

На правах рукописи

СЕВЕРОВ Вячеслав Вячеславович

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОБРАТНОЙ ФЛОТАЦИИ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и Национальном политехническом институте Лотарингии (Франция)

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
доктор наук Франции, профессор

Филиппов Лев Одисеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Манцевич Марк Иосифович

кандидат технических наук

Горохов Игорь Николаевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр РАН (УРАН ИПКОН РАН)

Защита диссертации состоится «30» марта 2011 г. в 16⁰⁰ часов в аудитории К-214 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119991, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан « 25» февраля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В условиях значительного роста требований к качеству товарных железорудных концентратов и невысокой эффективности технологии магнитного обогащения окисленных, а также магнетитовых руд сложного вещественного состава с тонким взаимопроращением рудных и породных минералов (железистых кварцитов) актуальными являются исследования, направленные на интенсификацию процесса и совершенствование реагентных режимов обратной флотации (с извлечением минералов породы в пенный продукт), применяемой для обогащения железистых кварцитов, доводки бедных концентратов магнитного и гравитационного обогащения и получения железных «суперконцентратов».

Большой вклад в создание и развитие технологии флотационного обогащения железных руд внесен работами Плаксина И.Н., Глембоцкого В.А., Кармазина В.И., Богданова О.С., Бехтле Г.А., Кармазина В.В., Cronberg A.D., Houot R., Polgaire J.L., Araujo A.C., Peres A.E.C. и других отечественных и зарубежных ученых. Однако проводимые до настоящего времени исследования связаны с флотационным обогащением железистых кварцитов, силикатный комплекс которых, представлен преимущественно кварцем. Флотацию кварца наиболее успешно проводят в высокощелочной среде с применением ацетатных солей эфиров первичных моно- или диаминов при депрессии минералов железа щелочным крахмалом. В то же время, высокое содержание в руде железистых силикатов, в основном амфиболов и пироксенов, которые имеют близкие флотационные свойства с оксидами железа, и тесное взаимопроращение рудных и породных минералов делают невозможным получение высококачественных концентратов при реагентных режимах, применяемых в промышленной практике обогащения железистых кварцитов.

Основным направлением повышения эффективности реагентных режимов обратной флотации железистых кварцитов или железорудных концентратов является использование смесей катионных собирателей. Однако данные смеси малоэффективны при переработке руд и железорудных концентратов сложного вещественного состава, т.к. они не решают задачи удаления из концентрата железистых силикатов, депрессированных крахмалом.

Повышение качества получаемых концентратов за счет наиболее полного удаления силикатов может быть достигнуто при использовании селективно действующих сочетаний катионных собирателей (аминов) и неионогенных малополярных реагентов (спиртов). Эффективное разделение минералов с близкими флотационными свойствами при применении сочетаний неионогенных малополярных реагентов и анионных собирателей, показанное в работах Полькина С.И., Чантурия В.А., Куркова А.В., Рябого В.И., Филиппова Л.О., Forsberg K.S.E., Nanumantha Rao K. и других ученых, связывалось с более равномерной плотностью адсорбционного слоя собирателя на минеральной поверхности и повышением ее гидрофобности.

Установление закономерностей взаимодействия сочетаний собирателей класса эфиров первичных моно- и диаминов и неионогенных малополярных реагентов с поверхностью силикатов, как в присутствии, так и без добавления крахмала позволит обоснованно подходить к выбору эффективных собирателей при обратной катионной флотации железистых кварцитов различного происхождения, в том числе, сложного вещественного состава.

Цель работы – изучение закономерностей и разработка процесса обратной флотации железистых кварцитов или железорудных концентратов на основе применения сочетаний аминов и неионогенных малополярных реагентов, позволяющих повысить эффективность селективной флотации железистых силикатов.

Идея работы заключается в применении изоспиртов для усиления разницы в адсорбции депрессора и плотности адсорбционного слоя основного собирателя на поверхности железистых силикатов и оксидов железа.

Основные задачи исследований:

- установить взаимосвязь между кристаллохимическими и электрокинетическими свойствами оксидов железа, кварца и железистых силикатов и адсорбционной способностью аминов и спиртов;

- изучить влияние pH среды, добавки органического депрессора (крахмала) и спиртов на флотируемость магнетита, кварца и железистых силикатов аминами различной молекулярной структуры;

- исследовать взаимодействие крахмала с поверхностью кварца и железистых силикатов и установить механизм образования адсорбционного слоя собирателя при применении аминов, спиртов и их сочетаний;

- разработать селективный режим обратной катионной флотации для повышения качества магнетитовых концентратов Лебединского и Михайловского ГОКов;

- разработать эффективный способ обогащения текущих хвостов мокрой магнитной сепарации обогатительной фабрики Михайловского ГОКа, обеспечивающий получение товарных гематитовых концентратов.

Методы исследований. Для изучения вещественного состава, структуры минералов применялись: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (спектроанализатор Jobin-Yvon JY70), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр Perkin-Elmer Elan 5000), рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker D8 Advance), растровая электронная микроскопия (сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп Hitachi S4800), рентгеноспектральный микроанализ (энергодисперсионный анализатор Cameca SX50), мёссбауэровская спектроскопия

(спектрометр Ortec); количественный анализ минеральных фаз проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда на базе компьютерной программы BGMNwin; измерение электрокинетического потенциала проводилось методом электрофореза (установка Zetaphoremeter IV); исследования поверхностного слоя минералов проводились методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (интерференционный спектрофотометр Bruker Equinox 55) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (спектрометр Kratos UltraAxis 320); определение удельной поверхности минералов проводилось методом объемной адсорбции азота; определение концентрации общего и неорганического углерода в растворе проводилось на установке TOC-V_{CSH} Shimadzu; проводилась мономинеральная и рудная флотация в механической флотомашине, полупромышленные испытания на рудном сырье в открытом цикле; применялись методы математической статистики и компьютерной обработки экспериментальных данных.

Исследования проводились на природных минералах: кварце, 3-х железосодержащих амфиболах различного генезиса, на магнетите Лебединского месторождения и пробах продуктов обогащения обогатительных фабрик Лебединского и Михайловского ГОКов.

Научная новизна работы.

- Установлены закономерности смещения изоэлектрической точки в более высокую область pH среды с повышением плотности распределения атомов Mg и соотношения суммы атомов Mg, Fe и Al к атомам Si на поверхности раскола амфиболов, проявляющиеся в снижении адсорбции аминов по электростатическому механизму, что позволило обосновать возможность применения изоспиртов, в качестве дополнительных собирателей, для повышения флотуемости железисто-магнезиальных амфиболов.

- Установлено, что глубокая депрессия железосодержащих амфиболов крахмалом обусловлена адсорбцией молекул крахмала на их поверхностях как за счет образования водородной связи между ОН-группами крахмала и гидроксильными группами поверхности, так и формирования поверхностного химического комплекса с атомами железа (III), что приводит к снижению селективного разделения железосодержащих амфиболов и минералов железа при флотации аминами.

- Впервые показано, что сочетания эфира первичного диамина и изоспиртов, взятые в соотношении от 2:1 до 1:2, обладают высокими собирательными свойствами по отношению к (Mg, Fe, Al)-содержащим амфиболам, депрессированным крахмалом.

- Впервые установлено, что повышение извлечения (Mg, Fe, Al)-содержащих амфиболов при использовании сочетаний эфиров первичных диаминов и изоспиртов является следствием преимущественной адсорбции молекул изоспирта по отношению к молекулам крахмала, закрепляемых на минеральной поверхности за счет образования водородной связи.

Практическое значение работы.

На основе установленных закономерностей взаимодействия органического депрессора, катионных и неионогенных собирателей с поверхностью кварца и железисто-магнезиальных амфиболов предложены селективно действующие сочетания эфира первичного диамина и изоспиртов при обратной флотации железистых кварцитов или железорудных концентратов, позволяющие повысить извлечение силикатов в хвосты на 25-57 % в условиях глубокой депрессии минералов железа крахмалом. Разработаны и опробованы в лабораторных условиях реагентные режимы флотационной доводки магнетитовых концентратов Лебединского и Михайловского ГОКов. Показано, что извлечение железа в концентрат повышается на 1,5-2,0 % при снижении расхода амина на 25 % по сравнению с использованием только катионных собирателей (эфиров первичных моно- и диаминов).

Разработана комбинированная магнитно-флотационная технология обогащения гематитсодержащих отходов переработки железистых кварцитов Михайловского месторождения, включающая предварительное обогащение исходных железосодержащих хвостов методом высокоградиентной магнитной сепарации для снижения содержания карбонатов и силикатов и повышения содержания железа в продукте и последующее дообогащение магнитного концентрата методом обратной флотации с использованием сочетания эфира первичного диамина и изоспиртов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, сходимостью результатов исследований различными методами, лабораторными и опытно-промышленными исследованиями и испытаниями.

На защиту выносятся:

- Установленные закономерности влияния кристаллохимических и электрокинетических свойств магнетита, кварца и (Mg, Fe, Al)-содержащих амфиболов на сорбцию собирателя и флотационную активность.
- Установленные закономерности адсорбции и механизм взаимодействия крахмала с поверхностью кварца и железосодержащего амфибола.
- Установленные закономерности дополнительной и конкурентной адсорбции изоспиртов на поверхности (Mg, Fe, Al)-содержащего амфибола, приводящей к десорбции молекул крахмала с поверхности минерала и повышению его флотуемости.
- Рекомендации новых реагентных режимов флотационной доводки магнетитовых концентратов Лебединского и Михайловского ГОКов, заключающиеся в применении сочетания эфира первичного диамина и изотридеканолола.

- Комбинированная магнитно-флотационная технология обогащения текущих хвостов мокрой магнитной сепарации обогатительной фабрики Михайловского ГОКа с получением товарных гематитовых концентратов.

Апробация работы. Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались: на V и VII Конгрессе обогатителей стран СНГ (г. Москва, 2005, 2009), международном форуме молодых учёных «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2007), III и IV Российско-французском семинаре «Новые достижения в материаловедении и в науках об окружающей среде» (г. Метц, Франция, 2007; г. Нанси, Франция, 2010), Международном совещании «Плаксинские чтения» (г. Владивосток, 2008; г. Казань, 2010), XXIV и XXV Международном конгрессе обогатителей, IMPC 2008 и 2010, (г. Пекин, Китай, 2008; г. Брисбан, Австралия, 2010), 7-й Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2010 – диплом за лучший доклад).

Публикации. По основным результатам исследований опубликовано 12 работ, в том числе, 3 статьи в российских и зарубежных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников из 211 наименований, 6 приложений. Диссертация содержит 215 страниц, включает 63 рисунка и 60 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель и идея, изложены методы исследований, научная новизна и практическое значение работы.

В первой главе представлен аналитический обзор опубликованных в российских и зарубежных изданиях работ в области обогащения железорудных месторождений промышленного значения, рассмотрены особенности их вещественного состава и технологических свойств, проанализированы технологические схемы обогащения, пути повышения качества концентратов и, связанные с ними решения по охране окружающей среды.

Отмечено, что для получения высококачественных железорудных концентратов необходимо применение комбинированных технологий их переработки, включающих метод обратной катионной флотации, когда флотируются минералы пустой породы, а минералы железа остаются в камерном продукте. На примере зарубежного опыта применения этого метода при обогащении железистых кварцитов, силикатный комплекс которых представлен, в основном, только кварцем, показано, что флотацию кварца наиболее успешно проводят при pH 9,5-10,0 с применением ацетатных солей эфиров первичных моно- или диаминов с длиной

радикала 10-16 атомов углерода при расходах 60-120 г/т. Для депрессии минералов железа применяют, как правило, щелочной кукурузный крахмал при расходах до 1000 г/т.

Отмечено, что особенностью железных руд (железистых кварцитов) Курской магнитной аномалии и Криворожского бассейна является многообразие минеральных форм, высокое содержание железистых силикатов, в основном амфиболов, тесное взаимопрорастание рудных и породных минералов, затрудняющее их разделение при реагентных режимах, применяемых в промышленной практике. Вследствие этого, флотационное извлечение зерен и агрегатов железосодержащих амфиболов размером более 44 мкм близко нулю при применении существующих реагентных режимов, а флотация зерен размером менее 44 мкм наблюдается только при расходах ацетата эфира первичного амина не менее 250 г/т.

Анализ ранее проведенных немногочисленных исследований, направленных на интенсификацию обратной катионной флотации за счет применения сочетаний собирателей различной молекулярной структуры показал, что повышение технологических показателей флотации силикатных минералов возможно при изыскании в дополнение к основным собирателям (аминам) неионогенных соединений, селективных к минералам железа в условиях процесса обратной флотации. Однако до сих пор не выявлены закономерности взаимодействия сочетаний эфирминов и неионогенных малополярных реагентов с минеральной поверхностью, взаимосвязи кристаллохимических и электрокинетических свойств железосодержащих амфиболов и адсорбции сочетаний собирателей на их поверхностях, как в присутствии, так и без добавления крахмала, что не позволяет обоснованно подходить к выбору эффективного реагентного режима при обратной флотации железистых кварцитов различного происхождения.

На основе анализа литературных данных сформулированы задачи исследований, требующие решения для достижения поставленной в работе цели.

Во второй главе приведены результаты изучения кристаллохимических и морфологических свойств оксидов железа, кварца и (Mg, Fe, Al)-содержащих амфиболов, с целью определения природы поверхностных центров, их числа и равномерности размещения на поверхностях раскола, позволяющих оценить флотуруемость минералов на основе адсорбционной способности по отношению к флотационным реагентам.

Для моделирования вещественного состава наиболее труднообогатимых силикат-магнетитовых кварцитов и проведения исследований были использованы мономинеральные фракции природных минералов: кварца, трех амфиболов, магнетита Лебединского месторождения крупностью $-0,053+0,010$ (флотация), $-0,010$ (ИК-спектроскопия), $-0,005$ мм (мёссбауэровская спектроскопия и электрофорез) и гематита (Sigma-Aldrich) крупностью $-0,005$ мм. Результаты химического анализа образцов минералов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав образцов минералов

Образец	Массовая доля, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Магнетит	2,75	0,07	97,79	0,05	0,14	0,08	<п.о.*	<п.о.	0,02	0,25
Гематит	<п.о.*	<п.о.	98,36	0,11	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	0,20
Кварц	99,30	0,03	<п.о.*	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	0,00	<п.о.
Амфибол 1	45,81	15,59	11,58	0,20	6,92	8,55	2,54	1,60	1,32	0,15
Амфибол 2	48,31	15,62	15,19	0,12	7,64	7,83	1,10	0,67	0,69	0,07
Амфибол 3	40,54	14,09	13,25	0,17	13,03	10,98	1,90	0,34	1,65	0,07

*п.о. – предел определения

Мономинеральные фракции амфиболов были выделены методом сухой магнитной сепарации из трех горных пород различного генезиса – габбро, диорита и амфиболита, отличающихся структурой и окраской включений амфибола.

На основе результатов рентгеноспектрального микроанализа не менее пяти зерен каждого образца амфибола, с учетом кристаллохимических ограничений и используя основу из 23 атомов кислорода и значения минимально и максимально возможного содержания трехвалентного железа, были рассчитаны формулы исследуемых амфиболов:

- $(\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,10})_{0,34}(\text{Ca}_{1,83}\text{Na}_{0,10}\text{Mn}_{0,07})_{2,00}(\text{Mg}_{2,67}\text{Fe}^{2+}_{1,51}\text{Fe}^{3+}_{0,45}\text{Ti}_{0,18}\text{Al}_{0,19})_{5,00}[\text{Si}_{6,76}\text{Al}_{1,24}]_{8,00}(\text{O},\text{OH})_{24}$;
- $(\text{Na}_{0,17}\text{K}_{0,05})_{0,23}(\text{Ca}_{1,73}\text{Na}_{0,15}\text{Fe}^{2+}_{0,12})_{2,00}(\text{Mg}_{1,97}\text{Fe}^{2+}_{1,47}\text{Fe}^{3+}_{0,42}\text{Ti}_{0,04}\text{Al}_{1,10})_{5,00}[\text{Si}_{6,33}\text{Al}_{1,67}]_{8,00}(\text{O},\text{OH})_{24}$;
- $(\text{Na}_{0,47}\text{K}_{0,07})_{0,54}(\text{Ca}_{1,79}\text{Na}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,10})_{2,00}(\text{Mg}_{2,77}\text{Fe}^{2+}_{1,07}\text{Fe}^{3+}_{0,44}\text{Ti}_{0,21}\text{Al}_{0,51})_{5,00}[\text{Si}_{6,17}\text{Al}_{1,83}]_{8,00}(\text{O},\text{OH})_{24}$.

В соответствии с характером распределения атомов по структурным позициям и номенклатурой, принятой Международной минералогической ассоциацией, было установлено, что амфибол 1 – магнезиогорнблендит, амфибол 2 – феррочермакит, амфибол 3 – паргасит. Все три образца относятся к группе кальциевых амфиболов и характеризуются контрастностью распределения катионов магния, железа, алюминия и кремния по структурным позициям. Распределение катионов по структурным позициям было оценено расчетным путем на основе гипотезы Уитакера утверждающей, что среднее значение межатомного расстояния в октаэдрической позиции (M1,2,3) амфибола с моноклинной сингонией является линейной функцией величины ионного радиуса катиона, занимающего данную позицию.

Анализ основных параметров мёссбауэровского измерения (таблица 2), которыми являются изомерный сдвиг (I.S.) и квадрупольное расщепление (Q.S.), показал, что для феррочермакита и паргасита подтверждаются полученные результаты расчета о том, что трехвалентное железо распределяется только в позиции M2. Напротив, для магнезиогорнблендита наблюдалось некоторое нарушение порядка распределения трехвалентного железа в октаэдрических структурных позициях.

Таким образом, результаты мёссбауэровской спектроскопии подтвердили, в целом, справедливость расчета распределения катионов по структурным позициям в амфиболах,

которое учитывалось в электрокинетических исследованиях и при изучении механизмов взаимодействия реагентов с поверхностью.

Таблица 2 – Параметры мёссбауэровского измерения образцов амфиболов

	Соответствие дуплета Fe (II) октаэдрической позиции									Соответствие дуплета Fe (III)					
	M1			M2			M3			M2			M1,3		
	I.S.	Q.S.	%	I.S.	Q.S.	%	I.S.	Q.S.	%	I.S.	Q.S.	%	I.S.	Q.S.	%
1	1,13	2,67	58,1	-	-	-	0,96	2,20	8,9	0,40	0,60	28,1	0,56	1,51	4,9
2	1,10	2,59	54,6	1,07	1,72	19,8	-	-	-	0,33	0,69	25,6	-	-	-
3	1,10	2,60	48,2	1,07	1,96	18,7	-	-	-	0,34	0,76	33,1	-	-	-

Значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления выражены в мм/сек. Обозначение амфиболов: 1 – магнезиогорнблендит; 2 – феррочермакит; 3 – паргасит

По своим кристаллографическим свойствам магнетит, гематит и кварц не отличаются ясно выраженной спайностью. Однако проведенный анализ кристаллической структуры позволил установить наиболее вероятные плоскости, по которым должно происходить разрушение этих минералов при их измельчении. Сопоставление схем вероятных поверхностей раскола оксидов железа показал, что гематит отличается от магнетита несколько большим числом катионов железа на единице площади поверхности – 13,7 против 12,3 катиона на 1 nm^2 , и более равномерным их распределением. Таким образом, ввиду указанных выше отличий, на поверхности гематита может образовываться более плотный и равномерный слой катионного собирателя, чем на магнетите. И гематит должен полнее флотироваться, чем магнетит. Однако, если учитывать расстояния между соседними атомами железа на поверхностях гематита и магнетита и поперечное сечение аминогруппы, количество атомов железа, доступных для закрепления молекул и ионов собирателя, сокращается до 9,3 катиона на 1 nm^2 для гематита и до 9,6 катиона на 1 nm^2 для магнетита. Также установлено, что при расколе гематита по двум из трех наиболее вероятных плоскостей, катионы железа частично экранированы кислородными анионами. Поэтому, с учетом приведенных данных, может наблюдаться сглаживание различий в адсорбции катионного собирателя на гематите и магнетите.

Анализ кристаллической структуры кварца показал, что наиболее вероятными плоскостями, по которым должно происходить преимущественное разрушение минерала, являются плоскости ромбоэдра ($10\bar{1}1$) и призмы ($10\bar{1}0$). Данные плоскости характеризуются одинаковым количеством катионов кремния (по 6) на 1 nm^2 , но в отличие от плоскости ромбоэдра, при расколе по плоскости призмы атомы Si распределены почти равномерно на поверхности. Это способствует формированию более плотного и равномерного адсорбционного слоя собирателя и создает наиболее благоприятные условия для флотации кварца.

У минералов группы амфиболов (ленточных силикатов) наблюдается совершенная спайность по плоскости призмы (110), которая вдоль оси *c* параллельна цепочкам связей поясов

из кремнекислородных тетраэдров и катионов металлов, находящихся в октаэдрическом окружении, и которая перпендикулярна слабым ван-дер-ваальсовым связям, соединяющим ленты между собой. По нашим расчетам, число катионов, приходящихся на площадь 1 нм^2 поверхности раскола составило 13, из которых только 7 доступны для закрепления амина.

Кристаллографический анализ показал, что в отличие от оксидов железа и кварца на поверхности амфиболов при расколе по плоскостям спайности находятся поверхностные центры различной природы – это катионы Mg, Fe (II), Fe (III), Al и Si, которые будут определять общий заряд поверхности при ее гидратации, адсорбционную способность реагентов и флотационную активность амфиболов.

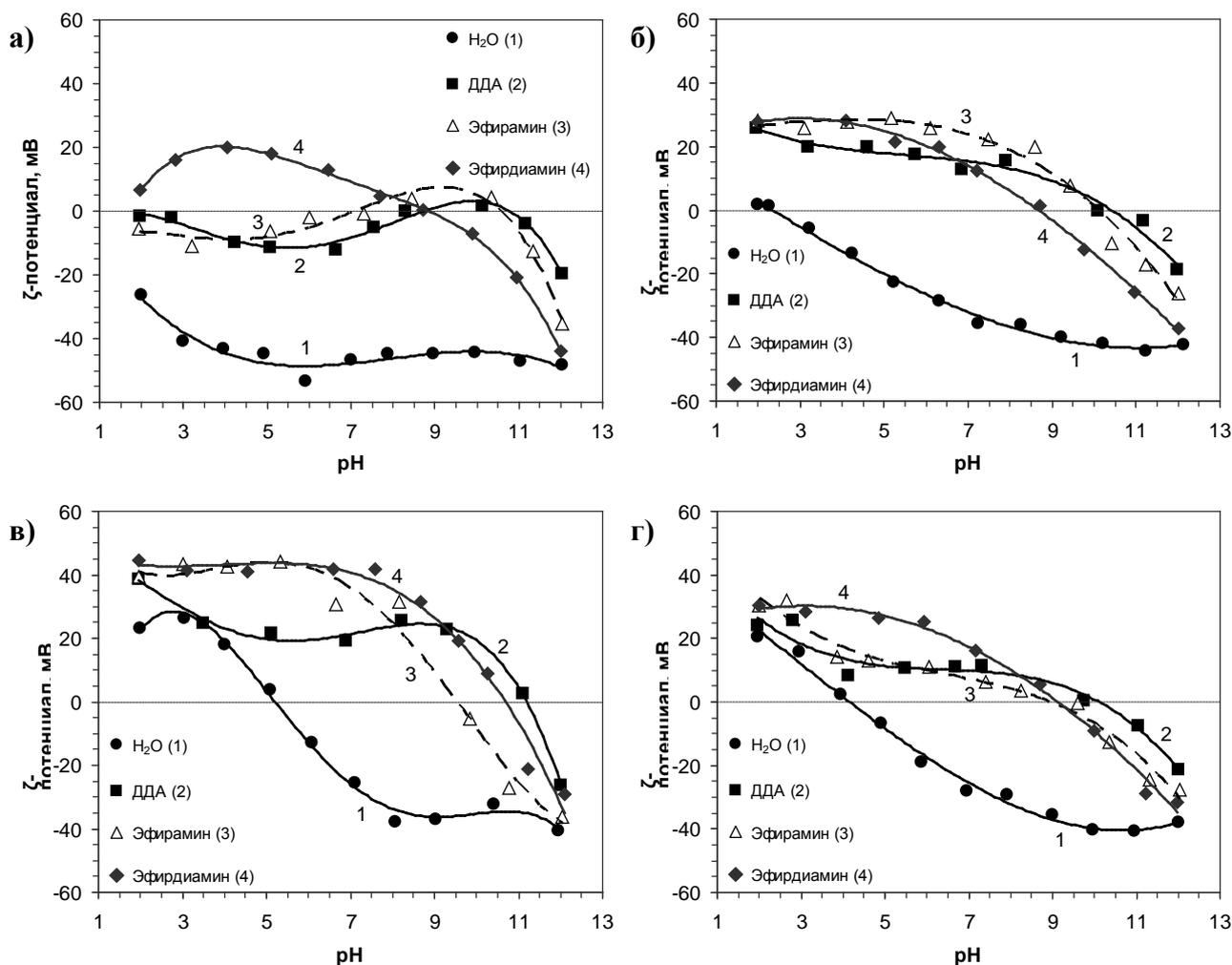
В третьей главе представлены результаты изучения электрокинетических свойств оксидов железа и силикатов на границе раздела фаз и рассмотрено влияние депрессора и дополнительного неионогенного собирателя на флотируемость кварца, железосодержащего амфибола и магнетита катионными собирателями.

В исследованиях применялось 7 образцов собирателей: катионные – 1-додециламин (ДДА), 3-изодецилоксипропиламин (эфирамин РХ 4815) и N-3-изодецилоксипропилпропан-1,3-диамин (эфирдиамин РХ 4817); неионогенные – 1-додеканол, 2-бутилоктанол (IA 12), изотридеканол (РХ 4826) и 2-гексилдеканол (IA 16). В качестве депрессора применялся щелочной кукурузный крахмал (Sigma), с содержанием амилозы и амилопектина 27 и 73 %.

На основе измерения электрокинетического (дзета) потенциала минералов методом электрофореза установлено, что положение изоэлектрической точки (ИЭТ) силикатов зависит от соотношения количества активных центров на поверхности, представленных Si, гидроксилы которого проявляют свойства слабой кислоты и катионами Mg, Fe (II), Fe (III) и Al, гидроксилы которых, в свою очередь, проявляют основные или амфотерные свойства. Силанольные группы на поверхности кварца преимущественно диссоциируют по кислотному механизму, поэтому, поверхность минерала заряжена отрицательно почти во всей области рН. ИЭТ кварца находится при значении рН меньше 2. В то же время, у амфиболов наблюдается смещение ИЭТ в более высокую область рН от магнезиогорнблендита (ИЭТ при рН $2,2 \pm 0,2$) к паргаситу (ИЭТ при рН $4,1 \pm 0,1$), для которого характерно наибольшее значение соотношения числа катионов Mg, Fe, Al к Si и плотности распределения катионов магния, гидроксилы которого проявляют сильные щелочные свойства. Соотношение $(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Al}):\text{Si}$ равно: 2,36 для магнезиогорнблендита, 2,70 для феррочермакита и 2,85 для паргасита. Плотность распределения катионов магния на поверхностях раскола магнезиогорнблендита и феррочермакита в позициях M1,3 составляет 2,00 и 2,04 катиона на 1 нм^2 , соответственно, а на поверхности паргасита 2,60 катиона на 1 нм^2 .

Величины ИЭТ магнетита и гематита, определяемые кислотно-основными свойствами гидроксидов железа (II) и железа (III), были найдены при рН $5,4 \pm 0,1$ и $7,7 \pm 0,2$, соответственно.

Зависимости изменения электрокинетического потенциала силикатов и оксидов железа, находящихся в растворах аминацетата, от значения рН показали, что адсорбция катионного собирателя определяется характером заряда поверхности и формой нахождения амина в растворе (рисунок 1). В области рН менее 8, когда в растворе преобладает ионная форма додециламина (рКа=10,6) и эфирамина (рКа=9;30,6), положительно заряженные ионы собирателя взаимодействуют только с отрицательно заряженной поверхностью минерала за счет электростатического притяжения, т.е. за счет физической сорбции, снижая, при этом, отрицательный дзета-потенциал.



а – кварц; б – магнезиогорнблендит; в – магнетит; г – паргасит

Рисунок 1 – Изменение электрокинетического потенциала минералов в воде (1) и растворах аминацетата (2-4) концентрации 10^{-4} моль/л в зависимости от рН

Для магнезиогорнблендита, паргасита и магнетита, имеющих ИЭТ при рН больше 2, наблюдается снижение отрицательного значения дзета-потенциала вплоть до изменение знака, т.е. перезарядки поверхности.

Повышение значения электрокинетического потенциала магнетита и паргасита в растворах эфира моно- и диамина в той области рН, где поверхность имеет положительный

заряд, и значительная перезарядка поверхности кварца при $pH < 6$ (рисунок 1) указывают на то, что катионы данных реагентов могут закрепляться на минерале также за счет образования водородной связи между гидроксилами поверхности и кислородом в молекуле реагента.

Присутствие максимумов повышения дзета-потенциала минералов в области pH от 8 до 11 связано с нахождением в растворе двух форм амина, ионной и молекулярной, и их адсорбцией на минеральной поверхности. Закрепление в двойном электрическом слое (ДЭС) молекул амина способствует ослаблению электростатического отталкивания одинаково заряженных ионов амина, тем самым повышая их адсорбцию и изменение дзета-потенциала. Значительное повышение электрокинетического потенциала кварца, паргасита и магнетита в области pH от 5 до 6 связано с адсорбцией частично диссоциированных молекул эфирдиамина ($pK_{a1} \approx 6,8$ и $pK_{a2} \approx 9,3$) и снижением величины электростатического отталкивания между катионами собирателя в адсорбционном слое.

Небольшое повышение отрицательного значения дзета-потенциала минералов в области $pH > 11$ обусловлено не только сжатием ДЭС за счет адсорбции катионов щелочи и вытеснением катионов амина, но также и возрастанием содержания молекулярной формы амина.

Значительные смещения ИЭТ минералов в растворах аминацетатов относительно положения в воде указывают на то, что ионы и молекулы аминов именно закрепляются во внутреннем слое Гельмгольца ДЭС, а не просто экранируют заряд на поверхности, находясь во внешнем слое.

Изучение электрокинетических свойств оксидов железа, амфиболов и кварца показало, что применяемые собиратели эффективно адсорбируются как на силикатах, так и на оксидах железа. При этом измерениями дзета-потенциала амфиболов в воде и растворах аминацетата установлено, что из трех исследуемых амфиболов, паргасит имеет наименьшую контрастность с магнетитом в электрокинетических свойствах и адсорбционной способности аминов. Поэтому, все последующие исследования на амфиболах проводились на паргасите.

Экспериментально установлено, что оптимальным значением pH для селективной флотации паргасита, кварца и магнетита аминами является pH 10. В данной области pH флотирруемость магнетита не превышает 4 %, в то время как флотирруемость кварца и паргасита достигает 88,3 и 65,3 %, соответственно, при применении эфирамина. Эфирдиамин обеспечивает также высокую разницу во флотирруемости силикатов и магнетита при pH 10 (рисунок 2). Флотирруемость кварца эфирдиамином составила 91,9 %, паргасита 55,4 % и магнетита 13,9 %.

Технологические задачи процесса обратной флотации железных руд или железорудных концентратов, несмотря на хорошую селективность процесса при pH 10, определяют применение подавителей флотации минералов железа. В этой связи, в работе было изучено

влияние наиболее часто применяемого депрессора, щелочного крахмала, на флотуемость магнетита, паргасита и кварца при pH 10.

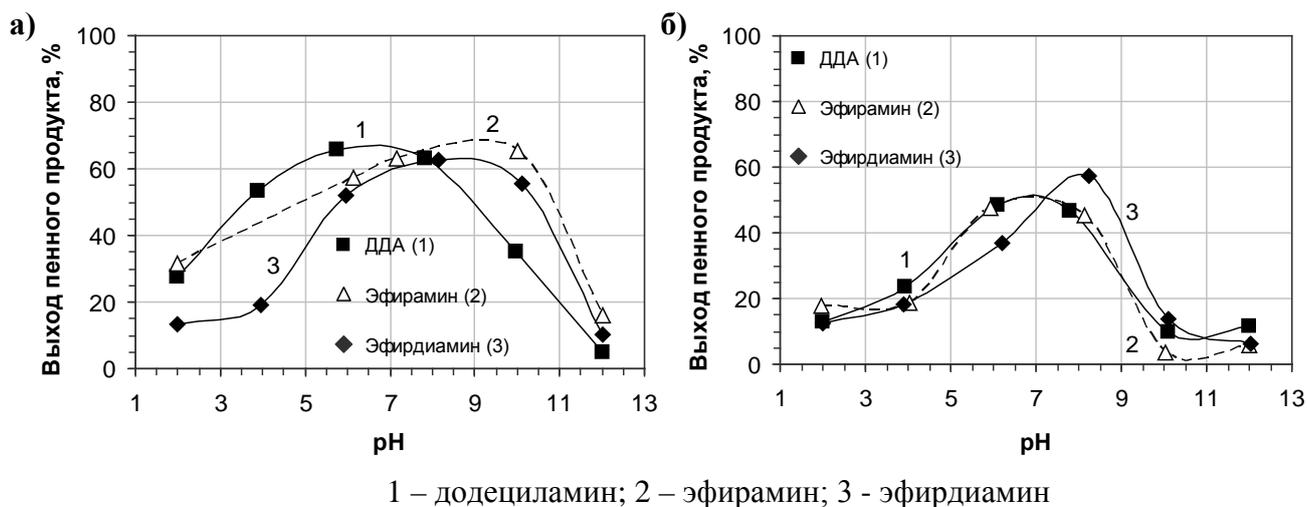


Рисунок 2 – Влияние pH на флотуемость паргасита (а) и магнетита (б) аминацетатом концентрации 5×10^{-4} моль/л

Показано, что крахмал не является селективно действующим подавителем флотации оксидов железа, т.к. при его концентрации в растворе 100 мг/л, наряду с практически полной депрессией магнетита, наблюдалось снижение флотуемости паргасита эфиром моно- и диамина (конц. 10^{-4} М) на 44-67 % и прекращение его флотации при применении додециламина (рисунок 3). В присутствии крахмала флотуемость кварца аминами снизилась на 6-38 %.

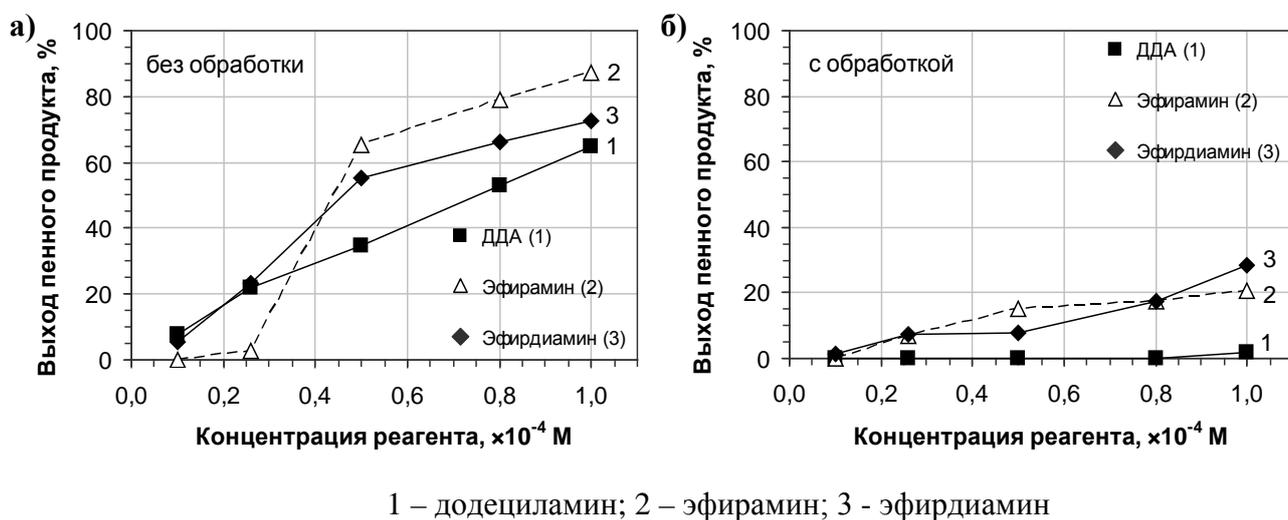


Рисунок 3 – Зависимость флотуемости паргасита от концентрации собирателя без (а) и с предварительной обработкой минерала крахмалом (б) при pH 10

Для повышения флотуемости паргасита и кварца в присутствии крахмала были испытаны сочетания додециламина, эфирамин и эфирдиамина с 1-додеканолом, 2-бутилоктанолом (IA 12), изотридеканолом (PX 4826) и 2-гексилдеканолом (IA 16).

Установлено, что в присутствии 100 мг/л крахмала при рН 10 кварц наиболее активно флотируется додециламином и эфирдиамином в сочетании с изотридеканолом при их соотношении 1:1 и 1:2. Флотируемость кварца повышается на 32-63 %.

Комбинации додециламина и эфирдиамина с изотридеканолом в соотношении 1:2 повышают флотируемость паргасита на 13-19 %. Но наиболее высокая флотируемость амфибола была зафиксирована при его флотации эфирдиамином в сочетаниях с 2-бутилоктанолом и 2-гексилдеканолом. При соотношении амин/спирт 1:2 флотируемость паргасита повышается на 20-25 %. В то же время, данные сочетания реагентов обладают очень слабыми собирательными свойствами по отношению к магнетиту (рисунок 4). Сами дополнительные собиратели проявляют очень слабые собирательные свойства по отношению к исследованному комплексу минералов.

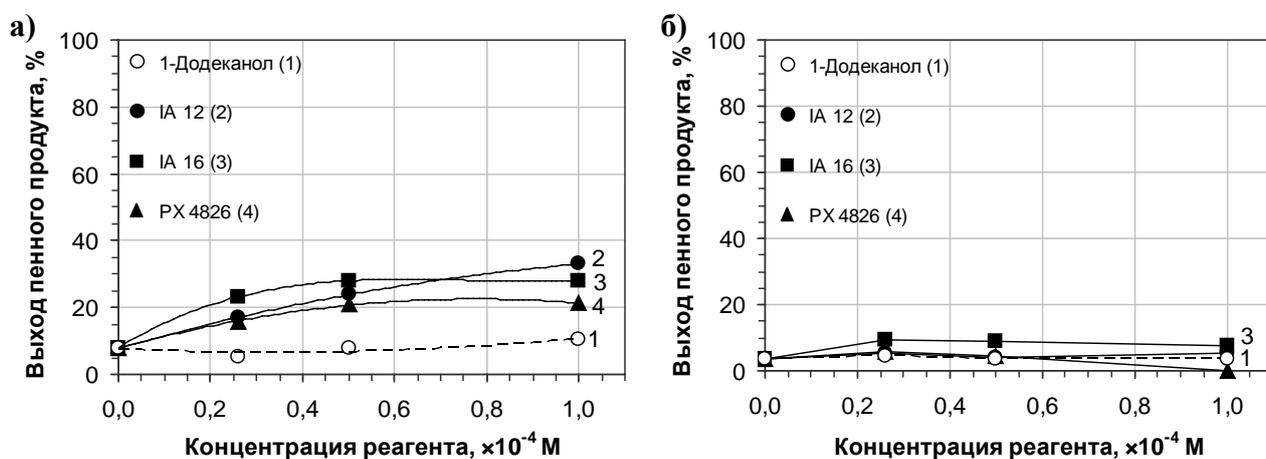


Рисунок 4 – Влияние концентрации дополнительного собирателя на флотируемость паргасита (а) и магнетита (б) раствором эфирдиамина концентрации 5×10 моль/л в присутствии крахмала (100 мг/л) при рН 10

Таким образом, экспериментально доказано, что сочетания эфира первичного диамина и изоспиртов обладают высокими собирательными свойствами по отношению к кварцу и (Mg, Fe, Al)-содержащим амфиболам в присутствии крахмала.

В четвертой главе приведены результаты адсорбционных исследований, инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволившие установить механизмы взаимодействия крахмала и собирателей с поверхностью силикатов.

На основе результатов адсорбционных исследований построены изотермы адсорбции щелочного кукурузного крахмала на поверхности магнетита, паргасита и кварца. Количество крахмала, адсорбируемого из раствора поверхностью минерала, измерялось по разности концентраций крахмала до начала и после проведения адсорбции. Остаточная концентрация крахмала определялась по значению органического углерода путем измерения общего и

неорганического углерода в растворе. Найденное количество адсорбированного крахмала пересчитывалось на единицу поверхности минерала.

Установлено, что почти полное прекращение флотации магнетита и значительное снижение флотируемости паргасита аминами связано с адсорбцией крахмала на их поверхностях при рН 10 (рисунок 5). Максимум адсорбции на магнетите достигает $6,38 \text{ мг/м}^2$, а на кварце – $4,54 \text{ мг/м}^2$. При этом кварц и паргасит адсорбируют сопоставимые количества крахмала. Значительная разница во флотируемости паргасита и кварца аминами, после обработки минералов депрессором, связана с различным механизмом закрепления крахмала на их поверхностях.

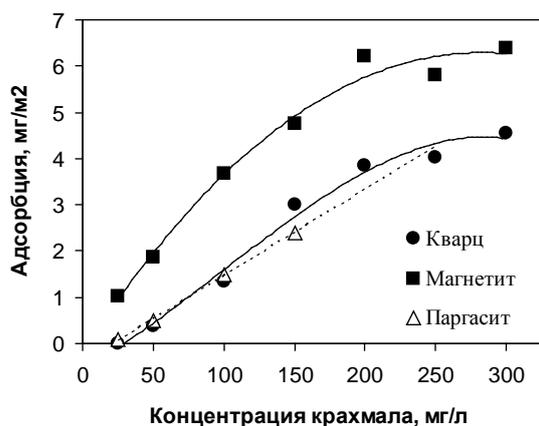
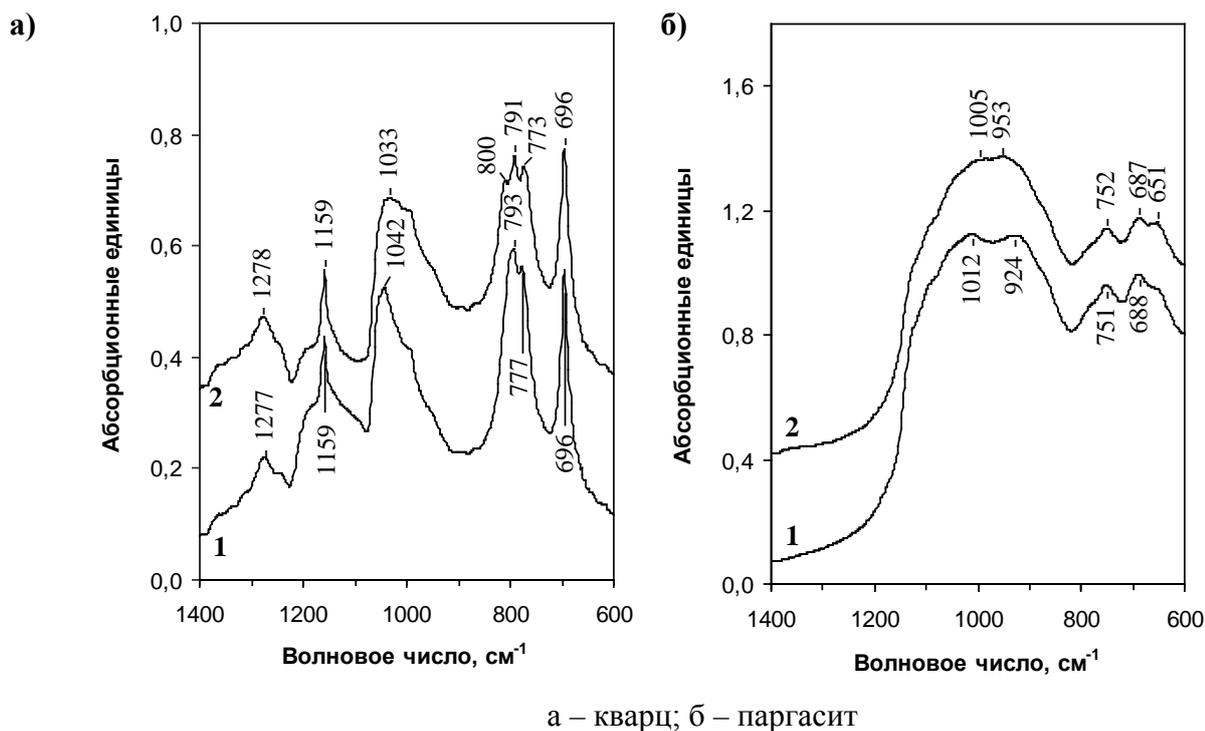


Рисунок 5 – Зависимость адсорбции крахмала на поверхности минералов от его концентрации при рН 10

Анализ ИК-спектров кварца до и после его взаимодействия с крахмалом показал, что смещение с 1042 до 1033 см^{-1} и уширение полосы поглощения, соответствующей частотным колебаниям в области $1080-1000 \text{ см}^{-1}$, связанным с растяжением связи С-О в молекуле крахмала, свидетельствует об образовании водородной связи между ОН-группами молекул крахмала и гидроксильными группами кремния на поверхности (рисунок 6). Появление слабой полосы при 800 см^{-1} , соответствующей изгибу связи О-Н в силанольных группах, также подтверждает наличие взаимодействий по типу водородных связей на поверхности кварца.

Появление при 953 см^{-1} полосы поглощения, не относящейся ни к одной из характеристических частот поглощения полисахаридов и исчезновение полосы при 924 см^{-1} на ИК-спектре паргасита (рисунок 6) было отнесено к формированию поверхностного химического комплекса между ОН-группами молекул крахмала и поверхностными центрами, представленными в первую очередь атомами железа (III). По данным Weissenborn P.K., возможность образования такого комплекса может быть подтверждена существованием в растворе устойчивых химических комплексов атомов железа (III) с молекулами крахмала. Сдвиг полосы поглощения с 1012 до 1005 см^{-1} и ее деформация свидетельствуют о наличии также водородной связи между ОН-группами крахмала и гидроксильными группами поверхностных центров паргасита, не участвующих в химическом комплексобразовании (прежде всего атомов Si).



а – кварц; б – паргасит
 Рисунок 6 – ИК-спектры диффузного отражения кварца и паргасита без (1) и с предварительной обработкой минерала крахмалом (2) при pH 10

На основе результатов разложения фотоэлектронного 1s-спектра углерода (появление пика при 287,63 эВ) на поверхности паргасита, обработанного крахмалом (рисунок 7), данных о том, что ОН-группа при атоме C_1 в молекуле крахмала является наиболее поляризуемой, вследствие ее близости к гетероцическому кислороду, и данных о практическом совпадении расстояний между атомами C_1 и C_2 в молекуле крахмала (2,850 Å) и атомами железа (III) на поверхности амфибола (3,096 Å), была предложена модель механизма образования химического комплекса (рисунок 8).

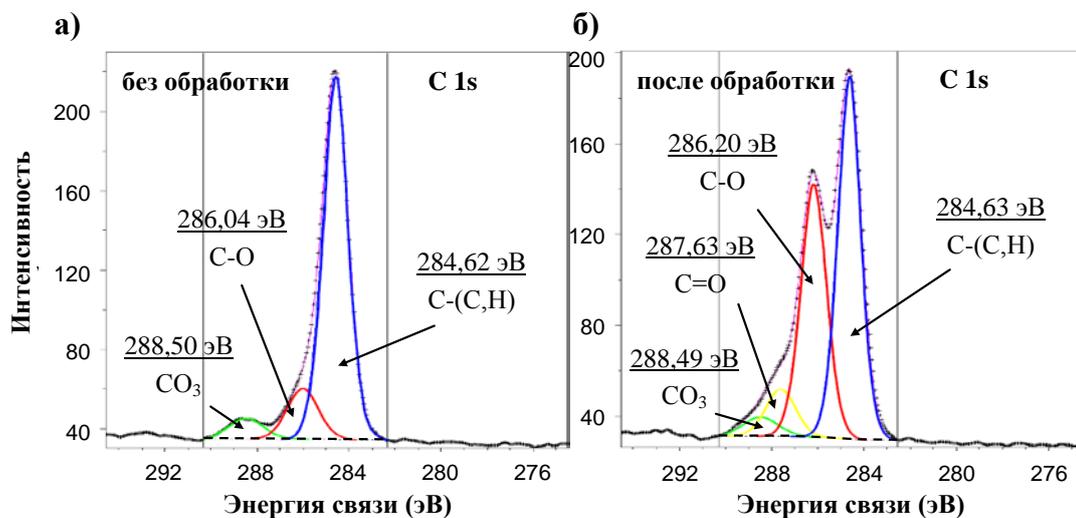


Рисунок 7 – Фотоэлектронные спектры 1s линии углерода поверхности паргасита без (а) и с предварительной обработкой крахмалом (б) при pH 10

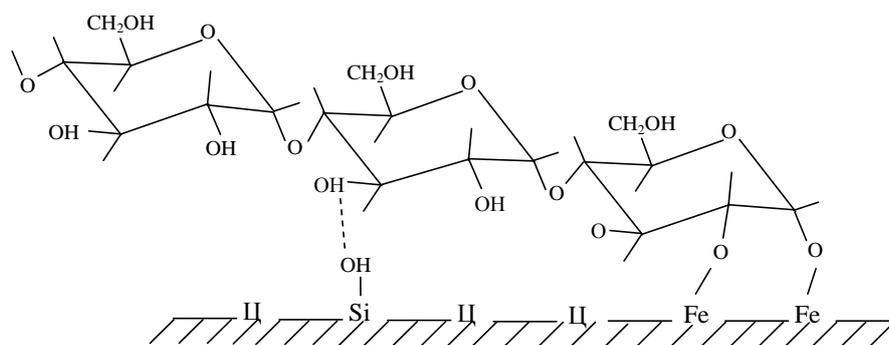
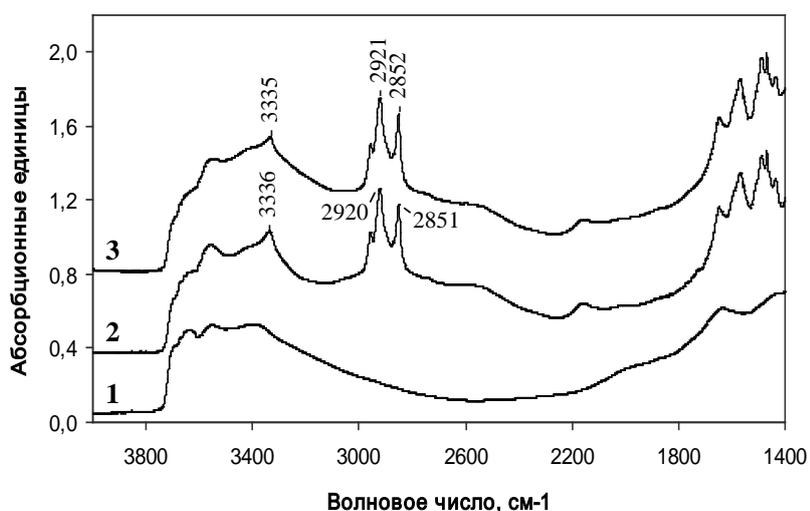


Рисунок 8 – Модель механизма образования комплекса между ОН-группами, связанными с атомами углерода C_1 и C_2 в молекуле глюкозы крахмала и гидроксилами атомов железа (III) на поверхности паргасита. Пунктирной линией показано возможное образование водородной связи. Ц – поверхностный центр (Mg, Fe, Al)

Таким образом, химическое взаимодействие крахмала с поверхностью паргасита, которое является более прочным, чем водородные связи, определяет значительное депрессирующее действие крахмала на амфибол, подтверждая, тем самым, результаты флотационных исследований.

Результатами ИК-спектроскопии установлено, что адсорбция крахмала на паргасите не приводит к образованию монослойного покрытия депрессора, не препятствует адсорбции ионов и молекул катионного собирателя и не сопровождается их вытеснением с поверхности (рисунок 9). Следовательно, резкое падение флотуемости паргасита аминами, после обработки его поверхности крахмалом, связано с тем, что размеры гидрофильных молекул крахмала значительно превышают размеры углеводородных радикалов применяемых катионных собирателей, экранируя, тем самым, их гидрофобизирующее действие.



1 – исходный минерал;
2 – поверхность паргасита после взаимодействия с ДДА при pH 10;
3 - поверхность паргасита после обработки крахмалом и последующего взаимодействия с ДДА при pH 10
Рисунок 9 – ИК-спектры диффузного отражения паргасита

Анализ спектров поглощения паргасита в области валентных колебаний связей О-Н показал, что обработка амфибола крахмалом при pH 10 сопровождается сдвигом в сторону

низких частот с 3550 до 3546 см^{-1} полосы поглощения, связанной с валентными колебаниями связи О-Н силанольных групп (рисунок 10). Из этого следует, что донорно-акцепторная способность силанольных групп возрастает, т.е. можно говорить о том, что между силанольными группами поверхности паргасита и ОН-группами молекул крахмала происходят взаимодействия по типу водородных связей.

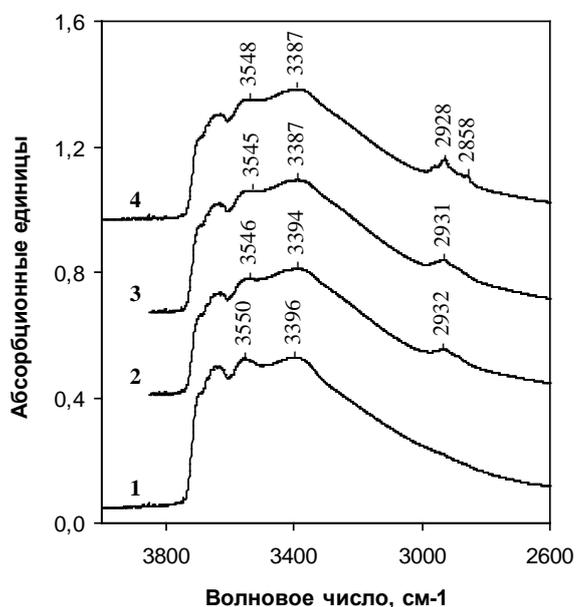
1 – исходный минерал; 2 - поверхность паргасита

после обработки крахмалом при рН 10;

3 - поверхность паргасита после обработки крахмалом и последующего взаимодействия с эфирдиамином при рН 10;

4 - поверхность паргасита после обработки крахмалом и последующего взаимодействия с сочетанием эфирдиамина и 2-гексилдеканола в соотношении 2:1 (рН 10)

Рисунок 10 – ИК-спектры диффузного отражения паргасита в области 4000-2600 см^{-1}



При добавлении в систему паргасит-крахмал ацетата эфирдиамина, полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп, связанных с атомами кремния, практически не меняет свое положение (сдвиг с 3546 до 3545 см^{-1}). Напротив, наблюдается значительное смещение полосы поглощения, отнесенной к ν_{OH} гидратной воды, в сторону меньших частот с 3394 до 3387 см^{-1} . Следовательно, адсорбция молекул (катионов) эфирдиамина сопровождается структурированием молекул воды на поверхности амфибола, но в то же время, она не оказывает влияние на адсорбцию крахмала на паргасите.

При обработке паргасита сочетанием ацетата эфирдиамина и 2-гексилдеканола (IA16) в соотношении 2:1 (общей концентрации 10^{-3} моль/л) в присутствии крахмала, на ИК-спектре наблюдается смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям ОН-групп, связанных с атомами кремния. Сдвиг полосы с 3545 до 3548 см^{-1} , в случае применения сочетания реагентов, может свидетельствовать о десорбции молекул крахмала, связанных водородной связью с поверхностью паргасита при адсорбции изоспирта.

В формирование адсорбционного слоя собирателя и десорбцию молекул крахмала вносит вклад сорбция молекул изоспирта на поверхности за счет сильной водородной связи между ОН-группами спиртов и гидроксидов поверхности (обусловлена высокой полярностью изоспирта и коллинеарностью связи) и образование ван-дер-ваальсовых взаимодействий между углеводородными радикалами изоспирта и эфирдиамина в адсорбционном слое (определяется

смещением частот $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ с 2931 до 2928 cm^{-1} и появлением полосы при 2858 cm^{-1} , связанной с $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$.

Положительный эффект действия 2-гексилдеканола на флотацию паргасита эфирдиамином по отношению к его флотации сочетанием эфирдиамина и 1-додеканола может быть связан с адсорбцией на амфиболе димерных и полимерных молекул спирта. Ассоциация молекул 2-гексилдеканола в растворах обусловлена возникновением межмолекулярных водородных связей, что отражено в увеличении интенсивности и ширины полосы валентных колебаний связи О-Н на ИК-спектрах спиртов. Интенсивность полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям связей С-О в молекулах 2-гексилдеканола также повышается (рисунок 11). В то же время, смещение в сторону меньших значений частот $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ в молекулах 1-додеканола указывает на усиление дисперсионных взаимодействий между углеводородными радикалами молекул спирта, т.е. образованием «обратноориентированных» димерных и полимерных молекул, что может приводить к повышению гидрофильности поверхности при их адсорбции.

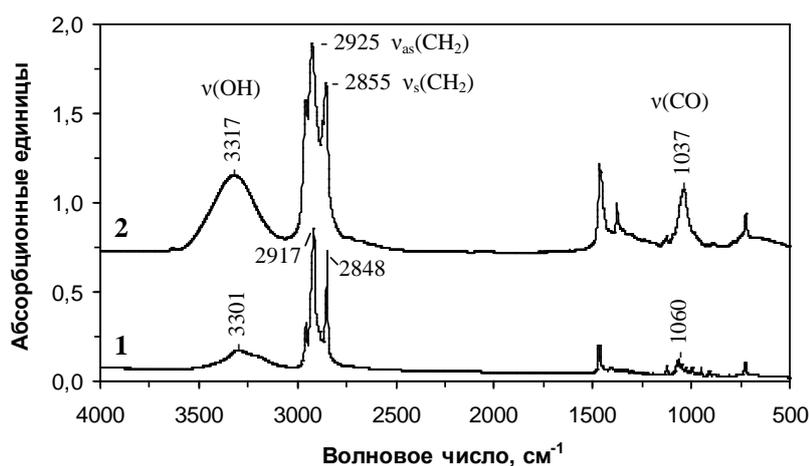


Рисунок 11 – ИК-спектры пропускания неразбавленных образцов 1-додеканола (1) и 2-гексилдеканола (2)

ИК-спектроскопией установлено, что повышение извлечения железисто-магнезиального амфибола является следствием преимущественной адсорбции молекул изоспирта по отношению к молекулам крахмала, закрепляемых на минеральной поверхности за счет водородной связи. Возможность образования димерных и полимерных молекул 2-гексилдеканола за счет межмолекулярных связей и их адсорбция на паргасите вносит дополнительный гидрофобизирующий эффект. Образование димерных и полимерных молекул 1-додеканола за счет дисперсионных взаимодействий между углеводородными радикалами («обратноориентированных» молекул) и их адсорбция на амфиболе наоборот повышает гидрофильность поверхности.

В пятой главе приведены результаты технологических флотационных исследований, направленных на повышение качества магнетитовых концентратов ОАО «Лебединский ГОК» и

ОАО «Михайловский ГОК». Обосновано применение комбинированной магнитно-флотационной технологии обогащения хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) ОФ ОАО «Михайловский ГОК».

При исследованиях на концентрате ММС ОАО «Лебединский ГОК» стояла задача снижения содержания кремнезема минимум до 1,7 % при извлечении железа в концентрат не менее 95 % от операции. Магнетитовый концентрат содержал 69,5 % Fe, 2,6 % SiO₂ и характеризовался очень тонкой гранулометрией 97,4 % класса -0,044 мм, с которым связано 97,5 % Fe. Минералогический анализ концентрата показал, что основным рудным минералом является магнетит (83 %). Доля свободных рудных минералов составляет 98 %. Минералы пустой породы на 81 % представлены (Mg, Fe, Al)-содержащими амфиболами и на 17 % кварцем, находящимся в сростках с амфиболами и рудными минералами. Схема доводки магнетитового концентрата включала только основную флотацию. В качестве собирателей минералов пустой породы использовались реагенты РХ 4817 (эфирдиамин) и РХ 4826 (изотридеканол); в качестве подавителя минералов железа применялся щелочной крахмал. Время флотации составляло 10 минут.

Исследования различных реагентных режимов на магнетитовом концентрате подтвердили, что применение эфирдиамина в сочетании с изоспиртом позволяет получить более высокие показатели, чем при использовании одного эфирдиамина (таблица 3). При этом снижается общий расход амина, что повышает экономические показатели.

Таблица 3 – Результаты опытов по доводке концентрата ОАО «Лебединский ГОК»

	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Условия опыта
			Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
1	Хвосты	10,70	57,95	16,67	8,98	67,54	pH 10 Крахмал – 0 г/т РХ 4817 – 80 г/т
	Fe концентрат	89,30	70,40	0,96	91,02	32,46	
	Исходный	100,00	69,06	2,64	100,00	100,00	
2	Хвосты	6,84	55,46	22,46	5,52	56,87	pH 10 Крахмал – 500 г/т РХ 4817 – 80 г/т
	Fe концентрат	93,16	69,65	1,25	94,48	43,13	
	Исходный	100,00	68,68	2,70	100,00	100,00	
3	Хвосты	9,05	54,51	20,85	7,11	70,93	pH 10 Крахмал – 500 г/т РХ 4817+РХ 4826 – (80+15) г/т
	Fe концентрат	90,95	70,80	0,85	92,89	29,07	
	Исходный	100,00	69,32	2,66	100,00	100,00	
4	Хвосты	5,71	52,07	23,57	4,31	54,11	pH 10 Крахмал – 500 г/т РХ 4817+РХ 4826 – (60+30) г/т
	Fe концентрат	94,29	69,97	1,21	95,69	45,89	
	Исходный	100,00	68,95	2,50	100,00	100,00	

Применение сочетания эфирдиамина и изоспирта в соотношении 2:1 позволило повысить извлечение железа в концентрат на 1,21 % по отношению к режиму с одним эфирдиамином при более высоком качестве концентрата (соответствие техническому заданию), и снизить расход амина с 80 до 60 г/т.

Оценка экономической эффективности флотационного дообогащения магнетитового концентрата ОАО «Лебединский ГОК» показало, что при снижении содержания кремнезема в концентрате с 2,6 до 1,2 % цена на товарный продукт (окатыши) повысится на 135 руб. (4,5 долл. США) за тонну, при увеличении себестоимости одной тонны на 60 руб. (2 долл. США). Таким образом, дополнительная прибыль предприятия составит 75 руб. (2,5 долл. США) на тонну реализуемой продукции.

Магнетитовые кварциты Михайловского месторождения характеризуются более тонким взаимопроращением рудных и породных минералов и более сложным минеральным составом, по сравнению с магнетитовыми кварцитами Лебединского месторождения. Магнетитовый концентрат, получаемый по схеме ММС на ОАО «Михайловский ГОК», содержит 65,1 % Fe и 8,2 % SiO₂ и имеет крупность 80 % класса -0,044 мм. Минералогический анализ показал, что из минералов породы преобладает кварц (59,6 %), (Mg,Fe)-содержащие слюды (саладонит 10,5 %), амфиболы (актинолит и магнезиогорнблендит 6,9 %) и карбонаты (анкерит 1,7 %), существенная часть которых (40-59 %) находится в сростании с магнетитом или друг с другом.

Технологическая задача состояла в получении флотационного концентрата, содержащего менее 5 % диоксида кремния (без включения операции доизмельчения в схему дообогащения), предназначенного для производства доменных окатышей. Схема доводки магнетитового концентрата включала только основную флотацию. Время флотации составляло 10 минут. В лабораторных условиях были проведены сравнительные испытания с применением следующих катионных собирателей: Flotigam V2835 (сочетание эфира моно- и диамина) компании Clariant, Lilafлот 819MI (сочетание эфира моно- и диамина) компании Akzo Nobel, PX 4817 (эфирдиамин) и PX 5077 (сочетание эфирдиамина и изотридеканоло) компании Сеса. В качестве подавителя флотации минералов железа использовался щелочной крахмал (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты опытов по доводке концентрата ОАО «Михайловский ГОК»

	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Условия опыта
			Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
1	Хвосты	11,24	50,86	25,92	8,79	34,36	pH 9,6-9,8 Крахмал – 350 г/т Flotigam V2835 – 70 г/т
	Fe концентрат	88,76	66,86	6,27	91,21	65,64	
	Исходный	100,00	65,06	8,48	100,00	100,00	
2	Хвосты	26,39	55,11	19,92	22,65	61,40	pH 9,6-9,8 Крахмал – 350 г/т Lilafлот 819MI – 70 г/т
	Fe концентрат	73,61	67,48	4,49	77,35	38,60	
	Исходный	100,00	64,22	8,56	100,00	100,00	
3	Хвосты	24,92	55,41	20,14	21,33	59,88	pH 9,6-9,8 Крахмал – 350 г/т PX 4817 – 70 г/т
	Fe концентрат	75,08	67,84	4,48	78,67	40,12	
	Исходный	100,00	64,74	8,38	100,00	100,00	
4	Хвосты	24,59	54,19	21,18	20,71	60,92	pH 9,6-9,8 Крахмал – 350 г/т PX 5077 – 70 г/т
	Fe концентрат	75,41	67,62	4,43	79,29	39,08	
	Исходный	100,00	64,62	8,55	100,00	100,00	

Установлено, что использование собирателя Lilafлот 819MI, PX 4817 и PX 5077 позволяет получать флотационные концентраты с близким качеством, соответствующим техническому заданию, но при использовании реагента PX 5077, стоимость которого ниже остальных образцов, удалось повысить извлечение железа в концентрат на 0,62-1,94 %, что говорит о его большей селективности.

На основе проведенных исследований флотуемости кварца, железистых силикатов и оксидов железа сочетаниями эфирдиамина и изоспиртов разработана комбинированная магнитно-флотационная технология обогащения отходов текущего производства ОАО «Михайловский ГОК» (гематитсодержащий продукт) с получением товарного гематитового концентрата, содержащего более 60 % Fe и менее 6 % SiO₂, с экономически оправданным выходом более 10 % от перерабатываемых отходов.

Гранулометрический анализ исходного продукта, содержащего 25,0 % Fe и 54,1 % SiO₂, показал, что гематитсодержащие хвосты представлены материалом с массовой долей фракции -0.044 мм около 80 %, в которой содержится ~ 88 % Fe. По данным рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлено 10 минеральных фаз, содержание которых в исходном продукте превышало 0,5 %. Количественный фазовый анализ состава исследуемых хвостов (таблица 5) проводился с помощью программного обеспечения BGMNwin с использованием данных рентгеноструктурного анализа.

Таблица 5 – Минеральный состав гематитсодержащих отходов по классам крупности

Класс, мкм	Выход, %	Массовая доля, %									
		Lep	Qtz	Mg-sid	Aeg	Ank	Hem	Cel	Mg-rieb	Dol	Verm
+106	3,4	0,3	66,9	1,0	4,5	4,1	14,1	6,7	2,5	-	-
-106+88	1,7	0,3	62,8	1,9	5,5	2,6	16,7	7,5	1,8	0,9	-
-88+53	8,3	-	59,7	2,1	4,9	1,0	16,6	10,4	1,3	3,9	-
-53+44	7,1	0,4	53,4	3,5	5,5	3,1	20,2	8,3	2,4	3,2	-
-44+20	43,1	0,4	34,7	4,3	6,1	4,3	41,9	4,7	3,1	0,5	-
-20+10	14,7	0,9	55,3	4,2	4,1	4,1	15,7	8,9	3,5	3,2	-
-10	21,7	1,1	50,3	5,3	2,7	6,7	9,2	10,0	6,6	1,6	6,5
Исходный	100,0	0,6	46,1	4,1	4,9	4,4	26,0	7,3	3,7	1,6	1,4

Lep = лепидокрокит; qtz = кварц; mg-sid = магнезиальный сидерит; aeg = эгирин; ank = анкерит; hem = гематит; cel = селадонит; mg-rieb = магнезиорибекит; dol = доломит; verm = вермикулит

Перед флотацией из гематитсодержащих отходов был удален класс крупности +0,053 мм, обедненный железом и проведена дешламация по зерну 0,020 мм. Последующее проведение обратной катионной флотации (основная и перечистная операции) материала, содержащего 37,2 % Fe и 38,8 % SiO₂, показало, что при применении сочетаний эфирдиамина и изотридеканола удаляется в хвосты до 96 % кварца, 90 % селадонита, 80 % (Mg, Fe, Al)-содержащего амфибола магнезиорибекита и 70 % железосодержащего пироксена эгирина. В то

Данная технология не имеет аналогов в России и странах СНГ и позволяет дополнительно получать из отходов переработки железных руд Михайловского месторождения до 4,4 млн. тонн/год товарного гематитового концентрата.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Одной из основных причин снижения качества железорудных концентратов, получаемых методом обратной катионной флотации, является сложность выделения в пенный продукт труднофлотируемых железисто-магнезиальных амфиболов, которые вместе с оксидами железа подавляются органическими депрессорами, оставаясь в камерном продукте при существующих реагентных режимах.

2. Исследованиями кристаллохимических и электрокинетических свойств железисто-магнезиальных амфиболов установлена связь между повышением плотности распределения атомов Mg, соотношения суммы атомов Mg, Fe и Al к атомам Si на поверхности раскола и смещением изоэлектрической точки в более высокую область pH, которое приводит к снижению адсорбции аминов на амфиболах по электростатическому механизму.

3. Установлено, что оптимальным значением pH для селективной флотации кварца, железисто-магнезиальных амфиболов и магнетита аминами является pH 10. В данной области pH флотируемость магнетита не превышает 4 %, в то время как флотируемость кварца и амфибола достигает 88,3 и 65,3 %, соответственно, при применении эфирамина. Эфирдиамин обеспечивает также высокую разницу во флотируемости силикатов и магнетита при pH 10. Флотируемость кварца эфирдиамином составляет 91,9 %, паргасита 55,4 % и магнетита 13,9 %.

4. Изучен механизм депрессирующего действия крахмала на флотацию железисто-магнезиальных амфиболов в щелочной среде. Установлено, что подавление флотации обусловлено адсорбцией молекул крахмала на железисто-магнезиальных амфиболах, как за счет образования водородных связей, так и формирования поверхностного химического комплекса с атомами железа (III). При этом вытеснение собирателя с поверхности не наблюдается. Гидрофилизация поверхности обусловлена тем, что размеры гидрофильных молекул крахмала превышают размеры углеводородных радикалов применяемых аминов и экранируют их гидрофобизирующее действие.

5. Для интенсификации флотации депрессированных железисто-магнезиальных амфиболов впервые исследованы и предложены селективно действующие по отношению к магнетиту сочетания эфира первичного диамина и изоспиртов в соотношении от 2:1 до 1:2, которые повышают флотируемость амфиболов на 19-25 % и кварца на 12-32 %.

6. Установлено, что повышение флотационной активности железисто-магнезиальных амфиболов является следствием преимущественной адсорбции молекул изоспирта по

отношению к молекулам крахмала, закрепляемых на минеральной поверхности по типу водородной связи. Дополнительный гидрофобизирующий эффект вносит уплотнение адсорбционного слоя собирателя за счет образования ван-дер-ваальсовых взаимодействий между углеводородными радикалами изоспирта и эфирдиамина.

7. Проведенными лабораторными исследованиями установлена эффективность применения сочетаний эфира первичного диамина и изотридеканола при флотационной доводке магнетитовых концентратов ОАО «Лебединский ГОК» и ОАО «Михайловский ГОК». Достигнуто повышение извлечения железа в концентрат на 0,6-1,9 % при снижении расхода амина на 25 % по отношению к реагентным режимам, с применением только катионного собирателя.

8. Разработана комбинированная магнитно-флотационная технология обогащения гематитсодержащих отходов переработки железных руд Михайловского месторождения, включающая предварительное обогащение исходных железосодержащих хвостов методом высокоградиентной магнитной сепарации, с целью снижения содержания карбонатов и силикатов и повышения содержания железа в продукте, поступающем на дообогащение методом обратной катионной флотации с использованием сочетаний эфирдиамина и изоспирта. Данная технология не имеет аналогов в России и странах СНГ и позволяет дополнительно получать до 4,4 млн. тонн/год товарного гематитового концентрата.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Филиппов Л.О., Филиппова И.В., Северов В.В. Разработка новых реагентов для флотационного разделения силикатов и оксидов железа // Обогащение руд. – 2007. – № 1. – С. 20–24.

2. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. The use of collectors mixture of various molecular structure in the reverse cationic flotation of magnetite ore // Minerals Engineering. – 2010. – Vol. 23, Issue 2. – P. 91–98.

3. Филиппов Л.О., Филиппова И.В., Северов В.В. Новая технология производства гематитового концентрата из текущих отходов переработки железистых кварцитов // Metallurg. – 2010. – № 5. – С. 30–33.

4. Филиппов Л.О., Филиппова И.В., Угаров А.А., Тарасов Д.В., Щаденко А.А., Самыгин В.Д., Северов В.В. Разработка новых реагентных составов для флотационного разделения силикатов сложного состава и оксидов железа на основе синергетического эффекта собирателей различной молекулярной структуры // Сборник «V конгресс обогатителей стран СНГ, Материалы конгресса». – Москва: Альтекс, 2005. – Том 3. – С. 285–288.

5. Filippova I., Filippov L., Severov V. Flotation of silicates gangue from hematite containing products // In: Proceedings of Names 2007, 3rd France-Russia Seminar. – Les Ulis: EDP Sciences,

2008. – P. 123–126.

6. Филиппов Л.О., Филиппова И.В., Северов В.В. Извлечение гематита обратной катионной флотацией из хвостов обогащения магнетитовых кварцитов // Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения 2008». – Владивосток: Горный институт ДВГТУ, 2008. – С. 197–199.

7. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. Role of the mineralogy of silicates in reverse cationic flotation of the hematite containing products from wet magnetic separation of iron ores // In: Proceedings of XXIV Inter. Mineral Processing Congress (IMPC 2008), (ed.) G. Jianye. – Beijing: Science Press, 2008. – Vol. 1. – P. 144–153.

8. Филиппов Л.О., Филиппова И.В., Северов В.В. Технология получения гематитового концентрата из отвальных хвостов обогащения железистых кварцитов // Материалы VII конгресса обогатителей стран СНГ. – Москва, 2009. – CD-R.

9. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. New technology for producing hematite concentrate from wastes generated in the processing of iron quartzites // Metallurgist. – 2010. – Vol. 54, № 5–6. – P. 268–272.

10. Filippov L., Filippova I., Severov V. Reverse cationic flotation of iron ores - Floatability of amphiboles at depression of iron oxides by starch // In: Proceedings of XXV Inter. Mineral Processing Congress (IMPC 2010). – Carlton South: AusIMM, 2010. – P. 1869–1878.

11. Северов В.В., Филиппова И.В., Филиппов Л.О. Комбинированная технология комплексной переработки отходов текущего производства ОАО «Михайловский ГОК» // Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения 2010». – Москва: ИПКОН РАН, 2010. – С. 398–402.

12. Северов В.В., Филиппов Л.О. Флотация железных руд – механизм адсорбции крахмала на поверхности силикатов // Материалы 7-й Международной научной школы молодых ученых и специалистов. – Москва: ИПКОН РАН, 2010. – С. 427–430.