

На правах рукописи



ПОПЕРЕЧНИКОВА ОЛЬГА ЮРЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБРАТНОЙ
КАТИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ
ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ**

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в научно-производственном объединении «РИВС» (НПО «РИВС») и Национальном технологическом университете «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
доктор наук Франции, профессор
Национального технологического
университета «МИСиС» (НИТУ
«МИСиС»)

Филиппов Лев Одисеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой обогащения
полезных ископаемых
Санкт-Петербургского горного
университета (СПГУ)

Александрова Татьяна Николаевна

кандидат технических наук, доцент
кафедры «Горное дело» Московского
государственного машиностроительного
университета (МАМИ)

Якушкин Валерий Петрович

Ведущая организация: Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых ОАО «Уралмеханобр».

Защита состоится «20» февраля 2018 г. в 12 часов 00 минут в конференц-зале Института проблем комплексного освоения недр им. Академика Н.В. Мельникова РАН. по адресу: 111020 Москва, Крюковский тупик, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



Т.Н. Матвеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Истощение запасов богатых магнетитовых руд в общемировом масштабе остро ставит решение задачи переработки труднообогатимых гематитовых руд.

В процессе добычи и переработки магнетитовых руд на железорудных предприятиях доля гематитовых руд достигает порядка 30 %, при переработке которых 90% гематита не извлекается. Одним из наиболее доступных технических решений для 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 перспективным способом, который позволит 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.

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

Цель работы – Разработать технологию обратной катионной флотации тонко вкрапленных окисленных железистых кварцитов, обеспечивающую повышение селективности разделения силикатов и оксидов железа.

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

Основные 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 синергетические эффекты адсорбции реагентов различной структуры и методы 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 содержания основных элементов и их оксидов был использован атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (iCAP 6500, Thermo Scientific). Изучение фазового минерального состава пробы руды и продуктов обогащения методами рентгенофазового анализа проводился с применением дифрактометров Bruker (D2 PHASER и 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 (дзета-потенциал) выполнялось методом электрофореза с использованием аппарата Zetameter CAD IV (CAD Instruments). Флотационные исследования были реализованы: на мономинеральных фракциях во флотационной микрокамере MINEMET; на рудном сырье в лабораторной пневмомеханической флотационной машине и в полупромышленных условиях. Определение концентрации флотореагентов в водной фазе пульпы отвалных хвостов были выполнены спектрофотометрическим методом (СФМ) и газожидкостной хроматографией (ГЖХ).

Основные защищаемые положения работы:

1. Установленные механизмы неселективной депрессии гематита и железосодержащих амфиболов крахмалом.
2. Экспериментально установленные зависимости повышения селективности флотации за счет применения сочетания собирателей и модификаторов.
3. Высокоселективная флотационная технология обогащения тонко вкрапленных гематитовых руд, позволяющий получать товарные железные концентраты с извлечением от руды более 80%.
4. Применение метода анализа амин-ионов для производственного экологического мониторинга.

Научная новизна работы:

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. Предложен механизм формирования адсорбционного слоя на поверхности силикатных минералов путем закрепления образованных в объеме амин–спиртовых комплексов, стабилизированных межмолекулярными водородными и дисперсионными взаимодействиями.
3. Предложен новый механизм соадсорбции молекул амина и спирта за счет водородных связей с гидроксилом силанольной и алюмоиольной групп на неоднородной поверхности амфиболов, которая определяется распределением катионов по различным кристаллографическим позициям на границах раскола алюмосиликатов.

Достоверность результатов обеспечивается 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.

Личный вклад автора. Автором поставлены основные задачи работы, под руководством и личном участии выполнен вещественный анализ

минерального комплекса, исследованы физико-химические аспекты флотации моно минеральных фракций, проведены лабораторные и полупромышленные исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов.

Практическое значение работы.

Разработана в лабораторных условиях, опробована в полупромышленных условиях и запатентована технология обогащения окисленных железистых кварцитов месторождения «Ингулецкое», позволяющая получать концентрат с содержанием железа 66,52%, при извлечении 83,76%.

Обоснован и опробован селективный метод анализа, позволяющий определять остаточное содержание амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде для мониторинга воздействия на окружающую среду.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX Конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва, 2013г.); международной научно-практической конференции «РИВС-2014» (г. Санкт-Петербург, 2014г.); международной научно-технической конференции «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (г. Санкт-Петербург, 2015г.), 5th International conference NAMES'16 «New achievements in material and environmental sciences» (г. Нанси, Франция, 2016г.).

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

Структура и объём работы. Диссертационная работа общим объемом 169 страниц состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 106 источников, включает 98 рисунков и 38 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 коллективу НПО «РИВС» в лице генерального директора А.В. Зими́на, ведущего научного сотрудника Е.Н. Шумской, зам. директора департамента технологических исследований Л.М. Соловьевой, руководителя научно-исследовательской минералогической лаборатории С.П. Нагаевой, инженера-минералога А.В. Купцовой за ценные замечания, поддержку и мотивацию; благодарен за методическую помощь директору по НИР ЗАО

Механобр-Инжиниринг» А.В. Богдановичу; признателен за содействие в организации проведения исследовательских работ на территории Украины директору предприятия «РАПИД» М.А. Зяброву.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель, идея и задачи работы, изложены основные защищаемые положения, научная новизна, практическое значение диссертации, приведены сведения о методах исследований, апробации работы и публикациях автора.

В первой главе приведено современное состояние теории и практики обогащения тонко вкрапленных гематитовых руд на территории России и за рубежом. Большой вклад в развитие технологии флотации и обогащения руд черных металлов внесли Богданов О.С. Классен В.И., Чантурия В.А., Бергер Г.С., Эйгелес М.А., Глембоцкий В.А., Кармазин В.И., Бехтле Г.А., Филиппов Л.О., Сентемова В.А., Fuerstenau M.C., Leja, J., Gaudin A.M., Anderson R.G., Peres A.E.C., Nagaraj, D.R., и другие отечественные и зарубежные ученые.

Для обогащения железных руд, в зависимости от вкрапленности рудных и нерудных минералов, используют гравитационные, магнитные и флотационные процессы, а также их комбинации.

Выявлены недостатки магнитных методов разделения минералов из тонко вкрапленных слабомагнитных гематитовых руд:

- низкая контрастность магнитных свойств рудных и нерудных минералов вследствие наличия железосодержащих силикатов и 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 может достигать 30% и выше;
- нестабильность процесса из-за изменчивости вещественного состава и вкрапленности окисленных кварцитов;
- необходимость установки магнитных сепараторов для выделения минералов с высокой магнитной восприимчивостью;
- высокая энергоемкость процесса.

Отмечено, что, 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 крупно вкрапленных руд.

Показано, что флотацию, в основном обратную катионную, применяют для обогащения тонко вкрапленных гематитовых, маргитовых 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. Однако, в настоящее время на предприятиях России и СНГ флотация при обогащении гематитовых руд не применяется.

Поскольку, обратная катионная флотация минералов пустой породы происходит с депрессией оксидов железа, подробно, проанализирован механизм адсорбции полисахарида на поверхности минералов. В последнее время, одной из основных проблем, при флотации окисленных железистых кварцитов является наличие амфиболов в составе руды. Исследованиями, подтвержден тот факт, что флотоактивность железистых силикатов значительно снижается из-за присутствия крахмала, при использовании амина в качестве собирателя.

Проанализированы результаты изучения, в лабораторных и полупромышленных условиях, влияния различных флотационных параметров на качество железного концентрата и извлечение в него железа.

Отмечена недостаточная информация о воздействии на окружающую среду амина, применяемого в качестве флотационного реагента-собирателя.

Анализ литературных данных позволил сформулировать цели и задачи исследований в данной работе.

Во второй главе представлен подробный анализ вещественного состава исследуемой пробы руды месторождения «Ингулецкое». Для гематитовых кварцитов данного 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. Для определения точной формулы амфиболов в данной работе использовался метод расчета кристаллохимической формулы по кислороду. Этот метод основан на предположении о том, что в кристаллической решетке минерала атомарное количество кислорода в элементарной ячейке всегда остаётся постоянным, независимым от характера изоморфных замещений одних катионов другими. Данные рентгеноспектрального анализа образцов амфиболов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рентгеноспектральный микроанализ образцов Амфиболов

Образец	Содержание оксидов, массовая доля, %	Сумма,
---------	--------------------------------------	--------

	MgO	Al₂O₃	SiO₂	Fe₂O₃	%
Амфибол 1	9,34	-	50,80	40,19	100,33
Амфибол 2	8,08	0,66	50,96	41,70	101,41
Амфибол 3	10,55	0,50	51,92	37,81	100,78

Расчет формулы минерала по этому методу осуществляется следующим образом:

1. находятся молекулярные количества каждого компонента по формуле весовой процент или при помощи специальных таблиц для вычисления молекулярный вес молекулярных и атомных количеств по весовым процентам. Для избегания 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;

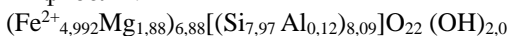
4. вычисляется общий делитель как частное от деления суммы всех атомных количеств кислорода на число атомов кислорода в теоретической формуле минерала;

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.

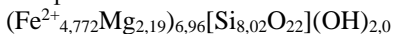
Таким образом, были рассчитаны формулы исследуемых образцов амфиболов:

Амфибол 1:



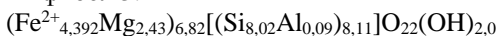
$$\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 0,27$$

Амфибол 2:



$$\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 0,32$$

Амфибол 3:



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

Образцы амфиболов из руды месторождения «Ингулецкое» относятся к группе куммингтонита-грюнерита, минералы этой группы типичны для данного месторождения (Половинкина, 1953).

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

Было показано, что эффективность мокрого магнитного обогащения с увеличением тонины помола сначала растёт, 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 и составило 71,73%. Качество магнитного продукта находится в линейной зависимости от тонины помола руды.

По магнитно-флотационной схеме из руды, был получен объединенный камерный продукт (железный концентрат) с содержанием железа 66,0%, 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.

Таким образом, предварительная концентрация крупно дробленной руды, как тяжелосредным, так и магнитным методами обогащения неэффективна.

В третьей главе освещены основные понятия прямой и обратной флотации железных руд, показано какую важную роль играют минеральный состав и текстурно-структурные особенности (форма, размер, вкрапленность минеральных зерен) руды в процессе ее флотации.

Приведены сравнительные исследования по обогащению окисленных железистых кварцитов методами обратной катионной и прямой анионной флотаций.

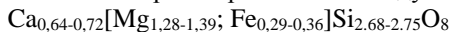
Прямая анионная флотация железных минералов из руды месторождения «Ингулецкое» не позволила получить железный концентрат выше 49%, при извлечении 64%. Качественно-количественные показатели прямой анионной флотации свидетельствуют о низкой селективности разделения рудных и нерудных минералов, в связи с высоким извлечением алюмосиликатов в пенный продукт (железный концентрат).

При использовании обратной катионной флотации был получен камерный продукт (железный концентрат), содержащий 53,86% железа, при извлечении – 86,88%.

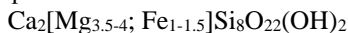
Результаты обратной катионной флотации говорят о высокой селективности процесса и верном выборе метода разделения тонко вкрапленных гематитовых руд и служат базисом для дальнейшей оптимизации процесса.

В четвертой главе приведены флотационные и электрокинетические исследования минерального комплекса руды. Рассмотрено влияние депрессора и дополнительного неионогенного собирателя на флотуемость кварца, железосодержащего амфибола и магнетита катионными собирателями.

Состав амфибола выделенного из пробы гематитовой руды, был проанализирован с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра. По результатам измерений рассчитана следующая структурная формула:



Исходя из рассчитанного эквивалента для структуры амфиболов на основе 23 атомов кислорода, была выведена следующая формула исследуемого минерала:



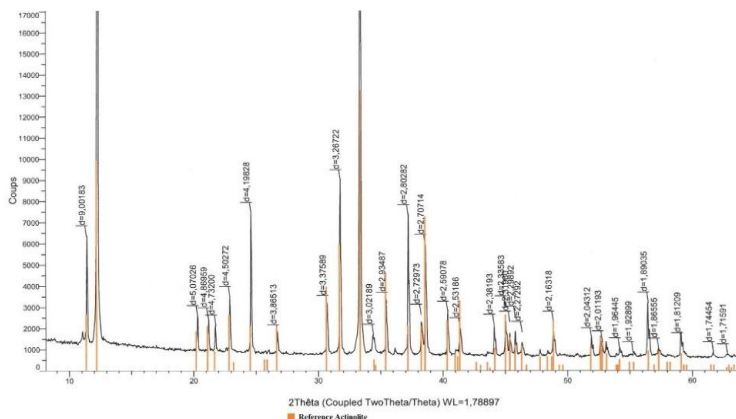
Согласно общей структурной формуле амфиболов, участки могут заполняться следующим образом:

$$A=0$$

$$X_2= \text{Ca}_2$$

$$Z_5= \text{Mg}_{3,5-4}, \text{Fe}_{1-1,5}$$

Исходя из результатов локального энерго-дисперсионного анализа с помощью EDS приставки растрового электронного микроскопа, а также анализа дифрактограмм с помощью программного обеспечения и базы данных EVA, можно сделать вывод, что амфибол принадлежит к группе кальциевых амфиболов, так как X-участки состоят из ионов кальция и идентифицировать его как актинолит, который имеет общую формулу $[\text{Ca}_2][\text{Mg}_{4,5-2,5}\text{Fe}_{0,5-2,5}](\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ (Рисунок 1).



Reference actinolite	Эталонный актинолит
----------------------	---------------------

Рисунок 1 – Рентгеновский спектр исследуемого амфибола, интерпретированного как актинолит

Для изучения действия крахмала (расход 100 мг/л) на флотоактивность актинолита, выполнены флотационные опыты с применением диэфирамина в качестве катионного собирателя (расход 10^{-5} – 10^{-4} моль/л).

Из графических данных (рисунок 2), видно, что, извлечение актинолита находится в практически линейной зависимости от концентрации собирателя. Однако, при добавлении крахмала флотоактивность актинолита снижается и извлечение не превышает 15%.

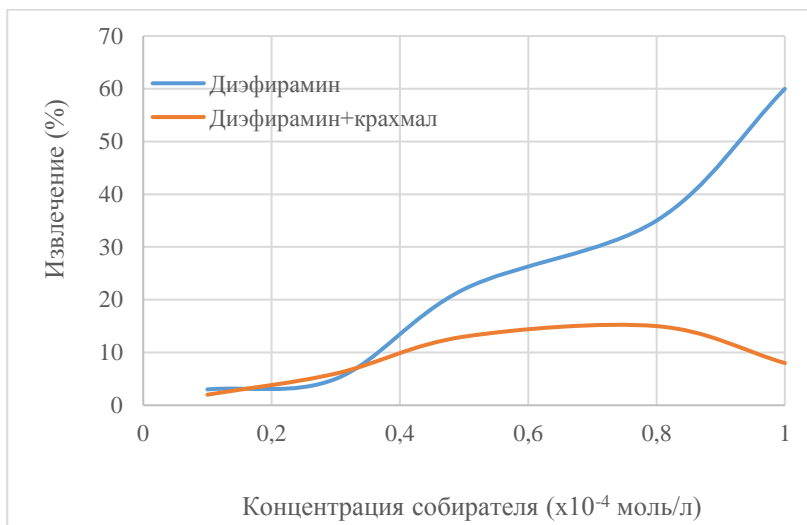


Рисунок 2 – Влияние концентрации диэфирамина на флотацию актинолита в присутствии крахмала

На рисунке 3 представлены кривые, полученные в результате флотационных испытаний, выполненных при использовании додециламина в качестве собирателя. Было выполнено 2 серии флотационных испытаний, одна для амфибола в присутствии собирателя, и вторая для амфибола с коллектором и 100 мг/л крахмала.

Флотация актинолита додециламином менее интенсивно, чем диэфирамином (менее 52% от общего количества актинолита флотируется при 10^{-4} моль/л). При добавлении крахмала, флотируемость амфибола резко снижается, независимо от концентрации собирателя.

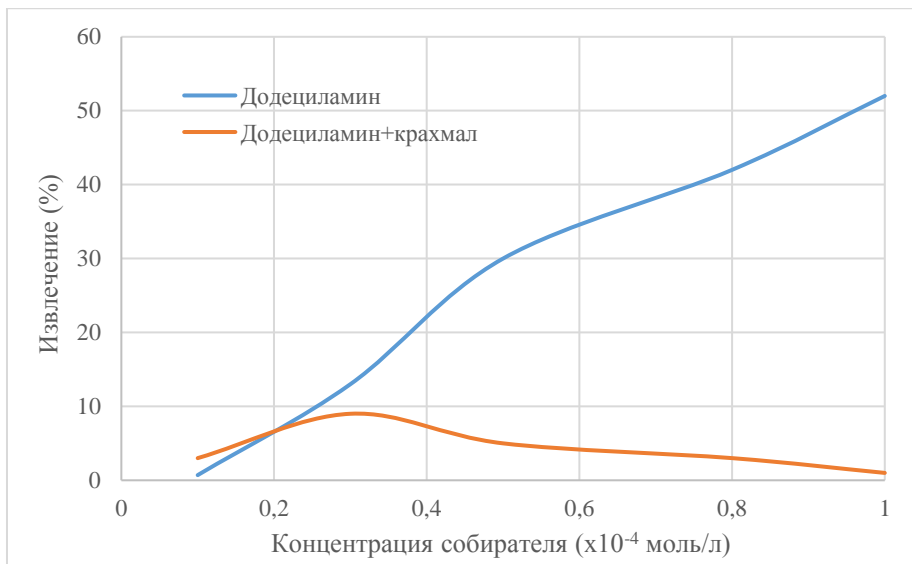


Рисунок 3 – Влияние концентрации моноамина на флотацию актинолита в присутствии крахмала

Таким образом, флотиремость амфибола резко снижается в присутствии крахмала независимо от типа применяемого собирателя (додециламин или диэфирамин).

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, $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

При выполнении исследований, концентрация крахмала составила 100 мг/л, а концентрация аминов составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На рисунке 4 показаны результаты, полученные в результате исследований. Добавление спирта в качестве неионогенного реагента, когда крахмал уже используется в качестве депрессора, повышает флотацию актинолита. Действительно, извлечение меняется с 14,7% без спирта до 20,4% со спиртом ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при использовании диэфирамина в качестве собирателя. При использовании додециламина, извлечение меняется от 3% без спирта до 7% со спиртом при концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

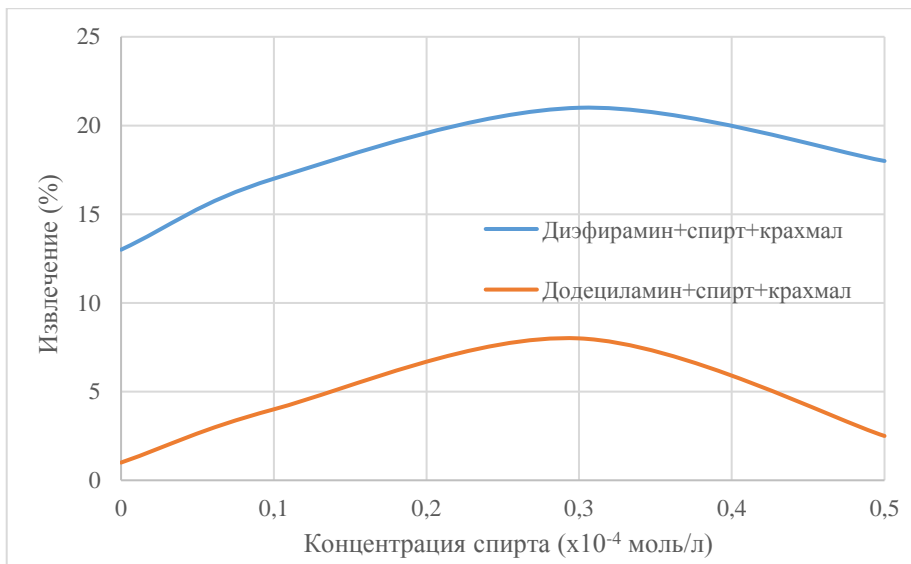


Рисунок 4 – Влияние концентрации спирта на флотацию актинолита в присутствии амина и крахмала

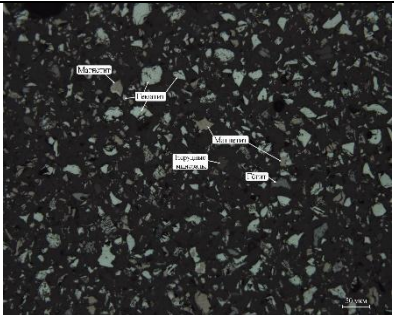
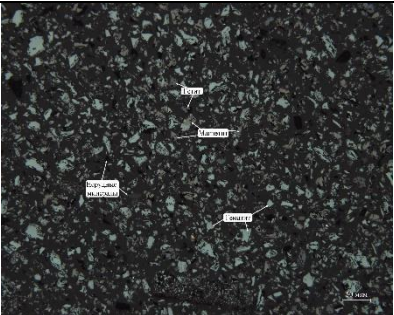
Ионные амин–спиртовые комплексы адсорбируются за счет электростатических взаимодействий а молекулярная форма спирт-вода-амин адсорбируется за счет водородных связей на поверхности минерала. Как видно из рисунка 4 влияние комплексов спирт-диэфирамин является более важным для флотации амфибола, чем влияние комплекса спирт-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 гидроксилом спирта с вовлечением или без вовлечения молекул воды.

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

В пятой главе приведены сравнительные результаты лабораторных флотационных испытаний селективных собирателей для минералов пустой породы (кварц, сидерит, доломит, кальцит) – моноэфирамина и модифицированных жирных кислот. В обоих случаях для депрессии минералов железа был использован гидролизванный крахмал, а в качестве вспенивателя – полиалкиленгликоль.

По данным минералогического анализа полученных железных концентратов (66.8% и 68.2% Fe) 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, но для гематита также характерны сростки с нерудными минералами (рисунки 5.1-5.2).

	
<p>Рисунок 5.1 – Общий вид железного концентрата. Отраженный свет, николи //</p>	<p>Рисунок 5.2 – Общий вид железного концентрата. Отраженный свет, николи //</p>
<p>Fe общее = 66,8%, SiO₂ = 3.54%, CaO = 0,4% Гематит = 68,5% Магнетит = 22,8% Гётит = 3,0% Рудные карбонаты = 0,8% Нерудные минералы = 4,9%</p>	<p>Fe общее = 68,2%, SiO₂ = 0,88%, CaO = 0,2% Гематит = 69,0% Магнетит = 26,0% Гётит = 3,8% Рудные карбонаты = 0,2% Нерудные минералы = 1,2%</p>

Обратная катионная флотация минералов пустой породы происходит с депрессией оксидов железа. Исследованиями подтвержден 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 за счет водородной связи с гидроксильными группами с последующей комплексацией, из-за чего железистые катионы выходят на поверхность и связывают 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 железного концентрат, но взамен уменьшает содержание железа в концентрате, так как крахмал подавляет флотацию 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 (рисунок 6).

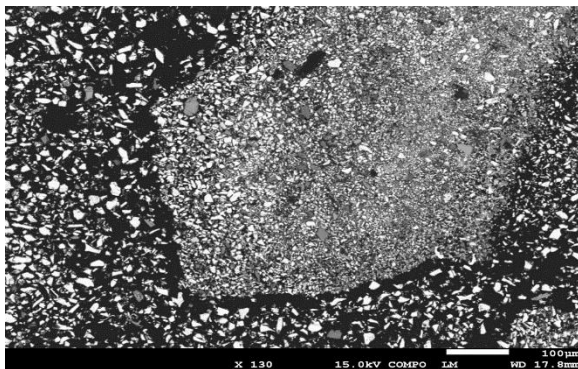


Рисунок 6 – Железный концентрат, полученный с применением гидролизованного картофельного крахмала

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 проведенных опытов показали, что лучшие результаты были получены с модифицированным КМЦ (DLM XP), что наглядно видно из кривых, приведенных на рисунке 7.

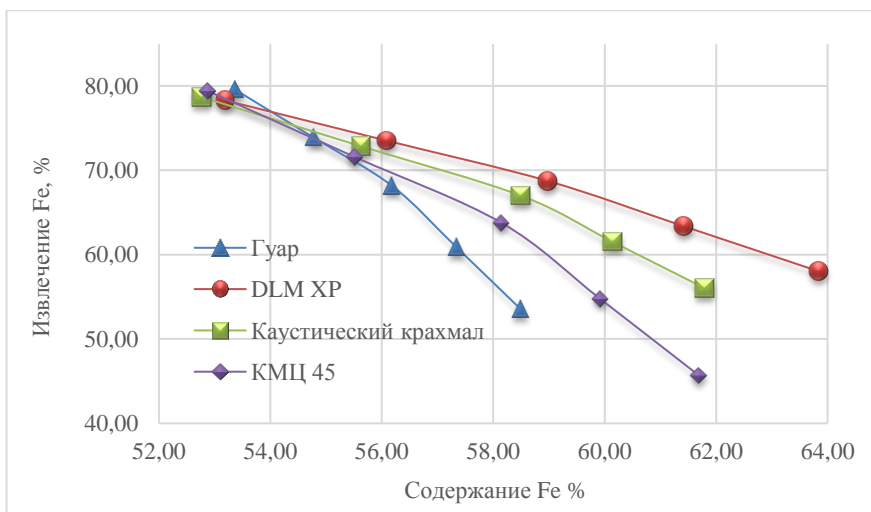


Рисунок 7 – Зависимость извлечения железа в концентрат в зависимости от различных типов депрессоров

При одинаковом качестве железного концентрата – 62%, самое высокое извлечение – 63% было достигнуто с применением депрессора DLM XP, в то время как гуар и КМЦ показали извлечение менее 50%, а каустический крахмал позволил получить 56%.

В шестой главе приведены результаты полупромышленных испытаний в условиях НДУ КГОКОРа по обогащению окисленных железистых кварцитов Ингулецкого месторождения, которые свидетельствуют о возможности получения высоких технологических показателей при обогащении их по флотационной технологии. Схема проведения полупромышленных испытаний приведена на рисунке 8.

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.

Обоснован выбор катионного собирателя с учетом экологических норм безопасности.

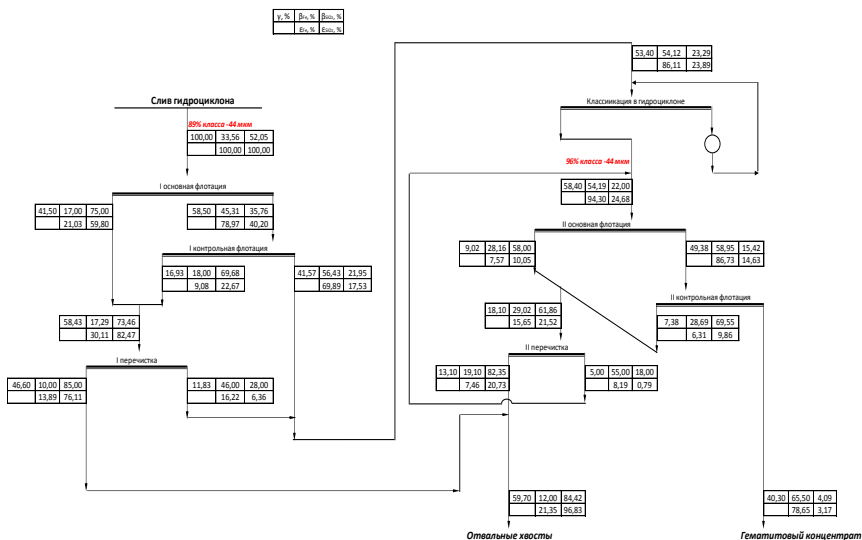


Рисунок 8 – Качественно-количественная схема полупромышленных испытаний технологии обогащения окисленных железистых кварцитов

В лабораторных экспериментах в качестве собирателей были использованы следующие реагенты различных производителей: Lilafлот 811М, Flotigam V 5444, Flotigam EDA, как катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), с одинаковым расходом на одну тонну руды. Данные реагенты являются ацетатами алкилэфираминов со схожими составом и строением.

В водной фазе пульпы хвостов определяли концентрацию вышперечисленных флотореагентов разными методами: спектрофотометрическим (СФМ) (более простым, недорогим, 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 10) была наименьшей по сравнению с таковыми флотореагентов Lilafлот 811М и Flotigam V 5444.

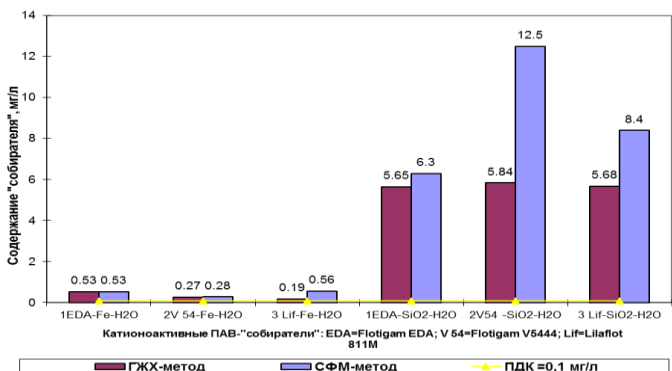


Рисунок 10 – Содержание различных собирателей в водной фазе пульпы железного концентрата и хвостов, определенное методами спектрофотометрии (СФМ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ)

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 Lilafлот 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 Lilafлот 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 (рисунок 11).

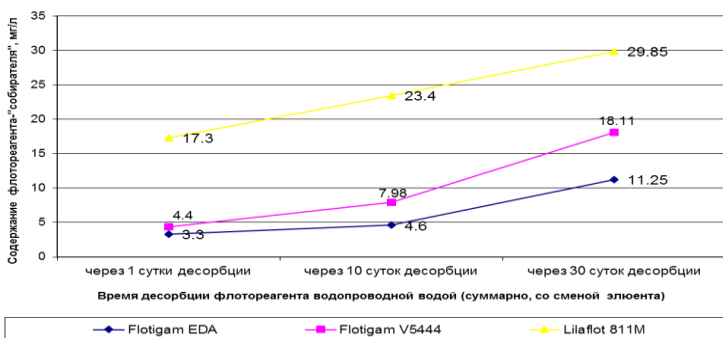


Рисунок 11 – Суммарное содержание в элюате собирателей, десорбированных с флотационных хвостов водопроводной водой. Определено методом ГЖХ

Как следует из данных рисунка 11 наибольшей десорбционной способностью с твердой фазы хвостов обладает флотореагент Lilafлот 811М, 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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И 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.

Исследованные в данной работе руды месторождения «Ингулецкое», характеризуются тонкой вкрапленностью минералов в руде (в среднем гематит характеризуется крупностью зерен 10-50 мкм, кварц – 50-70 мкм) и слоистой и тонкослоистой текстурой. Текстурно-структурные особенности гематитовых кварцитов, переслаивание, замещение, тонкие сростания 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 неэффективна. 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 анионной флотаций, первый способ показал более высокую селективность.

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

Экспериментальным путем было выявлено, что использование модифицированного КМЦ для депрессии гематита при обратной катионной флотации способствует получению концентрата с содержанием железа более 68%.

Разработанная технология обогащения тонко вкрапленных гематитовых руд прошла апробацию в полупромышленных условиях и защищена патентами РФ. В процессе испытаний на всех этапах определялось остаточное содержание амин-ионов в конечных продуктах обогащения, оборотной воде и воздушной среде, на основании этих данных определен селективный метод ГЖХ для производственного экологического мониторинга.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах автора:

1. Шумская Е. Н., Поперечникова О. Ю. Разработка эффективной технологии обогащения окисленных железистых кварцитов // Горный журнал. – 2012. - № 11. – С. 52-57.
2. Шумская Е.Н, Поперечникова О.Ю. Разработка технологии обогащения окисленных железистых кварцитов // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. – 2013. – Том 2. – С. 466-467.
3. Поперечникова О. Ю., Шумская Е. Н., Нагаева С. П. Полупромышленные испытания флотационной технологии получения гематитового концентрата из окисленных железистых кварцитов // Горный журнал. – 2014. - № 11. – С. 40-46.
4. Юрлова Н. А., Кайфаджян Е. Н., Шумская Е. Н., Поперечникова О. Ю. Оценка экологической безопасности флотационных реагентов в процессе обогащения гематитовых руд // Горный журнал. – 2014. - № 11. – С. 113-118.
5. Shumskaya E. N., Poperechnikova O. Yu., Nagaeva S. P. Pilot assimilation of flotation technology for processing oxidized ferruginous quartzites // Eurasian Mining. – 2015. – № 1. – p. 21-25.
6. Yurlova N. A., Shumskaya E. N., Kaifadzhyan E. A., Poperechnikova O. Yu. Assessment of ecological safety of flotation agents in hematite ore processing // Eurasian Mining. – 2015. – № 1. – p. 53-57.

7. Поперечникова О.Ю., Шумская Е.Н. Патент на изобретение № 2599123. «Способ обогащения окисленных железистых кварцитов». – 2015.
8. Поперечникова О.Ю., Шумская Е.Н. Патент на изобретение № 2599113. «Способ флотационного обогащения окисленных минералов железа». – 2015.
9. Поперечникова О.Ю., Шумская Е.Н. Интенсификация обратной катионной флотации гематитовых руд за счет оптимизации технологического режима и гидродинамических параметров флотационной машины // журнал «Черные металлы». – 2016. - № 10. – С. 61-68.
10. Poperechnikova O., Filippov L. Intensifying of Reverse Cationic Flotation of Hematite Ores due to Optimization of Process and Hydrodynamic Parameters of Flotation Cell // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2017 – Volume 879, 012016.