. Метод ИК-спектроскопии основан на взаимодействие инфракрасного излучения (длина волны 0,5-1000 мкм) с веществом: существуют два основных метода измерения: поглощения или отражения.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул, при изменении их дипольного момента. Колебательная энергия молекул (поглощаемая энергия) изменяется скачкообразно, поэтому инфракрасный спектр молекулы выглядит в виде пиков (полос поглощения), характеризующие различные колебательные энергетические переходы.

ИК-спектроскопия отражения подразделяется на внешнюю и внутреннюю. Внешнее отражение, в свою очередь, делится на спектры зеркального отражения (когда падающий и отраженный лучи лежат в одной плоскости к отражающей поверхности) и спектры диффузного отражения (отраженные лучи рассеиваются по разным направлениям).

Спектры внутреннего отражения наблюдаются при практически полном отражении пучка от поверхности образца, таким образом получаются спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [85].

В данной работе исследования с помощью ИК-спектроскопии осуществлялось с помощью двух приборов.

Первая часть исследований проводилась на приборе BRUKER EQUINOX 55 (рисунок 4.2) в режиме диффузионного отражения.



Рисунок 4.2 – Спектрометр BRUKER EQUINOX 55

Для подготовки образцов соблюдался стандартный протокол. Спектр диффузионного отражения (DRIFT) был записан с помощью инфракрасного спектрометра Фурье (BRUKER IFS 55), оснащенного широкозонным ртутнокадмиевым теллуридным (MCT) детектором, охлаждающимся при 77К и связанным с акссесуаром диффузионного отражателя (Harrick Corporation). Подготовка образца включала смешивание 50 мг образца с 320 мг бромида калия (KBr). Использованная оптическая единица соответствует десятичному логарифму отношения RKBr/Rs, где RKBr является отражением тонкоизмельченного KBr, использованного в качестве эталона, и RS является отражением подготовленного образца. Каждый образец был просканирован 200 раз.

Вторая часть исследований представляла собой – получение спектров затухающего полного отражения (ATR). Спектры затухающего полного отражения (ATR) были записаны с помощью преобразующего инфракрасного спектрометра Фурье BRUKER ALPHA (рисунок 4.3), оснащенного детектором DTGS (дейтерированный триглицинсульфат) со спектральным разрешением 2см⁻¹ и связанного с алмазным ATR-модулем однократного отражения Platinum ATR.



Рисунок 4.3 – Спектрометр BRUKER ALPHA

С помощью этого модуля можно выполнить анализ, как жидкости, так и порошка. Жидкие образцы и пасты не нужно прижимать к кристаллу ATR. Инфракрасные спектры были получены путем сканирования каждого образца в течение 20 секунд.

4.1.2. ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Электрокинетический потенциал ζ (дзета-потенциал) - потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле. Он является важнейшей характеристикой коллоидной системы, ее двойного электрического слоя и определяется экспериментально. Скорость электрофореза и электроосмоса при постоянной разности потенциалов пропорциональна величине ζ .

Измерение электрокинетического потенциала было выполнено с помощью установки ZetaCompact (CAD-instruments) (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Установка ZetaCompact (CAD-instruments)

ZetaCompact это аппарат на основе микро-электрофореза, позволяющий вести прямые наблюдения (микроскопия) исследовать движение И частиц под приложенным электрическим полем (электрофорез). Освещение измерительной ячейки осуществляется с помощью лазера. Этот метод позволяет вести наблюдение в одной вертикальной плоскости. Для определения дзетапотенциала, эта плоскость соответствовать точно расположенному и должна контролируемому стационарному слою. Движение частиц записывается цифровой камерой с высокой чувствительностью.

Распределение электрофоретической подвижности, таким образом, измеряется с помощью алгоритма, оптимизированного для отслеживания до 5 000 передвижений. На основании корреляции цифровых изображений, этот алгоритм предлагает более точное и чувствительное определение дзета-потенциала в разбавленных или полу-разбавленных системах (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Последовательность измерения электрокинетического потенциала

Дзета-потенциал рассчитывают по уравнению Гельмгольца - Смолуховского для электрофореза [86]:

$$\zeta = \frac{h\eta l}{t\varepsilon\varepsilon_0 \mathbf{E}} \tag{4.1}$$

где ζ - электрокинетический потенциал, В;

η - вязкость среды, для водных растворов 0,001 H с/м;

ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81;

є0 - электрическая константа равная 8,85 10-12;

h - смещение границы золь боковая жидкость, м;

t - время электрофореза, с;

1 - расстояние между электродами, м;

Е - приложенная разность потенциалов, В.

Для измерения электрохимического потенциала частиц, минеральная суспензия в 100 мг.л-1 была подготовлена для каждого минерала и выдержана в течение 40 минут при комнатной температуре в 22°С. Измерения были выполнены в растворах KCl и NaNO3 при концентрации 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} моль.л⁻¹, а также в деминерализованной воде. Влияние ионной силы должно было приниматься во внимание, так как оно изменяет кривые при различных значениях pH. Диапазон pH, который рассматривался в ходе этого исследования, составил от 3 до 11 для суспензий материалов в деионизированной воде и в 10^{-3} моль.л⁻¹ KCl и от 2 до 12 для суспензий в KCl с концентряцией 10^{-2} и 110^{-1} моль.л⁻¹. NaOH и HCl были использованы для создания pH.

Согласованность представленных результатов после анализов была основана на распределении измерений. На самом деле, машина может измерить около 1000 частиц из одного изображения (для суспензии в 166 мг.л-1). Такая высокая четкость достигается редко, и среднее значение составляет около 400-500 частиц на изображение. Были взяты три изображения для каждого проанализированного образца (т. е. для каждой суспензии при заданном pH и заданной концентрации KCl/NaNO3), чтобы проанализировать от 1200 до 2000 частиц. Полученные результаты представляют собой среднее значение измерений тысяч частиц. Результаты представляли интерес, если распределение измерений следовало нормальному закону, как показано на (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6 – Распределение измерений, выполненных для суспензии актинолита (100 мг.л-1) в растворе KCl при концентрации в 10-2 моль.л-1 при pH 6.8. Три изображения были проанализированы, в общей сложности, для более 2500 частиц, чей потенциал был измерен

Такое распределение дает предстявительное среднее значение и, следовательно, доверительные результаты таких измерений.

4.1.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Микрофлотации были реализованы в механической флотационной машине MINEMET (Франция), объемом камеры 180 мл. Каждое флотационное испытание было выполнено при использовании 3 мг минералов, помещенных в раствор с деминерализованной водой. Первое кондиционирование, в течение 1 минуты, было выполнено сразу перед добавлением реагентов. После добавления реагентов в суспензию при числе оборотов импеллера в 2080 об/мин, (частота 35 kHz) проводилось кондиционирование в течение 3 минут. После кондиционирования, частота была снижена до 30Htz (1780 об/мин), и в суспензию подавался воздух. Длительность флотационного опыта была установлена на 3 минуты при pH, равном 10.

Были испытаны 5 концентраций собирателя: 10-5 моль.л-1, 2.6.10-5 моль.л-1, 5.10⁻⁵ моль.л-1, 8.10⁻⁵ моль.л-1 и 10-4 моль.л-1, с крахмалом и без него. Если использовался крахмал, концентрация собирателя составляла 100 мг.л-1. Последовательность испытаний подразумевала использование алифатического спирта. В этом случае, концентрация собирателей была установлена на 5.10-5 моль.л-

1, концентрация аминов на 100 мг.л-1, и рассматривались три концентрации спирта (2.6.10-5 моль.л-1, 5.10-5 моль.л-1 и 10-4 моль.л-1).

4.1. ХАРАКТЕРИСТИКА АМФИБОЛА

Амфибол был проанализирован с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра, результаты могут быть приведены с помощью структурной формулы, рассчитанной из измерений:

Ca0.64-0.72 [Mg1.28-1.39; Fe0.29-0.36] Si2.68-2.75 O8

Если рассчитать эквивалент для структуры амфиболов, на основе 23 атомов кислорода, мы получим формулу:

По сравнению с общей структурной формулой амфиболов, участки могут заполняться следующим образом:

Такие амфиболы принадлежат к подгруппе кальция, так как Х-участки состоят из ионов кальция. Ближе всего к составу исследуемого Амфибола подходит Актинолит, который имеет общую формулу [Ca₂][Mg_{4.5-2.5}Fe_{0.5-2.5}](Si₈O₂₂)(OH)₂. Исходя из результатов анализа с помощью растровой электронной микроскопии, можно сделать вывод, что Амфибол принадлежат к группе актинолита.

Следует отметить, что тремолит-актинолитовые виды схожи с кристаллохимической точки зрения, поэтому граница между двумя видами минералов иногда является расплывчатой. Тремолит, как правило, характеризуется большим содержанием Mg в его структуре. Здесь присутствует некоторое количество Fe, на основании чего можно сделать вывод о принадлежности к актинолитовой группе амфиболов.

4.1.1. АНАЛИЗ АКТИНОЛИТА С ПОМОЩЬЮ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

ИК-/КР-спектроскопия может дать дополнительную информацию для характеристики актинолита. Интерпретация спектра основана на работах Gopal N. [55] и Makreski P. [56]. Gopal N. [55] работал именно над интерпретацией спектра актинолита в ЭПР, оптической, ИК и КР-спектроскопии. Они описывают типичный инфракрасный спектр актинолита, как показано на рисунке 4.7.



Рисунок 4.7 – Типичный инфракрасный спектр актинолита при комнатной температуре [55]

Интенсивная полоса поглощения 3672 см-1 и две слабые полосы – 3570 и 3420 см-1 были отнесены к валентным колебаниям группы –ОН. Присутствие этих полос указывает, что Fe^{3+} присутствует в большом количестве и, таким образом, может образовать комплекс Fe^{3+} -ОН. При повышенном содержании ионов трехвалентного железа, может возникнуть полоса в 3449 см-1. Что касается других полос, полоса в 1101 см-1 является характеристикой режима ассиметричного колебания валентности Si-O-Si , в то время как полоса в 955 см-1 связана с колебания валентности Si-O. Две отчетливые полосы, наблюдаемые в 760 и 685 см-1, были отнесены к симметричному колебанию валентности Si-O-Si.

Полный ИК-спектр актинолита полученный в данной работе представлен на рисунке 4.8. По сравнению с рисунком 4.7, в нем присутствует не так уж много подобных точек. Как можно видеть на рисунке 4.8, спектр актинолита не имеет слабых полос в 3570 и 3420 см-1. Это согласуется с точкой зрения о том, что в соответствии с анализом электронной микроскопии, магний представляет собой ион, который присутствует в Z-участках в наибольшем количестве.



Рисунок 4.8 – ИК-спектр актинолита

Макрески [56] работал над использованием КР- и ИК-спектроскопии, чтобы отличить амфиболовые минералы и, в частности, чтобы отличить актинолит от тремолита. Дело в том, что последовательность актинолит-тремолит представляет собой конечные члены системы Mg-Fe. Как правило, при содержании более чем 90% Mg он считается тремолитом, и при содержании 50-90% Mg он считается актинолитом.

Макрески [56] определил область колебания валентности – ОН в качестве диапазона 3600-3700 см-1, и область с более низкими частотами была отнесена к колебаниям валентности Si-O: от 1300 до 270 см-1. В случае с тремолитомактинолитом, количество полос, присутствующих в области колебания валентности – ОН, дает информацию только о незанятом пространстве А-участков. На рисунке 4.9 показаны области 3700-3600 см-1 ИК-спектра актинолита, полученного по результатам анализа. Видно, что диапазон 3700-3600 см-1имеет 4 отчетливые полосы. Это связано с тем фактом, что А-участки являются незанятыми. Слабая полоса ниже 3460 см-1 также является признаком незанятости А-участков.



Рисунок 4.9 – ИК-спектр актинолита. Четыре пика между 3700 и 3600 см⁻¹. Один слабый пик в 3392 см⁻¹

На самом деле, две полосы, в 3674 и 3660 см-1, являются видимыми и связаны с наличием Fe^{2+} в Z-участках, в структуре амфиболов. Одна полоса, как правило, связана с тремолитом и две с актинолитом. Полоса с наивысшей частотой также дает показание относительно занятости Z-участков. Вокруг 3625 см-1, она связана с тремя катионами Fe^{2+} на Z-участках, если соответствующие участки заняты тремя катионами Mg^{2+} , полоса наивысшей интенсивности, как ожидается, будет более высокой. Здесь полоса с наивысшей интенсивностью находится в 3674 см-1, что должно быть связано, по крайней мере, с тремя катионами Mg^{2+} на Z-участках. Полоса, наблюдаемая в 3643 см-1, соответствует конфигурации (Mg^{2+} , Fe²⁺, Fe²⁺)-OH, поддерживая предположение о том, что образец принадлежит к актинолитовой группе.

Во втором диапазоне частот, от 1300 до 270 см-1, разделительные полосы намного более слабые. Таким образом, эта область не может обеспечить удовлетворительное разделение актинолитовых и тремолитовых видов минералов.

КР-спектр актинолита, полученный экспериментально, был сравнен с существующими спектрами из базы данных Raman-спектроскопии (RUFF). На рисунке 4.10 показано совмещение двух экспериментальных спектров с эталонным спектром. Видно, что эталонный спектр идеально согласуется с экспериментальными данными.



Рисунок 4.10 – Совмещение двух экспериментальных RAMAN-спектров с эталонным RAMAN-спектром актинолита (база данных RUFF)

Полосы с наивысшими частотами, в 1056, 1026 и 954 см⁻¹ относятся к антисимметричному режиму Si-O и представлены как в актинолитовых, так и в тремолитовых группах минералов. Симметричные режимы Si-O наблюдаются в полосах с более низкими частотами, так как они находятся в 926, 744 см-1, и самый сильный пик в 672 см-1. Другие полосы могут относиться к связующему режиму Si-O, и ни одна из них не может различать актинолит и тремолит. Полосы с колебания валентности М-O в этой области довольно плохие, поэтому такие пики видны не очень хорошо. Согласно, Макрески [56] такие пики являются общими для актинолита и тремолита и не являются полезными для разделения.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что, несмотря на то, что КРспектроскопия подтвердила, что анализируемый амфибол принадлежат к актинолитовым видам минералов, ИК-спектроскопия является более характерной для различия актинолита и тремолита, и дает больше информации, касательно кристаллохимии минерала.

4.1.2. АНАЛИЗ АКТИНОЛИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Дифрактограммы проанализированных образцов были интерпретированы с помощью программного обеспечения и базы данных EVA.

Спектр рентгеновской дифракции был легко интерпретирован, так как образец амфибола был чистым. На рисунке 4.11 видно, что спектр был идентифицирован как актинолит.



Рисунок 4.11 – Рентгеновский спектр исследуемого амфибола, интерпретированного как актинолит

4.2. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТОРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

4.2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

4.2.1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ-ЖИДКОСТЬ

Когда поверхность минералов подвергается воздействию воды или ионного раствора, некоторые границы нарушаются, а другие могут быть образованы. Вследствие нарушения химических связей между атомами в структуре минерала поверхность минерала гидратируется. На самом деле, атомы, которые подвергаются воздействию воды, представляют собой ненасыщенные скоординированные ионы. Взаимодействие с диполями воды происходит за счет стремления к насыщению таких свободных скоординированных ионов.

Можно определить гидроксильные группы на поверхности минерала, отмечая =Si-OH, которые будут ионизированы при контакте с водой. =Si-O- представляет поверхностный анион, связанный с кристаллической решеткой и с анионом кислорода. На рисунке 4.12 показано развитие свойств поверхности и химического состояния, когда кремниево-кислородный тетраэдр разрушается в воде.



Рисунок 4.12 - Разрушение границ и развитие поверхности заряда диоксида кремния [57]

На рисунке 4.12 видно, что независимо от рассматриваемой конфигурации, хемосорбция приводит к образованию силанольных групп =Si-OH, чтобы термодинамически стабилизировать поверхность. Кроме того, можно заметить, что измельчение силикатов приводит к отрицательному заряду на поверхности таких минералов. Эти заряженные участки зависят от изменения pH и связаны с характером раствора. Тот факт, что на поверхности минерала существуют заряды, приводит к разности потенциалов между твердой и жидкой фазой при движении частиц в суспензии.

4.2.1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ-ЖИДКОСТЬ

В растворе, разница напряжения, связанная с зарядом на поверхности минералов, компенсируется слоем ионов из раствора. На самом деле могут быть определены два слоя. Ионы адсорбируются на поверхности минералов в результате того, что образование комплекса таких ионов с гидроксильными группами создает так называемый слой Штерна. Второй слой состоит из ионов, притягивающихся электростатическим притяжением, и пытается компенсировать заряд. Плоскость между двумя слоями называется внешней плоскостью Гельмгольца. На рисунке 4.13 показано представление двойного слоя и внешней плоскости Гельмгольца. Ионы, которые установились в двойном слое, называются потенциалопределяющими ионами (ПОИ). В случае с оксидами, Н⁺ и НО⁻ - считаются ПОИ.

Заряд, оставшийся после образования комплексов ионов в растворе на заряженных участках минералов, т. е. оставшийся после создания слоя Штерна, называется остаточным зарядом. Остаточный заряд определяет подвижность частицы, когда в растворе образуется электрическое поле. Это явление называется электрофорезом. Поверхность, определенная концом слоя Штерна и диффузионного слоя (внешняя плоскость Гельмгольца), представляет собой плоскость разрыва при движении частицы (плоскость скольжения).



Рисунок 4.13 - Схематическое изображение модели двойного электрического слоя

На самом деле, как видно на рисунке 4.14, диффузионный слой не следует за частицей. Разница напряжения, измеренная с помощью такого метода, представляет собой разницу напряжения между слоем Штерна и объемом раствора. Полученный потенциал называется электрокинетическим потенциалом. Он соответствует потенциалу внешней плоскости Гельмгольца, т. е. потенциалу подвижной части ионного слоя.

Электрохимический потенциал не дает информации о зарядах на поверхности минерала, так как слой Штерна индуцирует экран на такую поверхность. Основная проблема связана с характеристикой неоднородности поверхности, которая затемняется адсорбцией ионов.



Рисунок 4.14 – Движение заряженной частицы в электрическом поле

93

4.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ АМФИБОЛ-ЖИДКОСТЬ

Сложность кристаллической решетки амфиболов приводит к значительной неоднородности поверхности. На самом деле, изучение свойств поверхности амфиболов выполняется с учетом индивидуальных зарядов каждой поверхностной группы. Для выполнения точной работы, необходимо ввести понятия формальной валентности. Формальная валентность рассчитывается следующим образом:

$$v = z/N$$

где z = валентность катиона и N является координационным номером катиона.

 υ соответствует степени компенсации заряда за счет связывания. Частичная нагрузка должна приниматься во внимание для анионов O²⁻; она определена как δ =n. υ ², где n является числом ненасыщенной координации кислорода. В случае с амфиболами, заряд δ дает поверхности минерала ее заряд. Этот заряд зависит от химии минерала (валентность катионов) и от кристаллической решетки (координация катионов).

$$=S_{n}-O^{(nv-2)}+H^{+}\leftarrow \rightarrow =S_{n}-OH^{(nv-1)}$$
$$=S_{n}-OH^{(nv-1)}+H^{+}\leftarrow \rightarrow =S_{n}-OH_{2}^{nv}$$

Таблица 4.1 приведена для оценки частичной нагрузки в функции катионов, заполняющих определенные участки (T, M1, M2, M3, M4, A) [93].

Катионы	Участок	Координация	Валентность	Формальная валентность	Частичный заряд =S-О ^{v-2}
Si	Т	IV	4	1	-1
Al	Т	IV	3	3/4	-5/4
Al	M1, M2, M3	VI	3	1/2	-3/2
Fe(II)	M1, M2, M3	VI	2	1/3	-5/3
Fe(III)	M1, M2, M3	VI	3	1/2	-3/2
Mg	M1, M2, M3	VI	2	1/3	-5/3
Mg	M4	VI	2	1/3	-5/3
Fe(II)	M4	VI	2	1/3	-5/3
Na	M4	VIII	1	1/8	-15/16
Ca	M4	VIII	2	1/4	-7/4
Na	А	Х	1	1/10	-19/10
Ca	А	Х	2	1/5	-9/5
K	А	Х	1	1/10	-19/10

Таблица 4.1 – Расчет распределения анионов кислорода (n = 1), в зависимости от рассматриваемого участка и типа катиона

4.2.3. ИЗМЕРНЕИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА 4.2.3.1. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Электрофоретическая подвижность была преобразована в электрохимический потенциал по уравнению Смолуховского. Разброс измерений представлял стандартное отклонение (σ), которое было рассчитано для каждого измерения. Эти данные представлены в виде графиков. Пределы погрешности соответствуют интервалу [m- σ ; m+ σ], а по мере того, как измерения подчиняются нормальному распределению, этот интервал представляет 68,2% от измеренных точек. Интервал [m- 2σ ; m+ 2σ] будет представлять более 95% от общего количества измерений.

Ионная сила является важным параметром, который должна приниматься в расчет при измерении электрокинетического потенциала. Например, в растворе, KCl, K^+ и Cl⁻ будут играть роль экранирующих ионов на заряженной поверхности амфибола. Na⁺ и NO³⁻ играют точно такую же роль в растворах NaNO₃. Эти два раствора могут рассматриваться в качестве различных электролитов, так как они не изменяют поверхностные свойства частиц. K⁺ и Cl⁻, Na⁺ и NO³⁻ называются противоионами, потому что они связаны только с поверхностью частицы электростатическим притяжением. Концентрация противоионов в растворах электролитов связана с ионной силой раствора. Исследования Фюрстенау и Прадипа [58] показывают, что увеличение ионной силы сжимает слой и снижает электрокинетический потенциал. Толщина двойного слоя составляет 1/k (Дебаевский радиус), где k задается уравнением [58]:

$$k = \sqrt{\frac{2z^2 F^2 C}{\epsilon \epsilon 0 RT}}$$
(4.2)

где С является концентрацией противоионов, z является валентностью рассматриваемых противоионов, є является диэлектрической постоянной жидкости, є₀ является проницаемостью вакуума. Кроме того, увеличение ионной силы приводит к увеличению поверхностного заряда, даже при снижении электрокинетического потенциала. Заряд на поверхности минерала задается следующим уравнением [58]:

$$\sigma 0 = -\sigma d = \sqrt{8\epsilon \epsilon 0 \text{ RTC}} \sinh\left(\frac{2F\psi d}{2RT}\right)$$
(4.3)

где ψd является потенциалом внешней плоскости Штерна. Это уравнение показывает точку, где изменение заряда поверхности минерала равно

противоположному заряду диффузного слоя. Кроме того, повышение концентрации противоионов (С) увеличивает заряд о0.

Они также подтвердили, что электрокинетический потенциал приближается к поверхностному потенциалу, по мере снижения ионной силы в суспензии (k>0).

Точка, в которой электрокинетический потенциал равен нулю, называется ИЭТ (изоэлектрическая точка). ИЭТ, как правило, зависит от используемого электролитного раствора и его концентрации. Точка, в которой поверхностный заряд равен нулю, называется TH3 (точка нулевого заряда). Не следует путать ИЭТ и TH3, хотя они часто рассматриваются как одно и то же для упрощения. Для того чтобы найти TH3, необходимо выполнить доверительное измерение для нахождения пересечения кривых электрокинетического потенциала различных концентраций того же раствора электролита. На самом деле, точка пересечения таких кривых (по крайней мере, три различные концентрации противоионов) представляет собой точку, в которой поверхностный заряд равен нулю в связи с тем, что поверхностный заряд в точности зависит от концентрации противоионов.

4.2.3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

На рисунке 4.15 показано изменение электрокинетического потенциала актинолита в зависимости от pH в растворах KCl при различных концентрациях.



Рисунок 4.15 – Измерение электрокинетического потенциала актинолита в различных растворах KCl, в зависимости от pH





Рисунок 4.16 – Измерение электрокинетического потенциала актинолита в различных растворах NaNO₃, в зависимости от pH

Из рисунков 4.15-4.16, следует, что ИЭТ анализируемого амфибола находится в области pH 3,0-3,8.

Так как поверхность актинолита в целом имеет отрицательный заряд, ионы K^+/Na^+ будут накапливаться вокруг нее и снижать возникающий заряд. Если раствор более кислый, электрокинетический потенциал актинолита становится ниже и превращается в положительный при pH ниже 3,4 в растворах NaNO₃ (между 3 и 4 в растворах KCl).

Как уже отмечалось, увеличение ионной силы приводит к снижению электрокинетического потенциала, в то время как поверхностный заряд увеличивается. На самом деле, кривые в растворах NaNO₃ соответствуют предположению – с увеличением концентраций, электрокинетический потенциал снижается.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИНОЛИТА

4.3.1. МОДЕЛЬ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ (ККМ)

При определенной концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования, отталкивание между положительно заряженной гидрофильной группой аминов компенсируется гидрофобностью углеродной цепи (4·10⁻⁴ моль/л для додециламина при pH=6). Это предполагает взаимодействие алкильных цепей, что приводит к образованию бислойных структур, называемых мицеллами.

Видиадар [60] разработал модель, основанную на ККМ аминов. На самом деле, он выполнил флотационное испытание при нейтральном pH (6-7) и охарактеризовал флотоактивность кварца в зависимости от типа собирателя и различного типа спиртового компонента. Он определил различные типы адсорбции в зависимости от концентрации собирателя (моноамин).

Когда концентрация ниже ККМ, адсорбция выполняется с ионной формой моноаминов, со связыванием водорода, как показано ниже

$$= Si - O \dots H - {}^+NH_2 - R .$$

При pH, близком к ККМ, молекулярная форма амина появляется на поверхности минерала, что приводит к адсорбции как молекулярной, так и ионной формы аминного собирателя. В этом случае равновесие устанавливается на поверхности кварца, следующим образом:

$$\equiv$$
SiOH H₂N-R $\leftrightarrow \equiv$ SiO⁻ ... H₃⁺N-R.

Это равновесие иллюстрирует образование молекулярного амина путем переноса заряда через связывание водорода с силанольными группами. При концентрации, близкой к ККМ, наблюдается адсорбция как молекулярных, так и катионных форм амина, которая называется двумерной конденсацией. Когда концентрация амина выше ККМ, амины оседают на поверхности кварца, это называется трехмерной конденсацией. На рисунке 4.17 приведена оценка адсорбции амина как функция его концентрации.



Рисунок 4.17 – Образование адсорбции аминов в зависимости от их концентрации

Понятно, что появление молекулярных форм образует монослой за счет ван-дерваальсовых взаимодействий с адсорбированными за счет полярной части аминами, экранирующих поверхность минерала, а также увеличивает адсорбцию собирателя. ККМ додециламина (4·10⁻⁴ моль/л, при pH=6).

Эта модель должна учитываться при интерпретации результатов флотационных исследований.

4.3.2. ВЛИЯНИЕ ДИАМИНА НА ФЛОТАЦИЮ АКТИНОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ КРАХМАЛА

Катионный собиратель представляет собой простой диэфирамин, с двумя активными гидрофильными участками –NH3⁺, и двумя группами -O-CH2-. Эта особенность позволяет собирателю лучше растворяться в воде и улучшает прикрепление собирателя к воздушным пузырькам. Диамин, как правило, нейтрализуется кислотой. Араужо [59] уксусной определил, что степень нейтрализации влияет на результаты флотации, высокая степень нейтрализации повышает растворимость собирателя в воде, поэтому повышается извлечение частиц, но в то же время снижается селективность флотации. Необходимо найти правильное соотношение (как правило, между 25% и 30%).

В этой работе, флотация выполнялась с диамином в качестве катионного собирателя (расход 10⁻⁵–10⁻⁴ моль/л), и в присутствии крахмала (расход 100 мг/л), для изучения его действия на флотоактивность актинолита.

На рисунке 4.18 представлены результаты выполненных флотационных тестов. Из графических данных, видно, что, извлечение актинолита находится в линейной зависимости от концентрации собирателя. Однако, при добавлении крахмала флотоактивность актинолита снижается и извлечение не превышает 15%.



Рисунок 4.18 – Влияние концентрации диэфирамина на флотацию актинолита в присутствии крахмала

4.3.3. ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛАМИНА И КРАХМАЛА НА ФЛОТАЦИЮ АКТИНОЛИТА

Додециламин представляет собой моноамин, который состоит только из гидрофильного участка – NH₃⁺ и углеродной цепи (гидрофобная часть коллектора).

На рисунке 4.19 представлены кривые, полученные в результате флотационных испытаний, выполненных при использовании додециламина в качестве собирателя. Было выполнено 2 серии флотационных испытаны, одна для амфибола в присутствии собирателя, и вторая для амфибола с коллектором и 100 мг/л крахмала.

Актинолит менее восприимчив к моноамину, чем к диэфирамину (менее 65% от общего количества актинолита флотируется при 10⁻⁴ моль/л).

При добавлении крахмала, флотируемость амфибола резко снижается, независимо от концентрации собирателя.



Рисунок 4.19 – Влияние концентрации додециламина на флотацию актинолита в присутствии крахмала

Таким образом, флотируемость амфибола резко снижается в присутствии крахмала независимо от типа применяемого собирателя (первичный моноамин или диэфирамин).

4.3.4. ВЛИЯНИЕ СПИРТА, КАК НЕИОНОГЕННОГО РЕАГЕНТА НА АДСОРБЦИЮ СОБИРАТЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИНОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ КРАХМАЛА

Использование неионогенного реагента способствует повышению флотационных свойств как кварца, так и амфиболов [30, 76, 93]. Так, применение изоспиртов, как дополнительного собирателя, позволяет формировать наиболее плотный адсорбционный слой на минеральной поверхности, за счет действия силы Ван-Дер-Ваальса между углеводородными радикалами изоспирта и амина.

Видиадар [60] показал, что для достижения эффекта, молекулы спирта должны иметь углеводородную цепь, длина которой равна углеводородной цепи собирателя. Механизм, разработанный для адсорбции спирта на поверхности минерала, показан на рисунке 4.20.

101



Рисунок 4.20 – Механизм адсорбции амин-спиртового комплекса на поверхности кварца [60]

Как видно из рисунка 4.20, первый шаг представляет собой адсорбцию комплекса спирт-вода-амин на поверхности минерала. Следующий шаг депротонирования группы аммония приводит к образованию молекулярной формы амина. Комплекс является более гидрофобным, чем одна молекула амина. Он будет адсорбироваться более легко, так как отталкивание между двумя полярно заряженными частями собирателя экранируется природной структурой компонента спирта.

Добавление спирта в суспензию увеличивает флотируемость амфибола. Спирт улучшает флотируемость, поскольку молекулярный комплекс спирт-вода-амин адсорбируется связыванием водорода в гидроксильные группы (=S-OH). По этой причине, он должен снизить неоднородность поверхности и создать более компактный монослой. На рисунке 4.21 показано влияние спирта на адсорбцию собирателей.

Как видно, спирт незначительно повышает флотацию амфиболов в присутствии крахмала. Это означает, что адсорбция крахмала остается доминирующим процессом, который происходит на поверхности амфиболов, даже при наличии спирт-аминовых собирателей.



Рисунок 4.21 – Влияние неионогенного реагента на адсорбцию амина [61]

Дополнительные флотационные испытания были выполнены при использовании спирта в качестве неионогенного реагента. Актинолит подвергался флотации, в присутствии собирателя (додециламина или диэфирамина), крахмала и спирта при трех различных концентрациях (10⁻⁵ моль/л, 3·10⁻⁵ моль/л и 5·10⁻⁵ моль/л).

При выполнении исследований, концентрация крахмала составила 100 мг/л, а концентрация аминов составила 5·10⁻⁵ моль/л.

На рисунке 4.22 показаны результаты, полученные в результате исследований. Как видно из графических данных, добавление спирта в качестве неионогенного реагента, когда крахмал уже используется в качестве депрессора, незначительно повышает флотацию актинолита. Действительно, извлечение меняется с 14,7% без спирта до 20,4% со спиртом (3·10⁻⁵ моль/л) при использовании диэфираимина в качестве собирателя. При использовании додециламина, извлечение меняется от 3% без спирта до 7% со спиртом при концентрации 3·10⁻⁵ моль/л.



Рисунок 4.22 – Влияние концентрации спирта на флотацию актинолита в присутствии амина и крахмала

Молекулярная форма спирт-вода-амин адсорбируется за счет водородных связей на поверхности минерала. Из рисунка 4.22 видно, что влияние комплексов спиртдиэфирамин является более важным для флотации амфибола, чем влияние комплекса амин-додециламин (извлечение выше в два раза).

Результаты проведенных исследований подтверждают, что диэфирамин дает более высокое извлечение амфибола по сравнению с додециламином в присутствии крахмала. Добавка спирта увеличивает в одинаковой пропорции извлечение минерала. Этот факт позволяет сделать заключение об адсорбции амин спиртовых комплексов по механизму образования водородных связей между азотом амина и кислородом спирта с вовлечением или без вовлечения молекул воды [30].

Данные результаты также подтверждает необходимость применения эфираминов в качестве собирателя при обратной катионной флотации железных руд в особенности если силикатный комплекс представлен железосодержащими амфиболами.

Это должно относиться к тому факту, что структура додециламина более приспособлена к структуре молекулы спирта. Группы -CH2-O-CH2-, которые присутствуют в эфир-диамине, вероятно, негативно влияют на образование комплексов спирт-вода-амин и, следовательно, ограничивают влияние добавления спиртового компонента.

104

4.4. ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОМУ РАЗДЕЛУ

Исследуемый амфибол принадлежит к группе актинолита. Флотационные испытания доказали, что депрессирующее влияние крахмала на амфибол является сильным и подтверждает предыдущие исследования. Крахмал, как правило, адсорбируется за счет гидроксильных групп на поверхности минерала, что по большей части должно быть связано с присутствием Mg в структуре амфибола, при pH=10 в гидроксильной форме (=Mg-OH).

Следует отметить, что флотация амфибола с помощью диэфирамина, дает выше результаты, нежели чем с моноамином (додециалмин). Это может быть связано с более сильной адсорбцией эфир-диамина на поверхности амфибола.

Добавление спиртового компонента доказало свою эффективность, так как это повысило извлечение, даже в присутствии крахмала. Необходимо найти сочетание между диэфирамином и додециламином при использовании спирта и крахмала. Диэфирамин, естественно, лучше флотирует амфиболы, чем додециламин, при использовании крахмала и является наиболее сильным собирателем для флотации Fe-Mg амфиболов, при использовании крахмала для подавления оксидов железа.

Полученные результаты иллюстрируют тот факт, что характер амфибола при выполнении флотационных испытаний, тесно связан с его кристаллической химией.

5. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБРАТНОЙ КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ГЕМАТИТОВЫХ РУД ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

В настоящее время горнорудная отрасль сталкивается с проблемой переработки труднообогатимых железных руд. Технология флотации является одним из наиболее перспективных и эффективных методов обогащения окисленных железистых кварцитов, когда дело касается руд с низким содержанием железа (менее 40%) и позволяет получать высокомарочные концентраты. В рамках научной работы разработана и запатентована флотационная технология обогащения гематитовых руд [П 1-2]. Гематитовые руды различаются минеральным составом вмещающих пород и текстурно-структурными особенностями, что обуславливает необходимость тщательного подбора флотационных Соответственно выбор реагентов. технологического режима флотации гематитовых руд предопределяется ee вещественным составом, характером вкрапленности минералов и эффективностью селекции применяемых реагентов.

5.1. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ МИНЕРАЛОВ ПУСТОЙ ПОРОДЫ

Зачастую, причиной разубоживания железных концентратов является присутствие в заметных количествах кварца и карбонатных минералов (доломит, кальцит, сидерит).

Большинство минералов, относящихся к окислам и силикатам обладает ярко выраженными флотационными свойствами в присутствии собирателей анионного (жирных кислот и др.) и катионного типов. Однако флотируемость многих из них анионными собирателями связана с присутствием на поверхности минерала соединений и в зависимости от количества последних колеблется в широких пределах для одного и того же минерала. В связи с этим, характерной особенностью минералов этого класса является резко выраженная зависимость их флотируемости от условий минералообразования и подготовки к флотации. Минералы класса окислов и силикатов можно разделить на два подкласса, различающихся по характеру взаимодействия их поверхности с анионными собирателями:

- минералы первого подкласса с большим количеством активных центров на поверхности для закрепления анионных собирателей могут флотироваться ими без активаторов. Удаление с их минеральной поверхности соединений многовалентных металлов усиливает гидрофобизирующее действие анионных собирателей (гематит, магнетит, гетит и др.);
- минералы второго подкласса кварц, кальцит, доломит и другие. Наличие на их поверхности соединений многовалентных металлов (катионов, гидроокислов, окислов и т.п.) активирует флотируемость минералов этого подкласса.

Подводя итог, близкие и одновременно резко меняющиеся флотационные свойства минералов первого и второго подклассов вызываются различными причинами – пассивирующим для минералов первого подкласса и активирующим для минералов второго подкласса действием поверхностных образований.

По разработанной технологии были проведены сравнительные флотационные опыты с применением различных собирателей для минералов пустой породы – моноэфирамина и модифицированных жирных кислот. В обоих случаях для депрессии минералов железа был использован гидролизованный крахмал, а в качестве вспенивателя – полиалкиленгликоль (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Влияние собирателя на показатели «обратной» флотации минералов пустой породы

Тип	Наименование	Выход	Содерж	ание, %	Извлечение от руды, %	
собирателя	продуктов	%	Fe общ.	SiO ₂	Fe общ.	SiO ₂
	Отвальные хвосты	50.80	15.62	75.01	19.45	95.63
	Fe концентрат	49.20	66.80	3.54	80.55	4.37
	Руда	100.00	40.80	39.85	100.00	100.00
	Отвальные хвосты	57.77	20.12	67.88	28.75	99.06
	Fe концентрат	42.23	68.20	0.88	71.25	0.94
	Руда	100.00	40.42	39.59	100.00	100.00

По данным минералогического анализа полученных железных концентратов (66.8% и 68.2%) содержание основного рудного минерала – гематита практически одинаково и составляет 68,5 и 69%отн. Содержание магнетита в концентрате с содержанием железа – 68.20% увеличивается до 26,0%отн, нерудных минералов уменьшается до 1,2%. Раскрытие гематита и магнетита в обоих камерных продуктах примерно одинаково и составляет около 70 и 60%отн. соответственно. Размер зерен рудных и нерудных минералов в камерных продуктах не превышает 40 мкм. Основные сростки рудные минералы составляют друг с другом, и для гематита характерны сростки с нерудными минералами (рисунки 5.1-5.2).



На рисунке 5.3 приведены сравнительные дифрактограммы железных концентратов. На дифрактограммах отчетливо видно, что камерные продукты не содержат рефлексов карбонатных минералов – кальцита и доломита. Из карбонатных
минералов присутствует сидерит (FeCO₃), причем интенсивность его пика (8) практически отсутствует в концентрате с содержанием железа – 68.20%. Интенсивность рефлекса кварца (2) на представленных дифрактограммах также уменьшается, и в концентрате (68.2%) практически отсутствует. Это отражается в химическом составе этого продукта, где содержание SiO₂ составляет 0,55%.



Рисунок 5.3 – Сравнительные дифрактограммы железных концентратов с обозначением основных минеральных фаз. 2- кварц, 3- гётит, 4- гематит, 5- магнетит, 8-сидерит

Таким образом, увеличение содержания железа в камерном продукте до 68,2% достигается за счет удаления нерудных минералов в пенный продукт, а также за счет перераспределения содержаний гематита и магнетита в сторону увеличения последнего и за счет перевода сидерита в пенный продукт.

Обратная катионная флотация минералов пустой породы происходит с депрессией оксидов железа. Эффективность и свойства различных депрессоров изучаются на протяжении нескольких десятилетий. Лиу и др. изучали механизм адсорбции полисахаридов на поверхности минералов. Полисахариды (крахмал, декстрин, гуаровая камедь, др.), представляющие собой мономерные сахара, использовались в качестве депрессоров оксидов железа и, в частности, гематита.

В последнее время, одной из основных проблем, при флотации окисленных железистых кварцитов является наличие амфиболов в составе руды. Филиппов Л.О. предложил механизм адсорбции крахмала на поверхности железистых амфиболов, за счет водородных связей и последующим образованием комплексных соединений на поверхности минерала.

Исследования также подтверждают тот факт, что флотоактивность железистых силикатов значительно снижается из-за присутствия крахмала, при использовании амина в качестве собирателя. Адсорбция крахмала на поверхности железистых силикатов (в том числе амфиболов) объясняется процессом расслоения, из-за чего железистые катионы выходят на поверхность и адсорбируют крахмал. Следовательно, задача состоит в минимизации влияния депрессора на силикаты с высоким содержанием железа для получения максимально чистого концентрата. Было доказано, что повышение концентрации депрессора увеличивает выход железа, но взамен уменьшает содержание железа в концентрате, так как крахмал адсорбируется на поверхности железистых силикатов. Стоит также отметить, что в крахмале, который используется для депрессии железа, присутствует амилопектин, имеющий тенденцию к образованию агломератов с железистыми силикатами и как следствие – снижение качества концентрата.

Во время проведения лабораторных опытов методом обратной катионной флотации с использованием гидролизованного картофельного крахмала, был установлен эффект флокуляции рудных и не рудных минеральных зерен в камерном продукте (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4 – Железный концентрат, полученный с применением гидролизованного картофельного крахмала

Часть исследований была сфокусирована на поиске более селективного, чем крахмал депрессора. В ходе исследований были испытаны следующие депрессоры: гуар, модифицированный КМЦ, каустический картофельный крахмал и КМЦ марки 45.

Результаты проведения опытов показали, что лучшие результаты были получены с модифицированным КМЦ (DLM XP), что наглядно видно из кривых, изображенных на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Зависимость извлечения железа в концентрат в зависимости от различных типов депрессоров

За счет снижения карбоксильных групп в КМЦ, не происходит адсорбция на амфиболе и кварце одновременно, что не приводит к флокуляции.

5.3. ВЫВОДЫ ПО ПЯТОМУ РАЗДЕЛУ

После проведения большого объема научно-исследовательских работ был выявлен ряд факторов для интенсификации обратной катионной флотации гематитовых руд:

• применение селективных собирателей на основе модифицированных жирных кислот позволяют эффективно флотировать железистые амфиболы из тонковкрапленных гематитовых руд с минимальными потерями железа;

• использование модифицированного КМЦ для депрессии гематита способствует получению концентрата с содержанием железа более 68%.

6. ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ИНГУЛЕЦКОЕ» С УЧЕТОМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ

6.1. ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

Укрупнено-лабораторные испытания проводились на государственном предприятии "Дирекция Криворожского горно-обогатительного комбината окисленных руд" (ГП "Дирекция КГОКОР") в п. Долинская Кировоградской области (Украина) [П-1].

В процессе проведения испытаний на непрерывно-действующей установке (НДУ) были определены следующие параметры обогащения руды по флотационной технологии:

• разработана схема измельчения руды, обеспечивающая необходимую тонину помола перед операциями фолотации (90% кл. -44 мкм), исключающаю переизмельчение рудных минералов в процессе их раскрытия;

• разработана и испытана в непрерывном режиме на оборотной воде технологическая схема флотации;

- уточнен реагентный режим по операциям флотации;
- определены оптимальные плотностные режимы по операциям флотации;

• проведены необходимые опробования для расчета качественно-количественной и водно-шламовой схем по всем операция обогащения;

• рассчитаны времена флотации по операциям;

 проведены исследования по определению сгущаемости конечных и промежуточных продуктов флотации;

 были проведены полупромышленные испытания пресс-фильтра по фильтрации гематитового концентрата;

 проведено эколого-гигиеническое сопровождение полупромышленного эксперимента; • для оценки воздействия разработанной технологии переработки окисленных железистых кварцитов на объекты окружающей среды с применением флотореагента Flotigam EDA были выполнены аналитические исследования по определению содержания аминов в твердой, водной и воздушной средах.

В связи с ограниченным наличием на НДУ флотационного оборудования испытания проводились в два этапа:

• на первом этапе были получены суммарный концентрат I этапа (камерный продукт) и отвальные хвосты I этапа;

• на втором этапе осуществлена доводка суммарного концентрата I этапа и получены гематитовый концентрат и суммарные отвальные хвосты II этапа.

Контрольные опробования продуктов технологической схемы проводились:

по первому этапу, в непрерывном круглосуточном режиме в течение 72 часов;

• по второму этапу, в непрерывном режиме в течение 36 часов.

Испытания проведены при полном водообороте, сформированном в процессе испытаний из оборотной воды Ингулецкого ГОКа.

Аналитическое сопровождение испытаний осуществлялось специалистами САЛ КГОКОРа при участии специалистов СП ЗАО «ИВС» - инженеров-экологов и химика-аналитика.

После завершения испытаний были выполнены химические анализы конечных продуктов обогащения в ЗАО «РАЦ «Механобр-инжиниринг-аналит».

6.1.1. ПАРАМЕТРЫ ДРОБЛЕНИЯ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РУДЫ

Проба руды, поступившая на промплощадку НДУ вручную дробилась до крупности -250+0 мм, затем происходило усреднение. В дальнейшем пробу порциями по четыре тонны направляли на измельчение. В период проведения полупромышленных испытаний была использована схема, представленная на рисунке 6.1, а гранулометрические характеристики исходной и дробленой руды в таблицах 6.1 и 6.2.

Таблица 6.1 – Гранулометорическая характеристика исходной руды месторождения «Ингулецкое»

Классы	Исходная руда (-200+0 мм)	Дробленая руда (-2+0 мм)
крупности, мм	Выход, %	Выход, %

Классы	Исходная руда (-200+0 мм)	Дробленая руда (-2+0 мм)
крупности, мм	Выход, %	Выход, %
+100	15,2	
-100+40	17,7	
-40+20	23,2	
-20+10	15,10	27,40
-10+5	6,70	31,80
-5+2		26,60
-2+1		0,20
-1+0,5		2,60
-0,5+0,1		3,40
-0,1+0,074		0,60
-0,074+0,045		1,50
-0,045		5,90
Итого	100	100

Таблица 6.2 – Гранулометорическая характеристика дробленой руды (питание измельчения)

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание Fe, %	Извлечение Fe, %
+10	27,40	32,74	26,88
-10+5	31,80	32,83	31,28
-5+2	26,60	32,90	26,22
-2+1	0,20	33,50	0,20
-1+0,5	2,60	33,40	2,60
-0,5+0,1	3,40	34,50	3,51
-0,1+0,074	0,60	39,45	0,71
-0,074+0,045	1,50	42,80	1,92
-0,045	5,90	37,80	6,68
Итого	100	33,38	100





При проведении полупромышленных испытаний было протестировано два варианта схем рудного измельчения (измельчение руды гематитовых кварцитов при заданной производительности 250 кг/час)

• по I схеме измельчение проводилось в одну стадию с использованием шаровой мельницы МШР- 900х900. В данном случае выход класса менее 45 мкм составил 88,65% (рисунок 6.2);

• по II схеме измельчение проводилось в две стадии с использованием шаровой мельницы МШР- 900х900 в первой стадии и вертикальной мельницы Vertimill во второй стадии измельчения. По результатам измельчения выход класса менее 45мкм составил 91,63% (рисунок 6.3).

Для выбора оптимальной схемы измельчения и необходимого раскрытия рудной минерализации были проведены детальные изучения вещественного состава продуктов измельчения. При использовании I схемы в результате измельчения руды до 88,65% класса - 45 мкм основные рудные минералы гематит и магнетит раскрыты на 73,5% (рисунок 6.2, таблица 6.3). Доля рудных минералов в классе -5 мкм составила 7,1 % отн.

Таблица 6.3 – Раскрытие основных минералов по результатам использования I варианта схемы измельчения руды (выход по классу менее 44мкм составляет 88,65%)

	Содер	жание,	Распределение зёрен минералов (%										
Миноран	% N	macc.	ма	сс.) по кл	пассам кру	пности (мк	м)						
минерал	абс.	отн.	+0- 5	+5-10	+10-40	+40-100	10 0						
Гематит + магнетит	48,3	100											
свободные зерна	35,5	73,5	7,1	18,3	64,0	10,6							
в срастании с:													
нерудными минералами	12,8	26,5	28,6	24,4	45,8	1,2							
Нерудные минералы	51,7	100											
свободные зерна	33,3	64,4	2,9	11,5	73,3	10,4	1,9						
в срастании с:													
гематитом и магнетитом	18,4	35,6		8,5	80,7	8,5	2,3						



Рисунок 6.2 – Водно-шламовая схема одностадиального измельчения руды в период полупромышленных испытаний



Рисунок 6.3 – Водно-шламовая схема двухстадиального измельчения руды в период полупромышленных испытаний

Для свободных зерен гематита и магнетита характерна крупность менее 40 мкм. В сростках с нерудными минералами гематит с магнетитом, как правило, представлены в виде зерен размером менее 10 мкм (рисунок 6.4).



Рисунок 6.4 – Раскрытие основных рудных минералов при использовании I варианта технологической схемы измельчения

Нерудные минералы раскрыты на 64,4% отн. (рисунок 6.5, таблица 6.3). Более 85% свободных зерен нерудных минералов сконцентрированы в классе менее 40мкм.



Рисунок 6.5 – Раскрытие нерудных минералов при использовании I варианта технологической схемы измельчения

Основную часть сростков (более 90%) образуют нерудные минералы, находящиеся в классе более 10мкм. При использовании II схемы, тонина помола составила по классу менее 45 мкм 91,6%. При данной крупности основные рудные минералы гематит с магнетитом раскрыты на 82,6% (рисунок 6.6, таблица 6.4).

	Содерж	кание, %	Распр	оеделени	е зёрен мин	ералов (% ма	acc.)
Минерал	М	acc.		по клас	сам крупно	сти (мкм)	
	абс.	отн.	+0 -5	+5 -10	+ 10 - 40	+40 - 100	100
Гематит + магнетит	48,90	100					
свободные зерна	43,40	82,60	30,8	15,6	46,1	7,5	
в срастании с:							
нерудными минералами	5,50	17,40	42,7	33,5	22,8	1	
Нерудные минералы	51,10	100					
свободные зерна	34,30	66,70	3,6	18,1	71,4	5,9	1
в срастании с:							
гематитом и магнетитом	16,80	33,30	0,2	20,5	73,6	5,3	0,4

Таблица 6.4 – Раскрытие основных минералов по результатам использования II варианта схемы измельчения руды (выход по классу менее 44мкм составляет 91,6%)



Рисунок 6.6 – Раскрытие основных рудных минералов при использовании II варианта технологической схемы измельчения

Более 90% свободных зерен гематита и магнетита сконцентрированы в классе менее 40мкм, стоит отметить, что более 30% зерен приходится на класс менее 5мкм. В сростках с нерудными минералами гематит и магнетит, также представлены мелкими зернами, не превышающими 40 мкм среди которых более 40% приходится на класс менее 5мкм.

Нерудные минералы в пробе раскрыты практически на 70% (рисунок 6.7, таблица 6.4). Основная часть свободных зерен расположена в классе от 10 до 40мкм. Нерудные минералы, образующие сростки с гематитом и магнетитом, на 95% представлены зернами, не превышающими 40 мкм.



Рисунок 6.7 – Раскрытие нерудных минералов при использовании II варианта технологической схемы измельчения

Таким образом, при заданной производительности измельчения 250кг/час по одностадиальной схеме измельчения раскрытие основных рудных минералов составило 73,5% отн..

При использовании двустадиальной схемы измельчения с применением вертикальной мельницы Vertimil во второй стадии раскрытие основных рудных минералов составило 82,6% отн., но при этом происходило значительное ошламование продукта за счет значительного переизмельчения зерен гематита и магнетита.

В связи с вышеизложенным, при проведении испытаний была выбрана одностадиальная схема измельчения с двойной последовательной классификацией в классификаторе и гидроциклоне, поскольку она обеспечивала необходимый для проведения I стадии флотации помол и раскрытие минералов при минимальном ошламовании.

6.1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Проведение испытаний в два этапа было обусловлено следующими обстоятельствами:

• необходимостью сгущения суммарного концентрата I этапа с целью получения продукта заданной плотности перед доизмельчением;

• недостаточным количеством флотационных камер.

Качественно-количественная схема (рисунок 6.8) и водно-шламовые схемы (рисунки 6.9-6.10) обоих этапов были рассчитаны по данным узловых опробований и максимально-достигнутых качественных и количественных показателей.

Спецификация используемого оборудования НДУ в период испытаний приведена в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Перечень оборудования НДУ, используемого в период испытаний

Мопп	Наименорание оборудорания	Характеристика
J1 <u>2</u> IIII	паименование осорудования	оборудования
1	Конвейер ленточный	$Q = 100 \div 1000 $ кг/ч
2	MIIIP- 900x900	V = 0,43 M3
4	Контактный чан	V = 0,06м3
5	Флотомашина РИФ 0,025	V _{pa6} , = 0,018 _M 3
6	Перемешиватель ПМТ-20	V = 6 м3
7	Сгуститель Ц -2,5	V = 6 м3
8	Насосная установка 3х15П	Q = 3 м3/час
9	Накопитель оборотной воды	V = 9 M3
10	Классификатор КСН1	Q = 0,8-0,4 т/час
11	Гидроциклон Гц 50, Гц 40, Гц 30	Q = 0,4-0,05 т/час

Контрольные опробования схемы флотационного обогащения выполнялись по согласованной методике в течение шести смен по первому этапу и течении трех смен по второму этапу испытаний.

В таблице 6.6 приведены максимально достигнутые в период полупромышленных испытаний технологические показатели с учетом проведения анализов дубликатов проб в ЗАО «РАЦ «Механобр-инжиниринг-аналит» (г. Санкт-Петербург).

											γ, %	β≈,%	βsicz, %		 						<u> </u>	<u> </u>			
									<u> </u>			ER, %	ESIO2, %		 						<u> </u>	<u> </u>			
															 							<u></u>		1	
															 							<u> </u>	ļ!	53,40	54,12
															 						<u> </u>	<u> </u>			86,11
															 							<u> </u>	<u> </u>	↓	
															 									•	
						Сл	ивгид	роцик	лона						 							Класси	икация	в гидро	циклоне
					<u> </u>			89% van	cca -44 M	KAA					 				1			{	<u> </u>	<u> </u>	
								100.00	33.56	50.76	1				 										<u> </u>
								100,00	100.00	100.00]		 						1	[
									100,00	100,00											96% ĸ	nacca -	44 м км		
								ł													1				
							основн	ая флота	ция]					1-			1	1		58.40	54.20	19.79		
Í											f											94,30	22,77		
		41,50	17,00	75,00				58,50	45,31	33,56	1		1												1
Î			21,03	61,32					78,97	38,68									1	1	II осног	вная фл	отация	i line	
								Iконтро	ольная фл	отация							9,02	28,16	58,00						
											[7,57	10,31						
-			7				16,93	18,00	69,68			41,57	56,43	18,84											
								9,08	23,25				69,89	15,43											
							,								 <u> </u>						$ \rightarrow $		<u> </u>		Πкα
							[<u> </u>			 <u> </u>			16,40	28,40	55,33	<u> </u>				
			58,43	17,29	73,46				<u> </u>						 <u> </u>				13,88	17,88	<u> </u>	<u> </u>	\geq		7,38
				30,11	84,57										 <u> </u>						1				
															 				11 r	теречис	гка		<u> </u>		I
					Іпереч	истка									 										1
					<u> </u>										 	11,40	16,74	76,00			<u> </u>	5,00	55,00	18,00	
	46,60	10,00	85,00			1		11,83	46,00	28,00					 		5,69	17,07	+		- <u></u>	<u> </u>	8,19	0,81	
		13,89	78,04		<u> </u>				16,22	6,53			<u> </u>		 <u> </u>				▶		<u> </u>	L		<u> </u>	
					<u> </u>	1		ŧ				4			 			-			- 	·	<u> </u>	<u> </u>	+71
															 		1		58.00	11 37	83.23	<u> </u>	1 70	35.00	49.00
															 		1		50,00	19.52	95 11		1,70	1 77	1.64
															 		1			50,01	55,11		L	±,//	1,04
]							 		1		-						
				l I]						1		 					1	1			1	
															 		-		59 70	12.00	87.76	<u> </u>			
				1											 				55,75	21 35	96.75	<u> </u>		1	
]											 				•	22,35	55,75				
								j	i	j			1		 		Om	вальн	Le xeo	сты	1		1	1	i
														=	 		2				1			¦	
				1					1				1	1						1				1 '	

Рисунок 6.8 – Качественно-количественная схема полупромышленных испытаний по флотационной технологии переработки окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое»

								1		
2	20.87		1						i	
1	21,96									
	21,50									
100										
не										
	(
		<u>۲</u>								
_			1							
	49 38	58.95	17.81							
_	45,58	86.73	17.46							
_		30,73	12,40							
_										
KOH	прольна	ая флота	ция							
						·				
8	28,70	52,06								
	6,31	7,57								
				42,00	64,27	5,91				
					80,42	4,89				
_										
		Грохоч	ение (D	errick)						
500				- meny		-71MKM				
20				65 50	4.00	- administ				
~			1 10 20							
rs 1			40,30	70.55	7,05				1	
+			40,30	78,65	3,25					
			40,30	78,65	3,25					
•	 		40,30	78,65	3,25					
•	 		40,30	78,65 Гема	3,25 numo	вый к	онце	нтро	2m	
+			40,30	78,65 Гема	3,25 numo	і вый к	онце	нтро	m	
-			40,30	78,65 Гема	3,25 numo	вый к	онце	нтро	2m	
-			40,30	63,30 78,65 Гема	3,25 numo	вый к	онце	нтро	2m	
-			40,30	78,65 Гема	3,25	і вый к	онце	нтро	2 <i>m</i>	
			40,30	78,65 Гема	3,25	вый к	онце	нтрс	2m	



														0,027	0,076	Питан	ие	
										ł						II эта	па	
								Отва	льные >	восты	этапа							
						060	оротная	т вода по	лупромы	шленны	к испыта	ний	 	 	 			
						1												
			 	 	 								 		1			

Рисунок 6.9 – Водно-шламовая схема проведения І этапа полупромышленных испытаний по флотационной технологии

переработки окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое»



Рисунок 6.10 – Водно-шламовая схема проведения II этапа полупромышленных испытаний по флотационной технологии переработки окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое»

Наименование	Выход,	Содер: %	жание, %	Извлече рудь	ение от 1, %	Извлече операт	ение от ции, %
продуктов	%	Fe _{общ.}	SiO ₂	Feoбщ.	SiO ₂	Feoбщ.	SiO ₂
	I	этап исп	ытаний				
Пенный продукт 1	46,6	10,00	85,00	13,89	78,04		
Камерный продукт I перечистки	11,83	46,00	28,00	16,22	6,53		
Камерный продукт I контрольной флотации	41,57	56,43	18,84	69,89	15,43		
Суммарный камерный продукт I этапа	53,40	54,12	20,87	86,11	21,96		
Руда	100,00	33,56	50,76	100,00	100,00		
	II	этап исп	ытаний				
Пенный продукт 2	11,40	16,74	76,00	5,69	17,07	6,6	77,73
Класс +0,071 мм	1,70	35,00	49,00	1,77	1,64	2,06	7,47
Гематитовый к-т (-0,071 мм)	40,30	65,50	4,09	78,65	3,25	91,34	14,8
Суммарный камерный продукт I этапа	53,40	54,12	20,87	86,11	21,96	100,00	100,00
	Суми	марные і	юказате.	ли			
Отвальные хвосты	59,70	12,00	82,26	21,35	96,75		
Гематитовый концентрат	40,30	65,50	4,09	78,65	3,25		
Руда	100,00	33,56	50,76	100,00	100,00		

Таблица 6.6 – Технологические показатели полупромышленных испытаний

В І этапе испытаний, который проводился в непрерывном режиме в течении 72 часов были достигнуты следующие технологические показатели:

- из руды, содержащей 33,56 % железа и 50,76 % SiO₂ был получен пенный продукт -1, который направлялся в отвал, выход его составил 46,6 %, потери железа с ним составили 13,89%;
- выход суммарного камерного продукта составил 53,4 % при извлечении в него железа 86,11 %.

Во II этапе испытаний были достигнуты следующие технологические показатели:

- из суммарного камерного продукта І этапа испытаний был получен пенный продукт -2, который направлялся в отвал, выход его составил 11,4 %, потери железа с ним составили 5,69%;
- выход гематитового концентрата составил 40,3 % при извлечении в него железа 78,65 %;

- максимально достигнутое качество по содержанию Fe гематитового концентрата (по результатам анализа его в ЗАО «РАЦ «Механобр-инжиниринг-аналит») составило 65,5 %. Содержание в нем SiO2 -4,09 %;
- извлечение кремнезема по данной технологии в отвальные хвосты составило 96,75 %.

Подробное описание вещественного состава продуктов обогащения приведено в разделе 6.1.3.

По данным опробований I и II этапов испытаний были рассчитаны времена флотаций по всем операциям (таблица 6.7).

Наименование операций	т/час	% тв.	Объём пульпы, м ³ /час	Объём пульпы, м ³ /мин	Время флотации лабораторное, мин	Время флотации расчетное, мин.	Суммарный Vкамер	V камеры, м ³	Количество камер фактическое	Наименование оборудования
					I Этап испытани	й				
Агитация -1	0,0500	20,0	0,215	0,0036	6	16,7	0,060	0,060	1	КЧ-0,060
Агитация -2	0,0500	20,0	0,215	0,0036	2	16,7	0,060	0,060	1	КЧ-0,060
I основная флотация	0,0500	20,0	0,215	0,0036	6	20,0	0,072	0,018	4	РИФ-0,025
Агитация -3	0,0292	15,4	0,169	0,0028	6	12,9	0,036	0,018	2	КЧ-0,060
I контрольная флотация	0,0292	15,4	0,169	0,0028	4	19,3	0,054	0,018	3	РИФ-0,025
Агитация -4	0,0292	18,0	0,141	0,0024	6	25,0	0,060	0,060	1	КЧ-0,060
I перечистка	0,0292	18,0	0,097	0,0016	11	33,8	0,054	0,018	3	РИФ-0,025
					II Этап испытани	ій			·	
Агитация -5	0,0292	23,2	0,104	0,0017	6	35,3	0,060	0,0600	1	КЧ-0,060
Агитация -6	0,0292	23,2	0,104	0,0017	2	35,3	0,0600	0,0600	1	КЧ-0,060
II основная флотация	0,0292	23,2	0,104	0,0017	9	31,8	0,0540	0,0180	3	РИФ-0,025
Агитация -7	0,0247	23,2	0,088	0,0014	6	42,9	0,0600	0,0180	1	КЧ-0,060
II контрольная флотация	0,0247	23,2	0,088	0,0014	7	25,7	0,0360	0,0180	2	РИФ-0,025
Агитация -8	0,0200	18,0	0,096	0,0016	6	37,5	0,0600	0,0600	1	КЧ-0,060
II перечистка	0,0200	18,0	0,096	0,0016	15	33,8	0,0540	0,0180	3	РИФ-0,025

Таблица 6.7 – Расчетные параметры флотационного оборудования в период проведения полупромышленных испытаний

6.1.3. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Минералогические исследования продуктов обогащения гематитовых кварцитов месторождения «Ингулецкое» проводились на базе минералогической лаборатории СП ЗАО «ИВС» на микроскопе Leica DM4500P, с использованием видеокамеры Leica DFC490, специализированной программы Минерал 7 и Видео-Тест, а также аналитического комплекса на базе сканирующего электронного микроскопа, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа и волнодисперсионного микроанализа и рентгеновским дифрактометром D2 Phaser.

Изучение химического состава проб выполнялось в ЗАО «РАЦ «Механобринжиниринг-аналит» (г. Санкт-Петербург).

Продукты представляли собой пробы, полученные в результате проведения полупромышленных испытаний.

В ниже представленных таблицах 6.8 и 6.9 приведены химические составы и рациональные анализы продуктов обогащения, полученных на руде гематитовых кварцитов месторождения «Ингулецкое».

	Наименование продукта						
Элемент	Гематитовый концентрат	Отвальные хвосты					
	Содерж	ание, %					
Fe _{общ.}	65,5	11,6					
Fe ₂ O ₃	88,41	15,08					
FeO	4,85	1,36					
SiO ₂	4,61	81,71					
CaO	0,26	0,25					
MgO	0,32	0,23					
Na ₂ O	0,027	0,058					
K ₂ O	0,01	0,024					
Al ₂ O ₃	0,43	0,76					
P ₂ O ₅	0,015	0,053					
TiO ₂	0.063	0,05					
MnO	0.027	0,01					
S общ.	0,033	0,02					
BaSO ₄	<0.01	< 0.01					
Собщ.	0,28	0,25					
П.П.П.	0,77	0,15					
Итого	100	100					

Таблица 6.8 – Химический состав продуктов обогащения

Наименование	Выход,		Содержание, %						Извлечение, %				
продуктов	%	Fe _{общ.}	Fe _{гем.}	Fe магн.	Fe гидрокс.	Fe _{селик} .	Fе _{карб.}	Fe _{общ.}	Fe _{гем.}	Fe магн.	Fe _{гидрокс} .	Fe _{селик} .	Fе _{карб.}
Отвальные хвосты	59,70	11,63	5,65	0,38	2,11	2,16	0,16	20,80	12,50	12,11	49,43	72,08	62,39
Гематитовый концентрат	40,30	65,50	58,60	4,10	3,20	1,24	0,14	79,20	87,50	87,89	50,57	27,92	37,61
Руда	100,00	33,38	26,99	1,88	2,55	1,79	0,15	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 6.9 – Рациональный анализ и извлечение различных минеральных форм в продуктах обогащения

Данные, приведенные в таблице 6.9 свидетельствуют о высоком извлечении железорудных минералов. Извлечение гематита во флотационный концентрат составило 87,5%, а магнетита 87,89 %.

В результате изучения минерального состава продуктов были получены статистические данные, которые позволяют говорить о качестве продукта, характере распределения минералов и типе сростков.

В соответствии с ГОСТ 21043-87 было проведено измерение удельной поверхности гематитового концентрата, которая составила 3,701м²/г. Измерения проводились на приборе NOVA 1200е.

Минералогический состав гематитовых концентратов, полученных в лабораторных и промышленных условиях представлен в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Сравнительная таблица минерального состава гематитовых концентратов полученных в результате лабораторных опытов и полупромышленных

	Содержани	е, % масс.	Содержание, % масс.			
Наименование минерала	Лаборат	орные	Полупромышленные			
	испытания (Р	^Б е _{общ} -66,8%)	испытания (испытания (Геобщ -65,5%)		
	абс.	отн.	абс.	отн.		
Рудная минерализация	94,97	100	92,68	100		
Гематит	86,25	90,8	83,75	90,4		
Магнетит	5,49	5,8	5,7	6,2		
Гидроксиды железа	3,2	3,4	3,2	3,5		
Пирит	0,03	0,03	0,03	0,03		
Нерудная минерализация	5,03	100	7,32	100		
Кварц	2,8	55,7	3,1	42,3		
Силикаты и	15	20.8	35	17.8		
алюмосиликаты	1,5	27,0	5,5	47,0		
Карбонаты	0,7	13,9	0,7	9,6		
Прочие	0,03	0,6	0,02	0,3		

испытаний

Проанализировав полученные данные, стоит отметить, что проба руды, предоставленная на полупромышленные испытания, отличается повышенными содержаниями минералов группы силикатов и алюмосиликатов. При выбранном реагентом режиме флотация минералов данной группы не происходит. В результате данного процесса происходит концентрация минералов группы силикатов и алюмосиликатов в гематитовом концентрате, приводя к разубоживанию последнего.

В гематитовом концентрате основными рудными минералами являются гематит (83,8%) и магнетит (5,7%) (рисунок 6.11, таблица 6.11).



Рисунок 6.11 – Гематитовый концентрат (фракция менее 45 мкм). Отраженный свет, николи параллельны

Гематит в продукте раскрыт на 95,2% и практически все зерна сконцентрированы в классе от 10 до 40 мкм. Незначительное количество сростков зерна гематита образуют с магнетитом и нерудными минералами. Стоит отметить, что в сростках с нерудными минералами размер зерен гематита не превышает 40мкм, в отличие от сростков с магнетитом, где небольшой процент занимают сростки более 40 мкм.

Магнетит находится в свободном классе на 70,5%. Стоит отметить, что практически все зерна свободного магнетита, как и гематита, сконцентрированы в классе от 10 до 40 мкм. Наиболее характерные сростки магнетит образует с гематитом (21,7%).

Гидроксиды железа в пробе представлены незначительно. Минералы данной группы представлены как в виде свободных зерен размером от 10 до 40мкм, так и в виде сростков с гематитом и магнетитом. Размер зерен, представленных в сростках от 0 до 40мкм.

Пирит также незначительно представлен в исследуемой пробе гематитового концентрата. Данный минерал можно встретить в виде единичных зерен размером от 0 до 10мкм (как правило, это небольшие включения в матрице нерудных минералов), в редких случаях пирит встречается в виде свободных зерен размером до 40 мкм.

Нерудные минералы, представленные кварцем, минералами группы амфиболов, полевых шпатов, слюд и гидрослюд, а также карбонатами в пробе раскрыты практически на 70%, основные сростки приходятся на сростки с гематитом. В классе менее 45мкм преобладающими минералами являются минералы группы амфиболов, кварц представлен в виде редких свободных зерен.

Минерал	Содерж ма	ание, % асс.	Распределение зёрен минералов (% масс.) по классам крупности (мкм)				
-	Абс.	Отн.	+0 -10	+ 10 - 40	+40 - 100	+100	
Гематит	83,8	100					
свободные зерна	79,8	95,3	6,8	89,5	3,7		
в срастании с:							
нерудными минералами	1,2	1,4	7,1	92,9			
магнетитом	1,7	2,0	5,0	75,0	20,0		
сложные	1,1	1,3		100,0			
Магнетит	5,7	100					
свободные зерна	4,0	70,5	3,7	96,3			
в срастании с:							
гематитом	1,2	21,7	7,4	92,6			
нерудными минералами	0,2	3,0		100,0			
сложные	0,3	4,8		100,0			
Нерудные минералы	10,5	100					
свободные зерна	7,11	67,7	0,3	78,6	21,1		
сложные сростки	3,39	32,3	1,5	80,2	18,3		

Таблица 6.11 – Раскрытие основных минералов в гематитовом концентрате, полученном при проведении полупромышленных испытаний

В отвальных хвостах (рисунок 6.12, таблица 6.12) основные потери железа связаны с гематитом (8.1%), а также магнетитом (0.5%).

Гематит в пробе раскрыт на 64%. Все зерна минерала сконцентрированы в классе менее 40 мкм. Единственным типом сростков для гематита являются сростки с нерудными минералами. Как правило, в таких сростках гематит представлен в виде небольших зерен размером до 40мкм

Как уже говорилось ранее, *магнетит* незначительно представлен в пробе в виде небольших свободных зерен размером до 40мкм.

Зерна *пирита* присутствуют в продукте в виде единичных знаков размером до 10мкм.

134

Нерудные минералы в пробе раскрыты практически на 80%. Основным типом сростков для нерудных минералов являются сростки с гематитом, который представлен в виде небольших включений, а также микровключений.



Рисунок 6.12 – Отвальные хвосты. Отраженный свет, николи параллельны

	Содерж	ание, %	Распределение зёрен минералов (% масс.) по						
Минерал	Ма	масс.		классам крупности (мкм)					
	абс.	отн.	+0 -10	+ 10 - 40	+40 - 100	+100			
Гематит	8,1	100							
свободные зерна	7,7	64,0	43,0	57,0					
в срастании с:									
нерудными	0.1	26.0	22.5	66.5					
минералами	0,1	50,0	55,5	00,5					
магнетитом	0,2								
сложные	0,1								
Магнетит	0,5	100							
свободные зерна	0,4	100,0	47,90	52,1					
в срастании с:									
гематитом	0,1								
нерудными	0.0								
минералами	0,0								
сложные	0,0								
Нерудные минералы	91,4	100							
свободные зерна	61,9	78,7	6,0	91,7	2,3				
сложные сростки	29,5	21,3	0,9	84,9	14,2				

Таблица 6.12 – Раскрытие основных минералов в отвальных хвостах

6.2. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ООС (ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ)

В связи с высокими требованиями по соблюдению экологических норм на горнообогатительных предприятиях, при выборе флотационных реагентов, необходимо учитывать не только их эффективность, но и токсичность, которая негативно сказывается на окружающей природной среде (ОПС). Использование реагентов во флотационном обогащении полезных ископаемых зачастую приводит к образованию сложных многокомпонентных комплексов, состоящих из отвальных хвостов и техногенных органических соединений [88].

Во флотационной технологии обогащения окисленных железистых кварцитов были использован собиратель, который относится к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), что вызывает необходимость регулирования поверхностных явлений в дисперсной системе (пульпе). Флотореагенты могут поступать с хвостами обогащения как с твердой фазой, так и с жидкой. При использовании водооборота на обогатительных фабриках, вода, прошедшая замкнутый технологический цикл, может содержать тонкодисперсные взвеси, ионы металлов и ПАВ, которые негативно влияют на окружающую среду и технологические процессы. Поверхностно-активные вещества подразделяются на быстро разрушаемые и на те, которые не разрушаются и могут накапливаться в недопустимых концентрациях. Отходы обогащения являются основным источником поступления различных химических соединений, многие из которых являются экотоксикантами, поэтому в хвостах, поступающих в хвостохранилище должно содержаться минимальное количество поверхностно-активных веществ [105].

Поэтому основными целями и задачами исследований является:

• определение остаточных концентраций используемых собирателей в твердой и жидкой фазах отвальных хвостов;

• изучение стабильности (разрушаемости) флотореагентов в зависимости от времени и температуры.

6.2.1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ФЛОТОРЕАГЕНТОВ С УЧЕТОМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ БЕЗОПАСНОСТИ

В лабораторных экспериментах в качестве собирателей были использованы следующие реагенты различных производителей: Lilaflot 811M, Flotigam V 5444, Flotigam EDA, как катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), с одинаковым расходом на

одну тонну руды. Данные реагенты являются алкиламинацетатами со схожими составом и строением.

В водной фазе пульпы хвостов определяли концентрацию вышеперечисленных флотореагентов разными методами: спектрофотометрическим (СФМ) [89] (более простым, недорогостоящим, но менее избирательным) и селективным методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [90-91]. На основании результатов проведенных анализов было определено, что концентрация Flotigam EDA в водной фазе пульпы хвостов (рисунок 6.13) была наименьшей по сравнению с таковыми флотореагентов Lilaflot 811M и Flotigam V 5444.





Здесь и далее.: 1EDA-Fe-H₂O - водная фаза концентрата Fe после сгустителя, флотореагент Flotigam EDA; 2 V54-Fe-H₂O водная фаза концентрата Fe после сгустителя, флотореагент Flotigam V 5444; 3Lif-Fe-H₂O - водная фаза концентрата Fe после сгустителя, флотореагент Lilaflot 811M; 1EDA- SiO₂-H₂O - водная фаза пульпы хвостов, флотореагент Flotigam EDA; 2 V54- SiO₂-H₂O - водная фаза пульпы хвостов, флотореагент Flotigam V 5444; 3Lif- SiO₂-H₂O - водная фаза пульпы хвостов, флотореагент Lilaflot 811M.

Не менее важной является информация о способности и степени десорбции аминов с твердой фазы пульпы хвостов, поступающих в хвостохранилище. На твердой фазе пульпы хвостов гематитовых руд сорбируется значительная часть аминов, и в случае их десорбции



эти амины поступают в водную фазу. В лабораторных экспериментах исследовали процесс десорбции трех изученных флотореагентов-собирателей (рисунки 6.14-6.15).

Рисунок 6.14 – Суммарное содержание в элюате собирателей, десорбированных с флотационных хвостов водопроводной водой. Определено методом ГЖХ



Рисунок 6.15 – Содержание в элюате флотореагентов - "собирателей", десорбированных с флотационных "хвостов" водопроводной водой (со сменой элюента через 1,10,30 суток). Определено методом ГЖХ

Как следует из данных рисунков 6.14 и 6.15 наибольшей десорбционной способностью с твердой фазы хвостов обладает флотореагент Lilaflot 811M, наименьшей - Flotigam EDA. Очевидно, что собиратель Flotigam EDA наиболее прочно связан с твердой фазой хвостов (за счет высокой степени адсорбции собирателя на поверхности кварца) и его степень элюирования наименьшая.

Поэтому с точки зрения влияния аминов на окружающую среду наименьшее воздействие оказывал бы флотореагент Flotigam EDA. В эксперименте, в технологических опытах, также «собиратель» Flotigam EDA оказался наиболее предпочтительным.

Поэтому для всех последующих работ в технологическом процессе флотационного обогащения гематитовых руд был использован флотореагент, производимый фирмой Clariant: FLOTIGAM EDA (изодециловый эфир аминопропилена), страна производитель – Бразилия.

Согласно Российским требованиям нормативам: FLOTIGAM EDA И изодецилоксипропиламин, частично ацетилизованный относится ко II классу опасности, п, ПДК р.з., 1,0 мг/м3, согласно ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». Содержание в воде водных объектов хозяйственнопитьевого и культурно-бытового водопотребления – 0,1 мг/дм³, согласно требованиям ГСанПиН 19-99 «Гигиенические требования к качеству воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения», ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м³, согласно требованиям, ГН 2.2.6 – 125 – 2006 «Ориентировочно безопасные уровни влияния (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», и по выполнению условий использования.

FLOTIGAM EDA (изодециловый эфир аминопропилена) обладает выраженным раздражающим (прижигающим) действием на кожу, слизистые верхних дыхательных путей и глаз.

Всех работающих с изодециловым эфиром аминопропилена необходимо обеспечить средствами индивидуальной защиты (специальная одежда, спецобувь, защитные очки, резиновые перчатки, респираторы РПГ-67 по ГОСТ 12.4.004). Резиновые перчатки следует надевать поверх хлопчатобумажных.

Первая помощь. При попадании на кожу необходимо немедленно смыть вещество большим количеством воды с мылом, при попадании в глаза тщательно промыть их водой и обратиться к врачу. При случайном проглатывании изодецилового эфира аминопропилена немедленно вызвать врача.

В случае пожара в воздух могут выделяться опасные газообразные продукты: окислы азота (NOx).

139

6.2.2. ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОЖК НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

В процессе опытно-промышленных испытаний на полупромышленной установке в ГП КГОКОР, г. Долинская, Украина [П-2], проводили определение концентрации собирателя Flotigam EDA в продуктах обогащения; в воздухе рабочей зоны (рабочая зона приготовления реагента и рабочая зона над флотационной машиной). Концентрацию реагента определяли двумя методами: ГЖХ и СФМ (определение катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ).

Результаты определения концентрации флотореагента Flotigam EDA в водной фазе необходимы для

• обоснования воздействия флотационной технологии на возможности водооборота, гидрогеологические процессы в месте нахождения хвостохранилища, куда предполагается транспортировка хвостов флотационного обогащения;

- разработки проекта предельно допустимых выбросов;
- проектирования вентиляции и аспирации.

Результаты замеров представлены в таблице 6.13.

№ , п/п	Наименование продукта	Концентрация FLOTIGAM EDA, мг/м ³ , ПДКр.з.= 1,0 мг/м ³ , ОБУВатм.в.= 0,01мг/м ³
1	Воздух рабочей зоны в помещении приготовления реагентов	0,7
2	Воздух рабочей зоны над флотационными машинами	0,4

Таблица 6.13 – Содержание Flotigam EDA в воздухе рабочей зоны

Как показали проведенные исследования, в воздухе рабочей зоны над флотационными машинами концентрация Flotigam EDA не превышала ПДК р.з. Учитывая, что пробы воздуха отбирали непосредственно над флотационными машинами, имеющими небольшие открытые поверхности можно полагать, что в условиях производства при открытых флотационных машинах выделение Flotigam EDA в помещение возрастет, чему также будет способствовать интенсивность подачи воздуха во флотационные машины. В этом случае машины должны оборудоваться местными отсосами, а рабочие обеспечиваться средствами индивидуальной

защиты. При использовании флотационных машин закрытого типа возможно оборудование помещения общеобменной вентиляцией. Приготовление растворов реагентов должно производиться в отдельном вентилируемом помещении, рабочие должны обеспечиваться средствами индивидуальной защиты.

В процессе полупромышленных испытаний использовали оборотную воду из хвостохранилища Ингулецкого ГОКа, поэтому анализировали в этой воде концентрацию аминов (КПАВ) и неионогенные ПАВ (НПАВ).

В ходе опытно-промышленных испытаний было установлено, что концентрация Flotigam EDA, в водной фазе «хвостов» (отхода производства) составляет 11,09 -14,2 мг/дм3. Для снижения нагрузки на природную среду (при сбросе хвостов в хвостохранилище) и для уменьшения расхода дорогостоящих флотореагентов-собирателей пульпу хвостов сгущали до концентрации 50% по твердому веществу, затем предполагается объединение пульпы хвостов из гематитовых руд с пульпой хвостов из магнетитовых руд и сброс объединенной пульпы в хвостохранилище Ингулецкого ГОКа.

Результаты исследования содержания флотореагентов в жидкой и твердой фазах хвостов и оборотной воде технологического процесса флотационного обогащения гематитовых руд представлены в таблице 6.14.

Таблица 6.14 – Содержание флотореагентов в ж	кидкой и твердой фазах технологических
--	--

продуктов

№, п/п	Наименование продукта	Концентрация FLOTIGAM EDA, мг/дм ³ , мг/г, определение методом ГЖХ	Концентрация FLOTIGAM EDA, мг/дм ³ , определение СФМ методом	Водородный показатель, рН
1	Оборотная вода из хвостохранилища Ингулецкого ГОКа	Отс.		7,44
2	Оборотная вода флотационного обогащения гематитовых руд Ингулецкого ГОКа	10 мг/дм3	31,3	8,25
3	Водная фаза пульпы хвостов гематитовых руд (после сгущения)	14,2	33,46	8,65
4	Воздушно-сухие хвосты магнетитовых руд, Ингулецкий ГОК	отсутствие	-	-
5	Твердая фаза пульпы хвостов гематитовых руд (после сгущения)	0, 378 мг/г	-	-
6	Кек железного концентрата, после пресс- фильтра	0,248 мг/г	-	-

Примечание: "-" определение не проводили

В таблице 6.15 представлено распределение Flotigam ЕДА в технологических продуктах по данным исследования содержания флотореагентов в твердой и жидкой фазах при полупромышленных испытаниях (в пересчете на годовую производительность 7 млн. т руды). Согласно разработанной технологии расход Flotigam ЕДА = 380 г/т руды.

Таблица 6.15 – Распределение флотореагентов в технологических продуктах по данным исследований, выполненных при проведении полупромышленных испытаний (в пересчете на годовую производительность)

		Производите технологи продуг	ельность по ическим ктам	Содержание флотореагентов в технологических продуктах		
N⁰	Наименование технологических			Flotig	am EDA	
п/п	продуктов			концентрация в технологи- ческих продуктах, мг/г, мг/дм ³	количество в технологически х продуктах, производимых за 1 год, тонн	
1	Fe концентрат (камерный продукт основной и перечистной операций)	2826600		0,2477	700,1095	
2	Твердая фаза хвостов (SiO ₂ концентрат - пенный продукт)	4173400		0,3783	1578,842	
3	Водная фаза хвостов (SiO ₂ концентрат - пенный продукт)		4173400	14,2	59,2625	
4	Оборотная вода		32178552	10	321,786	
		<u>2660</u>				

Для уменьшения воздействия флотационной технологии и связанных с нею применение токсичных флотореагентов - эфираминов на природную среду, в разработанной технологии предложено сгущение хвостов из гематитовых руд до 50% по твердому веществу и объединение пульп хвостов из магнетитовых руд Ингулецкого ГОКа с пульпой хвостов из гематитовых руд.

В таблице 6.16 представлены данные по объемам хвостов при переработке магнетитовых руд (данные от ИнГОКа на октябрь 2012 г.) и планируемые объемы хвостов при переработке гематитовых руд.

Таблица 6.16 – Объемы пульп хвостов при переработке магнетитовых и гематитовы
руд

№, п/п	Наименование	Выход, %	Q, т/год	% твердого вещества	W н20, м ³ /год	Vпул., м ³ /год
1	Хвосты из магнетитовых руд	84.23	22295000,00	3,30	653243500,00	660931431,0
2	Хвосты из гематитовых руд	15,77	4173400,00	50,00	4173400,00	5612503,4
3	Хвосты общие	100	26468400,00	3,90	657416900,00	666543934,4
4	Гематитовый кек		2826600,00	91,00	282660,0	

По данным таблицы 6.15 следует, что пульпа хвостов из гематитовых руд будет разбавляться в 117,76 раза пульпой хвостов из магнетитовых руд.

В экспериментальных условиях было проведено смешивание пульпы хвостов обоих видов в указанных соотношениях. В результате получено, что концентрация Flotigam EDA в водной фазе пульпы объединенных хвостов составляет 0, 082 - 0,11 мг/мл через 10 минут после смешивания. Затем концентрация снижалась, а через 2 часа при активном перемешивании объединенных пульп концентрация Flotigam EDA немного увеличивалась, вероятнее всего за счет десорбции флотореагента, затем она постепенно снижалась и через 18 часов была близка к нулю (рисунок 6.16). Следовательно, в процессе смешения пульпы хвостов из гематитовых руд и пульпы хвостов из магнетитовых руд происходит уменьшение концентрации Flotigam EDA как за счет разбавления, так и сорбции Flotigam EDA на твердой фазе хвостов магнетитовых руд, содержащих около 65% SiO₂.

В эксперименте в модельных опытах с разным содержанием твердого вещества – твердой фазы хвостов из магнетитовых руд как сорбента (15% и 50%) (рисунки 6.17-6.18) была изучена сорбционная способность Flotigam EDA на хвостах магнетитовых руд. Процент сорбции составил 84 - 90 % соответственно. Следует отметить, что сорбированный на

143

хвостах гематитовых руд флотореагент может в разбавленных растворах десорбироваться и поступать в водную фазу, что может незначительно повысить концентрацию Flotigam EDA.



Рисунок 6.16 – Изменение концентрации Flotigam EDA в водной фазе после смешения пульп хвостов магнетитовых и гематитовых руд в соотношении 117, 76:1



Рисунок 6.17 – Изменение концентрации Flotigam EDA в суспензии твердой фазы хвостов из магнетитовых руд Ингулецкого ГОКа и оборотной воды флотационного обогащения гематитовых руд (15% по твердому веществу)




Тем не менее, при существующей и проектируемой производительности Ингулецкого ГОКа, разработанной технологии обогащения гематитовых руд будет происходить значительное разбавление пульпы хвостов гематитовых руд, и концентрация Flotigam EDA в водной фазе объединенной пульпы будет ниже предельно-допустимой концентрации (ПДК) для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Согласно заключению No 05.03.02-03/43268 от 15.05.2012 года санитарноэпидемиологической экспертизы санитарно-эпидемиологической службы Министерства охраны здоровья Украины ПДК для частично ацетилированного изодецилоксипропиламина (Flotigam EDA) для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л.

Для природоохранных целей необходимо знать, кроме информации в данных паспорта безопасности реагента, стабильность реагента при различных условиях. В лабораторных экспериментах было определено, что Flotigam EDA в разбавленных растворах (рисунки 6.19-6.20) разлагается и его концентрация существенно падает в течение одного месяца (срок наблюдения), причем более значительно при температуре 20°C, чем при 5°C.

145



Рисунок 6.19 – Изменение анализируемых показателей в оборотной воде во времени, при температуре экспозиции 20°С



Рисунок 6.20 – Влияние температуры на стабильность флотореагента Flotigam EDA в оборотной воде и элюате при десорбции с хвостов обогащения водопроводной водой Водоканала СПб (срок наблюдения 30 дней)

Таким образом, при сбросе в хвостохранилище пульпы хвостов флотационного обогащения гематитовых руд, объединенной с пульпой хвостов из магнетитовых руд в соотношении 1:117,76 соответственно, концентрация Flotigam EDA будет ниже нормируемых показателей, т.е. менее 0,1 мг/дм3 (ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм3). Со временем этот реагент разлагается – при 20°С снижается в 1,5 раза через 10 суток и в 3,6 раза через 30 суток (рисунок 6.20). Концентрация Flotigam EDA в воздухе рабочей зоны – 0,4 – 0,7 мг/м³ (ПДКр.з.= 1,0 мг/м³).

6.3. ВЫВОДЫ ПО ШЕСТОМУ РАЗДЕЛУ

Полученные результаты при проведении полупромышленных испытаний в условиях НДУ КГОКОРа по обогащению окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения свидетельствуют о возможности получения высоких технологических показателей при обогащении их по флотационной технологии.

В результате полупромышленных испытаний получен флотационный концентрат с массовой долей железа – 65,5%, при извлечении 78,65% и отвальные хвосты с массовой долей железа - 12% при извлечении 21,35%. Содержание SiO₂ в гематитовом концентрате составило 4,09 %.

В процессе испытаний на всех этапах определялось остаточное содержание амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде. Опыты по сорбции аминов на отвальных хвостах Ингулецкого ГОКа показали их высокую сорбционную способность: концентрация Flotigam EDA в водной фазе пульпы отвальных хвостов через 10 минут после смешивания составляла от 0,082 до 0,09 мг/л, через 2 часа от момента смешивания концентрация составила 0 мг/мл (отсутствие) при анализе спектрофотометрическим методом.

Для производственного экологического мониторинга следует применять селективные методы, в частности ГЖХ для анализа концентрации Flotigam EDA.

Проводить контроль содержания аминов в подземной воде контрольных скважин у хвостохранилища не реже 1 раза в год. В случае сброса воды из хвостохранилища в поверхностный водный источник или на рельеф осуществлять контроль содержания в сбрасываемой воде Flotigam EDA.

Флотационные машины открытого типа должны оборудоваться местными отсосами, а рабочие обеспечиваться средствами индивидуальной защиты. При использовании флотационных машин закрытого типа возможно оборудование помещения общеобменной

вентиляцией. Приготовление растворов реагентов должно производиться в отдельном вентилируемом помещении, рабочие должны обеспечиваться средствами индивидуальной защиты.

При разработке проекта допустимых выбросов (ПДВ) и проекта допустимых сбросов (ПДС) учитывать Flotigam EDA как загрязняющее вещество.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Вовлечение в переработку окисленных железистых кварцитов является наиболее перспективным и экономически-выгодным источником роста производства концентратов без увеличения объемов добычи магнетитовых руд.

Детальное изучение вещественного состава исследуемой пробы руды, позволило определить оптимальный метод обогащения минерального комплекса и разработать рациональную технологию переработки тонко вкрапленных гематитовых руд.

В данной работе исследования проводились на руде окисленных кварцитов месторождения «Ингулецкое». Руды данного местрождения характеризуются тонкой вкрапленности минералов в руде (в среднем гематит характеризуется крупностью зерен 10-50 мкм, кварц – 50-70 мкм). Для гематитовых кварцитов Ингулецкого месторождения наиболее характерной является слоистая и тонкослоистая текстура. Текстурно-структурные особенности гематитовых кварцитов, переслаивание, замещение, тонкие срастания минералов требуют тонкого помола для раскрытия. Методом растровой электронной микроскопии было обнаружено присутствие амфиболов в исследуемом минеральном комплексе. Амфиболы относятся к группе куммингтонита-грюнерита. В виду того, что при крупности дробления руды -70 мм,-20мм,-8 мм вмещающие породы плохо раскрыты, было показано, что предварительная концентрация их, как тяжелосредным, так и магнитным методом нецелесообразна. Также, качественно-количественные показатели применения комбинированной схемы – магнитно-флотационной, говорят о ее низкой эффективности.

Поэтому дальнейшие исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов проводились с использованием флотационного метода обогащения.

В ходе проведения сравнительных исследований по обогащению окисленных железистых кварцитов методами обратной катионной и прямой анионной флотаций, первый способ показал высокую селективность рудных и нерудных минералов.

Флотационные испытания, исследуемого амфибола, принадлежащего к группе актинолита. доказали, что депрессирующее влияние крахмала на амфибол является сильным и подтверждает предыдущие исследования. Было показано, что добавление спиртового компонента, в качестве дополнительного собирателя, доказало свою эффективность, так как это повысило извлечение, даже в присутствии крахмала. Также, диэфирамин, лучше флотирует амфиболы, чем додециламин, при использовании крахмала и является наиболее сильным собирателем для флотации Fe-Mg амфиболов, при использовании крахмала для подавления оксидов железа.

Экспериментальным путем был выявлен ряд факторов для интенсификации обратной катионной флотации гематитовых руд:

• применение селективных собирателей на основе модифицированных жирных кислот позволяют эффективно флотировать железистые амфиболы из тонковкрапленных гематитовых руд с минимальными потерями железа;

• использование модифицированного КМЦ для депрессии гематита способствует получению концентрата с содержанием железа более 68%;

• с помощью матрицы планирования эксперимента второй степени была исследована системы руда-флотомашина. Установлено, что на обратную катионную флотацию окисленных железистых кварцитов одновременно влияет скорость вращения импеллера и концентрация моноэтерамина.

Разработанная технология обогащения тонко вкрапленных гематитовых руд прошла апробацию в полупромышленных условиях. В процессе испытаний на всех этапах определялось остаточное содержание амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде, на основании этих данных разработана методика производственного экологического мониторинга на основе селективного метода ГЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Этапы развития минерально-сырьевой базы Криворожского бассейна / Евтехов В.Д., Евтехов Е.В. // Геолого-мінералогічний вісник. – 2007. - № 2 (18). – с. 45-49.

2. Srdjan M. Bulatovic. Handbook of flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practise. Flotation of industrial Minerals. – Elsevier, 2015. – 226 c.

3. John Van N. Dorr, Aluizio Licino de Miranda Barbosa. Geology and Ore Deposits of the Itabira District Minas Geiras. – United States Government Printing Office, Washington, 1963. – 110 c.

4. Effective processing of low-grade iron ore through gravity and magnetic separation techniques
/ Ahmed A.S. Seifelnassr, Eltahir M. Moslim, Abdel-Zaher M. Abouzeid // Physicochem. Probl.
Miner. Process. - 2012. - 48(2). - c. 567-578.

5. Effective beneficiation of low grade iron ore through jigging operation / B. Das, S. Prakash,
S.K. Das, P.S.R. Reddy // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2007. –
Vol. 7, № 1. – c. 27-37.

6. Recovery of iron bearing minerals from beneficiation plant 2 thickener underflow of JSW Steel limited / Tekkalakote Umadevi, Amit Pratap Singh, Kumar Abhishek, Basavareddy Suresh, Rameshwar Sah // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2013. – №1. – c. 55-60.

The energy saving technology of beneficiation of iron ore / V.V. Karmazin, M.A. Bikbov, A.A.
 Bikbov // Magnetic and Electrical Separation. – 2002. – Vol. 11(4). – c. 211-224.

Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К.. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. – Справочник: В 2 кн. / Под ред. Л.В. Кондратьевой. – М.: Недра, 1990. – Кн. 1. – 400 с. – Кн. 2. – 263 с.

9. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore / X. Ma, M. Marques,
C. Gontijo // International Journal of Mineral Processing. – 2011. – 100. – c. 179-183.

10. The Effect of Bubble Size Distribution on Selectivity of Iron Ore Flotation / Marian Szatkowski, Wilfred L. Freyberg // International Journal of Mineral Processing. – 1988. – 23. – c. 213-227.

11. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 390с.

Processing of banded magnetite quartzite (BMQ) ore using flotation techniques / Hrushikesh
 Sahoo, Bhagyalaxmi Kar, Swagat S. Rath, D. Srinivas Rao, Bisweswar Das // Powder Technology. –
 2014. – 256. – c. 285-292.

Современное состояние и основные направления развития процессов глубого обогащения железных руд / Авдохин В.М., Губин С.Л. // Горный журнал. – 2007. – №2. – с. 58-64.

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

Magnetic separation of iron ore slimes by wet high intensity magnetic separator, Trans / B.
 Das, S. Prakash, S.K. Bhaumik, B.K. Mohapatra, K.S. Narasimhan. // Indian Inst. Met. – 1991. – 44
 (5). – c. 335-357.

16. Mineralogy, microstructure, and chemical composition of goethites in some iron ore deposits of Orissa, India / S.K. Das, B. Das, R. Sakthivel, B.K. Mishra // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. – 2010. – 31. – c. 97-110.

17. Magnetic Methods for the Treatment of Minerals / Svoboda, J. // Elsevier, Amsterdam. – 1987.

18. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation / L.O. Filippov,

V.V. Severov, I.V. Filippova // International Journal of Mineral Processing. - 2014. - 127. - c. 62-69

19. Модернизация и совершенствование технологических процессов обогащения железистых кварцитов / Поперечникова О.Ю. // Глобус. – 2014. - №1 (30). – с. 36-38.

20. Варичев А.В., Кретов С.И., Кузин В.Ф.. Крупномасшабное производство железорудной продукции в Российской Федерации / Под научн. ред. В.Ф. Кузина. – М.: Издательство «Горная Книга», Издательство Московского государственного горного университета, 2010. – 395 с.

21. Богданов О.С., Максимов И. Н., Поднек А. К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд / – М.: Недра, 1982. – 248 с.

22. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации / – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу, 1959. – 636 с.

 Чантурия В.А., Шафеев Р.Ж. Химия поверхностных явлений при флотации. – М.: Недра, 1977.

24. Бергер Г.С. Флотируемость минералов / – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу, 1962. – 260 с.

25. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов / В.А. Глембоцкий М: Недра, 1980. - 471 с.

26. Кармазин В.И. Обогащение руд черных металлов / В.И. Кармазин. М: Недра, 1982. - 216 с.

27. Глембоцкий В.А., Бехтле Г.А. Флотация железных руд. М., Недра, 1964. – 224 с.

28. Fuerstenau M.C., e.d., Flotation, Vol. 1 and Vol. 2, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., New York, NY., 1976.

29. Nagaraj, D. R., et al., "Non-Sulfide Mineral Flotation: An Overview", Proceedings of Symp. Honoring M. C. Fuerstenau, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, 1999

30. The use of collectors mixture of various molecular structure in the reverse cationic flotation of magnetite ore. / Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. // Minerals Engineering. -23(2) - c.91-98.

31. Leja, J., Schulman, J.H. Flotation theory: Molecular interactions between frothers and collectors at solid-liquid interfaces. Trans. A.I.M.E., 199, 1954.

32. Gaudin A.M., Fuerstenau D.W. Streaming potential stydies – quarz flotation with cationic collectors. Trans A.I.M.E., 1955.

33. Anderson R.G. The flotation of minerals. Trans A.I.M.E., 1917.

34. Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation / P.K.
Weissenborn, L.J. Warren, J.G. Dunn // Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering
Aspects. – 99. – 1995. – c. 29-43.

35. Effects of collector ion concentration and hydrogen ion concentration on the floatability of nonsulfide minerals / Mukai, S., G. Kano, and T. Wakamatsu // Memoirs Faculty Eng., Kyoto Univ. – 1962.

36. Richardson P.F. Dispersants in Mineral Processing Applications. Chapter 3, Modifying Reagents. In Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry, ed. D. Malhotra and W.F. Riggs. Littleton, CO:SME. – 1986.

37. Fuerstenau D.W., Herrera-Urbina R. Mineral separation by flotation. Surfactant Based Separation Process. Edited by J.F. Scamehorn and J.H. Harwell. New York: Marcel Dekker. – 1989.

38. Modi H.J. Electrokinetic properties and flotation behaviour of corundum. Sc.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology. – 1956.

39. Fuerstenau D.W. Streaming potential studies on quartz. Sc.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology. – 1953.

40. Iwasaki, I., 1983. Iron ore flotation, theory and practice. Min. Eng. 35, 622-631.

41. Aplan F.F., Fuerstenau D.W. Principles of Non-metallic Mineral Flotation. In Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, ed. Fuerstenau D.W., 170-215, New York, NY: AIME. – 1962.

42. Effect of coarse quartz scalping on the reverse cationic flotation of iron ore / M. M. Braga Junior, A. E. C. Peres // Revista de la Facultad de Ingenieria. -25. -2011. - c.1-9.

43. The Tilden Mine – A New Processing Technique for Iron Ore / Villar J.W., Dawe G.A. // Mining Congress J. – Vol 61. – 1975. – c.40-48.

44. Samarco – an iron ore pioneer / P. Moore // International Mining. – 12. – 2011. – c.8-16.

45. Process Improvements at Samitri, Brazil / Valine, S.B., J.R. V Futado, G Martins, D.L. V Policarpo, F.C. da Silva Quintao // Mining Engineering. – 49: 4. – 1997.

46. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz / Ana M. Vieira, Antonio E.C. Peres // Minerals Engineering. – 20. – 2007. – c.1008-1013.

47. Булах А.Г. Расчет формул минералов. М., Недра, 1964. – 130с.

48. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, 1962.

49. Aplan F.F. Heavy Media Separation. In SME Mineral Processing Handbook. Edited by N.L. Weiss. New York: AIME. – 1985b.

50. Khan M.M. Selective Flocculation of Lead Zinc Concentrate. PhD Thesis, University of Nottingham. – 1985.

51. Jan Leja. Surface Chemistry of Froth Flotation. Plenum Press. New York. – 1982.

52. Fuerstenau D.W., Healy T.W. In Adsorptive Bubble Separation Techniques, edit. R. Lemlich, Academic Press, New York. – 1972.

53. Fuerstenau M.C., Palmer B.R. Anionic flotation of oxides and silicates, Flotation (Fuerstenau M.C. ed.), AIME, New York, p.148. – 1976.

54. Fuerstenau M.C. Role of metal ion hydrolysis in oxide and silicate flotation systems, AILChE Symp. Series, No. 150, 71, p. 16. – 1975.

55. Gopal, N., Narasimhulu, K., and Rao, J. (2004). EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 60, 2441–2448.

56. Makreski, P., Jovanovski, G., and Gajović, A. (2006). Minerals from Macedonia. Vib. Spectrosc. 40, 98–109.

57. Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M. (2005). "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions," Microporous and Mesoporous Mater. 83, 51-59.

58. Fuerstenau, D.W., and Pradip (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. Adv. Colloid Interface Sci. 114-115, 9–26.

59. Araujo, A.C., Viana, P.R.M., and Peres, A.E.C. (2005). Reagents in iron ores flotation. Miner. Eng. 18, 219–224.

60. Vidyadhar, A., Rao, K.H., Chernyshova, I.V., Pradip, and Forssberg, K.S.E. (2002). Mechanisms of Amine–Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods. J. Colloid Interface Sci. 256, 59–72.

61. Michaël Laloua's. Магистерская работа. 2012..

62. Peres A.E.C. and M.I. Correa. 1996. Depression of iron oxides with corn starches. Miner. Eng. 9:1227.

63. Сентемова В.А. Проблема повышения качества концентратов на железорудных обогатительных фабриках // Горный журнал. - 1997. - № 4. - С. 41-46.

64. Liu, Q., Zhang, Y., and Laskowski, J.S. (2000). The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. Int. J. Miner. Process. 60, 229–245.

65. Montes-Sotomayor, S., Houot, R., and Kongolo, M. (1998). Flotation of silicated gangue iron ores: Mechanism and effect of starch. Miner. Eng. 11, 71–76.

66. Laskowski, J.S., Subramanian, S. and Nyamekye, J.A. (1993). Polysaccharides, emerging nontoxic collectors for differential flotation of sulfides, XVIII int. Mineral Process. Congress, 3, 593-600.

67. Liu, Q and Laskowski, J.S. (1989). The interaction between dextrin and metal hydroxides, J.Colloid Interface Sci. 130, 101-111.

68. Laskowski, J.S., Liu, Q., and O'Connor, C.T. (2007). Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. Int. J. Miner. Process. 84, 59–68.

69. Weissenborn, P.K., Warren, L., and Dunn, J. (1995). Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 99, 11–27.

70. Weissenborn, P.K. (1996). Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. Int. J. Miner. Process. 47, 197–211.

71. Weissenborn, P.K., Warren, L., and Dunn, J. (1995). Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 99, 29–43.

72. Pavlovic, S., and Brandao, P.R. (2003). Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. Miner. Eng. 16, 1117–1122.

73. Ma, X., and Pawlik, M. (2007). Role of background ions in guar gum adsorption on oxide minerals and kaolinite. J. Colloid Interface Sci. 313, 440–448.

74. Nanthakumar, B., Grimm, D., and Pawlik, M. (2009). Anionic flotation of high-iron phosphate ores—Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum. Int. J. Miner. Process. 92, 49–57.

75. Wen Qi, G., Parentich, A., Little, L., and Warren, L. (1992). Selective flotation of apatite from iron oxides. Int. J. Miner. Process. 34, 83–102.

76. L.O. Filippov, V.V. Severov, I.V. Filippova. (2013). Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. Int. J. Miner. Process. 123, 120–128.

77. Filippov, L.O., Severov, V.V., and Filippova, I.V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. Int. J. Miner. Process. 127, 62–69.

78. Чернышова Н.Н. Основы аналитической химии и химического анализа (для геологов): учебное пособие / Н.Н. Чернышова, О.А. Воронова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 308 с.

79. Ивлев С.И., Соболев В.И. Атомно-эмиссионный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / С.И. Ивлев, В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 26 с.

80. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector / Antonio Peres, Netra Agarwal, Nilson Bartalini, Debora Beda. UFMG, Engineering Faculty, Rua Espirito Santo, 35/206, 30160-030 Belo Horizonte, MG, Brazil. Clariant, Av. das Nações Unidas, 18001, 04795-900 São Paulo, SP, Brazil.

81. Houot, R. Beneficiation of iron ore by flotation — Review of industrial and potential applications. Int. J. Miner. Process. 10, 1983. – 183–204.

82. Miller, J.D., Wang, X., Li, M., 2002. Selective flotation of phosphate minerals with hydroxamate collectors. United States Patent, US 6,341,697.

83. Filippova, I.V., Filippov, L.O., Duverger, A., and Severov, V.V. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. Miner. Eng. 66-68, (2014), 135–144.

84. Sahoo, H., Kar, B., Rath, S.S., Srinivas Rao, D., and Das, B. (2014). Processing of banded magnetite quartzite (BMQ) ore using flotation techniques. Powder Technol. 256, 285–292.

85. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева. — М.: Мир, 1982. — 328 с.

86. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. М.: «Наука», 1973г.

87. G.A. Nyamekye, J.S. Laskowski. Adsorption and Electrokinetic Studies on the Dextrin-Sulfide Mineral Interactions. Journal of Colloid and Interface Science. Volume 157, Issue 1, April 1993, Pages 160-167.

88. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А., Петрова Е.С. Физико-химические аспекты формирования состава отходов горно-обогатительного производства//Горный журнал. 2013. №6. С.86-89.

89. Методика выполнения измерения массовой концентрации реагента, относящегося к классу катионактивных ПАВ, содержащих в своем составе аминную группу, являющимся основным действующим веществом при процессе флотации железных руд. СПб. 2004. 11 с.

90. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в водной среде методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) М-МВИ-206-08, утвержденная ООО «Мониторинг». СПб, 2008. 18 с.

91. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в твердой фазе методом газо-жидкостной хроматографии М-МВИ-207-08, утвержденная ООО «Мониторинг». СПб, 2008. 19 с.

92. Pereira Lima, Neymayer; Sales Valadao, George Eduardo; Clark Peres, Antonio Eduardo. Effect of particles size range on iron ore flotation. Revista Escola de Minas, vol. 66, num. 2, 2013, p.p. 251-256.

93. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. (2010) - New technology for production of hematite concentrate from current tailings of ferrous quartzite processing. Metallurg, n° 5, pp. 30–33. (на русском)

94. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филлимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд
– М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1958.

95. Половинкина Ю.И, Аникеева Н.Ф., Комарова А.Е. Структуры горных пород. Том III – Л.: Госгеолиздат, 1948.

96. Методические рекомендации по изучению вещественного состава и обогатимости железных руд, под ред. Григорьева М.В. – М.: ВИМС, 1971.

97. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания – М.: Изд. Иностранной литературы, 1962.

98. Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость – М.: Недра, 1974. – 352 с.

99. Богданова И.П., Нестерова Н.А., Федорченко В.С., Грицай Ю.Л., Обогатимость железных руд. Справочное пособие. М.: Недра, 1989.

100. «Изучение вещественного состава окисленных железистых кварцитов руд», аннотация по этапу 1.1, контракт № 2848- 34 от 01 марта 2011 года., г.Санкт-Петербург, 2012, с.33.

101. Дорошенко М.В., Башлыкова Т.В., Технологические свойства минералов. Справочник для технологов – М.: Теплоэнергетик, 2007 г. – 296 с.

102. Дорошенко М.В., Башлыкова Т.В., Технологические свойства минералов. Справочник для технологов – М.: Теплоэнергетик, 2007 г. – 296 с

103. Гершойг Ю.Г. Вещественный состав и оценка обогатимости бедных железных руд – М.:
 Недра, 1968. – 200 с.

104. Остапенко П.Е. Теория и практика обогащения железных руд – М.: Недра, 1985. – 270 с.

105. Юрлова Н.А. Экологические аспекты при проектировании объектов и предприятий горнодобывающего комплекса//Горный журнал. 2010.№10. С. 101-104.

106. Эйгелес М.А. Основы флотации несульфидных минералов. М.: Недра, 1963.

приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПАТЕНТ «СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ»



ПАТЕНТ «СПОСОБ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА»

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



ПРИЛОЖЕНИЕ 3 АКТ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ИНГУЛЕЦКОЕ» НА НДУ КГОКОР

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор Государственного предприятия «Дирекция КГОКОР» М.И. Пятаков 2012г.

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор СП ЗАО «ИВС» А.В. Зимин 33 2012г. HIC

1

А К Т Полупромышленных испытаний технологии обогащения окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения на НДУ КГОКОР

Руководитель работ, Ведущий научный сотрудник СП ЗАО «ИВС», Мас к.т.н.

Шумская Е.Н.

г. Долинская 2012г.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящие испытания технологии обогащения окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения выполнялись в соответствии с контрактом № 34-03-2012 от 21 марта 2012г. в период с 22.08.2012г. по 07.11.2012г. на НДУ КГОКОРа.

Испытания проводились в два этапа:

- на первом этапе получены суммарный концентрат I этапа и отвальные хвосты І этапа;

- на втором этапе осуществлена доводка суммарного концентрата I этапа и получены суммарные отвальные хвосты II этапа.

Контрольные опробования продуктов технологической схемы проводились:

- по первому этапу в период с 24.10 по 27.10 в непрерывном круглосуточном режиме в течение 72 часов;

- по второму этапу в период с 30.10 по 02.11 в непрерывном режиме в течение 36 часов.

Испытания проведены на полном водообороте, сформированном в процессе испытаний из оборотной воды Ингулецкого ГОКа.

Аналитическое сопровождение испытаний осуществлялось специалистами САЛ КГОКОРа при участии специалистов СП ЗАО «ИВС» - инженеров-экологов и химика-аналитика.

Для полупромышленных испытаний на НДУ КГОКОРа была доставлена проба руды окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения массой 50тонн и оборотная вода Ингулецкого месторождения в количестве 60 м^3 .

В руде содержание Feofu составило 33,38%. В табл. 1, 2 и 3 представлены, соответственно, химический и минеральный и гранулометрический состав руды.

37

Таблица 1

Химический состав руды		
Химические элементы и соединения	Массовая доля, %	
Fe ₂ O ₃	44,35	
FeO	2,77	
SiO ₂	50,61	
CaO	0,26	
MgO	0,27	
Al ₂ O ₃	0,63	
K ₂ O	0,018	
Na ₂ O	0,05	
P_2O_5	0,044	
MnO	0,024	
TiO ₂	0,064	
CO_2	0,27	
п.п.п.	0,64	
Итого	100,00	

Минеральный состав руды

Минералы	Содержание,%
Гематит (мартит, железистая слюдка)	37,3
Магнетит	2,4
Гетит (гидрогетит)	4,1
Кварц	47,6
Силикаты и алюмосиликаты (куммингтонит, биотит, хлорит, мусковит, Са –амфиболы, альбит и др.)	7,6
Карбонаты (кальцит, доломит, Fe-доломит и др.)	0,9
Прочие (апатит, пирит)	0,1
Итого	100,0

Таблица 3

Гранулометрический состав дробленой руды

Классы крупности,	Выхол %	Содержание	Извлечение
MM	выход, / о	Fe, %	Fe, %
+10	27,40	32,74	26,88
- 10 + 5	31,80	32,83	31,28
- 5 +2	26,60	32,90	26,22
- 2 + 1	0,20	33,50	0,20
-1 + 0,5	2,60	33,40	2,60
-0,5+0,1	3,40	34,50	3,51
- 0,1 + 0,074	0,60	39,45	0,71
- 0,074 + 0,045	1,50	42,80	1,92
-0,045	5,90	37,80	6,68
Итого	100,00	33,38	100,00

Таблица 2



Схема обогащения окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения на НДУ КГОКОРа приведена на рис.1.



Рис. 1 Принципиальная схема обогащения окисленных железистых кварцитов на НДУ КГОКОРа

Спецификация используемого оборудования НДУ в период испытаний приведена в табл.4

Таблица 4

5

Перечень оборудования НДУ, используемого в период испытаний

№ пп	Наименование оборудования	Характеристика
1	Конвейер ленточный	$Q = 100 \div 1000 \text{ kg/y}$
2	МШР- 900х900	$V = 0.43 M^3$
3	МШЦ – 400х800	$V = 0.08 M^3$
4	Контактный чан	$V = 0.06 M^3$
5	Флотомашина РИФ 0,025	$V = 0.025 M^3$
6	Перемешиватель ПМТ-20	$V = 6 M^3$
7	Сгуститель Ц2,5	$V = 6 M^3$
8	Насосная установка 3х15П	$Q = 3 \text{ M}^3/\text{Hac}$
9	Накопитель оборотной воды	$V = 9 M^3$
10	Классификатор КСН1	Q = 0,8-0,4 т/час
11	Гидроциклон гц50, гц40, гц30	Q = 0,4-0,05 т/час

Проведение испытаний в два этапа было обусловлено следующими обстоятельствами:

- необходимостью сгущения суммарного концентрата І этапа с целью получения продукта заданной плотности перед доизмельчением;
- недостаточным количеством флотационных камер.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

3.1 Технологические показатели обогащения

Контрольные опробования схемы флотационного обогащения выполнялись по согласованной методике в течение шести смен по первому этапу и течении трех смен по второму этапу испытаний.

Технологические показатели по результатам испытаний, приведены в таблице 5.

Технологические показатели технологической схемы обогащения окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения за I и II этапы испытаний

166

Наименование продуктов	Выход, %	Массовая доля Fe, %	Извлечение Fe от руды, %	Извлечение Fe от операции, %	
	Показатели І этапа непытаний				
Суммарный концентрат І этапа	53,40	53,78	86.04		
Пенный продукт 1 (Отвальные хвосты I этапа)	46,60	10,00	13,96		
Руда	100,00	33,38	100,00		
Показатели II этапа испытаний					
Гематитовый концентрат	40,34	65,00	78,55	91,31	
Суммарные отвальные хвосты II этапа	13,06	19,13	7,49	8,69	
Суммарный концентрат І этапа	53,40	53,78	86,04	100.00	
Конечные показатели					
Гематитовый концентрат	40,34	65,00	78,55		
Отвальные хвосты	59,66	12,00	21,45		
Руда	100,00	33,38	100,00		

Полуколичественный минеральный состав гематитового концентрата приведен в таблице 6.

Таблица 6

Полуколичественный минеральный состав гематитового концентрата

Минералы	Содержание,%
Гематит (мартит, железистая слюдка)+ магнетит	92,70
Гетит (гидрогетит)	0,10
Кварц	0,80
Силикаты и алюмосиликаты (куммингтонит, биотит, хлорит, мусковит, Са –амфиболы, альбит и др.)	5,70
Карбонаты (кальцит, доломит, Fe-доломит и др.)	0,20
Прочие	0,50
Итого	100,00

3.2 Водооборот

Испытания флотационной части схемы проводились при замкнутом водообороте.

При работе по первому этапу;

Расход воды составил 800÷900 л/ч

Общий объём системы составил 25÷26 м³.

При общем времени работы схемы – 72 час, количество оборотов воды в системе составило 5 циклов.

<u>При работе по второму этапу;</u> Расход воды составил 40÷50 л/ч Общий объём системы составил 25÷26 м³.

При общем времени работы схемы – 36 час.

После завершения на каждом этапе испытаний определялся химический состав оборотной воды и жидкой фазы в отдельных точках технологической схемы.

3.3 Сгущение

По окончанию испытаний были поставлены опыты по сгущению конечных и промежуточных продуктов обогащения с использованием различных типов флокулянтов.

3.4 Фильтрация

Совместно с компанией ООО «Коралайна Инжиниринг» и специалистами СП ЗАО «ИВС» были проведены полупромышленные испытания пресс-фильтра по фильтрации полученного флотоконцентрата. В течение испытаний были опробованы различные параметры работы пресс-фильтра, при этом был получен кек с влажностью от 4 до 9%.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ

- 1. В процессе опытно-промышленных испытаний проводили определение концентрации флотореагента Flotigam EDA , производимых фирмой Clariant, в продуктах обогащения, а также в воздухе рабочей зоны (рабочая зона приготовления реагента и рабочая зона над флотационной машиной).
- 2. В работе по аналитическим исследованиям приняли участие сотрудники аналитической лаборатории САЛ-ОПП КГОКОР и с.н.с. Елена Александровна Кайфаджян, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

7

- Установлено, что концентрация Flotigam EDA, определенная спектрофотометрическим методом, в водной фазе «хвостов» (отхода производства) составляет 11,09 -12,7 мг/дм³.
- Установлено, что концентрация Flotigam EDA, определенная спектрофотометрическим методом, в оборотной воде составляет 8,2 -9,5 мг/дм³.
- 5. Для анализа Flotigam EDA в технологических продуктах при проведении опытно-промышленных испытаний была использована «Методика выполнения измерения массовой концентрации реагента, относящегося к классу катионактивных ПАВ, содержащих в своем составе аминную группу, являющимся основным действующим веществом при процессе флотации железных руд», утвержденная Криворожским горнообогатительным комбинатом Министерства промышленной политики Украины. Методика предназначена для определения массовой концентрации реагента экстракционно-фотометрическим методом в диапазоне концентрации 0,25-1,25 мг/дм³. Для более достоверного определения концентрации Flotigam EDA в разбавленных растворах, а также при анализе концентрации Flotigam EDA в воздухе рабочей зоны будет использован метод газовой хроматографии. Работа будет выполнена в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

выводы

- Полученные результаты при проведении полупромышленных испытаний в условиях НДУ КГОКОРа по обогащению окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения свидетельствуют о возможности получения высоких технологических показателей при обогащении их по флотационной технологии.
- В результате полупромышленных испытаний получен флотационный концентрат с массовой долей железа - 65%, при извлечении 78,58% и отвальные хвосты с массовой долей железа - 12% при извлечении 21,42%.
- 3. В процессе испытаний на всех этапах определялось остаточное содержание амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде. Опыты по сорбции аминов на отвальных хвостах Ингулецкого ГОКа показали их высокую сорбционную способность: концентрация Flotigam EDA в водной фазе пульпы отвальных хвостов

через 10 минут после смешивания составляла от 0,082 до 0,09 мг/мл, через 2 часа от момента смешивания концентрация составила 0 мг/мл (отсутствие) при анализе спектрофотометрическим методом.

169

4. Разработанная технология обогащения окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения рекомендуется для составления технологического регламента.

От КГОКОРа:

И.о. Первого заместителя Генерального директора -Главный инженер

Начальник технического отдела

И.о. начальника ОПП

От СП ЗАО «ИВС»:

Директор представительства в Украине

Инженер-технолог

Инженер-технолог

Инженер-минералог

Joneff C Aleef H

М.А. ЗябревО.Ю. ПоперечниковаЮ.Б. Алексеева

С.П. Нагаева

С.Ю. Стецько В.И. Конычев А.П. Постников