Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

ПОЛИВАНСКАЯ
Валерия Владимировна

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ АПАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД НА ОСНОВЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТОНКИХ КЛАССОВ МИНЕРАЛОВ

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава, раздел

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОСОБЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД 9

1.1. Особенности минерального состава и практика обогащения апатитсодержащих руд. 9

1.1.1. Характеристика и схемы обогащения апатит-штаффелитовых руд 9

1.1.2 Характеристика и схемы обогащения лежалых хвостов 14

1.1.3 Флотационные реагенты для обогащения апатитсодержащих руд 17

1.2. Сгущение шламов при обогащении несульфидных руд 23

1.3 Теория селективной флокуляции 27

1.4. Регулирование агрегативной устойчивости дисперсных и коллоидно-дисперсных систем при флотации 33

Выводы к главе 1 37

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ 39

2.1. Инфракрасная спектроскопия 39

2.2. Методика седиментационного анализа суспензий в восходящем потоке жидкости с разделением системы на фракции 42

2.3. Методики технологических исследований процесса флотации 45

2.3.1 Исследование процессов сгущения шламов 45

2.3.2 Комбинированные лабораторные исследования сгущения и флотации шламовых классов апатитсодержащих руд 48

2.4. Методики полупромышленных и промышленных испытаний 50

Выводы к главе 2 55
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ДЕЙСТВУЮЩИХ СХЕМ ОБОГАЩЕНИЯ И ПРИЧИН ПОТЕРЬ ПЯТИОКИСИ ФОСФОРА 57
3.1. Анализ обогатимости классов крупности апатит-штаффелитовых руд 57
3.2. Анализ обогатимости классов крупности лежалых хвостов 63
3.3. Анализ причин пониженной флотируемости тонких классов фосфатных минералов 69
Выводы к главе 3 75
ГЛАВА 4. ИСЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ СГУЩЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ СИЛЬНООШЛАМОВАННЫХ АПАТИТ-ШТАФФЕЛИТОВЫХ РУД И ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ 77
4.1. Исследование взаимодействия флокулянтов с тонкими классами апатитсодержащих руд 77
4.2. Исследование закономерностей флокуляции и дефлокуляции тонких классов апатитсодержащих руд 90
4.3. Исследование процессов сгущения и флотации шламовых классов апатит-штаффелитовых руд 100
4.4. Исследование процессов сгущения и флотации шламовых классов ошламованных лежалых хвостов 103
Выводы к главе 4 109
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОНКИХ КЛАССОВ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОБОГАЩЕНИЯ РУД И СКЛАДИРОВАННЫХ ХВОСТОВ 111
5.1. Технологические исследования флотации апатит-штаффелитовых руд 111
5.2. Разработка и технологические испытания флотации лежалых хвостов 119
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5 129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 131
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 133
ПРИЛОЖЕНИЯ 146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Повышение технико-экономической эффективности переработки апатитсодержащих руд и продуктов требует совершенствование схем и режимов сгущения и флотации тонких классов фосфатных минералов, с которыми связана значительная часть потерь, возникающих при флотационном обогащении. Поставленная задача является актуальной для большинства предприятий, вынужденных вовлекать в переработку труднообогатимые апатитсодержащие руды и техногенные месторождения, в частности хвосты переработки апатитовых руд.

Задача повышения эффективности флотации апатитсодержащих руд может быть решена путем регулирования агрегативной устойчивости тонких классов аптитсодержащих руд и создания условий для селективной флотации. Наиболее эффективным методом регулирования колоидно-дисперсного состояния в пульпе является применение реагентов с диспергирующими свойствами. Весомый вклад в развитие данного научного направления внесли российские и зарубежные ученые: М.А. Эйгелес, В.И. Классен, В.И. Ревнивцев, Л.А. Барский, В.А. Чантурия, А.А. Абрамов, Л.А. Глазунов, В.А. Иванова, Ю.Е. Брыляков, В.Н. Макаров, В.В. Морозов, В.И.Белобородов и другие.

Решение поставленной задачи наряду с повышением эффективности действующих предприятий позволит расширить ресурсную базу и повысить технико-экономические показатели переработки труднообогатимых апатитсодержащих руд.

Целью работы является выбор и обоснование условий сгущения и флотации тонких классов фосфатных минералов из апатитсодержащих руд и техногенных продуктов, обеспечивающих повышение извлечения пятиокиси фосфора и качества апатитового концентрата.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- анализ причин потерь и обоснование условий извлечения тонких классов апатита и штаффелита из ошламованных фосфатных руд и техногенных продуктов;

- установление закономерностей регулирования агрегативной устойчивости сгущенных тонких классов фосфатных руд и техногенных продуктов с применением реагентов-диспергаторов;

- выбор и обоснование параметров режима обогащения апатитсодержащих руд, обеспечивающих эффективное сгущение шламовых классов, их дефлокуляцию и флотацию фосфатных минералов;

- разработка рекомендаций по совершенствованию схемы и технологического режима флотационного обогащения апатит-штаффелитовых руд и лежалых хвостов Ковдорского ГОКа.

Научная новизна работы:

1. Вскрыты причины увеличения потерь пятиокиси фосфора при флотации тонких классов фосфатных минералов из сгущенных с использованием анионоактивных флокулянтов шламов, заключающиеся в высокой интенсивности и низкой селективности процесса вторичной флокуляции во флотационной пульпе, вследствие взаимной компенсации диспергирующих и структурирующих свойств применяемых флотационных реагентов.

2. Предложено теоретическое обоснование повышения эффективности диспергирования шламовых классов при совместном применении каустической соды и жидкого стекла заключающееся в увеличении десорбирующей способности кремниевой кислоты по отношению к анионному флокулянту вследствие протекания при pH выше 10,66 реакции диссоциации с образованием иона $HSiO_3^-$.

3. Предложен новый подход к разработке схем и реагентных режимов обогащения тонких классов апатитсодержащих руд, заключающийся в последовательном проведении процессов флокуляции, реагентного диспергирования и флотации, обеспечивающий

максимальную селективность разделительных процессов и снижение потерь фосфатных минералов со сливами сгущения и флотационными хвостами.

Практическое значение работы заключается в разработке рекомендаций по совершенствованию схемы и технологического режима флотации апатит-штаффелитовых руд и лежалых песков Ковдорского ГОКа, содержащих тонкие классы фосфатных минералов, обеспечивающих повышение извлечения пятиокиси фосфора в концентрат на 1,5 - 1,8 %.

На защиту выносится:

1. Повышенные потери пятиокиси фосфора объясняются низкой скоростью флотации тонких классов фосфатных минералов из сгущенных с использованием анионоактивных флокулянтов шламов вследствие высокой интенсивности и низкой селективностью процесса вторичной флокуляции во флотационной пульпе, которые обусловлены взаимокомпенсацией диспергирующих и структурирующих свойств применяемых флотационных реагентов.

2. Применение неорганических реагентов-диспергаторов – каустической соды и жидкого стекла при расходах от 400 до 800 г/т позволяет регулировать агрегативную устойчивость шламового продукта апатит-штаффелитовых руд за счет десорбции с поверхности тонких классов минералов от 36 до 56% анионных флокулянтов на основе полиакриламида. Показано, что при совместном применении каустической соды и жидкого стекла при суммарном расходе более 400 г/т наблюдается положительный синергетической эффект увеличения десорбирующей способности, обусловленный ионизацией молекул кремниевой кислоты.

3. Повышение эффективности флотации тонких классов фосфатных минералов достигается путем снижения интенсивности неселективной вторичной флокуляции путем использования стадиальной подготовки

шламового продукта к флотации, включающей последовательные операции сгущения и диспергирования, с применением в процессе сгущения анионных флокулянтов на основе полиакриламида, в операции диспергирования смеси каустической соды с силикатом натрия в соотношении 1:1 (для апатит – штаффелитовых руд), смеси соды с сульфит-спиртовой бардой (для ошламованных лежалых хвостов).

4. Схемы и режимы подготовки и флотации шламовых классов апатит-штаффелитовых руд и тонкозернистых лежалых хвостов, включающие операции, измельчения, разделения на песковую и шламовую часть, сгущения шламов с применением сильного анионного флокулянта, обработку сгущенного продукта реагентами диспергаторами, объединение и флотацию шламового и пескового продуктов с подачей жирнокислотного собирателя, обеспечивающие увеличение извлечения пятиокиси фосфора из руды на 1,5 - 1,8% и повышение качества концентрата на 0,35-0,5%.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных симпозиумах «Неделя горняка» (МГГУ, НИТУ МИСиС, 2012-2016); международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, УГГУ, 2015, 2016); международной научно-практической конференции «Плаксинские чтения» (2012-2015); научно-технической конференции VI Уральского горно-промышленного форума «Инновационные технологии обогащения минерального сырья» (Екатеринбург, 2015); научных семинарах НИТУ МИСиС.

Реализация исследований. Разработанные схема и технологический режим флотационного обогащения апатит-штаффелитовых руд и лежалых хвостов, содержащих ошламованные фосфатные минералы прошли укрупненные испытания и приняты к

внедрению на Ковдорском ГОКе с расчетным годовым экономическим эффектом более 15,2 млн. рублей.

Методы исследований. В работе использованы методы химического анализа, седиментационного анализа, микроскопии в проходящем и отраженном свете, ИК-спектрометрии, дисперсионного и седиментационного анализа, флотационных исследований, лабораторных и промышленных технологических исследований, математического планирования и обработки результатов экспериментов.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 7 работах, из них 3 статьи – в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 4 тезиса в материалах российских и зарубежных научных конференций, зарегистрировано ноу-хау.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются удовлетворительной сходимостью экспериментально измеренных значений параметров флотации к аппроксимационным уравнениям зависимостей (коэффициент детерминированности R^2=0,85-0,97), достижением максимальной эффективности флотации фосфатных минералов в лабораторных исследованиях и опытно-промышленных испытаниях в интервале научно обоснованных расходов реагентов диспергаторов, а также положительными результатами испытаний.

Личный вклад автора состоит в обобщении и анализе открытых научных информационных источников по теме диссертации, выполнении расчетов и анализов балансов продуктов обогащения, подготовке и проведении экспериментальных исследований процессов сгущения, диспергирования и флотации, обработке и анализе результатов исследований, формулировании выводов и заключения работы.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка использованной литературы из 117 наименований, содержит 40 рисунков и 33 таблицы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД

1.1. Особенности минерального состава и практика обогащения апатитсодержащих руд

Апатитсодержащие руды относятся к средне- и труднообогатимым и характеризуются низкими показателями обогащения [1,6,42,88]. Большая часть из известных типов руд относится к шламистым апатитсодержащим рудам. Весьма низкие показатели обогащения обусловлены значительной долей глинистых минералов, сростками фосфатных минералов с пустой породой, а также склонностью фосфатных минералов к переизмельчению [7,30,98].

По своему генетическому типу месторождения руд -это чаще всего остаточно – инфильтрационные (выветривания).

Формационный тип месторождений - плащеобразные залежи на карбонатно-терригенных и изверженных породах. Природный тип руд – фосфоритовый и апатит-штаффелитовый. К этой группе относятся Новополтавское, Ашинское, Телекское, Обладжанское, Уха-Гольское и Ковдорское месторождения в Украине и России, месторождение Сокли в Финляндии и Сукулу в Уганде [42].

1.1.1. Характеристика и схемы обогащения апатит-штаффелитовых руд

По физико-механическим свойствам АШР подразделяются преимущественно на каменистые и рыхлые. Каменистые АШР имеют среднюю плотность 2,6 т/м^3, коэффициент крепости по Протодъяконову 4-6, естественная влажность 7%. Рыхлые АШР имеют среднюю

плотность 2,3 т/м^3 ,коэффициент крепости по Протодъяконову 2-3 и естественную влажность 12%. Для всех типов руд первичные шламы (класс крупности +20 мкм) представлены преимущественно монтмориллонитом, каолинитом, вермикулитом и существенно обеднены фосфатными минералами относительно рудной массы в целом. Вторичные шламы представлены (класс крупности -20 мкм) преимущественно штаффелитом (33-38%), апатитом (24-28%), вермикулитом (20-24%), другими породными минералами (20-29%). Шламовые классы измельченных массивных руд (-20 мкм) по содержанию пятиокиси фосфора на 12-15% богаче, чем более крупные классы (рис. 1.1). Шламовые классы рыхлых измельченных руд по содержанию пятиокиси фосфора близки к рудной массе в целом (рис. 1.1).

Результаты флотационных исследований указывают, что кривые зависимостей извлечения апатита и штаффелита от размера зерен в классе носят традиционный характер, характеризующийся пониженным извлечением мелких (менее 20 мкм) и крупных (более 160 мкм) зерен как апатита, так и штаффелита. Сравнительный анализ показывает, что апатит железо-апатитовых руд и каменистых АШР характеризуется схожей флотируемостью: извлечение зерен различной крупности отличается не более чем на 3%. Апатит же из рыхлых АШР флотируется на 3-5% хуже, чем из массивных руд. Штаффелит обладает пониженной флотируемостью по сравнению с апатитом (на 3-5%), при этом мелкие классы штаффелита из рыхлых апатит-штаффелитовых руд флотируются хуже (на 3-5%), чем из массивных руд [82,83]. Это объясняется в первую очередь тем, что тонкие классы апатита и франколита в наибольшей степени образовались при измельчении зерен, существенно нарушенных вследствие гипергенных изменений, произошедших в рудах [69,72,84].

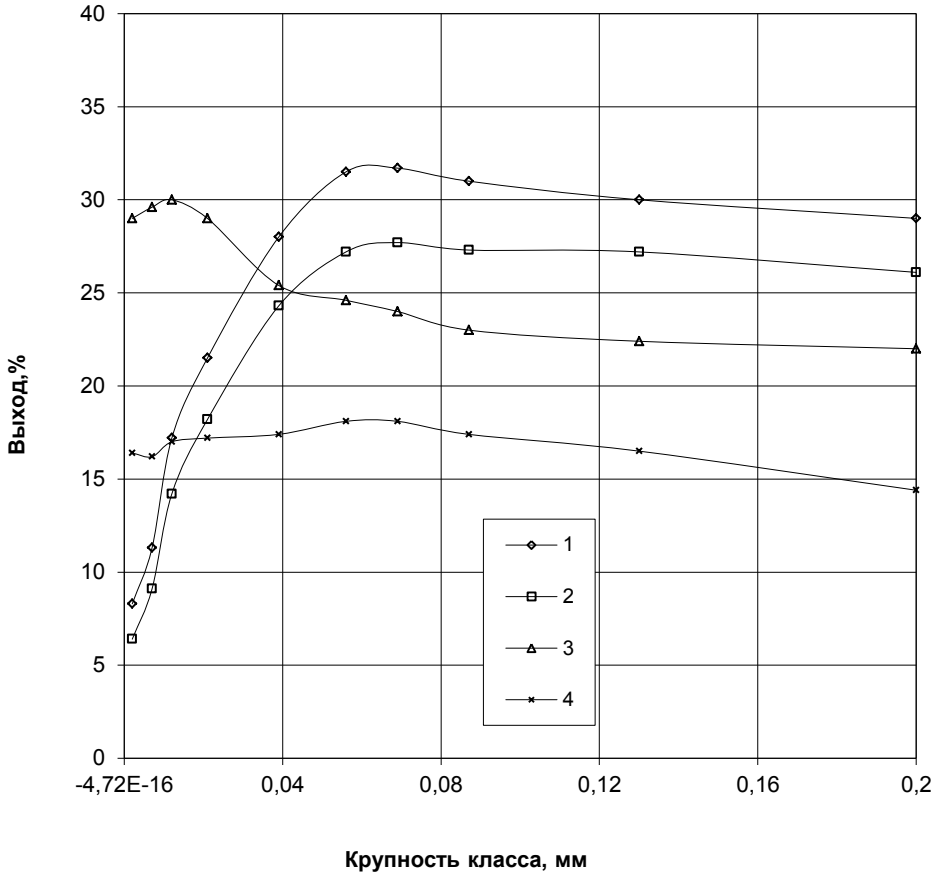


Рис. 1.1 Массовая доля пятиокиси фосфора в различных классах крупности: дробленых (1,2), измельченных (3,4), массивных (1,3) и рыхлых (2,4) АШР [82]

Невысокая массовая доля пятиокиси фосфора (не более 8%) и трудная флотируемость шламовых фракций апатита и штаффелита, выделенных гидравлической классификацией из дробленой руды (первичных шламов) делают целесообразным их вывод в хвосты без обогащения [77,86]. Высокая массовая доля пятиокиси фосфора во вторичных шламах, наоборот, приводит к существенным потерям пятиокиси фосфора в операции обесшламливания измельченной руды и является основанием для поиска решений по повышению эффективности флотации [53,82]. Анализ результатов флотационных опытов показывает, что флотация необесшламленной АШР характеризуется не только невысоким извлечением пятиокиси фосфора, приближающейся к извлечению при последовательном сбросе в хвосты вторичных шламов и

флотации зернистой фракции (табл. 1.1), но и весьма низким качеством фосфатного концентрата, не соответствующего имеющимся требованиям (не менее 37% по P_2O_5).

Таблица 1.1. – Показатели флотационного обогащения железо-апатитовых руд (после магнитной сепарации) и измельченных АШР по различным схемам [48]

№	Исходное сырье	Схема флотации	Исходное содержание P_2O_5, %	Содержание P_2O_5 в к-те, %	Извлечение P_2O_5 в к-т, %
1	Железо-апатитовые руды	без обесшламлив.	12,5	34,8	76,5
2		с обесшламлив.	12,4	38,8	72,6
3	АШР (каменистые и рыхлые в соотн. 1:2)	без обесшламлив.	18,3	27,4	80,5

Микроскопический анализ хвостов флотации необесшламленной АШР показал, что большая часть потерь (до 25%) связана с хорошо извлекаемым флотацией продуктивным классом крупности (+20 -160 мкм). Основными причинами потерь зернистой фракции фосфатных минералов является высокое поглощение реагентов, закрепление шламов на их поверхности, низкая плотность и высокая вязкость пульпы [53,68,82].

Сложность вещественного состава апатит-штаффелитовых руд Ковдорского месторождения, тонкая вкрапленность, близость технологических свойств минералов апатита, штаффелита, кальцита, легкая измельчаемость руды обуславливают трудности их комплексного обогащения, в том числе и при получении апатитового концентрата [1,76]. Наилучшие результаты по обогащению были достигнуты при

применении схемы с совмещенной флотацией песков и сгущенных шламов (табл. 1.2, рис. 1.2) [72,82-84].

Таблица 1.2. – Технологический регламент и показатели обогащения АШР по проектной и используемой схеме [82]

Параметры процесса	По исх. схеме с флотацией песков	По схеме с совмещенной флотацией песков и сгущ. шламов
Крупность измельчения, % кл. -74 мкм	55,0	55,0
Расход флокулянта («Праестол-2530»), г/т руды	-	5,5
Расход собирателя (ЖКТМ), г/т	300	350
Расход вспенивателя (М-246), г/т руды	120	150
Расход регулятора среды (кальцин. соды), г/т	300	380
Расход депрессора (сульфит-спиртовая барда), г/т	400	450
Расход регулятора вспенивания (Неонол) ,г/т	-	75
Извлечение P_2O_5 в к-т, %	65,3	70,8
Содержание P_2O_5в к-т, %	38,5	37,1

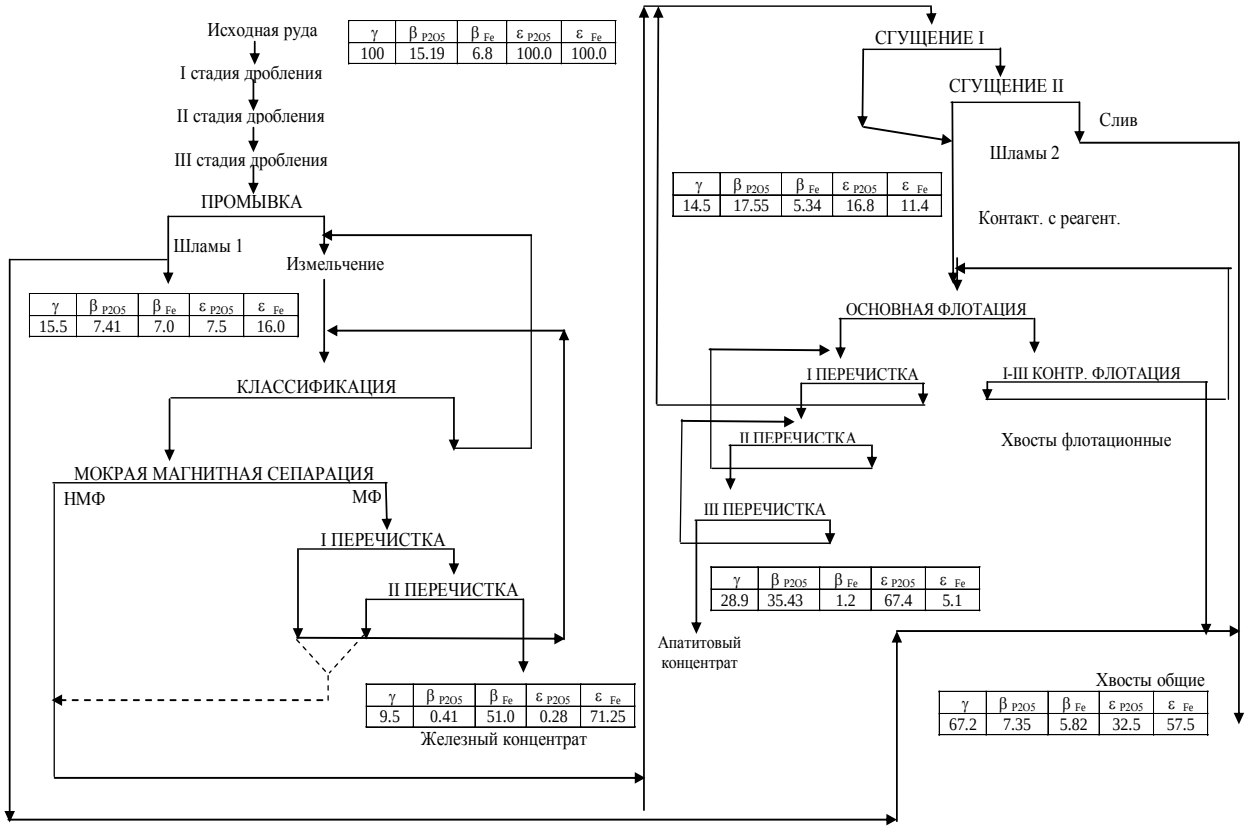


Рис. 1.2 Технологическая схема обогащения апатит-штафелитовых руд [82]

1.1.2 Характеристика и схемы обогащения лежалых хвостов

Переработка техногенных месторождений лежалых хвостов становится рентабельной из-за обеднения ресурсной базы предприятий цветной и горнохимических отраслей [19,2,59,77]. Эксплуатация Хибинского месторождения апатитонефелиновых руд привело к накоплению больших масс дезинтегрированных хвостов обогатительного передела руд [42]. В последнее время внимание к хвостохранилищам возникает в связи с их малоизученностью, как техногенных месторождений отсроченного пользования и как источником угрозы загрязнения окружающей среды токсичными элементами [16,35,88]. Поэтому научный и практический интерес представляют исследования процессов, происходящих с минералами хвостов обогащения под воздействием техногенных и природных факторов [42,80].

Некультивированные хвостохранилища предприятия, с точки зрения гипергенного взаимодействия, являются неоднородными объектами: различен режим фильтрации воды через хвосты и ее исходный химический состав. Площадь хвостохранилища можно поделить на несколько зон [42,53].

В первую зону входят откосы, которые подвергаются воздействию слабокислых атмосферных осадков (pH<6, порядка 400 мм в год). С учетом количества атмосферных осадков хвосты, расположенные в верхнем слое откосов, периодически увлажняются и высыхают. Минеральные составляющие взаимодействуют со слабоминерализованными растворами.

Вторая зона - это основная масса складируемых хвостов(около 70%) находится под воздействием хорошо дренируемого постоянного потока минерализированной, технологической сточной воды. В химический состав технологической воды входят все основные структурообразующие элементы минеральных составляющих отвальных хвостов. С 2010 по 2015 г. на ОАО «Ковдорском ГОКе» перерабатывалось до 5 млн.т.

лежалых хвостов с целью получения апатитового и бадделеитового концентрата [14,17].

Хвосты обогащения сформировали техногенное месторождение, представленное двумя участками: юго-восточным (площадью 1504 тыс. $м^2$, мощностью до 30 м) и северо-западным (площадью 342 тыс. $м^2$, мощностью около 15 м), разобщенными бассейном оборотной воды.

Таблица 1.3. – Балансовые запасы техногенных песков в 1991 г.

Участок	Запасы, тыс.т			Массовая доля, %		
	Хвосты	P_2O_5	ZrO_2	P_2O_5	ZrO_2	-0,071
Юго-вост.	58457	6327	152	10,82	0,261	27,0
Сев.-зап.	9743	1032	23	10,60	0,235	29,9
Всего	68200	7359	175	10,79	0,257	27,4

Максимальная ширина техногенной залежи составляет 1000 м, а минимальная -150 м (в верховьях долины). Длина хвостохранилища по долине – около 4 км.

Перспективным направлением увеличения технико-экономических показателей работы горно-обогатительных комбинатов является вовлечение в переработку отвальных продуктов прежних лет эксплуатации с высоким содержанием ценных компонентов, не извлекавшихся ранее в силу различных причин [22]. Переработка лежалых хвостов часто неэффективна и сопровождается снижением технико-экономических показателей из-за снижения флотируемости ценных компонентов [35,52,81]. Причинами потерь апатита и снижения качества концентрата при флотационном обогащении складированных хвостов «Ковдорского ГОКа» являются высокая степень гипергенных изменений, приведшая к изменению поверхности и увеличению доли тонких классов апатита и породных минералов [18,41,42].

Задача повышения эффективности флотации апатита из шламовых классов техногенного сырья была решена путем применения схем, предусматривающих обновление поверхности измененных зерен минералов и применения реагентов-регуляторов коллоидно-дисперсного состояния дисперсных систем.

В ходе промышленной эксплуатации разработанной схемы и технологического режима было установлено, что тонкие классы фосфатных минералов обладают пониженной флотируемостью, и, в случае существенного увеличения массовой доли шламовых классов, показатели флотации заметно снижаются: извлечение апатита падает на 2,5 – 5% при уменьшении массовой доли пятиокиси фосфора в концентрате на 1,5 – 3% [4,14].

Поверхностные пленки покрывают до половины поверхности зерна, содержат карбонаты кальция, оксиды и гидроксиды железа +3, образовавшиеся в процессе гипергенных преобразований под воздействием продуктов окисления и растворения неустойчивых минералов. На поверхности зерен апатита присутствуют адгезионно закрепившиеся шламовые классы, которые по химическому составу соответствуют минеральному составу исходных песков [1,73].

В результате проведенных исследований удалось разработать схему и режим обогащения складированных хвостов «Ковдорского ГОКа», включающие операции обесшламливания, доизмельчения, оттирки, магнитной сепарации и флотации, позволяющие получить кондиционный концентрат при приемлемой с экономической точки зрения степени извлечения ценных компонентов [13,14,16].

При промышленном использовании разработанной схемы обогащения в период отработки техногенного месторождения лежалых хвостов было достигнуто существенное повышение показателей обогащения. За счет применения нового реагентного режима было обеспечено получение кондиционного апатитового концентрата (38,1% P_2O_5) и повышение извлечения пятиокиси фосфора в концентрат на 1,7% [13].

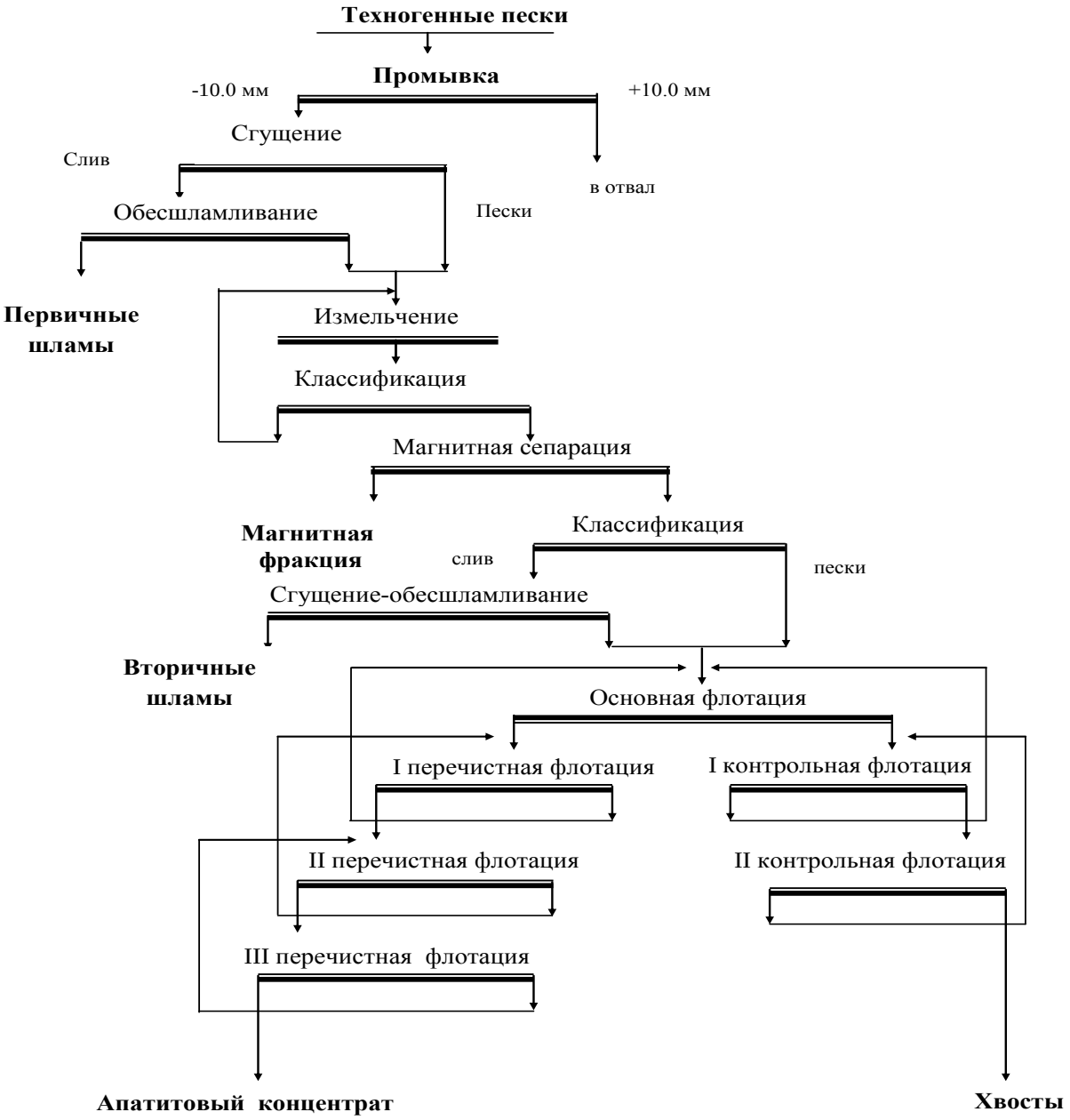


Рис. 1.3 Схема обогащения складированных хвостов «Ковдорского ГОКа» [13]

1.1.3. Флотационные реагенты для обогащения апатитсодержащих руд

Реагенты, используемые для флотации апатита из руд представлены различными классами неорганических и органических

соединений [2]. Широко применяются жирнокислотные собиратели, в т.ч. талловые масла и продукты их переработки, которые являются доступными, промышленно производимыми в России, дешевыми реагентами флотации несульфидных руд [77].

Перспективное направление – применение реагентов-собирателей, характеризующихся высокой избирательной способностью и меньшей чувствительностью к солям жесткости воды [75].

В качестве эффективных собирателей для флотации апатитсодержащих руд возможно использование реагентов из класса монопроизводных-алкилзамещенных дикарбоновых кислот [1].Доказано, что замена одной из карбоксильных групп в молекуле α -алкил-(алкенил-)янтарной кислоты на амидную или эфирную группировку сильно меняет физико-химические свойства и характер взаимодействия реагента с минералом. Поиски эффективных карбоксильных собирателей возможны за счет других эфирных и амидных производных дикарбоновых кислот, для получение которых использовалась бы более простая технологии и более дешевое и доступное сырье.

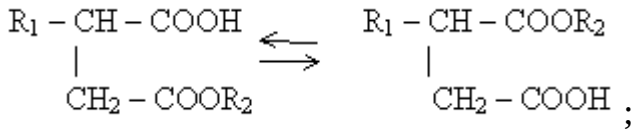
Моноалкиламиды α- алкил-(алкенил-) янтарной кислоты (АМК) обладают высокой избирательностью к апатиту при флотации сложных в минералогическом отношении руд (используется как самостоятельно, так и в смеси с другими известными жирнокислотными собирателями). Реагент АМК испытан в полупромышленных испытаниях при флотации апатит-карбонат-силикатных руд месторождения Себльявр и апатитоносных карбонатитов Ковдора. Может быть использован при флотации и других фосфорсодержащих руд [39,40,56].

Реагент КТМ (кислоты талловые модифицированные, А.С. №1528567) является продуктом термического взаимодействия жирных кислот таллового масла с карбамидом (CO) или аммиаком (NH_3). Он испытан в полупромышленных и промышленных условиях при флотации апатитонефелиновых руд (ОАО “Апатит”). Реагент используется в зависимости от сложности минералогического состава руды в различных

соотношениях с традиционными жирнокислотными собирателями, обеспечивая высокую избирательность флотации. При использовании реагента КТМ возможно получение в условиях замкнутого водооборота кондиционного апатитового концентрата (39,3% P_2O_5) при извлечении P_2O_5 до 95-96%. При одинаковых технологических показателях, в сравнении с зарубежным аналогом (типа OS), использование КТМ более эффективно за счет большей интенсификации процессов обезвоживания и водоподготовки.

Использование эфирокислот дает стабильно высокую селективность флотации апатита из труднообогатимых апатит-карбонат-силикатных и бедных руд, повышает технологические показатели обогащения. Применение эфирокислот может быть распространено на флотацию других несульфидных руд, например, баритовых, флюоритовых и других.

Собиратель ЭФК - моноалкилэфиры янтарной кислоты, имеющих общую формулу:



где R1 и R2 - углеводородные радикалы с суммарным числом атомов углерода от 16 до 24.

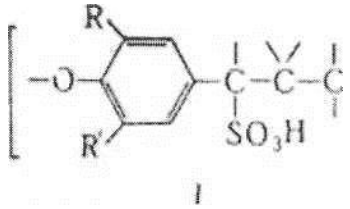
ЭФК используется самостоятельно или в смеси с традиционными жирнокислотными собирателями. На основе применения ЭФК разработана малоотходная технология комплексного обогащения апатитоносных карбонатитов Ковдора, обеспечивающая высокие технологические показатели апатитового концентрата, а также кальцитового продукта.

Собиратель ПАБС – полиалкилбензолсульфонат относится к классу высокомолекулярных алкилбензолсульфонатов. Разработан на основе нового вида сырья - полиалкилбензолов. При использовании реагента повышается избирательность процесса флотации и качество получаемых концентратов, что весьма эффективно при сравнении с

другими реагентами. Использование ПАБС дает возможность сокращения расходов талловых масел (на 30-50%) и жидкого стекла в 1,5 раза [21]. Доказана перспективность применения для флотации апатита, в условиях оборотного водоснабжения, в качестве монособирателя и в смеси с другими жирнокислотными собирателями моноэфиров алкенилянтарных кислот (ЭФК) с алкенильным радикалом и спиртовым радикалом нормального и изостроения.

Для диспергации образуемых в пульпе кальциевых мыл карбоновых кислот используется при флотации апатита регулятор ОП-4. Для неиногенных поверхностноактивных веществ типа оксиэтилированных соединений диспергирующая способность к олеату кальция возрастает с увеличением степени оксиэтилирования, что было подтверждено в ряду ОП-4 и этоксилатов изононилфенолов с усредненным числом оксиэтильных групп от 6 до 12 [13]. Наибольшей из испытанных реагентов диспергирующей способностью обладает реагент ОП-4, алкилбензолсульфокислота (АБСК) и полиэтиленгликолевые эфиры изононилфенолов (Неонолы), которые не только выполняют роль модификаторов пены, но и являются дополнительными диспергаторами воздуха и жирнокислотных собирателей. В качестве диспергаторов воздуха и кальциевых мыл жирнокислотных собирателей применяют так же моноэтиловый эфир этиленгликоля и бутилового спирта [21]. Для регулирования свойств пены рекомендуется использовать реагенты с меньшей степенью окисэтилирования: АФ 9-6 и АФ 9-9, которые более эффективно снижают пенообразование, обладая высокими диспергирующими свойствами по отношению к кальциевым мылам [5,13].

В качестве депрессоров пустой породы применяют лигносульфонаты – кальциевые, натриевые и аммониевые соли лигносульфоновых кислот общей формулы



I

где R = R^1 = H; R = -OH или алифатический радикал; R^1 = O-CH3. Молекулярная масса от 200 до 200000 и выше. Лигносульфонаты с молекулярной массой от 5000 обычно состоят из линейных молекул, с более высокой молекулярной массой - из разветвленных молекул [8,9,98].

Лигносульфонаты - это анионные ПАВ, входящие в состав сульфит-спиртовой барды [9]. В воде они обычно находятся в коллоидном состоянии и незначительно понижают поверхностное натяжение воды, создавая стойкие эмульсии и пены. Сульфит-спиртовая барда это более мягкий депрессор, она не влияет на флотацию апатита, но достаточно активно депрессирует кальцит и форстерит. Это свойство было использовано при разработке технологии флотации апатитсодержащего сырья из техногенных месторождений [13].

В качестве реагентов-депрессоров могут использоваться реагенты: Cyquest 4000; Cyquest 6000; ЖС (жидкое стекло) [105]. По результатам проведенных исследований в качестве реагентов-депрессоров рекомендованы: Cyquest 4000; ССБ. Оптимальные расходы выбраны по графикам извлечения и содержания пятиокиси фосфора в концентрате и составили: Cyquest 4000 - 340-360 г/т; ССБ - 400-430 г/т.

В качестве реагентов-регуляторов испытаны: OP D 202; Неонол АФ 9-8; Orepref F-583. По результатам исследований в качестве реагентов-регуляторов рекомендованы: OP D 202; Неонол АФ 9-8 (табл. 1.4). Оптимальные расходы выбраны по графикам извлечения и содержания пятиокиси фосфора в концентрате и составили: OP D 202 - 80-90 г/т; Неонол АФ 9-8 - 80-90 г/т [13,105].

Таблица 1.4. – Оптимальные реагентные режимы флотации с использованием рекомендованных реагентов [13]

№	Расходы реагентов				Значения критерия оптимизации Z
	Собирателя	Вспениватель	Депрессор	Регулятор	
1	Reagent S-9849 – 210 г/т	М-246 – 120 г/т	Cyquest 4000 – 350 г/т	Неонол АФ 9-8 (80-90).	41,85
2	Reagent S-9849 – 210 г/т	Aerofroth 68 - 100 г/т;	ССБ – 400 г/т	OP D 202 - 820 г/т	41,90
3	ЖКТМ - 360 г/т	Aerofroth 88 - 103 г/т.	ССБ – 410 г/т	OP D 202 - 820 г/т	41,92
4	Aero 726 – 185г/т.	Aerofroth 68 - 105 г/т;	Cyquest 4000 – 350 г/т	Неонол АФ 9-8 (80-90).	42,07
5	ЖКТМ - 350 г/т	М-246 - 120 г/т	Cyquest 4000 – 340 г/т	OP D 202 - 820 г/т	42,03
6	Aero 726 – 190 г/т.	Aerofroth 88 - 100г/т.	ССБ – 400 г/т	Неонол АФ 9-8 (80-90).	41,98

Для повышения эффективности собирателя и более полного восстановления поверхностных свойств флотируемых минералов было предложено применение реагентов серии Неонол [13].

Задача повышения эффективности флотации апатита из шламовых классов техногенного сырья была решена путем применения схем, предусматривающих обновление поверхности измененных зерен

минералов и применения реагентов-регуляторов коллоидно-дисперсного состояния дисперсных систем [13,14].

В качестве флотационных реагентов использовались: жирнокислотная фракция таллового масла (ЖКТМ), регулятор пенообразования М-246, регулятор среды – кальцинированная сода, депрессор породных минералов - сульфит-спиртовая барда (ССБ), и регулятор коллоидно-дисперсного состояния Неонол АФ 9-8. Выбор рационального реагентного режима осуществлялся путем статистической обработки результатов опробования технологического процесса в условиях варьирования основных параметров процессов измельчения, классификации и флотации. В результате построения и анализа зависимостей показателей процесса от его параметров были выбраны рациональные интервалы расходов реагентов: ЖКТМ – 300 - 350 г/т; кальцинированной соды – 360-400 г/т; Неонола АФ 9-8 – 70-90 г/т; ССБ – 300-360 г/т. При повышении массовой доли шламовых классов и содержания в них пятиокиси фосфора рекомендовалось увеличение расхода ССБ и Неонола на 10-15% при добавлении в процесс сгущения флокулянта [14].

1.2. Сгущение шламов при обогащении несульфидных руд

Для процессов обезвоживания продуктов обогащения применяются коагулянты и флокулянты. Из-за малой изученности их действия [3,15,20,108] при флотации ранее флокулянты практически не применялись.

Сгущение и обезвоживание основываются на трёх фундаментальных механизмах флокуляции: нейтрализации заряда, мостикового и заплаточного. Механизм нейтрализации заряда возможен, когда электростатическое отталкивание между частицами снижается при адсорбции электролитов или полиэлектролитов противоположного заряда. Когда заряд нейтрализован, частицы могут приблизиться

настолько, что преобладают молекулярные силы притяжения, которые и вызывают флокуляцию [33].

Мостиковый механизм возможен, если адсорбируемый на частице полимер может протянуться в окружающий раствор и адсорбироваться и на другой частице. Формируются физические мостики [25].

При механизме заплаточной флокуляции возникает неравномерное распределение заряда по поверхности, вызванное адсорбцией отдельных «заплат» полиэлектролита на поверхности частиц. Флокуляция в этом случае возникает из-за притяжения между адсорбированными «заплатами» и площадками поверхности других частиц, где нет полиэлектролита.

Для многокомпонентных систем возможны комбинации этих трех базовых механизмов [20,51,114,117].

Одновременно с процессами флокуляции могут протекать процессы гидрофобизации и флотации минералов [25]. Происходит взаимное влияние между ПАВ и полимерными флокулянтами на поверхности минералов [98].

Полимерные флокулянты широко применяются при очистке питьевых и сточных вод [90]. В молекулах флокулянтов четырехвалентные атомы углерода соединены между собой ковалентными связями под углом 109° и образуют зигзагообразные цепи. На этих цепях есть ответвления боковых или функциональных групп, которыми макромолекула закрепляется на частицах [29,34,92,93].

Конфигурация полимерных цепей в растворах зависит от сочетаний характеристик среды и функциональных групп макромолекул флокулянтов. При диссоциации функциональных групп углеводородная цепь выпрямляется и приобретает фибриллярную форму [34,108,109].

Если нет электростатического отталкивания между недиссоциированными боковыми группами, то действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса, и полимерная молекула приобретает форму диффузного клубка (глобулярная форма). Какая из форм

преобладает (фибриллярная или глобулярная) можно определить измерениями вязкости растворов или прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [29,34].

Полимеры заплаточной модели - это высокозаряженные и сильно разветвлённые, но относительно ограниченные по молекулярному весу полимеры. Это полиамины, полиэтиленамины, полиамидамины, поли-DADMAC (хлорид диаллил-диметил-аммония). Их применяют для сгущения и обезвоживания, из-за образования слабых связей между флокулами [20,51,115,116,117].

Пример мостикового полимера – полиакриламид с большим молекулярным весом. При образовании физических мостиков образуются крепкие флокулы. Он может быть катионным или анионным в зависимости от химических свойств среды. [46].

Так же используются двойные полимерные системы, такие как: катионный крахмал и анионный полиакриламид; катионный полиакриламид и анионный полиакриламид; полиэтиленимин и анионный полиакриламид.

Катионный компонент добавляют первым, чтобы образовались катионные заплаты на поверхности, действующие как точки притяжения для анионного полиакриламида, что обеспечивает мостиковый механизм флокуляции [46-48].

Существуют системы, которые действуют по механизму сетевой флокуляции. Механизм действия этих систем до конца не ясен и мало изучен [118].

Для возникновения флокуляции необходимое условие- это адсорбция одной макромолекулы или ассоциата макромолекул на нескольких частицах и образования хлопьев, связанных между собой полимерными мостиками [117,118].

Скорость флокуляции зависит от числа частиц, расстояния, на которое они должны приблизиться, чтобы произошла адсорбция, области

действия аттракционных сил и скорости движения частиц, которая определяет вероятность их сближения [111,113].

Частицы должны сблизится на расстояние, достаточное для проявления действия аттракционных сил. Это происходит из-за проявления броуновского движения, перемещения частиц с микровихрями, возникающими при механическом перемешивании, разной скорости движения частиц при оседании, и при вращении и движении свободных сегментов адсорбированных макромолекул.

Эффективное обогащение шламовых фракций при использовании процесса флотации возможно при сгущении пульпы до плотности 30-40% твердого [53]. Проведенными исследованиями показано, что необходимая плотность сгущенного продукта достигается при использовании различных типов коагулянтов и флокулянтов. Были исследованы коагулянты (железный купорос, алюмокремниевый коагулянт - флокулянт АККФ), катионные флокулянты (DB-45, FLOPAM FO-4440), неионогенный и анионный флокулянт на основе полиакриламида (ПАА, «Праестол-2530») [46,47,48].

Для исследования физико-химических процессов коагуляции и флокуляции шламов в работе применялась лабораторная установка с механическим перемешиванием и последующим отстаиванием пульпы в 6-ти стаканах, позволяющая определить параметры процесса сгущения шламовых продуктов: высоты осветленной зоны и скорости осаждения твердого. После разделения исходного питания и декантации слива определялись параметры процесса сгущения в динамическом режиме.

Результаты экспериментов позволили определить начальную скорость осаждения шламов при использовании различных коагулянтов и флокулянтов. Доказано, что наибольшую степень осаждения (высоту осветленного слоя) при продолжительности опыта 15 мин можно достигнуть с применением реагентов DB-45, АККФ и «Праестол-2530» [82].

Более объективным является сравнение способности к сгущению в скоростном режиме осаждения, применяемом при использовании радиальных сгустителей небольшого объема. Скоростному режиму соответствует продолжительность осаждения около 8 мин. В скоростном режиме флокулянт анионоактивного типа «Праестол-2530» оказался наиболее эффективным для сгущения шламов [82].

Результаты лабораторных исследований по изучению влияния флокулянтов на степень осаждения шламов подтверждают значительное увеличение скорости осаждения твердого при добавлении флокулянтов на основе полиакриламида: ПАА и «Праестола» анионного типа с относительно высокой концентрацией ионогенных групп - от 18 до 40%.

При гидравлической классификации по крупности протекает одновременный процесс гравитационного обогащения продуктов разделения, обусловленный переходом в пески более плотных зерен фосфатных минералов [1,53]. Естественное «обеднение» шламовых фракций фосфатными минералами в процессе их последовательной классификации в гидроциклоне и сгустителе значительно усиливается при применении анионного флокулянта. При использовании анионного флокулянта «Праестол-2530» достигается снижение массовой доли пятиокиси фосфора в сбрасываемых шламах с 13,5 до 11,5% и повышение массовой доли пятиокиси фосфора с 18,5 до 19% [84].

1.3 Теория селективной флокуляции

Селективная флокуляция является эффективным и до конца не изученным и не реализованным методом повышения эффективности флотации различных типов руд. В первую очередь это касается тонких классов, характеризующихся трудной флотируемостью [6,11,16,23,41,75,100]. Селективная флокуляция достигается различными путями за счет избирательной адсорбции флокулянта на поверхности

отдельно взятых частиц и предотвращения адсорбции реагента на поверхности других частиц [23,94,101].

При проведении процесса селективной флокуляции в суспензию, как правило, одновременно с флокулянтом (или до его введения) добавляются также диспергаторы - вещества, стабилизирующие частицы неагрегируемых компонентов и способствующие их сохранению в дисперсном состоянии.

В качестве диспергатора обычно применяют реагенты, адсорбция которых приводит к возрастанию отрицательного электрокинетического потенциала поверхности твердых частиц. Такими реагентами являются сульфид натрия, жидкое стекло, едкий натр, из полимерных стабилизаторов – соли карбоксил-метилцеллюлозы, полиметакрилат, гумат натрия [21]. Желательно, чтобы с ионами, входящими в состав решетки других разделяемых минералов, диспергатор не давал прочных химических соединений [2,39,40].

Необходимым условием селективной флокуляции является подбор подходящего флокулянта и хорошее кондиционирование пульпы [108,112]. Для достижения эффективного разделения минеральных частиц помол должен быть хорошо разбавлен водой, а все частицы отходов приведены к одинаковому знаку заряда (это осуществляется за счет применения диспергаторов или регулирования pH среды).

Суспензия должна быть достаточно седиментационно устойчивой, чтобы отделить образующиеся в результате селективной флокуляции агрегаты от остальных частиц, иначе возникает гетерокоагуляция. Флокулянт подается в виде разбавленного раствора. Степень разбавления реагента и интенсивность перемешивания зависят от химической природы, концентрации и степени измельчения твердой фазы [78].

После введения флокулянта интенсивность перемешивания убавляется до минимума, и пульпа «кондиционируется» таким образом, чтобы флокулы начинали осаждаться. На этой стадии флокулы увеличиваются в размерах, а механически захваченные частицы могут

освободиться от основной массы сфлокулированных частиц. При слабом перемешивании рыхлые флокулы распадаются и вновь формируются, что способствует получению однородных по составу агрегатов [79].

При проведении процесса селективной флокуляции формирование крупных и плотных флокул нежелательно. В этом случае трудно обеспечить отделение от них захваченных и вкрапленных примесей. Степень селективности уменьшается и при высокой плотности пульпы. К улучшению разделения приводит промывка флокул восходящим потоком свежей воды [104]. Такой же эффект достигается повторным диспергированием и флокуляцией суспензии при дополнительном введении небольших количеств реагента: подобные чередования циклов повторяются один-два раза [104].

Добавка жидкого стекла изменяет свойства угольно-глинистых дисперсий, повышает степень гидратированности поверхности и влияет тем самым на эффективность флокуляции [7,44].

Для селективной флокуляции, протекающей в условиях неустановившегося равновесия адсорбции полимера на частицах, достаточно иметь различие в скорости адсорбции макромолекул на поверхности различных разделяемых минералов [6,11,116].

Наиболее эффективными являются катионные флокулянты при значительном содержании в воде тонкодисперсных минеральных частиц (-50 мкм). Соли, как коагулянты, повышают результативность действия полимерных флокулянтов (этому способствуют сульфаты и хлориды двухвалентных металлов), напротив присутствие гидрокарбонатов натрия и калия приводит к пептизации твердой фазы. [10]. Дисперсионная среда с низкой концентрацией солей повышает размокаемость породы, а при наличии значительного количества ионов натрия увеличивается пептизация частиц до тонкодисперсного состояния.

Поэтому необходимо было исследовать процессы пептизации и седиментации шламов, выявить наиболее эффективные полимеры для

этих процессов и определить оптимальные концентрации флокулянтов и диспергаторов [112,114].

Для возникновения селективного агрегата из малозольных частиц необходимо обеспечить избирательную агрегацию частиц и стабилизацию глинистых дисперсий. Особое внимание необходимо уделять таким свойствам водорастворимых полимеров, как адсорбция их на разделе фаз, механизм их действия при различной стабилизации суспензии [40]. Это достигается благодаря добавкам флокулянтов, а также стабилизатора, предотвращающего агрегирование разнородных частиц. В качестве диспергатора пустой породы эффективно примененение жидкого стекла в при концентрации 10-60 мг/л [44].

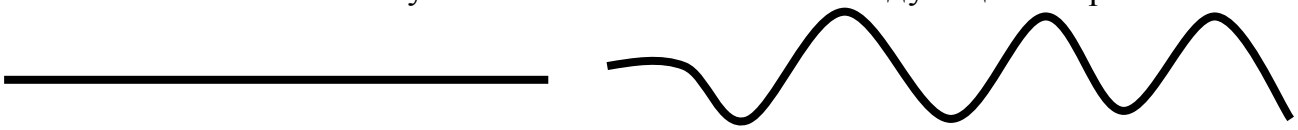
Неионогенные ПАВ (НПАВ) это - вещества, молекулы которых не диссоциируют. Примером неионогенных ПАВ являются соединения, получаемые при взаимодействии одной молекулы высокомолекулярного спирта (или другого органического соединения – кислоты, фенолов) с несколькими молекулами окиси этилена:

$$C_nH_{2n+1}OH + mCH_2 - CH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$$

$$\backslash \quad /$$

$$O$$

Схематически молекулы НПАВ обозначают следующим образом:



углеводородный радикал оксиэтиленовая цепочка

НПАВ могут быть использованы в сочетании с ионогенными ПАВ.

Наряду со структурно – механическими свойствами (высокая вязкость и прочность), стабилизирующее действие этих слоев обусловлено расклинивающим давлением. Низко- и высокомолекулярные ПАВ, создающие структурно-механический барьер, называются стабилизаторами. Адсорбционные слои структурируются вследствие

ориентации молекул и боковой когезии (в результате притяжения диполей полярных групп соседних молекул, образования водородных связей или гидрофобного взаимодействия неполярных групп). Прочность таких слоев увеличивается во времени, достигая предельного значения лишь через несколько часов, что обусловлено малыми величинами коэффициентов диффузии макромолекул и медленной ориентацией их на границе раздела фаз [93,111].

Макромолекулы полимеров могут развертываться в адсорбционном слое, таким образом, что гидрофильные части обращены к водной фазе, образуя в ней свободные петли и складки сегментов цепей. Адсорбционные макромолекулярные слои являются весьма сильным фактором стабилизации, обеспечивающим устойчивость дисперсной системы даже при очень высоких концентрациях дисперсной фазы [114].

Молекулы таких ПАВ обычно состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих веществ. Такими группами обычно являются гидроксильные или эфирные группы.

Адсорбция молекул неиногенных ПАВ из водных растворов на поверхности разделяемых частиц превращает гидрофобные поверхности в гидрофильные и наоборот [2].

Оксиэтиленовая цепь обладает некоторой гидрофильностью вследствие взаимодействия эфирного атома кислорода с молекулами воды. Наряду с гидратносвязанной водой оксиэтиленовая цепь, которая имеет достаточную длину и образует в растворе клубки, связывает воду также и за счет энтропийного эффекта. Поэтому продукты присоединения, начиная с некоторого определенного числа оксиэтиленовых групп, которое зависит от молекулярного веса и строения гидрофобной части молекулы, приобретают растворимость в воде [92,93].

Существенным преимуществом оксиэтилированных ПАВ является возможность при их синтезе регулировать гидрофильность путем изменения не только числа атомов углерода в гидрофобной цепи, но и числа оксиэтиленовых групп. Благодаря этому можно получать вещества с заранее выбранными свойствами, рассчитанными на конкретную область применения. Другой особенностью этих веществ является то, что они не образуют соли и поэтому хорошо растворимы в жесткой воде [34].

Еще большего развития достигают сольватные соли в результате адсорбции длинноцепочечных ПАВ и, в особенности, макромолекул ВМС. Огромные размеры молекул, несущих собственные сольватные оболочки, создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватные слои большой протяженности и плотности, которые перекрывают не только первую, но во многих случаях и вторую потенциальную яму. Устойчивость таких сильно лиофилизированных дисперсий близка к устойчивости лиофильных систем [29,34,92,93].

Многочисленные исследования свойств адсорбционно-сольватных слоев, проводившиеся П.А. Ребиндером и его школой, показали, что эти структуры следует рассматривать в случае адсорбции ВМС - как лиофильные пленочные студни [92,93]. Такие слои обладают сопротивлением сдвигу, упругостью и высокой вязкостью и не успевают «выдвигаться» за короткое время столкновения частиц, образуя, таким образом «структурно-механический барьер», препятствующий контакту частиц. П.А. Ребиндер подчеркивает, что наряду с этим, для стабилизации весьма важно, чтобы величина σ на наружной поверхности адсорбционно-сольватного слоя была мала и не резко возрастала на подступах к частице. В противном случае, при наличии хотя и структурированной, но лиофобной (а не лиофильной) оболочки, коагуляция происходит путем сцепления оболочек [34].

1.4. Регулирование агрегативной устойчивости дисперсных и коллоидно-дисперсных систем при флотации

Устойчивость дисперсных систем характеризуется постоянством дисперсности (распределения частиц по размерам) и концентрации дисперсной фазы (числом частиц в единице объема). Наиболее значима проблема устойчивости лиофобных дисперсных систем [93].

Выделяют седиментационную устойчивось и агрегативную (устойчивость к коагуляции) [29].

Седиментационная устойчивость - это способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц дисперсной фазы по объему системы, т.е. способность системы противостоять действию силы тяжести.

Агрегативная устойчивость - это способность дисперсной системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т.е. размеры частиц дисперсной фазы и их индивидуальность.

В агрегативно устойчивых системах контакты между частицами не возникают и частицы сохраняют свою индивидуальность во времени. При нарушении агрегативной устойчивости дисперсной системы частицы, сближаются благодаря процессу броуновского движения, соединяются. Скорость агрегации становится значительно больше скорости деагрегации. Между твердыми частицами возникают непосредственные точечные контакты, которые затем превращаются в фазовые (когезионные) контакты. Для таких систем потеря агрегативной устойчивости означает и потерю седиментационной устойчивости.

Для сохранения агрегативной устойчивости и длительного существования лиофобных дисперсных систем необходима стабилизация. Стабилизаторы: низкомолекулярные электролиты, ПАВ, ВМС. В теории устойчивости ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека) основная роль отводится ионно-электростатическому фактору стабилизации, который обеспечивается электростатическим отталкиванием диффузионных

частей ДЭС. На некотором расстоянии между частицами отталкивание диффузионных слоев обеспечивает наличие минимума на потенциальной кривой. При этом сама устойчивость определяется высотой энергетического барьера. При введении в дисперсную систему в качестве стабилизатора ПАВ фактором стабилизации может быть «термодинамическая упругость» пленок среды, разделяющей частицы. Гидродинамическое сопротивление вытеснению жидкой дисперсионный среды из прослойки между сближающимися частицами - один из кинетических факторов стабильности [34].

Структурно-механический фактор стабилизации по П.А. Ребиндеру возникает при образовании на межфазной границе полимолекулярных защитных слоев из мицеллообразующих ПАВ, высокомолекулярных соединений. Для изучения устойчивости совместно с другими методами, используются методы седиментационного анализа [92].

В суспензиях, размеры частицы в которых лежат в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ см, наблюдается установление диффузионно-седиментационного равновесия. В суспензиях с частицами больших размеров, происходит быстрая седиментация [93].

Относительная устойчивость суспензии (ОУС) - это способность системы в течение определенного времени сохранять неизменной свою структуру, т.е. размеры частиц и их равномерное распределение в объеме системы.

Устойчивость суспензий усиливается в присутствии стабилизаторов- низкомолекулярных электролитов, ПАВ, ВМС [92,93]. Механизм их стабилизирующего действия различен, в зависимости от природы стабилизатора реализуется один, а чаще несколько факторов устойчивости. Стабилизирующее действие ПАВ определяется их способностью адсорбироваться на межфазной поверхности.

Исследованиями в смежных областях науки и техники установлено, что водорастворимые неионогенные ПАВ позволяют стабилизировать эмульсии высоковязких, слаборастворимых в воде реагентов.

Эффективность действия реагентов при флотации апатита может быть улучшена за счет использования реагентов -модификаторов такого типа [8,12].

Достоинством оксиэтилированных алкилфенолов является их относительно низкая температура застывания, делающая возможным их применение при низких температурах пульпы, характерных для зимнего периода эксплуатации.

Одной из функций используемого при промышленной флотации апатита регулятора ОП-4 является диспергация образуемых в пульпе кальциевых мыл карбоновых кислот. Известно, что для неиногенных ПАВ типа оксиэтилированных соединений диспергирующая способность к олеату кальция возрастает с увеличением степени оксиэтилирования. Это было подтверждено в ряду ОП-4 и этоксилатовизононилфенолов с усредненным числом оксиэтильных групп от 6 до 12 включительно [13,21].

Данные показывают, что при концентрации ионов Ca^{+2} в растворе от 4,1 до 15,6 мг-экв/л диспергирующая способность Неонолов в 1,5 – 2,3 выше по сравнению с ОП-4. Полученные показатели апатитовой флотации смесью жирнокислотных собирателей (40% ДТМ, 23% ХТМ, 37% ЛТМ) в условиях содержания в воде от 5 до 30 мг/л и более катионов кальция соответствуют их диспергирующему действию. Разработанный способ флотации апатитовых руд в условиях водооборота, предусматривает использование вместо реагента ОП-4 оксиэтилированных алкилфенолов (Неонолов) [13].

Задача эффективного обогащения тонких классов апатит-штафелитовых руд может быть решена путем комбинирования процессов селективной флотации и флокуляции на основе применения новых технологических схем и режимов. Научной основой для решения поставленной задачи являются разработанные методики исследования состава и свойств дисперсных водно-минеральных систем и физико-

химического механизма взаимодействия реагентов с минералами апатитсодержащих руд [15,20,53]. Поставленная задача является актуальной для предприятий, вовлекающих в переработку труднообогатимые типы фосфатных руд, и ее решение позволит повысить полноту извлечения полезных компонентов и повысить технико-экономические показатели их обогащения.

Применение гидрофилизированных флокулянтов ряда анионактивных сополимеров акриламида с заданной степенью ионности, обеспечивает эффективное сгущение, дефлокуляцию и флотацию тонких классов апатита и штаффелита.

Объективную оценку интенсивности процесса селективной флокуляции можно дать с использованием критерия селективности флокуляции ($К_{сф}$), который рассчитывался по уравнению:

$$К_{сф} = \beta_{P2O5сгущ} / \beta_{P2O5слив} \quad (1.1)$$

где $\beta_{P2O5сгущ}$ – массовая доля пятиокиси фосфора в сгущенном продукте; $\beta_{P2O5слив}$ - массовая доля пятиокиси фосфора в сливе.

Результаты лабораторных исследований подтверждают значительное увеличение скорости осаждения твердого при добавлении флокулянтов на основе полиакриламида: ПАА и «Праестол» анионного типа. Проведенными исследованиями было показано, что эффект селективной флокуляции усиливается с увеличением степени ионногенности флокулянта до уровня 30-35%, после чего начинает уменьшаться [112]. Полученные результаты позволили рекомендовать интервал значений ионногенности флокулянта от 17 до 35% как рациональный с позиции максимальной скорости сгущения и проявления эффекта селективной флокуляции [111].

Выводы к главе 1.

1. Шламистые апатитсодержащие руды относятся к средне и трудно обогатимым. Для всех типов руд первичные шламы представлены преимущественно монтмориллонитом, каолинитом, вермикулитом и существенно обеднены фосфатными минералами относительно рудной массы в целом. В АШР вторичные шламы (класс крупности -20 мкм) представлены преимущественно штаффелитом (33-38%), апатитом (24-28%), вермикулитом (20-24%), другими породными минералами (20-29%). Шламовые классы измельченных руд (-20 мкм) по содержанию пятиокиси фосфора на 12-15% выше чем более крупных классах.

2. Результаты флотационных исследований показали, что зависимости извлечения апатита и штаффелита от размера зерен в классе крупности носят традиционный характер, характеризующийся пониженным извлечением мелких (менее 20 мкм) и крупных (более 160 мкм) зерен как апатита, так и штаффелита. Штаффелит обладает пониженной флотируемостью относительно апатита (на 3-5%). Это обусловлено в первую очередь тем, что тонкие классы апатита и франколита в наибольшей степени образовались при измельчении зерен, существенно нарушенных вследствие гипергенных изменений в рудах.

3. В течение последних лет ОАО «Ковдорский ГОК» перерабатывает лежалые пески магнитообогатительной фабрики (МОФ) прежних лет складирования с целью получения апатитового и бадделеитового концентратов. В последние годы наблюдается снижение технико-экономических показателей переработки, что обусловлено вовлечением в переработку сильноошламованных лежалых хвостов.

4. Причинами потерь апатита и снижения качества концентрата при флотационном обогащении складированных хвостов «Ковдорского ГОКа» являются высокая степень гипергенных изменений, приведшая к изменению поверхности и увеличению доли трудно флотируемых тонких классов апатита и породных минералов.

5. Схема обогащения складированных хвостов «Ковдорского ГОКа», включающая операции обесшламливания, доизмельчения, оттирки, магнитной сепарации и флотации, позволяет получить кондиционный концентрат при приемлемой с экономической точки зрения степени извлечения ценных компонентов. В ходе промышленной эксплуатации разработанной схемы и технологического режима было установлено, что тонкие классы фосфатных минералов обладают пониженной флотируемостью, и, в случае существенного увеличения массовой доли шламовых классов, показатели флотации заметно снижаются: извлечение апатита падает на 2,5 – 5% при уменьшении массовой доли пятиокиси фосфора в концентрате на 1,5 – 3%.

6. Задача повышения эффективности флотации апатита из шламовых классов техногенного сырья была решена путем применения схем, предусматривающих обновление поверхности измененных зерен минералов и применения реагентов-регуляторов агрегативного состояния дисперсных систем, в первую очередь сфлокулированных шламовых классов.

7. Перспективными реагентами для флотации апатита являются оксиэтилированные моноалкилфенолы, что обусловлено их высокой диспергирующей способностью. Известен способ флотации апатитовых руд в условиях водооборота, предусматривающий использование вместо реагента ОП-4 регентов типа Неонол с содержанием оксиэтильных групп от 6 до 12 включительно. Применение таких реагентов может быть перспективно и для флотации поверхностно-измененных фракций .

8. Решение задачи повышения эффективности селективной флокуляции может быть достигнуто за счет обеспечения избирательной адсорбции флокулянта на поверхности части минералов и предотвращения адсорбции реагента на поверхности других минералов. Для достижения поставленной цели могут быть использованы химические методы регулирования агрегативной устойчивости твердой фазы.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ

В работе использованы методы ИК-спектрометрии, химического, дисперсионного, седиментационного анализа, флотационных исследований, лабораторных и промышленных технологических исследований, математического планирования и обработки результатов экспериментов.

2.1. Инфракрасная спектроскопия

С помощью метода инфракрасной спектроскопии возможно получить информацию о структуре и положениях молекул относительно друг друга и относительно адсорбента [39].

В результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемого объекта образуются полосы поглощения. Спектральные характеристики каждой молекулы обладают большой индивидуальностью, зависят от геометрии строения, масс, распределения заряда и других свойств атомов, ее составляющих, именно этим и объясняется их важность для идентификации и изучения строения соединений.

На интенсивности полос поглощения, в зависимости от концентрации вещества в пробе (по закону Бугера-Ламберта-Бера), основана количественная связь между интенсивностью прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество.

Метод инфракрасной спектроскопии применяется при изучении структурных особенностей органических и неорганических веществ.

Данный метод применяется для идентификации чистых веществ в смесях, для чего используется ЭВМ или системы искусственного интеллекта (для идентификации новых веществ). Идентификация проводится на основе сравнения теоретических спектров молекулярных структур с экспериментальными данными, то есть, на решении обратных спектральных задач [40,64].

Важно отметить, что одним из главных преимуществ ИК-спектроскопии перед спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой областях является возможность проследить изменения всех основных типов связей в молекулах исследуемого вещества. При применении ИК-спектроскопии каждой химической группировке органической молекулы соответствует определенный набор полос поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочниках, однако стоит отметить, что в процессе снятия инфракрасного спектра создаются помехи на определенных длинах волн, связанные с поглощением электромагнитного излучения растворителем.

Для снятия ИК-спектров в работе применялся изготовляемый серийно двухлучевой отечественный прибор ИКС-14А (рис. 2.1), предназначенный для регистрации спектров поглощения в области от 0,75 до 25 мк.

Работа прибора по двух лучевой схеме основана на нулевом методе. Радиация от источника излучения 1 направляется с помощью зеркал 2 - 5 по двум каналам: в одном канале (I) помещается исследуемый образец (6), в другом (II) - фотометрический клин (7) и образец сравнения (8).

С помощью прерывателя (9) пучки света из каналов I и II попеременно проходят через диспергирующую систему монохроматора, образуемую призмой 10 из солей LiF, NaCl или KBr, разлагаются в спектр и поступают на приемник радиации болометр (11).

а.

б.

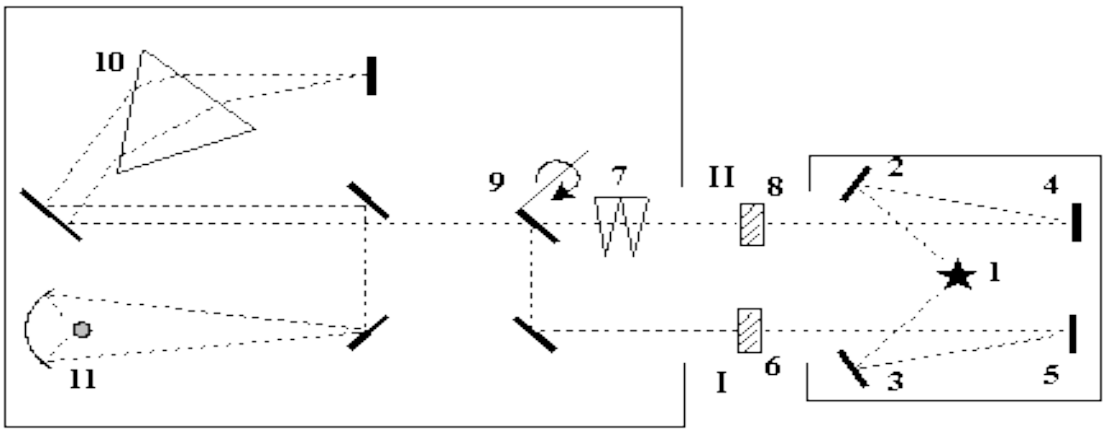


Рис. 2.1. Внешний вид (а) и оптическая схема (б) спектрофотометра ИКС-14А

Методика приготовления проб следующая. Навеску твердого вещества (1-3 мг) тщательно смешивают в вибромельнице со спектроскопически чистым бромидом калия (150-200 мг). Далее смесь прессуют при давлении 7,5-10 т/см^2 в течение 2-5 мин под вакуумом 2-3 мм рт. ст. Спектр полученного образца снимают относительно диска, приготовленного по той же методике из чистого KBr, помещенного во второй канал прибора.

2.2. Методики седиментационного анализа суспензий в стационарном и восходящем потоке жидкости с разделением системы на фракции

Последовательность операций для определения гранулометрического анализа проб измельченной руды предполагает использование методов просеивания и дисперсионного анализа [35]. Граница применимости этих методов лежит в области 40 мкм.

Для изучения гранулометрического состава и устойчивости дисперсных систем наряду с другими методами, используются методы седиментационного анализа, большинство которых основано на применении закона Стокса, по которому сила сопротивления f движению шарообразной частицы в жидкости выражается зависимостью [20,71]:

$$F = 6\pi\eta r u \qquad (2.1)$$

где η - вязкость жидкости, r – радиус частиц, u – скорость движения частицы.

Изначально движение частицы происходит с ускорением, однако при возрастании скорости движения частицы, согласно уравнению (2.1), увеличивается сопротивление среды, ускорение уменьшается и в некоторый момент времени становится равным нулю. Равновесная скорость частиц определяется по уравнению:

$$u = 2/9\ gr^2(d\text{-}d_1)/\eta \qquad (2.2)$$

Или, по уравнению (2.2) относительно скорости восходящего потока рассчитывается граничный радиус зерна.:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(d - d_1)g}} \qquad (2.3)$$

Из уравнения (2.2) следует, что скорость седиментации зависит от радиуса частиц, вязкости среды и разности плотностей диспергированного вещества d и дисперсионной среды d_1. Когда плотности частиц дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды ($d>d_1$), происходит седиментация частиц и образованием осадка.

Метод седиментационного анализа гранулометрического состава основан на том, что в восходящем потоке жидкости могут оседать только те частицы, скорость оседания которых больше линейной скорости потока. Частицы же с меньшей скоростью оседания будут уноситься потоком.

При поддержании в рабочем пространстве анализатора строго определенной скорости восходящего потока жидкости через некоторое время в нем не останется частиц, скорость оседания которых меньше скорости потока жидкости. Таким образом из полидисперсной системы можно выделить фракцию, содержащую наиболее мелкие частицы.

Затем, повышая скорость потока жидкости, выделяют следующую фракцию с большими частицами. Когда в сосуде не останется частиц, скорость оседания которых меньше данной скорости потока, последнюю снова увеличивают и т. д. Меняя скорость потока жидкости, можно разделить полидисперсную систему на фракции и определить их процентное содержание в системе [58,78].

Расчет скорости оседания частиц с определенным эквивалентным радиусом (известный размер частиц), следовательно, и линейной скорости восходящего потока жидкости проводят по уравнению 2.2.

Зная линейную скорость восходящего потока жидкости, можно определить объемную скорость, т.е. количество жидкости, которое надо пропустить в 1 минуту через сосуд с суспезией для достижения скорости восходящего потока:

$$\nu_м = 60*V*S \ \ см^3/мин \qquad (2.4)$$

где V -скорость, вычисленная по уравнению (2.2), см/сек; S-площадь поперечного сечения сосуда, в котором проводиться анализ, $см^2$

Прибор для осуществления методики (рис. 2.2) включает несколько соединенных друг с другом сосудов разного диаметра. Суспензию первоначально помещают в сосуд наименьшего сечения. Жидкость, поступающая в него со строго определенной скоростью, перетекает в больший сосуды (с большим поперечным сечением) и далее в еще более большие сосуды со все убывающей скоростью, и это дает возможность разделить полидисперсную систему на отдельные фракции [62]. Разделение заканчивается после того, как в вытекающей из последнего сосуда жидкости не будет взвешенных частиц. Прибор разбирают и определяют процентное содержание отдельных фракций.

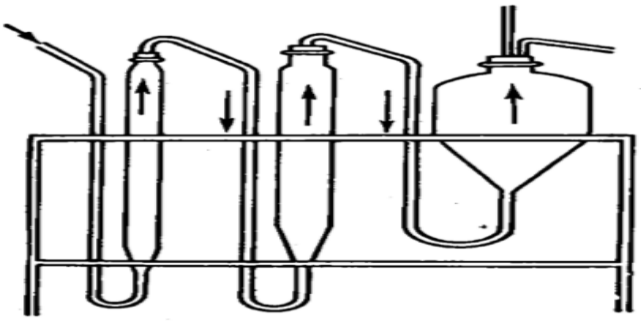


Рис. 2.2. Схема установки для седиментационного анализа суспензий в восходящем потоке жидкости

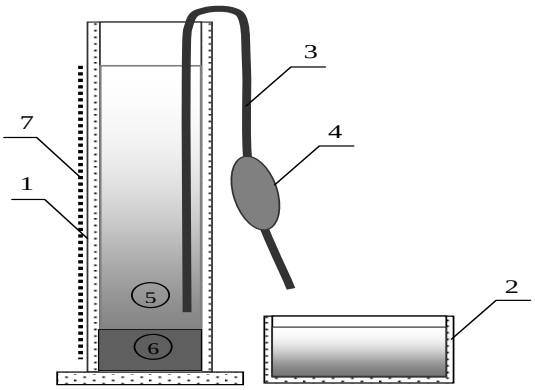


Рис. 2.3. Схема установки для исследования устойчивости дисперсных систем: 1 – цилиндр; 2 – приемник слива; 3 – сильфон; 4 – насос; 5 – осветленный (шламовый) слой; 6 – песковый слой, 7 - анализатор высоты границы разделения

Для исследования агрегативной устойчивости дисперсных систем используется метод измерения скорости осаждения и шламового анализа [16,86]. Схема установки представлена на рис. 2.3.

Установка состоит из стеклянного цилиндра (1), приемника слива (2), и сильфона для отбора шламовой фракции (3,4), блока фиксации границы разделения осветленная жидкость (5) – осадок (6), анализатора высоты границы разделения (ленты с нанесенной разметкой) (7). Методика исследований включала операции по подготовки исследуемой пробы, загрузки в цилиндр (1), взмучивания пробы при помощи штока с перфорированной секцией, несколько меньшего диаметра, чем внутренний диаметр цилиндра, отстаивание суспензии в течение заданного времени (15 минут), непрерывного измерения высоты границы осветленная жидкость - осадок и отбора в завершающей стадии опыта осветленного слоя (5) сильфоном (3) в приемник (2). Отобранная проба обезвоживалась, взвешивалась и исследовалась на содержание пятиокиси фосфора.

2.3. Методики технологических исследований процесса флотации

2.3.1. Исследование процессов сгущения шламов

Для достижения эффективного обогащения шламовых фракций при флотации возможно использовать предварительное сгущение пульпы до плотности 30-40% твердого. Необходимая плотность сгущенного продукта достигается с использованием различных типов коагулянтов и флокулянтов, что подтверждают результаты ранее проведенных испытаний. Задача исследований состояла в установлении закономерностей процесса сгущения и флотации с применением наиболее эффективных флокулянтов.

Наиболее распространенными являются методы измерения процессов седиментации путем перемешивания, встряхивания и толчения. Метод испытаний был модифицирован для оценки эффективности флокулянтов при сгущении шламов [16,86].

Результаты опытов заносились в журнал испытаний, в котором результаты представлялись в виде кривых осаждения. Дополнительно оценивалось влияние на процесс исходных характеристик суспензии, расхода реагентов, РН-среды и другие факторы.

Так как метод толчения эффективно применим для грубых фракций и не способствует образованию воздушных пузырьков, он наиболее всего подходит для грубодисперсных проб и условий с использованием флотационных реагентов [43].

Для достижения оптимального режима проба и раствор флокулянта должны подаваться в мерный цилиндр одновременно. Необходимо поддерживать постоянным режим взмучивания [66,89]. После перемешивания пробы и раствора флокулянта телеметрически определялась и затем фиксировалась в журнале испытаний скорость движения границы осадка, рассчитывалась скорость осаждения флокул. По истечении времени эксперимента измерялась окончательная высота осадка, отделялась осветленная часть пульпы и проводился ее анализ.

Метод встряхивания полностью аналогичен методу перемешивания [91]. Исследуемая взвесь помещается в мерный цилиндр вместимостью 500 $см^3$ - 1000 $см^3$, в него дозируется определенное количество раствора флокулянта. Цилиндр закрывается пробкой и встряхивается. Происходит равномерное перемешивание взвеси и раствора флокулянта. После встряхивания цилиндр устанавливают на ровной поверхности и проводят замеры времени до осаждения границы раздела твердой фазы и жидкости (измерения производят в области свободной седиментации – выше зоны уплотненного шлама).

Для ускорения исследований и повышения их точности за счет стабилизации свойств исследуемой пробы применяется многоячеечный седиметационный анализатор [86]. Прибор для серийных исследований (рис. 2.4) состоит из шести мерных цилиндров, что позволяет одновременно проводить шесть экспериментов. Это делает возможным проведение сравнительных испытаний или нескольких марок флокулянта, или различных дозировок одного и того же флокулянта.

В установке применяется механическое перемешивание. Высота рабочей зоны существенно меньше, чем в случае цилиндра, описанного выше, но в таком приборе соотношение высоты и диаметра рабочей зоны близко к промышленным аппаратам, что повышает сходимость получаемых результатов и наблюдаемых в промышленных условиях [50,68,84].

Средняя скорость осаждения определяется в зоне свободной седиментации. На основании полученных данных строится диаграмма для трех и более различных дозировок флокулянта.

Лабораторная установка с одновременным механическим перемешиванием и последующим отстаиванием пульпы в 6 стаканах, позволяла определить параметры процесса сгущения шламовых продуктов, высоты осветленной зоны и скорости осаждения твердого. После отделения исходного питания и декантации слива в динамическом режиме определялись параметры процесса сгущения шламов.

Скоростному режиму, применяемому при использовании промышленных сгустителей небольшого объема, соответствует продолжительность осаждения не более 8 мин. В этих условиях критерием эффективности сгущения является скорость осаждения [69,86].

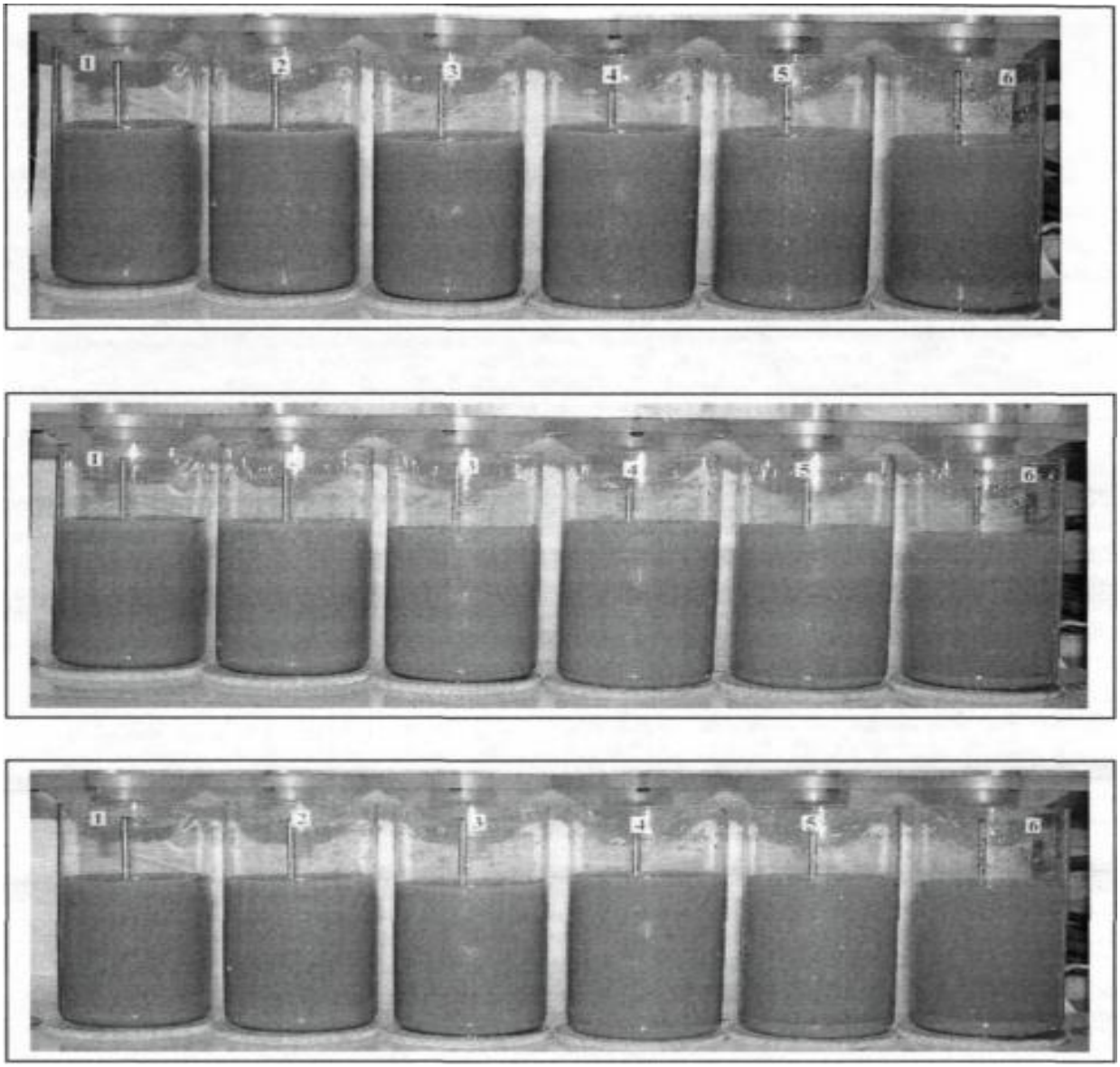


Рис. 2.4. Вид установки для осаждения шлама АШР при различном времени осаждения: 1 -45 секунд; 2-2 минуты; 3-8 минут

2.3.2 Комбинированные лабораторные исследования сгущения и флотации шламовых классов апатитсодержащих руд

Степень и механизм влияния флокулянтов на процесс флотации фосфатных минералов не был достаточно исследован. Для оценки взаимодействия флокулянтов с другими реагентами было необходимо применять комплексные методики, предполагающие измерение параметров, оказывающих влияние на процесс сгущения и флотации [27].

Чтобы выявить закономерности влияния флокулянтов на процесс флотации, необходим был дополнительный контроль за процессом вторичной флокуляции в «нулевых» условиях, т.е. седиментации первично сгущенной, повторно репульпированной и взмученой пробы при подаче флокулянта или коагулянта при добавлении стандартного набора флотационных реагентов. На рис. 2.5 представлена последовательность операций разработанной методики исследований.

Методики флотационных исследований полностью соответствовали описываемым в специальной методической литературе [7,15,30]. При проведении лабораторных исследований использовались механические флотационные машины объемом от 200 мл до 1 л. Расход воздуха контролировался и регулировался по показаниям ареометра. Дозирование флотационных реагентов осуществлялось при помощи пипетки и мерного цилиндра [15,57].

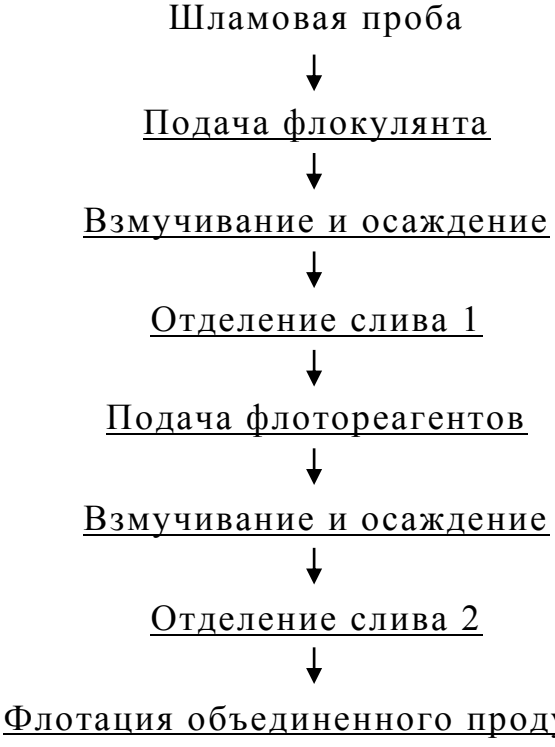


Рис. 2.5. Последовательность операций опыта процессов первичной и вторичной флокуляции и флотации шламовой пробы

Плотность сгущенного продукта определялась объемно-весовым методом [52]. Измерение массовых долей пятиокиси фосфора, оксида магния и кварца проводилось с использованием стандартных химических методик [45,54].

Измерение кинетических параметров процесса флотации осуществлялось на основе фракционного съема пены по стандартной методике [84]. Математическая обработка результатов флотационных экспериментов полностью соответствовала изложенной в работе [84].

Критериями флотационной активности минералов и эффективности испытуемых реагентных режимов являются следующие параметры: максимально-достижимое извлечение ε_{max} (при заданном времени флотации τ = 15 мин); массовая доля P_2O_5 в концентрате флотации и константа скорости флотации $К_{фл}$, рассчитываемая из уравнения Белоглазова.

2.4. Методики полупромышленных и промышленных испытаний

Испытания процесса флотации в полупромышленных условиях включают в себя разработку схемы, регламента, реагентных режимов флотации и приготовления флотационных реагентов. Дополнительно выбирают точки отбора проб и номенклатуру контролируемых параметров фракционного и вещественного состава. Основное условие правильности проведения эксперимента, получения адекватных и воспроизводимых данных – это исполнение установленных регламентов. На рис. 2.6 и в табл. 2.1 и 2.2. представлены схема и карта опробования апатитовой флотации.

При проведении промышленного опробования осуществляется непрерывный сбор данных опробования флотационного процесса по всей номенклатуре параметров, включая расходы реагентов, PH пульпы, гранулометрический состав, содержания P_2O_5, SiO_2 и MgO в исходном питании, концентрате и хвостах флотации.

Таблица 2.1. – Карта опробования процесса флотации апатита в лабораторных условиях

№	Опробуемый продукт	Контролируемые параметры	Частота опробования
1	Хвосты магнитной сепарации	β-74; $\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg; γ;	В каждом опыте
2	Измельченный продукт	β-74; γ;	В каждом опыте
3	Пески классификации 1	β-74; γ;	В каждом опыте
4	Слив классификации 1	β-74; γ;	В каждом опыте
5	Питание флотации	β-74; $\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В каждом опыте
6	Пенный прод.осн.флот	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В конечных опытах
7	Пенный прод. перечистки	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В каждом опыте
8	Пенный прод.контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В конечных опытах
9	Камер.продукт переч.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В конечных опытах
10	Камер.продукт контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	В каждом опыте

Здесь: β - содержание в продукте класса -74 мкм (-74), пятиокиси фосфора – (P_2O_5), карбонатной группы – (CO_2), магния – (Mg). γ – выход (масса) продукта в опыте, %, г.

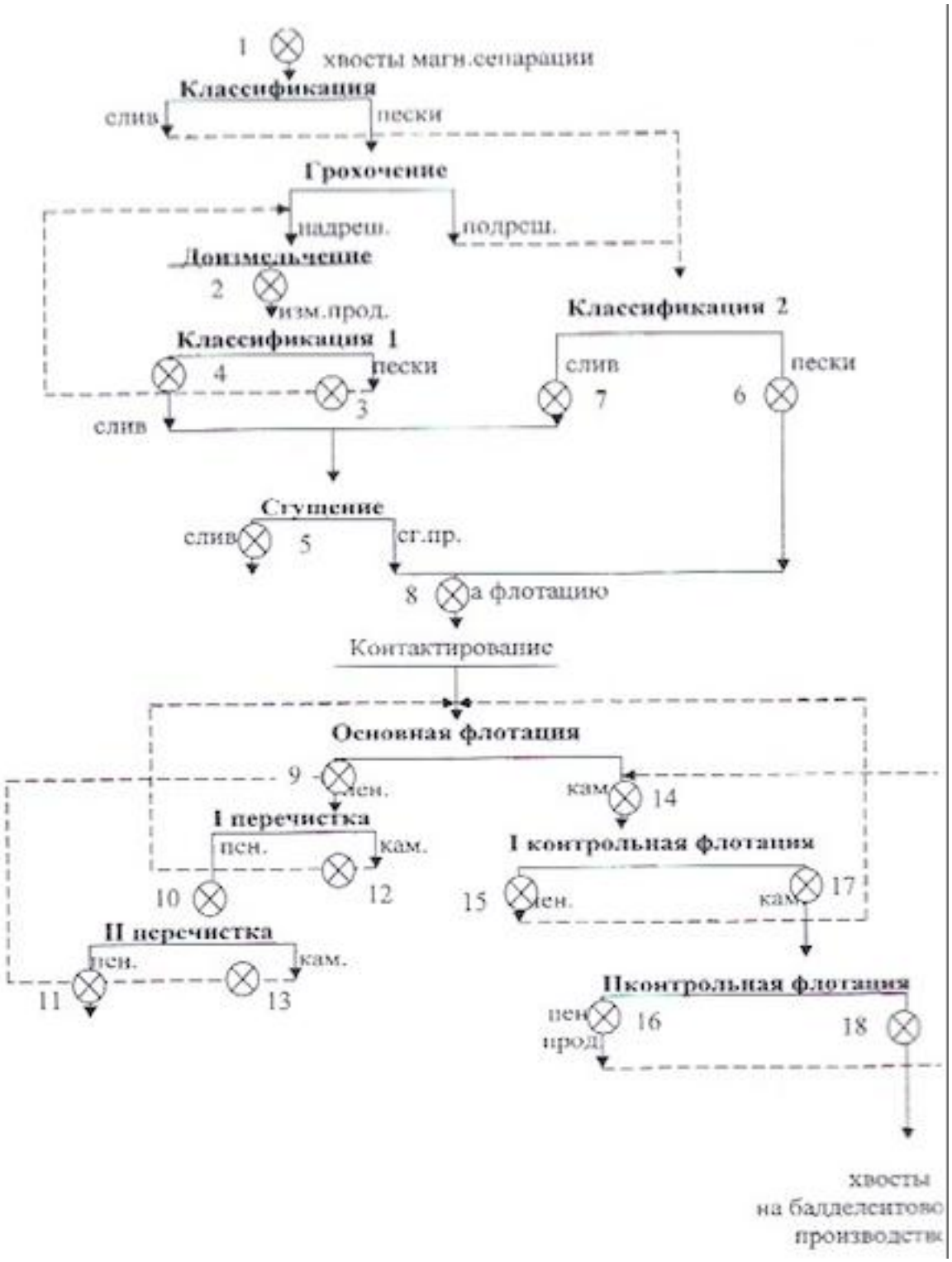


Рис. 2.6. Принципиальная схема опробования процесса апатитовой флотации в полупромышленных и промышленных условиях.

Таблица 2.2. – Карта опробования процесса апатитовой флотации

Опробуемый продукт	Контролируемые параметры	Частота опробования
Хвосты магнитной сепарации	β-74; $\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg; γ;	раз в 2 часа
Измельченный продукт	β-74; γ;	раз в 2 часа
Пески классификации 1	β-74; γ;	раз в 2 часа
Слив классификации 1	β-74; γ;	раз в 2 часа
Слив сгущения	β-74; γ;	раз в 2 часа
Пески классификации 2	β-74; γ;	раз в 2 часа
Слив классификации 2	β-74; γ;	раз в 2 часа
Питание флотации	β-74; $\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 2 часа
Пенный прод.осн.флот	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Пенный прод. 1-й перечистки	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Пенный прод. 2-й перечистки	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 2 часа
Камер.продукт 1-й переч.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Камер.продукт 2-й переч.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Камер. прод.осн.флот	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Пенный прод. 1-й контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Пенный прод. 2-й контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Камер.продукт 1-й контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 4 часа
Камер.продукт 2-й контр.флот.	$\beta P_2 0_5$; βCO_2; βMg	раз в 2 часа

Особенно важный этап опробования технологического процесса апатитовой флотации – это проведение тестовых испытаний на оптимальном технологическом режиме с применением новых флотационных реагентов или других испытываемых параметров операций сгущения и флотации, при котором предусматривается измерение дополнительных параметров процессов сгущения и флотации с целью последующей математической обработки данных опробования и

оценки фактической эффективности испытываемого реагентного режима с учетом варьирования свойств исходного питания [79].

Обязательным этапом опробования является выбор и задание начальных условий - предполагаемого близким к оптимальному технологического и реагентного режима флотации [84].

Конечным этапом опробования процесса апатитовой флотации или другого технологического процесса является сбор и обработка данных опробования этого технологического процесса, включая оценку эффективности испытываемого реагентного режима и выдачу рекомендаций по его использованию и ожидаемых технико-экономических показателях [77].

Для выбора таких режимов необходимо проведение предварительных изысканий и выбора номенклатуры и расходов флокулянтов и флотационных реагентов по литературным данным и по результатам эксплуатаций ранее используемых схем и реагентных режимов на объекте исследований - отделении флотации апатита из хвостов магнитообогатительного передела, операции флотации АШР и лежалых хвостов на Ковдорском ГОКе, представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. – Рекомендуемые к проведению исследований номенклатура реагентов и ориентировочные реагентные режимы флотации с использованием рекомендованных реагентов

Расходы реагентов: тип (расход)			
Собиратель	Вспениватель	Депрессор	Регулятор
Reagent S-9849 (225 г/т)	М-246 (130 г/т)	Cyquest 4000 (330 г/т)	Неонол АФ 9-8 (85 г/т).
ЖКТМ (370 г/т)	Aerofroth 88 (112 г/т)	ССБ (420 г/т)	OP D 202 (82 г/т)
Aero 726 (195 г/т)	Aerofroth 88 (103 г/т)	ССБ (400 г/т)	Неонол АФ 9-8 (85 г/т)
ЖКТМ (370 г/т)	М-246 (130 г/т)	ССБ (400 г/т)	Неонол АФ 9-8 (85 г/т)

Выводы к главе 2.

1. Для изучения процессов адсорбции - десорбции флокулянтов целесообразно применить метод ИК-спектроскопии. С помощью метода ИК-спектроскопии можно получить информацию о интенсивности адсорбции и о характеристиках связей молекул относительно друг друга и с поверхностью минералов. Методика ИК-спектроскопии предполагает приготовление смеси навески твердого вещества с чистым бромидом калия и прессование таблетки под вакуумом. Спектр образца снимают относительно диска, приготовленного по той же методике из чистого KBr,

2. Для исследования дисперсного состояния шламовых фракций целесообразно применить метод осаждения суспензий. Методика исследований устойчивости суспензии включает операции подготовки пробы, загрузки пробы в цилиндр, взмучивания пробы при помощи штока с перфорированной секцией, отстаивание суспензии в течение заданного времени и отбор осветленного слоя сильфоном в приемник. Отобранная проба обезвоживается, взвешивается и анализируется на содержание пятиокиси фосфора.

3. Для лабораторных исследований кинетики флотации целесообразно применить методику флотации с дробным съемом пенного продукта. Критериями флотационной активности минералов и, соответственно, эффективности испытуемых реагентных режимов, являются максимально-достижимое извлечение ε_{max} (при времени флотации τ = 15 мин), содержание P_2O_5 в концентрате и константа скорости флотации $К_{фл}$.

4. Для выявления влияния флокулянтов на процесс флотации, целесообразно применять контроль за процессом вторичной флокуляции т.е. скорости седиментации первично сгущенной, повторно репульпированной и взмученой пробы при добавлении отдельных

реагентов или стандартного набора флотационных реагентов, а также выхода шламов в сливе и массовой доли в них пятиокиси фосфора.

5. Полупромышленные испытания процесса флотации включают в себя разработку схемы и регламента, включая реагентные режимы флотации и приготовление флотационных реагентов, а также проведение флотационных экспериментов. Дополнительно выбираются точки отбора проб и номенклатура контролируемых параметров фракционного и вещественного состава.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ДЕЙСТВУЮЩИХ СХЕМ ОБОГАЩЕНИЯ И ПРИЧИН ПОТЕРЬ ПЯТИОКИСИ ФОСФОРА

Апатит-штаффелитовые руды (АШР) Ковдорского месторождения весьма трудно обогатимы, из-за значительной интенсивности гипергенных изменений, вызывающих деструктуризацию руд, и склонностью фосфатных минералов к ошламованию. Одним из перспективных направлений повышения эффективности обогащения тонкозернистых АШР является выбор схем и режимов, направленных на обеспечение улучшения флотации шламовых классов руд.

Опыт повторной переработки отходов обогащения (лежалых хвостов) на Ковдорском ГОКе показал, что при вовлечении в эксплуатацию нижних горизонтов залежей лежалых хвостов необходима переработка сырья с более тонким фракционным составом и измененными физико-химическими свойствами минеральных частиц, что значительно ухудшает показатели обогащения. Данная проблема актуальна для большинства видов техногенных месторождений. Решение этой проблемы позволит повысить показатели извлечения полезных компонентов.

3.1. Анализ обогатимости классов крупности АШР

По содержанию фосфора АШР подразделяются на богатые и бедные. Богатые руды собственно апатит-штаффелитового состава составляют 34% запасов месторождения и в среднем содержат 25% P_2O_5, 8,3% Fe, 2,6% CO_2. Они представлены плотными разновидностями, а также смесями рыхлых и каменистых руд, сформированными по мономинеральным карбонатитам.

Бедные руды апатит-штаффелит-гидрослюдистого состава составляют 66% запасов и в среднем содержат 10,65% P_2O_5, 7,43% Fe общего, 1,7% CO_2. Они представлены рыхлыми и твердыми разновидностями, а также их смесями, сформированными со значительным количеством реликтов и ксенолитов боковых пород силикатного состава, с примесями реликтовых ассоциаций минералов вмещающих пород.

Руды обеих групп образуют сложные переплетения. Отмечается закономерное тяготение богатых руд к средним частям рудной зоны. Богатые руды преимущественно находятся в северо-западной и центральной частях месторождения. Богатые и бедные руды представлены как плотными, так и рыхлыми разновидностями и их смесью.

Отличительная особенность АШР Ковдорского месторождения – изначально наличие большого количества тонких минеральных частиц. В исходной дробленой руде крупностью -25 мм содержание класса -0,037 мм составляет 15%.

В практике действующих предприятий негативное влияние тонких шламов на процесс флотации устраняется путем их удаления при подготовке исходного питания. Такой подход к решению проблемы обуславливает неизбежные дополнительные потери ценных компонентов перерабатываемых руд [4 -8].

При обогащении АШР Ковдорского месторождения первичные шламы удаляются. Образованные в процессе рудоподготовки первичные шламы (табл. 3.1), теряются со сливом в операции сгущения, причем их отличительной особенностью является пониженное содержание P_2O_5 (4,0-14,0%), и в связи с этим потери P_2O_5 составляют от 7 до 8%.

Таблица 3.1. – Гранулометрический состав и распределение P_2O_5 по классам крупности первичных шламов АШР

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5, %	Распредел. P_2O_5, %	Потери P_2O_5, % (от исх.питания)
+0,71	0,64	4,08	0,21	0,01
-0,071+0,040	1,37	4,62	0,53	0,04
-0,040+0,020	6,47	12,48	6,93	0,54
-0,020+0,010	19,00	11,91	19,42	1,52
-0,010+0,005	19,21	13,75	22,68	1,79
-0,005	53,31	10,97	50,23	3,94
Итого	100,00	11,64	100,00	7,84

Эти потери на сегодняшний день практически невозможно вернуть из-за маленького извлечения флотацией (не более 35%) и недопустимо низкого качества концентрата (содержание P_2O_5 24,0 – 26,0%).

Образованные в процессе рудоподготовки вторичные шламы (табл. 3.2) ранее так же терялись со сливом в операции сгущения, причем их отличительной особенностью является повышенное содержание P_2O_5, составляющее 22,0 – 26,0%. В связи с этим потери P_2O_5 составляли 12,0 – 14,0%. Большая часть потерь (более 90%) связана с классами мельче 0,020 мм.

Таблица 3.2. – Гранулометрический состав и распределение P_2O_5 по классам крупности вторичных шламов АШР

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5, %	Распределение P_2O_5, %	Потери P_2O_5, %
+0,05	4,9	18,07	3,7	0,50
-0,05+0,032	6,0	9,61	2,4	0,32
-0,032+0,020	3,7	12,37	1,9	0,25
-0,020+0,010	21,4	26,25	22,5	3,04
-0,010+0,005	21,3	26,43	22,7	3,03
-0,005	42,7	24,66	45,2	6,10
Итого	100,0	23,91	100,0	13,24

В табл. 3.3 приводится ситовая характеристика концентрата флотации АШР. Из результатов ситового анализа видно, что 43,3% извлечения пятиокиси фосфора приходится на тонкие классы –0,074 мм.

Таблица 3.3. – Ситовая характеристика апатитового концентрата флотации АШР

Классы крупности, мм	Выход,%	Содержание P_2O_5,%	Распределение P_2O_5,%	Извлечение P_2O_5,%
+0,1	34,4	39,52	35,2	30,13
-0,1+0,074	20,2	42,99	22,5	19,26
-0,074+0,040	9,4	45,17	11,0	9,41
-0,040+0,020	8,8	45,6	10,4	8,9
-0,020+0,010	9,0	39,02	9,1	7,81
-0,010+0,005	8,1	28,6	6,0	5,14
-0, 005	10,1	22,16	5,8	4,96
	100,0	38,59	100,0	85,61

Содержание P_2O_5 в крупных классах (+0,1мм) концентрата достаточно высокое и составляет 39,52%. Наибольшее количество пустой породы извлекается в концентрат с классом – 10 мкм, с которым связано снижение качества получаемого концентрата.

Анализ фракционного состава хвостов, представленного в табл. 3.4, показывает, что в классах крупнее 0,1 мм разделение идет достаточно селективно, о чем свидетельствует тот факт, что при близком качестве получаемого концентрата содержание P_2O_5 в классе +0,1 мм хвостов ниже, чем в общих хвостах.

Наихудшие результаты наблюдаются для тонких классов, где массовая доля P_2O_5 в хвостах в 2,5 – 3,5 раза выше, чем средняя в пробе хвостов.

Таблица 3.4. – Ситовая характеристика хвостов флотации АШР

Классы крупности, мм	Выход,%	Содержание P_2O_5,%	Распределение P_2O_5,%	Потери P_2O_5,%
+0,1	52,7	0,66	32,4	4,67
-0,1+0,074	15,1	0,72	10,0	1,44
-0,074+0,040	8,2	0,87	6,6	0,95
-0,040+0,020	7,1	1,29	8,5	1,22
-0,020+0,010	5,2	1,70	8,2	1,18
-0,010+0,005	5,7	2,52	13,3	1,91
-0,005	6,0	3,78	21,0	3,02
Итого	100,0	1,08	100,0	14,39

Сростки фосфатных минералов с пустой породой практически полностью извлекаются в концентрат, о чем свидетельствует весьма низкая массовая доля в классе хвостов +0,1 мм (табл. 3.4).

Из данных таблиц 3.3 и 3.4 нетрудно рассчитать величины извлечения пятиокиси фосфора в операции флотации по отдельным классам крупности.

Извлечение P_2O_5,% в операции флотации ($\varepsilon_{фл}$) рассчитывалось по уравнению

$$\varepsilon_{фл} = \varepsilon_{к\text{-}т} /(\varepsilon_{к\text{-}т} + \varepsilon_{хв}); \qquad (3.1)$$

где $\varepsilon_{к\text{-}т}$ – извлечение пятиокиси фосфора в концентрат; $\varepsilon_{хв}$ – потери пятиокиси фосфора с хвостами.

Результаты расчетов представлены в табл. 3.5 и на рисунке 3.1. Результаты статистической обработки (табл. 3.6) показали, что опытно-экспериментальный массив весьма хорошо описывается апроксимационными уравнениями 2-го порядка (R^2 = 0,79 – 0,96).

Таблица 3.5. – Показатели флотации АШР

Классы крупности, мм	Извлечение P_2O_5,% в концентрат	Потери P_2O_5,% в хвосты	Извлечение P_2O_5,% в операции флотации	Содержание P_2O_5,% в концентрате
+0,1	30,13	4,67	86,58	39,52
-0,1+0,074	19,26	1,44	93,04	42,99
-0,074+0,040	9,41	0,95	90,83	45,17
-0,040+0,020	8,9	1,22	87,94	45,6
-0,020+0,010	7,81	1,18	86,87	39,02
-0,010+0,005	5,14	1,91	72,91	28,6
-0, 005	4,96	3,02	62,16	22,16
Итого	85,61	14,39	85,61	38,59

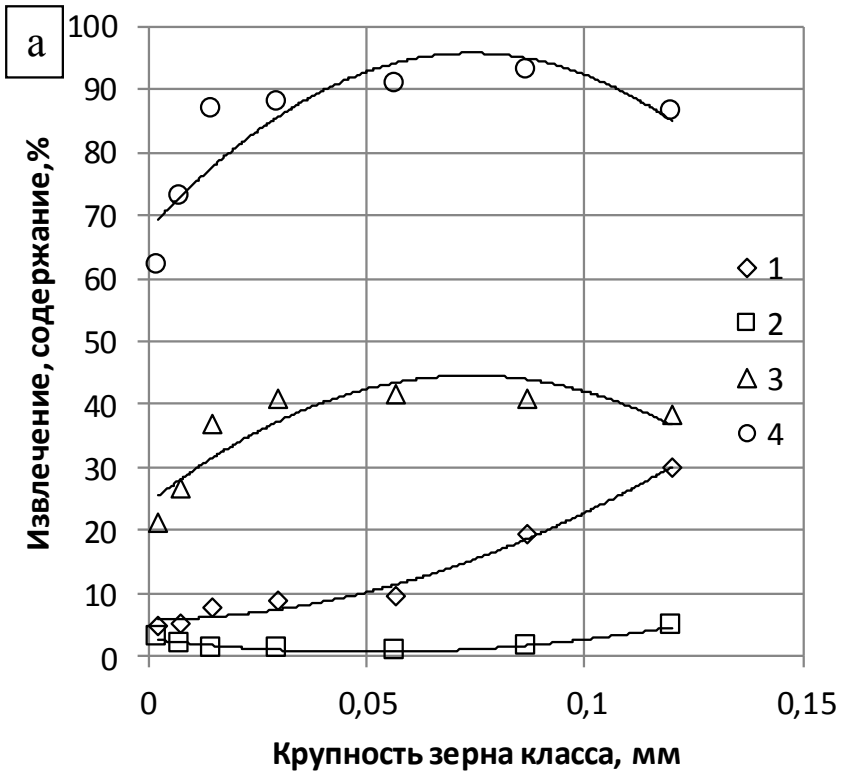


Рис. 3.1. Показатели флотации АШР по действующей схеме:

1 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности концентрата, от руды;

2 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности хвостов, от руды;

3 – содержание P_2O_5, % в классе крупности концентрата;

4 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности концентрата, от операции

Анализ полученных зависимостей, представленных на рис. 3.1, показывал, что извлечение тонких классов фосфатных минералов (-10 мкм) на 20 – 30% меньше чем классов крупности 40 – 74 мкм. Также следует отметить, что крупные классы фосфатных минералов (+0,1 мм) достаточно хорошо извлекаются в апатитовый концентрат.

Из полученных результатов видно, что задача эффективной флотации шламов при обогащении АШР до конца не решена, поскольку потери пятиокиси фосфора при флотации, связанные с классом –10 мкм, превышают 27% и имеется существенный резерв повышения извлечения и качества товарных концентратов.

Таблица 3.6. – Уравнения связи и константы детерминированности R^2 зависимостей параметров флотации АШР (Y) от крупности руды (X)

Параметр Y	Уравнение связи	К-т детермини-рованности, R^2
Извлечение P_2O_5 в класс крупности концентрата, от руды	$Y_1 = 1649{,}8X^2 + 4{,}4605X + 5{,}8$	0,96
Извлечение P_2O_5, % в класс крупности хвостов, от руды	$Y = 829{,}79X^2 - 84{,}325X + 2{,}7684$	0,93
Содержание P_2O_5, % в классе крупности концентрата	$Y_3 = -4507{,}1X^2 + 640{,}25X + 25{,}4$	0,79
Извлечение P_2O_5, % в классе крупности концентрата, от операции.	$Y_4 = 79933X^3 - 19793X^2 + 1429{,}5X + 62{,}7$	0,89

3.2. Анализ обогатимости классов крупности лежалых хвостов

Главными минералами проб лежалых отходов являются апатит, форстерит, карбонаты, флогопит и магнетит.

Апатит лежалых хвостов является по составу фтороксигидроксилапатитом (содержание P_2O_5 = 41,50 %).

Зерна апатита покрыты светло-бурыми пленками, покрывающими до половины поверхности зерна. В песках наряду с апатитом содержится штаффелит. Содержание штаффелита увеличивается вниз по разрезу хвостохранилища, что обусловлено режимом эксплуатации карьера Ковдорского ГОКа.

Отличительных особенностей по морфологии апатита, его степени раскрытия в отдельных пробах техногенных песков не обнаружено.

Форстерит характеризуется обычным обликом, не отличающимся от форстерита руд текущей добычи. В редких случаях зерна форстерита покрыты пленками по виду аналогичными тем, что покрывают зерна апатита.

Карбонаты представлены в основном кальцитом и доломитом, имеющих вид бесцветных прозрачных ромбоэдрических обломков, часто непрозрачных из-за обильных микроскопических газовых и газово-жидких включений.

Флогопит. Преимущественным развитием в пробах пользуется зеленый флогопит, значительно реже встречается бурый тетраферрифлогопит, и еще реже темно-бурый железный флогопит, характерный для щелочных пород.

Магнетит. В процессе выветривания происходит окисление неустойчивых железосодержащих минералов (в первую очередь пирротина и магнетита) с образованием оксидов и гидроксидов железа, которые и образуют бурые пленки на апатите, форстерите и других минералах.

Проведенные минералогические исследования показывают, что по морфологии, характеру распределения и физическим свойствам отдельных минералов, пробы практически одинаковы и не позволяют по этим признакам выделить какую-либо разновидность.

В лежалых хвостах Ковдорского ГОКа содержится большое количество тонких классов. В исходной массе крупностью -1,5 мм содержание класса -0,020 мм составляет 21% (табл. 3.7).

Таблица 3.7. – Усредненная ситовая характеристика лежалых хвостов

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5, %	Распределение P_2O_5, %
+0,4	7	8,65	5,61
-0,4 +0,315	3,9	11,76	4,25
-0,315 +0,2	10,6	11,83	11,61
-0,2 +0,16	8,4	11,64	9,05
-0,16 +0,1	13,9	11,79	15,17
-0,1 +0,071	8	12,02	8,90
-0,071 +0,05	10,8	11,79	11,79
-0,05 +0,02	12,4	10,95	12,55
-0,02 +0,01	11,5	9,23	9,83
-0,01	13,5	8,99	11,24
Итого:	100	10,80	100,0

Содержащиеся в исходных песках тонкие классы обеднены фосфатными минералами (около 9% P_2O_5) и практически не извлекаются флотацией.

Как и для добываемых руд, в технологической схеме переработки лежалых хвостов предусмотрено удаление первичных шламов при подготовке исходного питания. Потери P_2O_5 с первичными шламами составляют от 8 до 9%.

Образованные в процессе рудоподготовки лежалых хвостов вторичные шламы (табл. 3.8) теряются со сливом в операции сгущения, причем, вследствие повышенного содержания P_2O_5, потери составляют 17,03%. Большая часть потерь фосфатных минералов (более 69%) связана с классами мельче 0,020 мм.

Таблица 3.8. – Гранулометрический состав вторичных шламов после измельчения лежалых хвостов

Класс крупности, мкм	Выход класса, %	Содержание P_2O_5, %	Распределение P_2O_5, %	Извлечение P_2O_5, %
+0,071	1,15	11,4	1,08	0,19
-0,07 +0,04	6,91	12,6	6,62	1,24
-0,04 +0,02	22,55	12,3	22,91	3,94
-0,020 +0,010	24,48	11,9	24,48	4,14
-0,010 +0,005	16,89	12,1	16,88	2,91
-0,005	28,02	11,6	28,02	4,62
Итого	100,0	12,1	100,00	17,03

В табл. 3.9 приводится ситовая характеристика концентрата флотации лежалых хвостов. Из результатов ситового анализа видно, что 51,2% извлечения пятиокиси фосфора приходится на мелкие и тонкие классы (–0,074 мм).

Содержание P_2O_5 в крупных классах (+0,1мм) достаточно высокое и составляет 37,5%. Наилучшее качество достигается для класса -0,074+0,040, что связано как с отсутствием сростков, так и хорошей флотируемостью данного класса крупности.

Таблица 3.9. – Ситовая характеристика апатитового концентрата при флотации доизмельченных лежалых хвостов

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5, %	Распределение P_2O_5, %	Извлечение P_2O_5, %
+0,1	29,4	37,50	31,05	19,94
-0,1 +0,074	19,3	39,50	21,47	13,78
-0,074 +0,040	9,2	39,10	10,13	6,50
-0,040 +0,020	9,1	38,60	9,89	6,35
-0,020 +0,010	9,9	34,30	9,56	6,14
-0,010 +0,005	10,6	28,60	8,54	5,48
-0,005	12,5	26,60	9,36	6,01
	100,0	35,51	100,00	64,20

Содержание P_2O_5 в крупных классах (+0,1мм) достаточно высокое и составляет 37,5%. Наибольшее снижение качества получаемого концентрата связано с классом – 10 мкм (содержание P_2O_5 составляет около 27,6% (табл. 3.9).

Анализ фракционного состава хвостов, представленного в табл. 3.9, показывает, что наиболее селективно разделение идет в классах -0,1 +0,04 мм, о чем свидетельствует сниженное содержание P_2O_5.

Наименьшая селективность наблюдается для тонких классов, где массовая доля P_2O_5 в 2,1 – 3,5 раза выше, чем средняя в питании флотации (табл. 3.9).

Из данных таблиц 3.9 и 3.10 с использованием уравнения 3.1 были рассчитаны величины извлечения P_2O_5 в операции флотации по отдельным классам крупности.

Таблица 3.10. – Ситовая характеристика хвостов флотации доизмельченных лежалых хвостов

Классы крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5, %	Распределение P_2O_5, %	Извлечение P_2O_5, %
+0,1	44,6	0,77	17,92	6,42
-0,1 +0,074	14,3	0,73	11,16	4,00
-0,074 +0,040	8,1	0,67	4,88	1,75
-0,040 +0,020	7,4	0,60	4,32	1,55
-0,020 +0,010	8,5	0,99	7,76	2,78
-0,010 +0,005	8,5	1,28	10,71	3,83
-0,005	8,6	4,38	43,25	15,47
Итого	100,0	1,26	100,0	35,80

Результаты расчетов, представленные в табл. 3.11 и на рисунке 3.2, показали, что извлечение фосфатных минералов (-10 мкм) из тонких классов измельченных лежалых хвостов на 25 – 40% меньше, чем классов крупности 40 – 74 мкм. Особенно низкое извлечение характерно для шламовых классов (-0,01 мм).

Результаты статистической обработки (табл. 3.12) показали, что опытно-экспериментальный массив весьма хорошо описывается апроксимационными уравнениями 2-го порядка (R^2 = 0,79 – 0,96), что позволяет констатировать, что при флотации лежалых хвостов наблюдается известная для первичных руд закономерность снижения извлечения в концентрат тонких классов ценных компонентов.

Таблица 3.11. – Показатели флотации доизмельченных лежалых хвостов

Классы крупности, мм	Извлечение P_2O_5, % в концентрат	Потери P_2O_5, % в хвосты	Содержание P_2O_5, % в концентрате	Извлечение P_2O_5, % в операции флотации
+0,1	19,94	6,42	37,50	75,64
-0,1 +0,074	13,78	4,00	39,50	77,50
-0,074 +0,040	6,50	1,75	39,10	78,79
-0,040 +0,020	6,35	1,55	38,60	80,38
-0,020 +0,010	6,14	2,78	34,30	68,83
-0,010 +0,005	5,48	3,83	28,60	58,86
-0,005	6,01	15,47	26,60	27,98
Итого	64,20	35,80	35,51	64,20

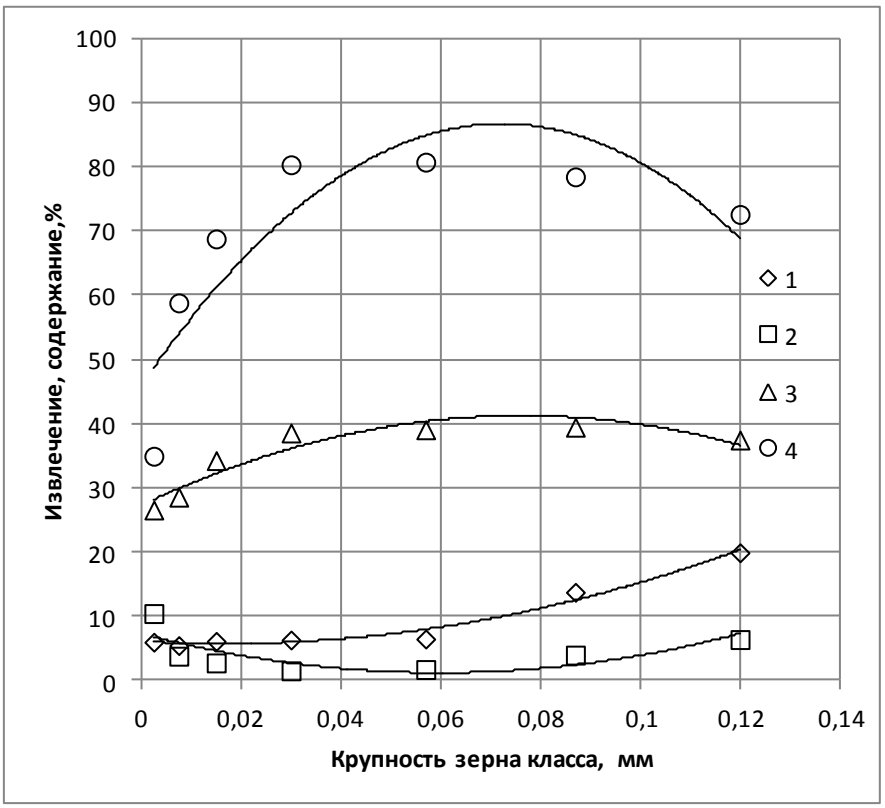


Рис. 3.2. Показатели флотации необесшламленных лежалых хвостов по действующей схеме:

1 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности концентрата, от руды;

2 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности хвостов, от руды;

3 – содержание P_2O_5, % в классе крупности концентрата;

4 – извлечение P_2O_5, % в класс крупности концентрата, от операции

Таблица 3.12. – Уравнения связи и константы детерминированности R^2 зависимостей параметров флотации лежалых хвостов (Y) от крупности руды (X)

Параметр Y	Уравнение связи	К-т детерминированности, R^2
Извлечение P_2O_5 в класс крупности концентрата, от руды	$Y_1 = 1363,6X^2 - 44,88X + 6,07$	0,97
Извлечение P_2O_5, % в класс крупности хвостов, от руды	$Y_2 = 1695,8X^2 - 203,49X + 7,2764$	0,76
Содержание P_2O_5, % в классе крупности концентрата	$Y_3 = -2403,2x^2 + 366,7x + 27,23$	0,89
Извлечение P_2O_5, % в класс крупности концентрата, от операции	$Y_4 = -7810,4x^2 + 1129,6x + 45,83$	0,75

Из полученных результатов видно, что задача эффективной флотации шламов крайне важна при обогащении лежалых хвостов, поскольку доля потерь пятиокиси фосфора при флотации, связанная с классом –10 мкм, превышает 18% и является существенным резервом повышения извлечения и качества получаемого концентрата.

3.3. Анализ причин пониженной флотируемости тонких классов фосфатных минералов

В качестве вероятных причин пониженной флотируемости тонких классов фосфатных минералов рассматривалось изменение минерального состава и неблагоприятные условия для флотации.

Сравнение минерального состава классов крупности, полученных после измельчения предварительно обесшламленных АШР показало, что существенных отличий в минеральном составе хорошо извлекаемых флотацией классов (-0,074 мкм +20 мкм) и шламов (-10 мкм) не наблюдается. Это объясняется тем, что в шламовые классы апатит и

штаффелит переходят достаточно равномерно, что объясняется близкой прочностью минералов.

Отличия в минеральном составе могут проявляться в степени изменения минералов, из-за процессов гипергенного изменения, связанного с разрушением структур минералов и откладывании на их поверхности пленок солей, оксидов и гидроксидов железа. О таких изменениях говорит увеличение массовой доли железа в тонких классах крупности, наблюдаемое для АШР.

Сравнение минерального состава классов крупности, полученных после измельчения предварительно обесшламленных лежалых хвостов, показало, что существенных отличий в составе фосфатных минералов хорошо извлекаемых флотацией классов (-0,074 мкм +20 мкм) и шламов (-10 мкм), как и в случае АШР, не наблюдается. Это объясняется тем, что в шламовые классы фосфатные минералы переходят достаточно равномерно, что объясняется близкой прочностью минералов.

При низкой эффективности процесса первичного обесшламливания в тонких классах измельченных руд происходит накапливание глинистых породных минералов, но наблюдаемое увеличение массовой доли этих минералов (5 – 7%) не может быть причиной существенного снижения флотируемости тонких классов фосфатных минералов (на 20 – 30%).

Отличия в свойствах минералов, как и в случае АШР, могут проявляться вследствие процессов гипергенного изменения, связанного с разрушением структур минералов, и откладывании на их поверхности пленок солей, оксидов и гидроксидов железа. О таких изменениях говорит увеличение массовой доли железа в тонких классах крупности.

Дальнейший анализ причин повышенных потерь фосфатных минералов в шламовых классах может быть проведен на основе анализа кинетических закономерностей процесса флотации [83].

Критерием флотационной активности фосфатных минералов служила величина константы скорости флотации ($К_{фл}$), рассчитываемая по уравнению:

$$К_{фл} = 1/\tau \lg (1- \varepsilon_{фр}) \quad (3.2)$$

Зависимости извлечения в пенный продукт фосфатных минералов, приведенные на рис. 3.3а, принципиально не отличаются по форме и имеют вид кривой с насыщением, что характерно для флотационных кривых, описываемых уравнением кинетики первого порядка. Перестроение экспериментальных данных в логарифмических координатах (рис. 3.3б) подтверждает наш вывод и позволяет рассчитать значения константы скорости флотации фосфатных минералов из отдельных классов крупности (табл. 3.13).

Таблица 3.13. – Кинетика флотации фосфатных минералов из измельченных АШР

Время флотации, мин	Извлечение P_2O_5, % из классов крупности, мм				
	+ 0,1	-0,1+0,074	-0,074 +0,020	-0,020 +0,010	-0,010
1	28,7	30,2	29,3	21,2	8,5
2	51,2	53,3	53,1	37,3	16,0
4	70,3	72,4	73,0	61,4	30,1
6	82,4	84,2	85,6	77,2	40,8
8	87,5	90,3	92,4	83,3	47,5
10	90,1	92,5	94,5	87,2	52,4
Конст. скор. флотации	0,11	0,116	0,13	0,091	0,034

Высокие значения коэффициента детерминированности (R^2 = 0,91-0,97) свидетельствуют как об адекватности проводимого кинетического анализа, так и об отсутствии нескольких соизмеримых по массовой доле фракций фосфатных минералов с отличающейся флотируемостью.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная скорость (константа скорости) флотации наблюдается для класса -0,074 + 0,02 мм (0,13). Мелкие классы фосфатных минералов имеют сниженную скорость флотации, а шламы (класс -10 мкм) имеют скорость флотации в три раза ниже (0,034), чем класс -0,074 + 0,02 мм.

В условиях применяемой схемы флотации и используемых флотационных машин не созданы условия для одновременной эффективной флотации крупных и мелких классов фосфатных минералов.

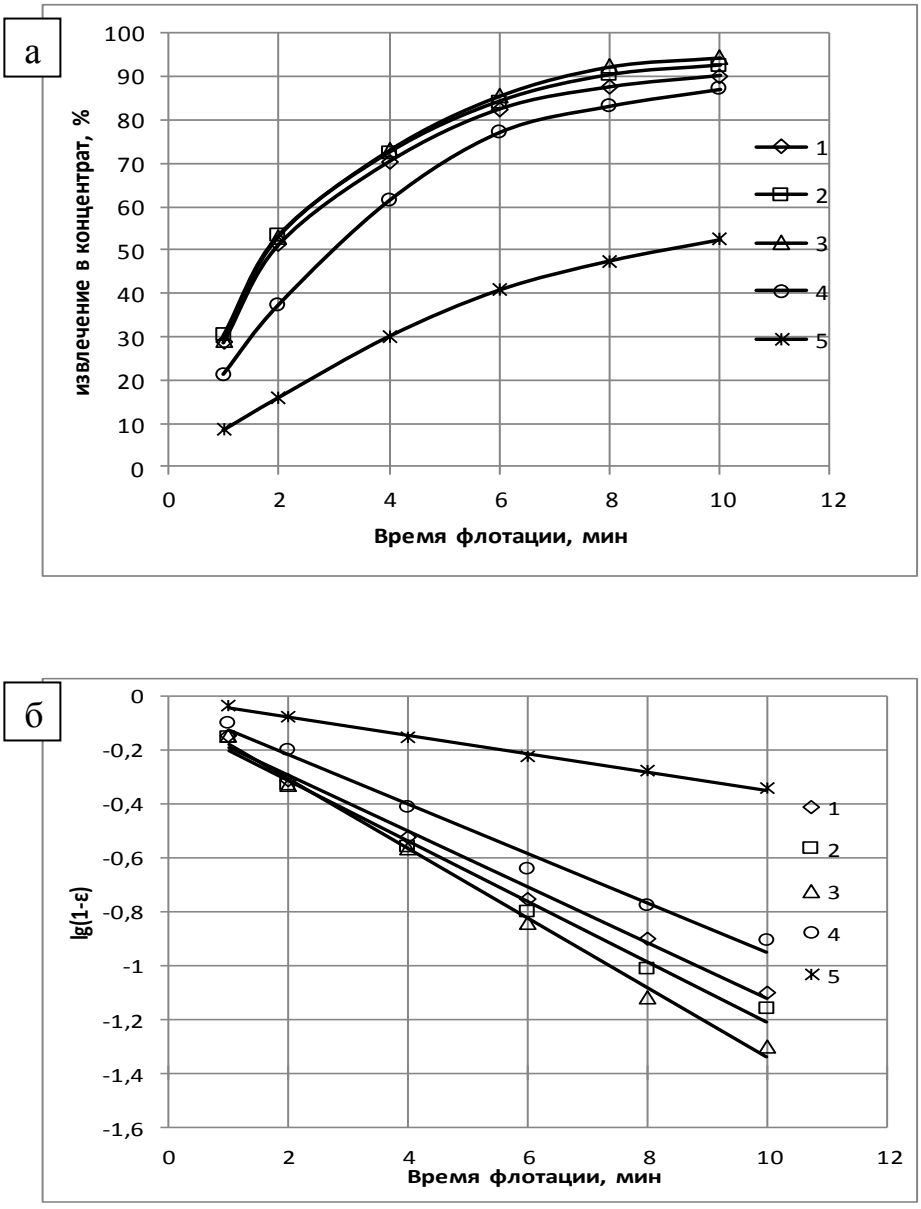


Рис. 3.3. Кинетические зависимости флотации фосфатных минералов АШР из класса: 1 – +0,1 мм; 2 – -0,1+0,074 мм; 3 – -0,074 +0,02 мм; 4 – 0,02 +0,01 мм; 5 – 0,01 мм; а – в обычных координатах; б – в логарифмических координатах

Анализ кинетики извлечения фосфатных минералов из лежалых хвостов (таб.3.14) позволяет увидеть особенности флотации и оценить причины потерь.

Таблица 3.14. – Кинетика флотации фосфатных минералов из измельченных лежалых хвостов

Время флотации, мин	Извлечение P_2O_5, % из классов крупности, мм			
	+0,074	-0,074 +0,020	-0,020 +0,010	-0,010
1	30,7	27,3	20,2	9,5
2	54,3	53,1	34,3	17,0
4	71,4	71,0	52,4	30,6
6	79,2	77,6	65,2	39,1
8	83,3	82,4	76,3	46,6
10	86,5	84,5	82,2	50,4
Конст. скор. флотации	0,087-0,12	0,8-0,117	0,66-0,81	0,29-0,37

При линейной аппроксимации зависимости $lg(1-\varepsilon_{фр})$ от продолжительности флотации не удалось достичь приемлемых значений коэффициента детерминации, составивших от 0,67 до 0,76. Такие результаты говорят об изменении формальной константы скорости флотации в течение эксперимента. Результаты характерны при флотации полиминеральной композиции, когда в начальный момент флотируются хорошо извлекаемые фракции, а в конечный момент эксперимента скорость флотации определяется извлечением труднофлотируемой фракции.

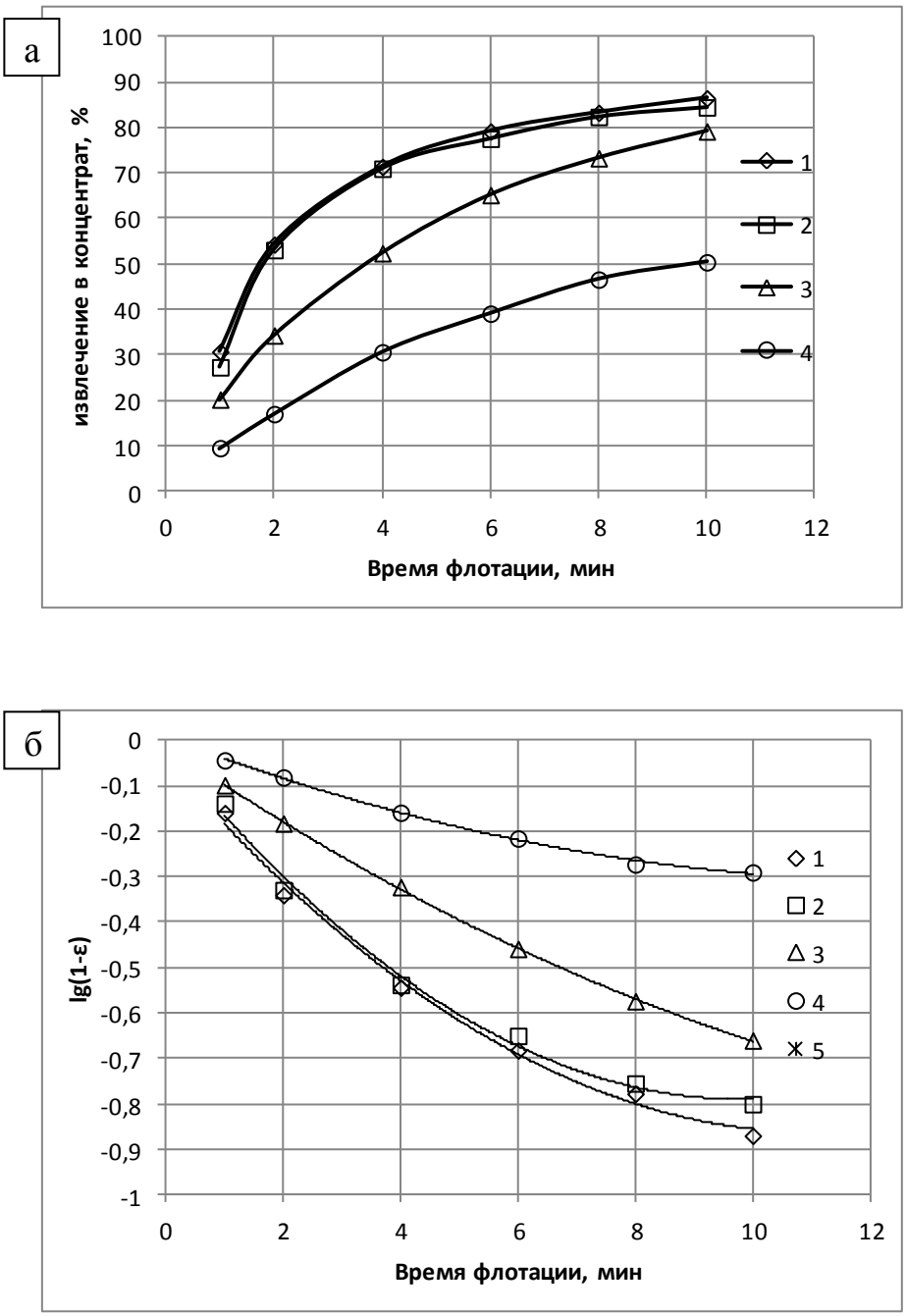


Рис. 3.4. Кинетические зависимости флотации фосфатных минералов лежалых хвостов из класса: 1 – +0,1 мм; 2 – -0,1+0,074 мм; 3 – -0,074 +0,02 мм; 4 – -0,02 +0,01 мм; 5 – -0,01 мм;
а – в обычных координатах; б – в логарифмических координатах

Результаты эксперимента свидетельствуют о наличии отличающихся по флотируемости фракций фосфатных минералов в лежалых хвостах.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная скорость (константа скорости) флотации наблюдается для класса +0,074 мм (0,087 – 0,12). Мелкие классы фосфатных минералов имеют сниженную скорость флотации, а шламы (класс -10 мкм) имеют скорость флотации в 2,75 раза ниже (0,29 – 0,37), чем класс -0,074 + 0,02 мм.

Таким образом, можно констатировать, что в условиях применяемой схемы флотации лежалых хвостов и используемых флотационных машин причинами потерь фосфатных минералов с тонкими классами является как наличие трудноизвлекаемых минеральных фракций, так и отсутствие условий для одновременной эффективной флотации крупных и мелких классов фосфатных минералов.

Выводы к главе 3

1. Анализ флотационных опытов показал ,что извлечение тонких классов фосфатных миералов (-10 мкм) на 20-30% меньше, чем для классов крупности 40-74 мкм. Из полученных результатов следует, что задача эффективной флотации шламов при обогащении АШР до конца не решена, поскольку потери пятиокиси фосфора при флотации, связанная с классом -10 мкм, превышает 18% и имеется существенный резерв повышения извлечения и качества товарных концентратов.

2. Анализ флотационных опытов показал, что извлечение фосфатных минералов (-10 мкм) из тонких классов измельченных лежалых хвостов на 25 – 40% меньше, чем классов крупности 40 – 74 мкм. Из полученных результатов видно, что задача эффективной флотации шламов крайне важна при обогащении лежалых хвостов, поскольку доля потерь пятиокиси фосфора при флотации, связанная с классом -10 мкм, превышает 27% и является существенным резервом повышения извлечения и качества получаемого концентрата.

3. Анализ результатов флотационных исследований на АШР показывает, что максимальная скорость (константа скорости) флотации фосфатных минералов наблюдается для класса -0,074 + 0,02 мм (0,13). Мелкие классы фосфатных минералов имеют сниженную скорость флотации, а шламы (класс -10 мкм) имеют скорость флотации в три раза ниже (0,034), чем класс -0,074 + 0,02 мм.

4. Анализ полученных результатов показывает, что максимальная скорость (константа скорости) флотации фосфатных минералов из лежалых хвостов наблюдается для класса +0,074 мм (0,087 – 0,12). Мелкие классы фосфатных минералов имеют сниженную скорость флотации, а шламы (класс -10 мкм) имеют скорость флотации в 2,75 раза ниже (0,29 – 0,37), чем класс -0,074 + 0,02 мм.

5. Показано, что причинами потерь фосфатных минералов с тонкими классами лежалых хвостов является как наличие трудноизвлекаемых минеральных фракций, так и отсутствие условий для одновременной эффективной флотации крупных и мелких классов фосфатных минералов.

6. Проведенный анализ показал, что в условиях применяемой схемы флотации и используемых флотационных машин не созданы условия для одновременной эффективной флотации крупных и мелких классов фосфатных минералов как при обогащении АШР, так и при дообогащении лежалых хвостов.

4. ИСЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ СГУЩЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ СИЛЬНООШЛАМОВАННЫХ АПАТИТ-ШТАФФЕЛИТОВЫХ РУД И ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ

Повышения эффективности процессов сгущения и флотации представляет собой непростую задачу вследствие последовательного протекания указанных процессов и проявления флокулирующего эффекта во флотации [113]. Этим затрудняется использование сильных флокулянтов или увеличение их расхода в операции сгущения. Поэтому выбранное направление предусматривает оптимизацию реагентных режимов, ставящую задачей минимизацию эффекта вторичной флокуляции в процессе флотации.

4.1. Исследование взаимодействия флокулянтов с тонкими классами апатитсодержащих руд

Наиболее важным параметром процесса является интенсивность адсорбции флокулянта на поверхности минералов. Для исследования адсорбции на поверхности минералов применяются методы ИК-спектрофотометрии [48,65,94]. Количественные измерения по ИК-спектрам часто выполняют с использованием процессов экстракции из растворов, так как это позволяет более точно измерять концентрацию вещества. Содержание вещества рассчитывают по площади характеристического пика путем построения калибровочных кривых. Недостатком метода в нашем случае является малая остаточная концентрация флокулянта (менее 1 мг/л) и его плохая извлекаемость из водных растворов.

Благоприятными факторами для применения ИК методов являются весьма тонкий класс минералов, используемый для исследований (- 5 мкм) и объемная структура флокулянтов на их поверхности.

Для проведения подготовки пробы к исследованиям использовался метод взвесей в KBr, называемый еще методом прессования таблеток [65]. Он заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком KBr (или другим галогенидом щелочного металла) в соотношении 1:100 с последующим прессованием смеси в пресс-форме. В результате чего получаются тонкие круглые или прямоугольные, прозрачные или полупрозрачные таблетки. Растирание образца проводят в агатовой или яшмовой ступке. Подробности методики описаны в главе 2.

ИК-спектры фтор-апатита Ковдорского месторождения характеризуются набором следующих полос поглощения [1-3]:

- 3540-3570 $см^{-1}$ и 640-670 $см^{-1}$– соответственно, валентные и либрационные колебания гидроксильной группы;
- 1048-1100 $см^{-1}$ – асимметричные валентные колебания ν^1 комплексного иона $(PO_4)^3$; 966 $см^{-1}$ – симметричные валентные колебания ν^1 иона $(PO_4)^3$;
- 578-610 $см^{-1}$ – асимметричные деформационные колебания ν4 иона $(PO4)^{3-}$;
- 870-886 см -1 – деформационные колебания ν2 иона $(CO_3)^{2-}$.

Эти полосы хорошо видны на полученном спектре шламового класса – 5 мм апатит-штафелитовых руд.

В спектрах всех монофракций апатита обнаружены дублетные расщепления валентных и либрационных колебаний OH^- ионов, между которыми устанавливаются следующие связи: 3570 $см^{-1}$ – 640 $см^{-1}$ и 3540 $см^{-1}$ – 670 $см^{-1}$. Первая пара соответствует проявлению водородной связи гидроксильной группы с кислородом и возникает при частичном замещении F^- на O^{-2}. Как правило, такая связь сопровождается дефицитом одновалентного аниона и, вероятно, накоплением кислорода на гексагональной оси.

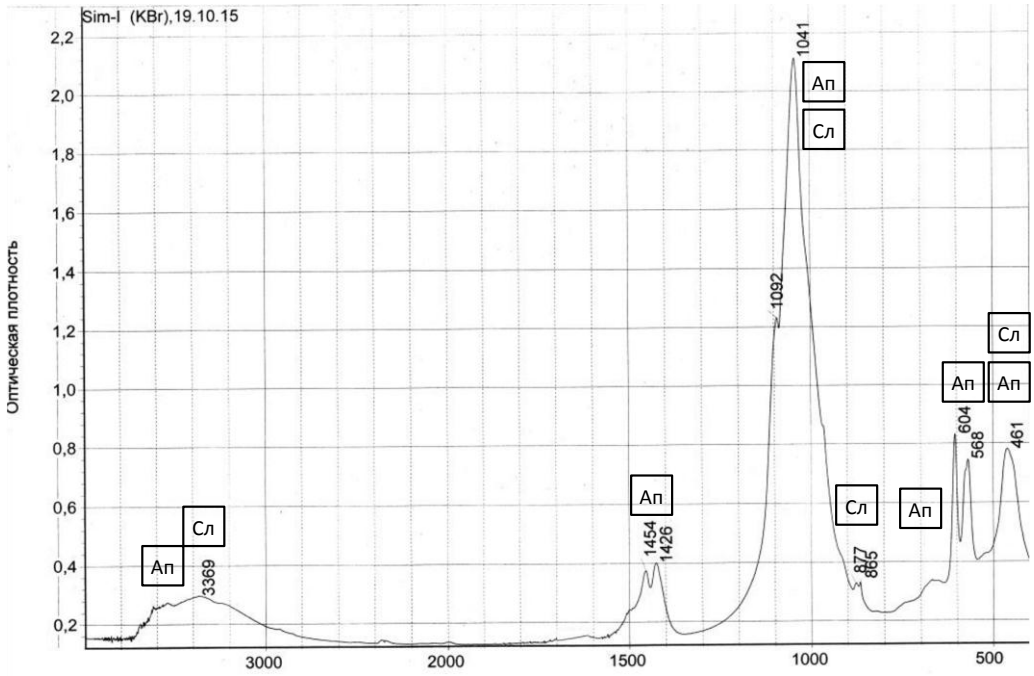


Рис. 4.1. ИК спектр шламового класса АШР (-5 мкм)

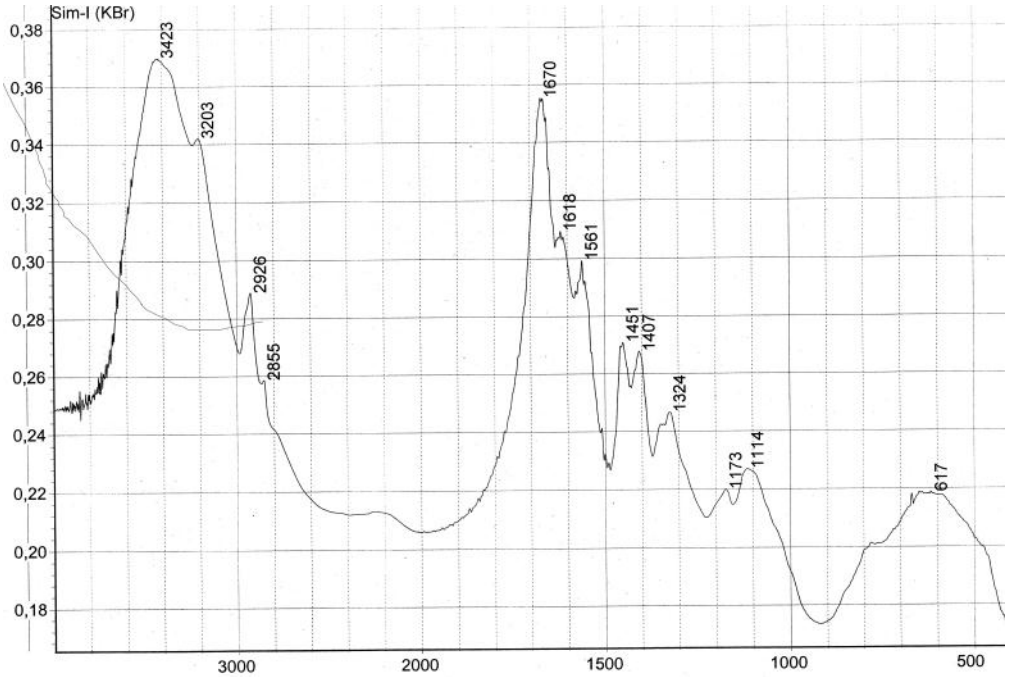


Рис. 4.2. ИК спектр флокулянта «Праестол-2530»

Полосы поглощения во второй паре характеризуют водородную связь гидроксильной группы с фтором вдоль шестерной оси и возникают при вхождении OH^--иона в позиции фтора или наоборот [7].

Таблица 4.1. – Характеристические волновые частоты спектров поглощения минералов

Соединение	Характеристические колебания, волновое число, $см^{-1}$			
	ν1	ν2	ν3	ν4
Апатит:PO_4^{3-}	1048-1100 (сим.); 966 (асс.)	405		578-610
Апатит:CO_3^{2-}		870-886	1430-1470	
Апатит: OH^-				
Вермикулит: OH^-/H_2O			1620-1640	480-530
Вермикулит: SiO	1020-1060			
Вермикулит: SiOAl				530,860
Сидерит: CO_3^{-2}	-		1433	735
Кальцит CO_3^{-2}	-	887 872	1418-1423	708 712
Доломит CO_3^{-2}	-		1423	713

В ИК-спектрах шламовых классов апатит-штаффелитовых руд присутствуют области поглощения, характеризующие все компоненты, включая слоистые алюмосиликаты и кварц. Однако, в наибольшей мере на ИК спектрах проявляются области поглощения, характерные именно для апатита и штаффелита. По-видимому, это обусловлено тем, что именно эти минералы характеризуются тонким измельчением и захватом ИК- излучения. Для определения интенсивности пиков в качестве внутреннего стандарта шламового класса нами предложено использовать

полосу поглощения апатита в области 1041-1043 $см^{-1}$ прямо пропорционально реагирующую на величину навески.

ИК-спектр флокулянта «Праестол-2530» (рис. 4.2, табл. 4.2) содержит полосы валентных колебаний карбонильной группы амида при частоте 1670 $см^{-1}$ («I-я амидная полоса») и деформационных колебаний N-H при 1618 $см^{-1}$ («II-я амидная полоса»), полоса деформационных колебаний O-H связей при частоте 1407 $см^{-1}$. Также присутствует широкая полоса поглощения в области частот 3423 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний N-H первичных амидов. Внеплоскостные деформационные колебания N-H первичных и вторичных амидов проявляются в виде широкой полосы средней интенсивности в интервале 600-700 $см^{-1}$[39,40]. Пик поглощения при 1451 $см^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями группы C-N.

Таблица 4.2. – Характеристические волновые частоты спектров поглощения флокулянта «Праестол-2530»

Функциональная Группа	Характеристические колебания, волновое число, $см^{-1}$			
	ν1	ν2	ν3	ν4
δ N – H		1618		617
ν COO^-		1407	1324	
ν $–OH^-$	3423			
ν C=O	3203	1670	1618	
ν N – H + ν C – H	3423			
ν C - N			1407	
δ OH^-			1451	

Анализ ИК-спектров шламов и показывает, что поглощение ИК-излучения «Праестол-2530» в области волновых чисел 1560–1700$см^{-1}$, может быть селективно распознано на общих спектрах. Другая

возможная область - это область поглощения, связанная со связью С-Н углеводорода (3203-3423 $см^{-1}$). В этой области присутствуют полосы поглощения, связанные с группой OH^- минералов, однако относительно низкая интенсивность последних не дает возможность для анализа.

С учетом вышеизложенного для определения интенсивности пиков в качестве внутреннего стандарта флокулянта «Праестол-2530» предложено использовать полосу поглощения апатита в области 1560 – 1700 $см^{-1}$, идентифицируемую пиком поглощения с максимумом в области 1637 – 1639 $см^{-1}$.

На рис. 4.3 схематично изображены параметры, характеризующие интенсивность пиков поглощения: высота пика h, ширина пика b и их произведение (условная площадь пика) S = h∗b.

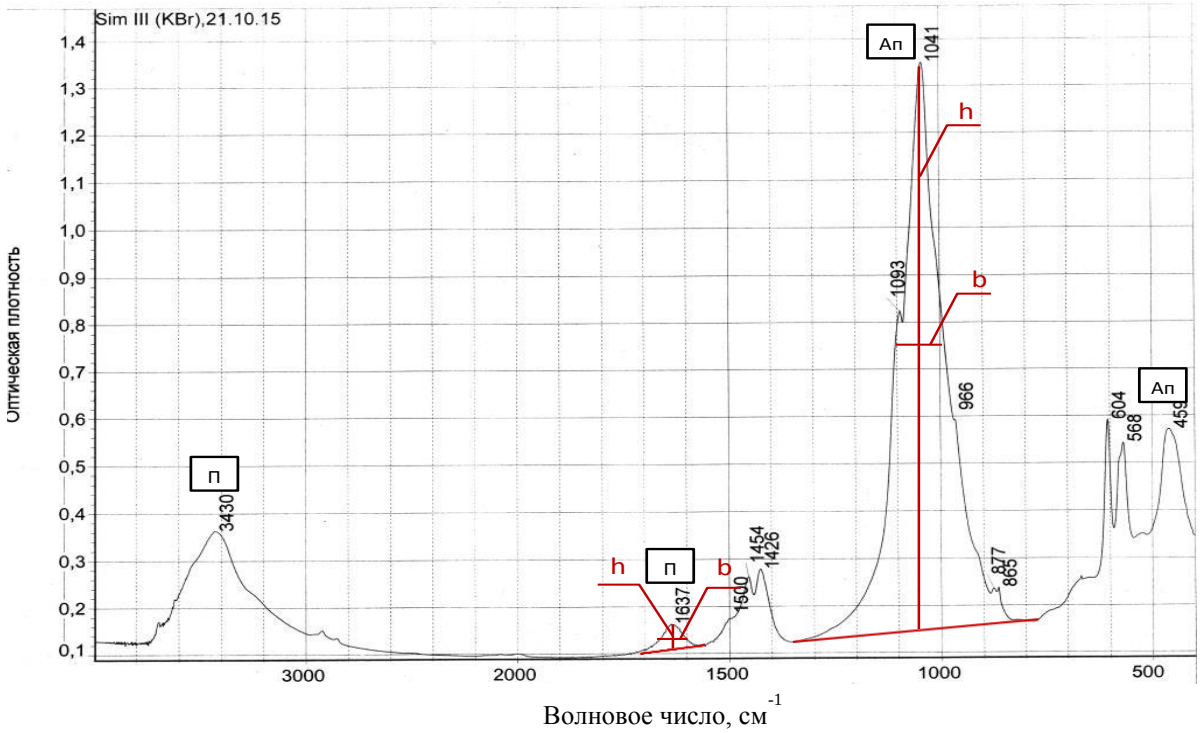


Рис. 4.3. Пояснение графоаналитического метода количественного анализа адсорбции на минералах по данным ИК-спектроскопии (на примере спектра шламового класса, обработанного флокулянтом): Ап – пики поглощения апатита; П –пики поглощения Праестола. h – высота пика поглощения; b – ширина пика поглощения

Таким образом, в результате проведенного предварительного анализа спектров для количественного анализа были выбраны характеристические частоты: 1041-1043 $см^{-1}$ для шламового класса; 1637 – 1639 $см^{-1}$ для флокулянта «Праестол-2530».

Выбор критерия количества адсорбированного флокулянта был произведен на основании проведенных опытов с переменным количеством флокулянта «Праестол-2530».

При проведении первичного эксперимента были поставлены опыты с изменением расхода флокулянта «Праестол-2530». Расход флокулянта изменялся в интервале 0 - 10 г/т. Примеры спектров обработанного флокулянтом шламового класса АШР приведены на рис. 4.4.

Результаты измерения параметров спектров представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. – Параметры характеристических областей ИК-спектров шламовых классов при переменном расходе флокулянта

Расход флокулянта, г/т	параметры пика 1041-1043 $см^{-1}$			параметры пика 1637-1639 $см^{-1}$		
	высота (h_m)	ширина (b_m)	произвед. $h_m * b_m$	высота (h_f)	ширина (b_f)	произвед. $h_f * b_f$
0	1970	104	204880	0	0	0
2	1960	102	199920	10	68	680
4	1750	100	175000	22	66	1452
6	1630	105	171150	34	69	2346
8	1440	102	146880	45	70	3150
10	1200	107	128400	55	72	3960

При измерениях отмечен эффект снижения интенсивности пика апатита в области 1041-1043 $см^{-1}$. Этот эффект по-видимому объясняется

сохранением эффекта флокуляции в сухой пробе шламового класса, вследствие которого анализируемое вещество в пробе распределяется менее равномерно и «контрастность» спектра снижается [39].

Высота пика поглощения флокулянта «Праестол-2530» в области волновых чисел 1637 – 1639 $см^{-1}$ с ростом расхода флокулянта закономерно растет (табл. 4.3).

В соответствии с известными методиками критерием изменения концентрации реагента на поверхности минерала является отношение внутренних стандартов реагента и минерала, в качестве которых могут быть использованы высоты пиков поглощения или произведения высоты и ширины этих пиков. Вычисление критериев осуществляется по формулам:

$$K_h = h_f / h_м \qquad (4.1)$$

$$K_s = h_f\, b_f / h_m\, b_m \qquad (4.2)$$

Для обоснованного выбора критерия были построены зависимости критериев от расхода флокулянта и рассчитаны критерии детерминированности этих связей (рис. 4.5).

Для апроксимации зависимостей была использована степенная зависимость второго порядка, хорошо описывающая экспериментальные данные.

Результаты статистического анализа показали, что обе зависимости весьма хорошо описывают фактический массив данных измерений и анализ спектров. Значения коэффициента детерминации составили 0,97 и 0,98. Исходя из большего значения коэффициента детерминации в дальнейшем для анализа и расчетов мы используем отношение высот пиков поглощения K_h.

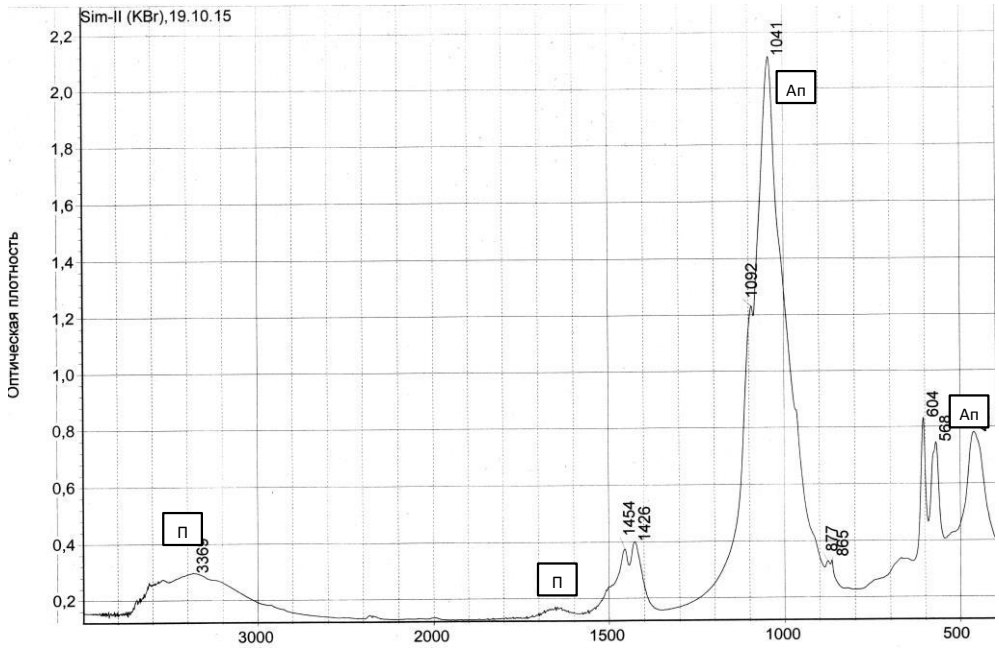


Рис. 4.4а. ИК спектр сфлокулированного шламового класса АШР (-5 мкм) при расходе флокулянта 2 г/т

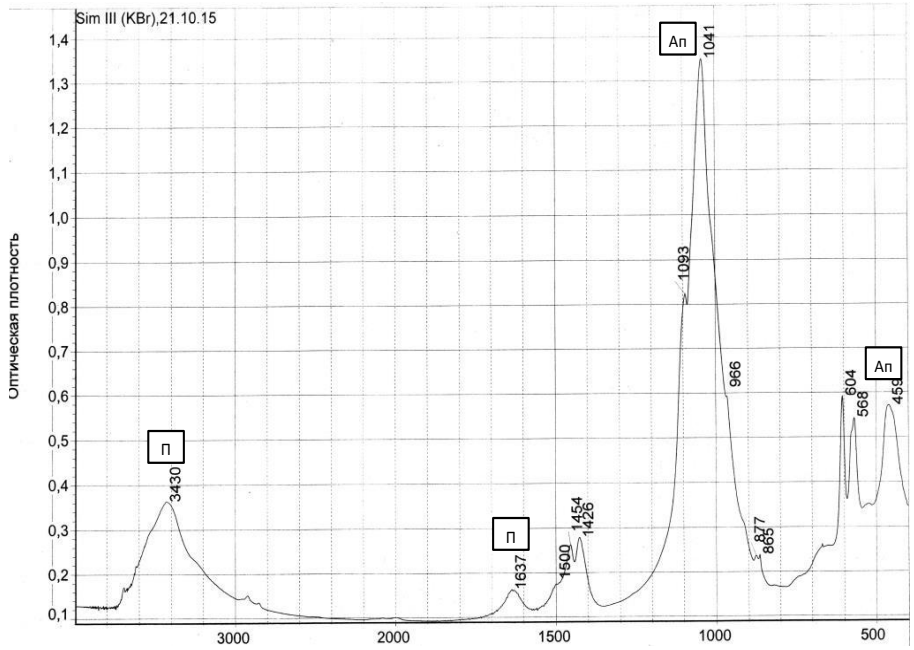


Рис. 4.4б. ИК спектр сфлокулированного шламового класса АШР (-5 мкм) при расходе флокулянта 10 г/т

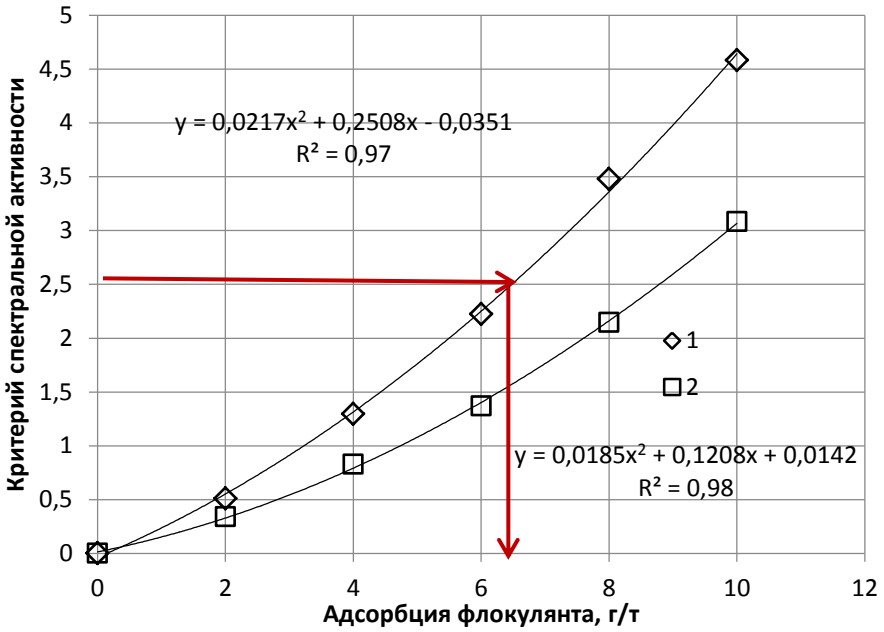


Рис. 4.5. Зависимости критериев концентрации флокулянта на поверхности шламов от расхода флокулянта: 1 – отношение высот пиков - внутренних стандартов (Kh); 2 – отношение произведений высоты и ширины пиков - внутренних стандартов (Ks). Стрелки – пример определения сорбции флокулянта по критерию спектральной активности

Задачей дальнейшей серии исследований являлось исследование десорбции флокулянта под действием реагентов – диспергаторов. Показателем степени удаления флокулянта являлась уменьшение его количества на анализируемом шламовом классе, оцениваемым по критерию отношения внутренних стандартов $K_{h\ или}$ K_s – произведений высоты и ширины пиков поглощения при характеристических частотах: 1637 – 1639 $см^{-1}$ для флокулянта «Праестол-2530» и 1041-1043 $см^{-1}$ - для шламового класса. Рассчитанным значениям критерия можно сопоставить исходный расход флокулянта, при котором достигаются данные величины. Пример определения расхода показан на рис. 4.5 стрелками.

Характерные ИК-спектры шламового продукта, полученного при его обработке диспергаторами, приведены на рис. 4.6 и 4.7.

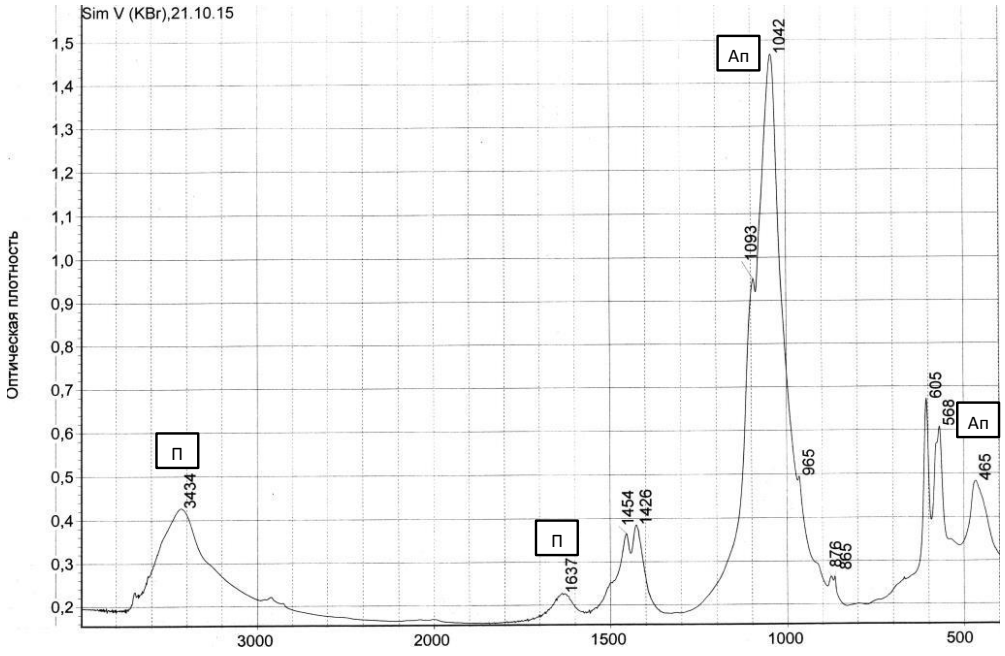


Рис.4.6. ИК спектр сверхтонкого класса АШР (-5 мкм) сгущенного с использованием флокулянта «Праестол-2530»и отмытого водой

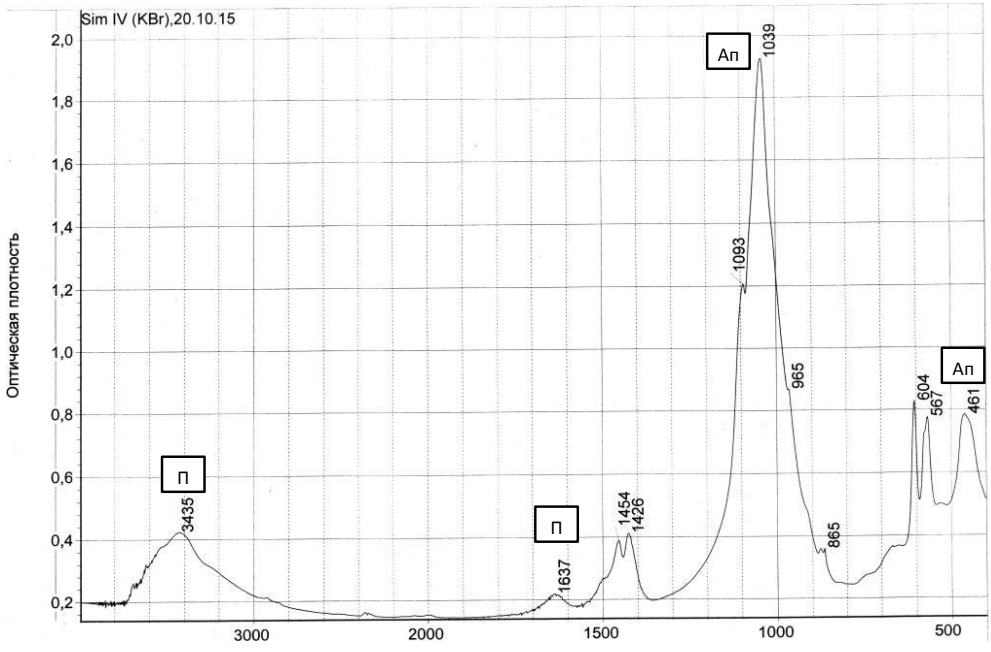


Рис. 4.7. ИК спектр сверхтонкого класса АШР (-5 мкм) сгущенного с использованием флокулянта «Праестол-2530»и отмытого раствором ЖС и NaOH

Результаты влияния жидкого стекла и каустической соды на десорбцию флокулянта представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. – Изменение параметров ИК-спектров шламового класса при добавках воды, каустической соды, жидкого стекла

Режим	Параметры пика 1041-1043 см $^{-1}$			Параметры пика 1637-1639 см$^{-1}$		
	высота (h_m)	ширина (b_m)	Произведение высоты и ширины $h_m * b_m$	высота (h_f)	ширина (b_f)	Произведение высоты и ширины $h_f * b_f$
Контр. опыт: флокулянта 10 г/т	1200	107	128400	55	72	3960
Промывка водой, 1:1	1340	103	138020	50	70	3500
Расход КС - 400 г/т	1560	102	159120	39	68	2652
Расход ЖС - 400 г/т	1480	106	156880	38	67	2546
Расход КС и ЖС по - 200 г/т	1680	103	173040	32	69	2208

Расчет доли десорбируемого флокулянта $\Delta A_д$ может быть рассчитан математическим путем с использованием регрессионных уравнений на рис. 4.5. В нашем случае мы воспользовались графо-аналитическим

методов, заключающимся в расчете доли десорбируемого флокулянта $\Delta A_д$ как разности между количествами адсорбированного флокулянта до ($A_{0)}$, и после использования десорбента ($A_д$), отнесенной к количеству адсорбированного флокулянта в начальном опыте A_0 без использования десорбента. Расчетная зависимость имеет вид:

$$\Delta A_д = (A_0 - A_д)/A_0, \% \qquad (4.3)$$

Результаты исследований, приведенные в табл. 4.5, показывают существенное влияние на десорбцию флокулянта типа и расходов реагентов диспергаторов.

Таблица 4.5. – Результаты измерений pH и расчета количества десорбируемого флокулянта

Режим	pH	K_h	$A_д$	$\Delta A_д$;%
Контр. опыт: флокулянта 10 г/т	8,23	4,48	10	0,0
Промывка водой, 1:1	7,81	3,73	8,35	16,5
Расход КС - 400 г/т	11,30	2,50	6,4	36,0
Расход ЖС - 400 г/т	10,33	2,56	6,5	35,0
Расход КС и ЖС по 200 г/т	10,81	1,90	5,4	46,0
Расход КС и ЖС по 300 г/т	11,32	1,7	4,8	52,0
Расход КС и ЖС по 400 г/т	11,75	1,5	4,4	56,0

Результаты проведенных исследований показали, что каустическая сода и жидкое стекло обладают заметной диспергирующей способностью относительно флокулянта. При расходе 400 г/т удаляется 36 и 35% флокулянта. При совместном использовании флокулянтов наблюдается заметный синергетический эффект, приводящий к существенно большему удалению флокулянта (46%) с поверхности шламового класса.

Наиболее вероятной причиной повышенной десорбирующей способности указанной смеси диспергаторов является образование адсорбционно активных по отношению к положительно заряженным катионным центрам на поверхности минералов ионов $HSiO_3^-$, образующихся в результате протекания реакции диссоциации кремниевой кислоты по первой ступени, $H_2SiO_3 \rightarrow HSiO_3^- + H^+$ (4.4) равновесие которой полностью смещено влево при увеличении pH более 10,66 [73,100]. Образующиеся ионы кремниевой кислоты наиболее активны в отношении кварца и кремнийсодержащих минералов, что создает предпосылки для селективной флокуляции фосфатных минералов при сохранении снижении агрегативной устойчивости кварца и алюмосиликатных минералов [15,97,116].

4.2. Исследование закономерностей флокуляции и дефлокуляции тонких классов апатитсодержащих руд

Для исследования процессов сгущения шламов применялась лабораторная установка с механическим перемешиванием и последующим отстаиванием пульпы в 6 стаканах, позволяющая определить параметры процесса осаждения шламовых продуктов, высоты осветленной зоны и скорости осаждения твердого (по границе осветленной зоны). При проведении эксперимента ставились три дублирующих опыта. Одновременно получали кривые седиментации для трех параметров.

На рис. 4.8 представлены кривые седиментации для различных расходов флокулянта «Праестол-2530». Результаты опытов по сгущению шламовых классов АШР показали следующее: в контрольном опыте (без применения флокулянтов) осаждение протекает с низкой скоростью, практически не изменяющейся в течение первых десяти минут опыта (рис. 4.8, кривая 1).

При использовании анионного флокулянта «Праестол-2530» скорость осаждения в интервале расходов от 5 до 10 г/т возрастает в 2,5 – 4 раза (рис. 4.8).

Проявление эффекта вторичной флокуляции было показано и обосновано в работах Туголукова А.В. [86]. Нашими исследованиями, проведенными по аналогичной методике для ошламованных АШР было показано, что эффект вторичной флокуляции весьма устойчив и появляется не только при первичном разбавлении сгущенного шламового продукта, но и при его последующем (третичном) разбавлении (рис. 4.9).

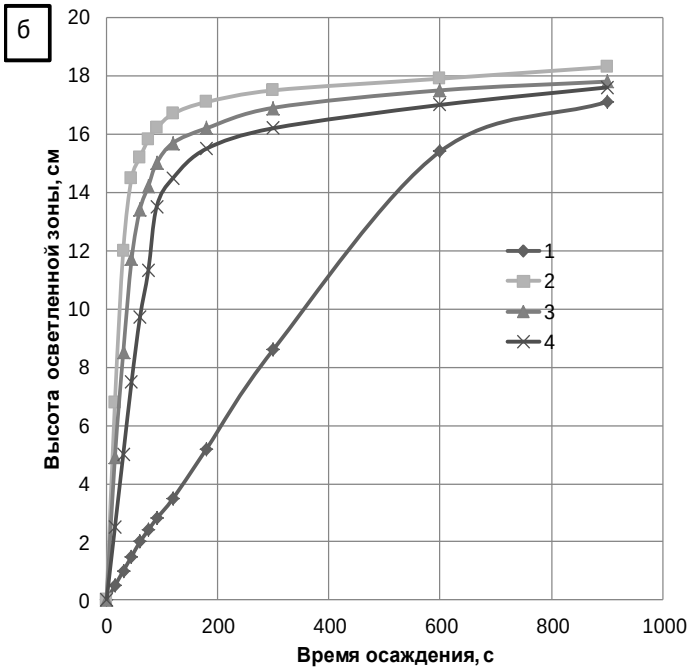


Рис. 4.8. Седиментационные кривые при сгущении шламов АШР при различных расходах флокулянта «Праестол-2530»: 1 –без флокулянта; 2 - с добавлением 10 г/т флокулянта; 3 – с добавлением 8 г/т флокулянта; 4 - с добавлением 5 г/т флокулянта

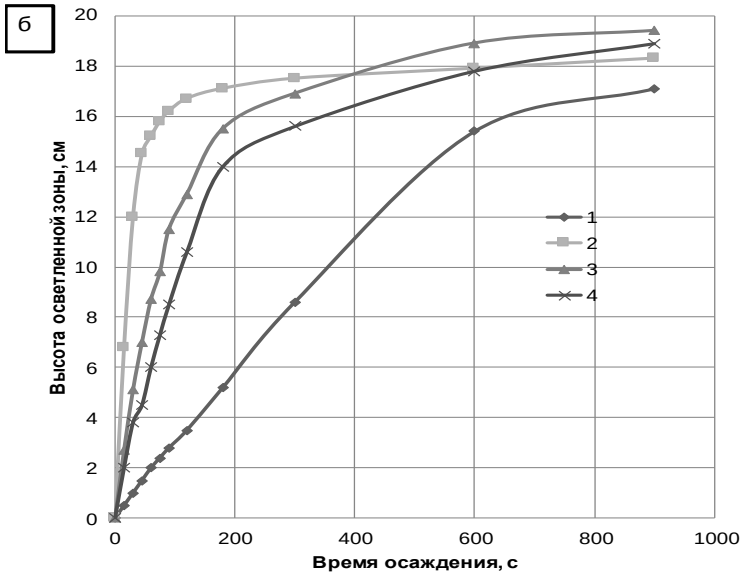


Рис. 4.9. Седиментационные кривые при сгущении шламов АШР в различных режимах: 1 –без флокулянта; 2 - с добавлением 10 г/т флокулянта; 2 – вторичное осаждение после разбавления сфлокулированного осадка; 3 – третичное осаждение после разбавления вторично сфлокулированного осадка

Оценка эффективности сгущения шламовых классов апатит-штаффелитовых руд проведена с использованием показателя флокуляции D, при сравнивании скорости осаждения шламов в рассматриваемых и стандартных условиях, рассчитываемого по уравнению[86]:

$$D = (V_{осаж}^{фл} - V_{осаж}^{О}) / V_{осаж}^{О} = (h_{осв}^{фл} - h_{осв}^{О})/h_{осв}^{О}, \qquad (4.5)$$

где $V_{осаж}^{фл}$ и $V_{осаж}^{О}$– скорость осаждения твердого при использовании флокулянта и в контрольном опыте (м/с); $h_{осв}^{фл}$ и $h_{осв}^{О}$ - высота осветленного слоя жидкости (м) при использовании флокулянта и в контрольном опыте (при заданном времени осаждения).

При обработке экспериментов оценка интенсивности вторичной флокуляции проводилась путем соотнесения показателей флокуляции D при повторной седиментации суспензий в условиях к значению, измеренному в холостом в опыте по исходному сгущению пробы. При

анализе принимался во внимание показатель флокуляции для начальных линейных участков сравниваемых седиментационных кривых. При анализе зависимости необходимо учитывать, что конечная величина столба осветленной жидкости, которая достигается при бесконечно долгом течении опыта, зависит от конечной толщины осадка, которая в опытах вторичной флокуляции всегда на 0,5-0,7 мм меньше, чем при первичном сгущении, из-за частичного выноса агрегативно неустойчивых частиц твердой фазы со сливом операции сгущения.

Результаты расчетов (табл. 4.6) показали, что показатель вторичной флокуляции в контрольном опыте без применения флокулянта при вторичной седиментации выше первичной.

Таблица 4.6. – Значения показателя флокуляции D процессов седиментации шламовых классов

Расход флокулянта, г/т	Для флокулянта «Праестол-2530»		Для флокулянта «Праестол-2540»	
	Перв. сгущение	Вторич. флокуляция	Перв. сгущение	Вторич. флокуляция
0	1	1,3	1	1,3
5	2,2	1,6	2,4	1,7
10	2,7	1,9	2,8	1,95
15	3,5	2,4	3,7	2,35
20	3,7	2,6	3,9	2,5
25	3,6	2,8	3,75	2,7
30	3,4	2,9	3,5	2,85

Результаты лабораторных исследований показали высокую скорость осаждения твердого при использовании флокулянтов анионного типа «Праестол-2530» и «Праестол-2540». Зависимости показателя флокуляции D от расхода флокулянтов носят экстремальный характер. Максимум значения показателя флокуляции D достигается при расходе

реагентов 15-25 г/т шлама (рис. 4.10, кривые 1,2). Интенсивность первичного сгущения в области максимума при использовании «Праестол-2540» на 5 – 8% выше, чем при использовании «Праестол-2530». Интенсивность процесса вторичной флокуляции для обоих флокулянтов близка, но в области оптимальных расходов показатель D при использовании флокулянта «Праестол-2540» на 3 – 4% выше, чем при использовании «Праестол-2530».

При использовании этих флокулянтов получен сгущенный материал заданной плотности (до 40% тв.). Данные результаты позволили рекомендовать флокулянты «Праестол-2530» и «Праестол-2540» для сгущения шламового продукта АШР.

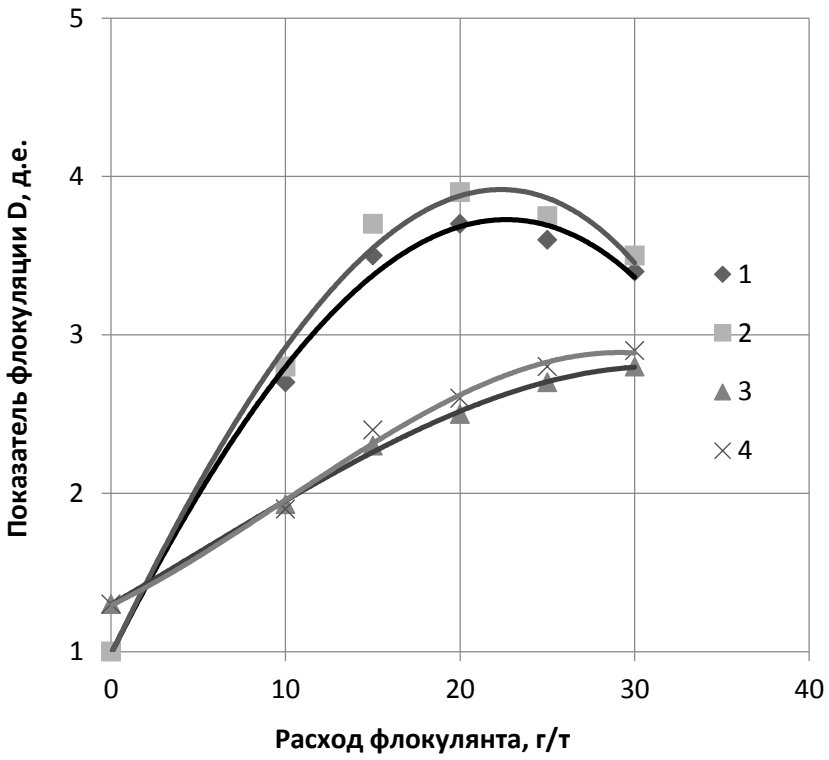


Рис. 4.10. Зависимость показателя флокуляции от расхода флокулянтов: первичная флокуляция: 3-«Праестол-2530», 4-«Праестол-2540»; вторичная флокуляция: 1-«Праестол-2530»; 2-«Праестол-2540»

Возникла идея реализовать возможности эффективных флокулянтов в процессе сгущения, уменьшив их негативное воздействие на

последующий процесс флотации [70]. Для этого необходимо снизить интенсивность процесса вторичной флокуляции за счет обеспечения наилучших условий для селективной флокуляции шламов перед их флотацией. Основанием для такого подхода явился установленный эффект диспергирующего действия флотационных реагентов на шламовые классы.

На первом этапе исследований были поставлены опыты по оценке влияния отдельных флотореагентов на процесс вторичной флокуляции шламов. Методика эксперимента полностью соответствовала вышеописанной и отличалась лишь порядком подачи реагентов во флотацию. При исследовании процесса вторичной флокуляции в сгущенный и репульпированный осадок подавался один реагент или определенная смесь реагентов.

Опыты были поставлены на флокулянтах «Праестол-2430» (рис. 4.11) и «Праестол-2540» (рис. 4.12). В качестве реагентов исследовалось действие жидкого стекла, каустической соды (NaOH), Неонола, олеата натрия.

Результаты экспериментов показали, что из используемых реагентов выраженным диспергирующим свойством обладают жидкое стекло и каустическая сода (NaOH) (рис. 4.11, 4.12). Смесь жидкого стекла с каустической содой также имеет ярко выраженный диспергирующий характер (рис. 4.12). Олеиновая кислота обладают структурирующим эффектом.

При подаче комплекса флотационных реагентов (жидкое стекло, каустическая сода, Неонол, олеиновая кислота) диспергирующий эффект слабо выражен (рис. 4.11, кривая 5).

При исследовании сгущаемости шламовых классов доизмельченных лежалых хвостов использовали флокулянт «Праестол-2430» (рис. 4.13). В качестве реагентов применялись сульфит-спиртовая барда (ССБ), кальцинированная сода (Na_2CO_3), Неонол, олеат натрия.

Результаты экспериментов показали, что из используемых реагентов выраженным диспергирующим свойством обладают ССБ, Na_2CO_3 и Неонол (рис. 4.13. кривые 1-3). Олеиновая кислота обладают слабым деструктурирующим эффектом. Смесь реагентов оказывает слабое диспергирующеей действие (рис. 4.13, кривая 5).

Полученные результаты позволили рекоментовать ССБ, Na_2CO_3 и Неонол в качестве реагентов-диспергаторов для регулирования агрегативной устойчивости сгущенных шламов операции доизмельчения лежалых хвостов.

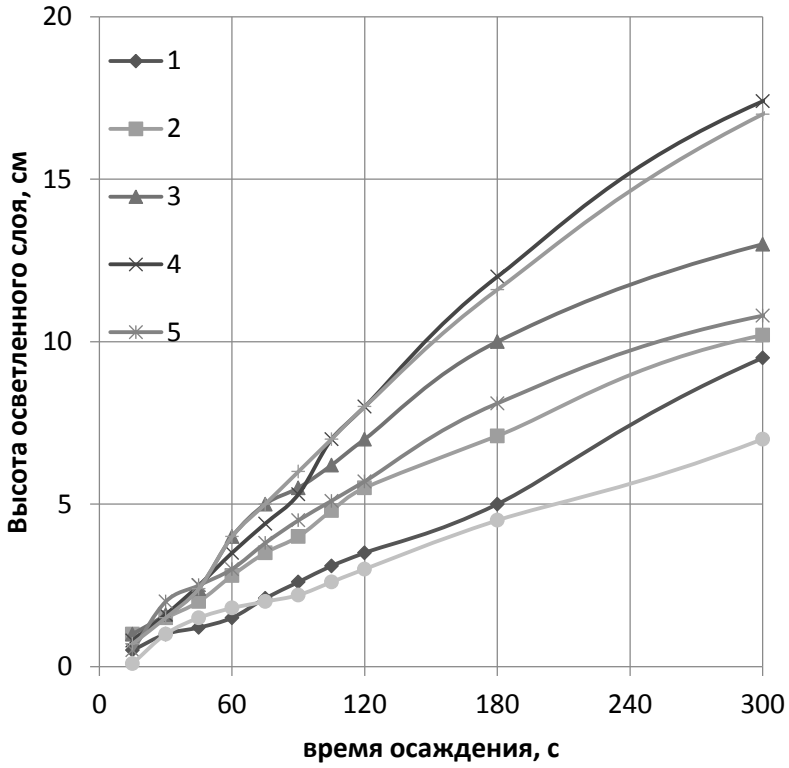


Рис. 4.11. Седиментационные кривые в режиме вторичной флокуляции для сгущенных с использованием флокулянта «Праестол-2530» шламов при подаче реагентов: 1 - каустической соды; 2 - жидкого стекла; 3 - Неонола; 4 –олеата натрия; 5 - с подачей Неонола, каустической соды, олеата натрия и ЖС; 6 – контрольный опыт без флокулянта; 7- контрольный опыт с флокулянтом;

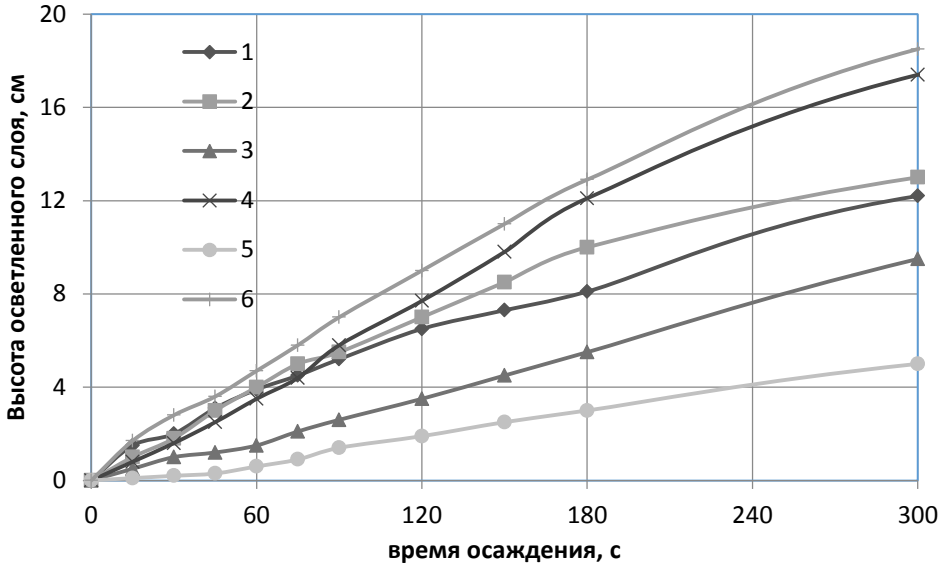


Рис. 4.12. Седиментационные кривые в режиме вторичной флокуляции для сгущенных с использованием флокулянта «Праестол-2540» шламов при подаче реагентов: 1 – каустической соды (гидроксида натрия); 2 – жидкого стекла; 3 – каустической соды и жидкого стекла; 4 – олеата натрия; 5 –Неонола и олеата натрия; 6 – контрольный опыт без флокулянта и реагентов; 7 – контрольный опыт с флокулянтом без реагентов

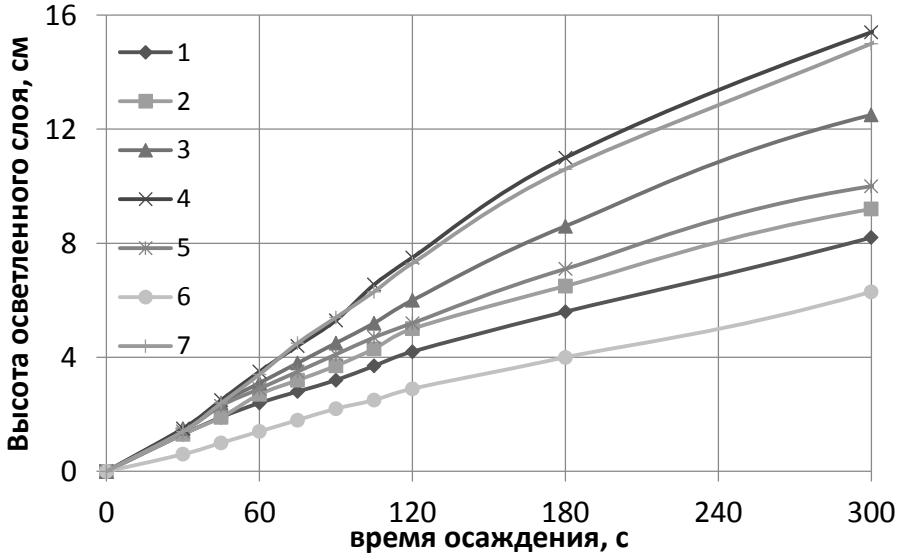


Рис. 4.13. Седиментационные кривые в режиме вторичной флокуляции для сгущенных с использованием флокулянта «Праестол-2530» шламов цикла измельчения лежалых хвостов при подаче реагентов: 1 - кальцинированной соды (Na_2CO_3); 2 - сульфит-спиртовой барды (ССБ); 3 - Неонола; 4 –олеата натрия; 5 - Неонола, кальцинированной соды, олеата натрия и ССБ; 6 – контрольный опыт без флокулянта; 7- контрольный опыт с флокулянтом

Необходимо отметить общую закономерность, характерную для процессов вторичной флокуляции тонкозернистых классов апатитсодержащих руд и техногенных продуктов, заключающуюся в том, что при подаче комплекса флотационных реагентов диспергирующий эффект слабо выражен.

При исследовании зависимости диспергирующего эффекта каустической соды, жидкого стекла и их смеси был отмечен эффект скачкообразной эффективности дефлокуляции от расхода реагентов. Как видно из рис. 4.14, при повышении расхода диспергаторов свыше 200 г/т наступает резкое снижение показателя флокуляции. Максимум диспергирующей способности достигается при расходе более 400 г/т. Из данных рис. 4.14 видно, что диспергирующий эффект смеси каустической соды и жидкого стекла выше на 20-25% чем для отдельно взятых реагентов при том же суммарном расходе.

Ставя задачей максимальное разрушение неселективных флокул, образовавшихся в операции сгущения, целесообразно проводить реагентную обработку при максимальной концентрации диспергаторов. Однако, при суммарных расходах жидкого стекла и каустической соды более 300 г/т наблюдается подавление флотируемости фосфатных минералов или существенное увеличение расхода собирателя.

Решение может быть найдено путем стадиальной подготовки питания к флотации фосфатных минералов с разделением стабилизирующих и флокулирующих реагентов. Наилучший режим может быть достигнут при раздельной подготовки к флотации сгущенных шламов и песковых классов измельченных АШР.

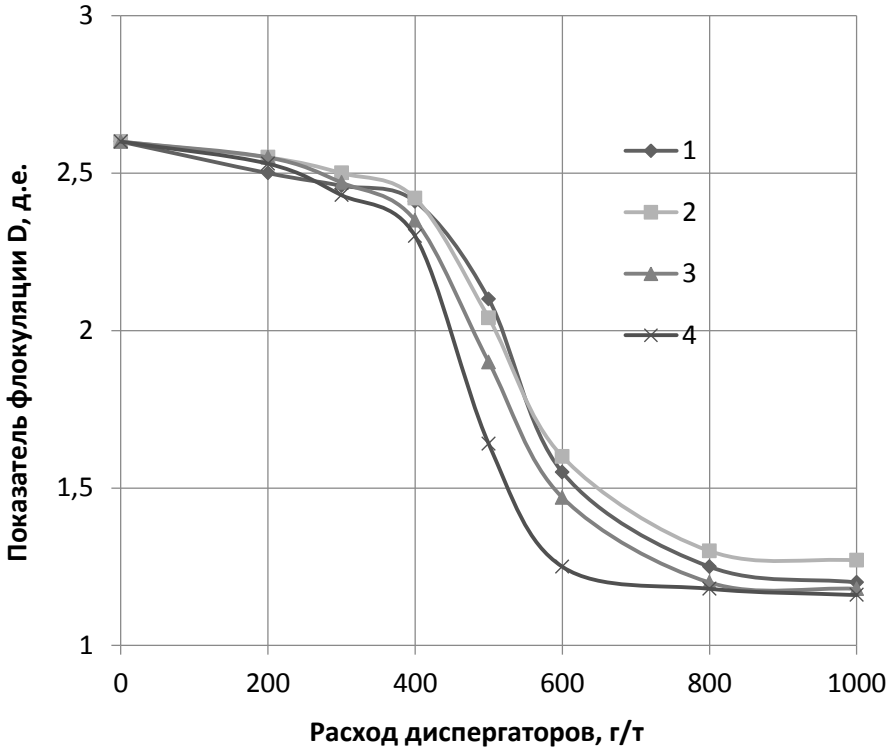


Рис. 4.14. Зависимости показателя флокуляции D от расхода диспергаторов: 1 – жидкое стекло; 2 – кальцинированная сода; 3 – каустическая сода; 4 – жидкое стекло + каустическая сода (1:1)

Сгущенные шламы предлагается обрабатывать реагентами – диспергаторами с максимальным расходом (600-800 г/т). Затем происходит объединение пескового и шламового продуктов, куда подаются остальные реагенты – собиратель и регулятор. Концентрация каустической соды и жидкого стекла при объединении продуктов снижается в 2,5 - 3 раза в силу разбавления жидкой фазы. Поддерживаемая концентрация каустической соды и жидкого стекла составляет 400-450 г/т что соответствует режимной карте процесса флотации.

Таким образом, результаты проведенных исследований дали основание испытать новый режим, предполагающий кондиционирование шламов с реагентами в два приема: первичное кондиционирование в специальном аппарате с реагентами диспергаторами (жидким стеклом, кальцинированной или каустической содой) и последующее

кондиционирование объединенного пескового и шламового продуктов с флотореагентами (ЖКТМ, Неонол) перед подачей пульпы во флотацию или непосредственно во флотационной машине.

4.3. Исследование процессов сгущения и флотации шламовых классов апатит-штаффелитовых руд

Как было показано выше, интенсивность вторичной флокуляции продолжает возрастать при увеличении расхода флокулянта во всем исследованном диапазоне расходов (рис. 4.10, кривые 3,4). Этот факт указывает на то, что перерасход флокулянта крайне нежелателен, поскольку не только не приводит к улучшению показателей процесса сгущения, но и может вызвать снижение показателей последующего процесса флотации.

Действительно, результаты флотационных опытов на сгущенной пробе шламового продукта показали, что зависимости извлечения пятиокиси фосфора во флотационный концентрат от расхода флокулянта в операции сгущения носят экстремальный характер и характеризуются достижением максимума извлечения при расходе флокулянта 15 – 20 г/т (рис. 4.15а). При расходе 25 г/т наблюдается устойчивое снижение качества апатитового концентрата (рис. 4.15б).

Анализ конечных показателей операций сгущения и флотации шламов показывает, что снижение извлечения пятиокиси фосфора обусловлено потерями фосфатов со сливом операции сгущения при низких расходах флокулянта. Так же снижение массовой доли пятиокиси фосфора в концентрате наблюдается при расходе флокулянта более 20 г/т и обусловлено интенсификацией процесса вторичной флокуляции, снижающей показатели флотации (рис. 4.15б).

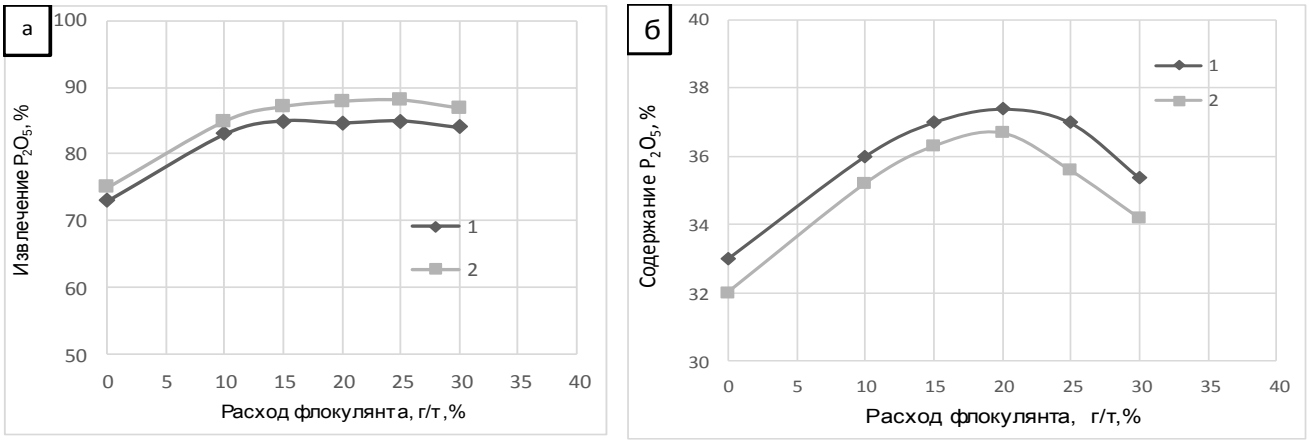


Рис. 4.15. Зависимости содержания (а) и извлечения (б) P_2O_5 в концентрат при флотации шламового продукта от расхода флокулянтов в операции сгущения: 1 – «Праестол-2530»; 2 - «Праестол-2540»

В таких условиях целесообразно реализовать возможности эффективных флокулянтов при условии снижения интенсивности процесса вторичной флокуляции за счет реагентного регулирования агрегативной устойчивости тонких классов. Основанием для такого подхода являлось установленный эффект диспергирующего действия исследованных реагентов – диспергаторов на шламовые классы.

Предложенный режим кондиционирования питания флотации был исследован в лабораторных условиях с контролем кинетики флотации отдельных классов крупности. Расход флокулянта составил 20 г/т. В качестве реагентов диспергаторов использовали каустическую соду и жидкое стекло (200 + 200 г/т). Результаты экспериментов, показанные в табл. 4.7 и на рис. 4.16 показывают, что применение операции кондиционирования с реагентами-диспергаторами существенно увеличивает константу скорости флотации фосфатных минералов (с 0,034 до 0,64) и предельное извлечение пятиокиси фосфора (52,4 до 76,5%) из класса -10 мкм.

Таблица 4.7. – Кинетика флотации фосфатных минералов из измельченных АШР при использовании операции кондиционирования с реагентами диспергаторами

Время флотации, мин	Извлечение P_2O_5 (%) из классов крупности, мм				
	+ 0,1	-0,1+0,074	-0,074 +0,020	-0,020 +0,010	-0,010
1	29,3	31,3	31,1	26,6	17,2
2	52,1	55,3	55,6	40,7	33,2
4	71,2	74,1	75,1	60,4	51,1
6	83,1	85,7	86,7	75,2	63,2
8	88,3	91,5	93	82	71,8
10	91,9	93,8	95,3	87,5	76,5
Конст. скор. флотации	0,113	0,122	0,131	0,093	0,064

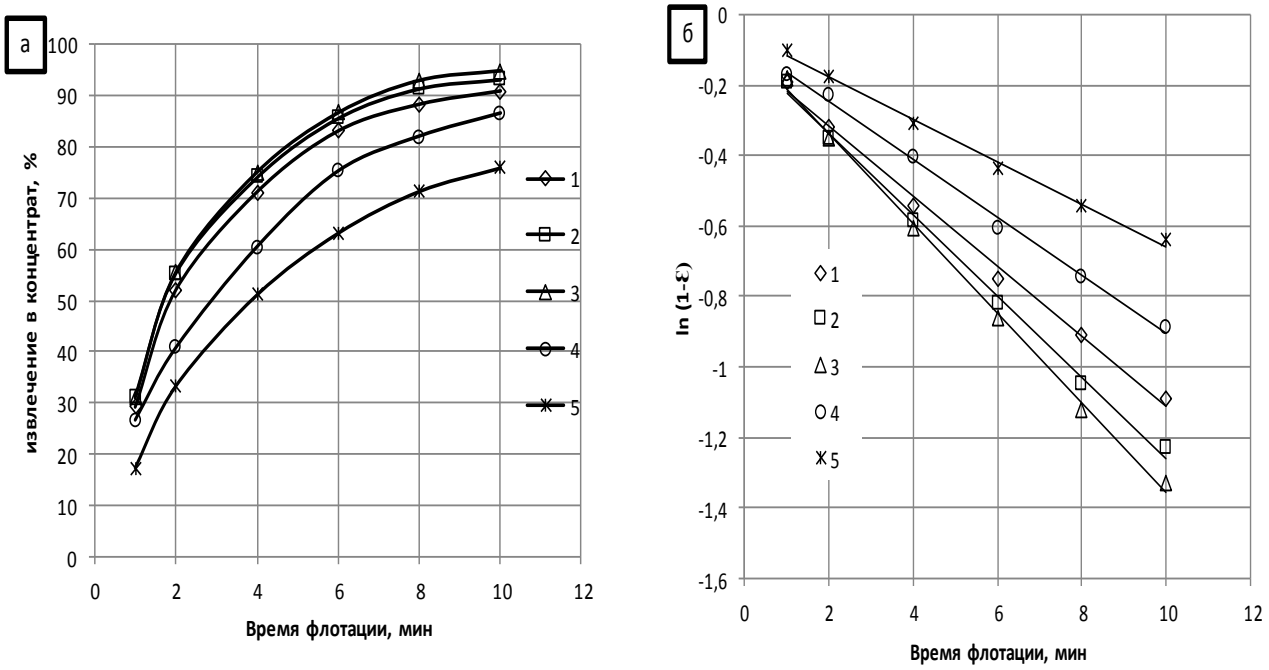


Рис. 4.16. Кинетические зависимости флотации фосфатных минералов АШР при предварительном диспергировании питания флотации смесью каустической соды и ЖС из класса: 1 – +0,1 мм; 2 – -0,1+0,074 мм; 3 – -0,074 +0,02 мм; 4 – -0,02 +0,01 мм; 5 – -0,01 мм: а) – обычные; б) – полулогарифмические координаты

4.4. Исследование процессов сгущения и флотации шламовых классов ошламованных лежалых хвостов

Целью дальнейших исследований было определение оптимальных условий для обогащения ошламованных лежалых хвостов. Первая часть исследований касалась выбора оптимальных условий сгущения слива операции классификации доизмельченных лежалых хвостов. С учетом результатов проведенных исследований на апатит-штаффелитовых рудах были испытаны два режима сгущения: с использованием флокулянтов «Праестол-2530» и «Праестол-2540». На сгущение направлялся слив операции классификации с плотностью 15% тв.; масс. долей P_2O_5 – 11,0%; массовой долей класса -10 мкм – 28%. В проведенных сериях опытов испытывался различный расход флокулянта (табл. 4.8).

Таблица 4.8. – Результаты сгущения слива операции доизмельчения и классификации тонкозернистых лежалых хвостов

Расходы флокулянта, г/т	Выход осадка,%	Плотность осадка,%	Масс.доля P_2O_5,%	Масс.доля кл -10 мкм
«Праестол-2530»				
5	78	55,6	12,1	25,2
10	81,9	56,8	11,1	24,8
15	88,5	59,2	11,6	24,5
20	92,2	58,4	11,2	25,3
25	94,9	58,3	11,3	26,5
«Праестол-2540»				
5	83,7	56,5	11,8	25,6
10	87,3	56,7	11,6	23,4
15	91,4	58,5	11,4	24,7
20	94,5	58,2	11,6	25,0
25	96,8	58,0	11,3	26,3

Результаты проведенных исследований по сгущению показали, что наиболее эффективное сгущение достигается при использовании флокулянта «Праестол-2540». При расходе 15 г/т достигается выделение сгущенного продукта с плотностью 58,5% при выходе 91,4%. Однако эффекта селективной флокуляции не проявляется. Происходит неселективное сгущение с полным захватом тонких классов. Это не способствует последующему процессу флотации.

Как видно из рис. 4.18 сфлокулированный осадок флотируется плохо, извлечение пятиокиси фосфора не превышает 55% а качество получаемого концентрата фиксируется на уровне 25-27%.

По аналогии со схемой обогащения АШР была изучена возможность совместной флотации пескового и сгущенного шламового продуктов. Смешивание сгущенных шламов с песковым продуктом вызывает снижение извлечения фосфатных минералов (рис. 4.17). Желаемого эффекта повышения извлечения пятиокиси фосфора за счет доизвлечения сгущенных крупных классов шламового продукта доизмельченных техногенных песков не достигается.

В технологической схеме обогащения лежалых хвостов предполагается применение в процессе флотации сульфит-спиртовой барды, кальцинированной соды, Неонола и ЖКТМ. Такой выбор реагентов обусловлен необходимостью поддержания более мягкого режима подавления породных минералов, что в свою очередь обусловлено сниженной флотируемостью фосфатных минералов.

Увеличение расхода флокулянта ведет к снижению показателей флотации. Как видно из рис. 4.17, как для тонкозернистых хвостов; так и для сильноошламованых хвостов, при увеличении расхода флокулянта более 10 мг/л наблюдается эффект увеличения потерь P_2O_5 с хвостами флотации на 3-7%. Именно этим эффектом обусловлена экстремальная форма зависимостей общего извлечения P_2O_5 в операциях сгущения и флотации, изображенных на рис. 4.18.

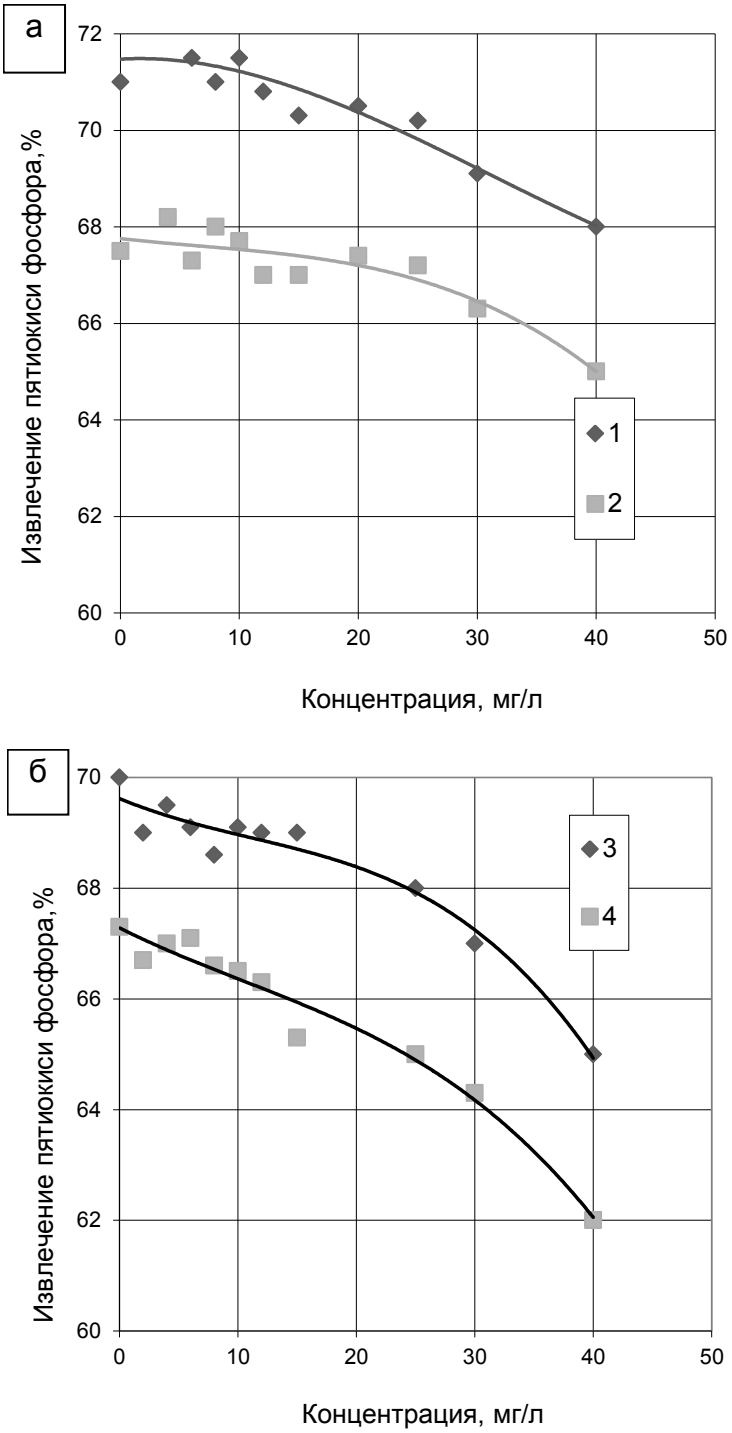


Рис. 4.17. Зависимости извлечения P_2O_5 в концентрат при флотации от расхода флокулянта в операции сгущения при использовании флокулянта «Праестол-2530» (а) и «Праестол-2540» (б): 1,3 – для тонкозернистых хвостов; 2,4 – для сильноошламованых хвостов

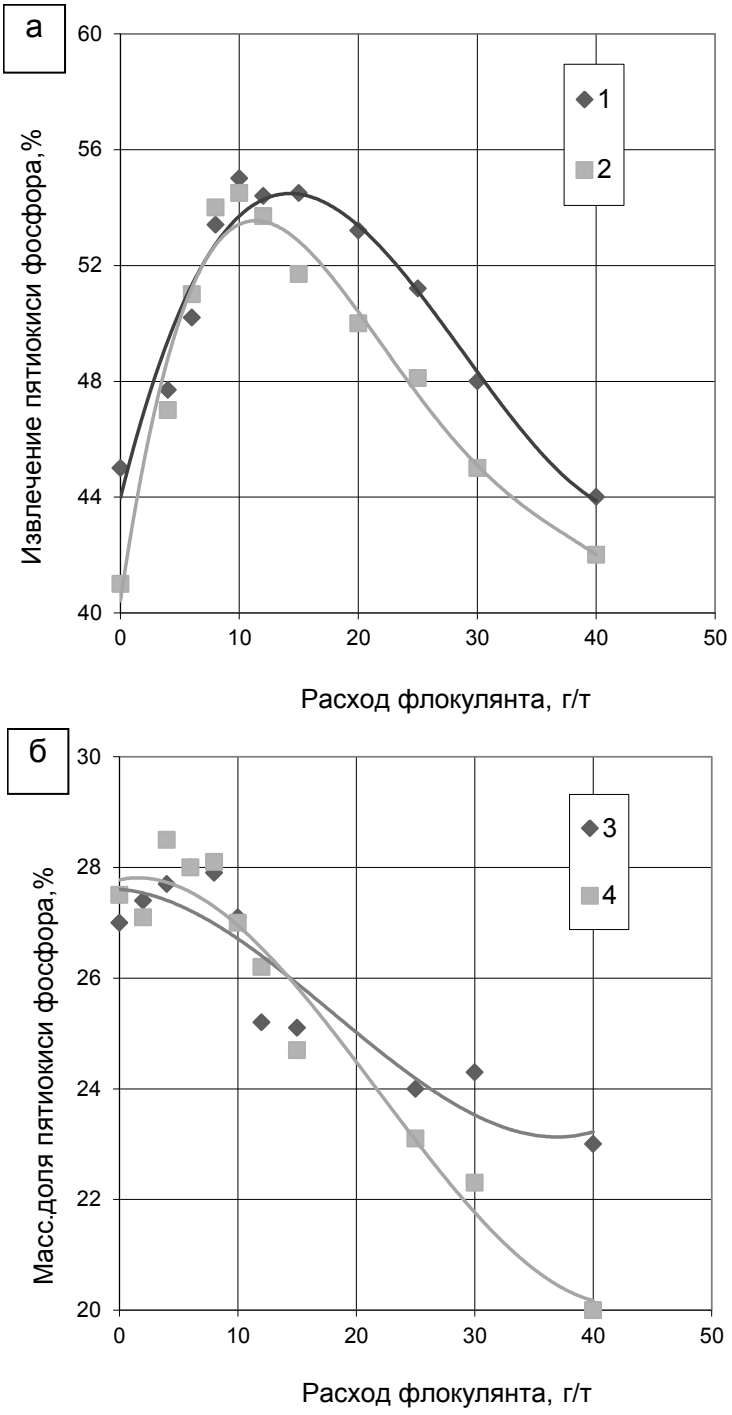


Рис. 4.18. Зависимости извлечения P_2O_5 в концентрат (а) и массовой доли пятиокиси фосфора в концентрате флотации (б) от расхода флокулянта в операции сгущения при использовании флокулянта «Праестол-2530» (1,3) и «Праестол-2540» (2,4)

Результаты исследований Бармина И.С. показали, что добавление Неонола АФ-9-8 при концентрации от 60 до 80 мг/л в присутствии ССБ ведет к стабилизации шламовых классов породных минералов и улучшению процесса флотации [13,53]. Нами была исследована схема, которая предполагает подачу этих реагентов в операцию сгущения. Добавки реагентов действительно позволяют заметно приблизиться к режиму селективной флокуляции, о чем говорит снижение массовой доли P_2O_5 в теряемом продукте со сливом операции сгущения (рис. 4.19). Однако данная технология оказалась неэффективной вследствие потерь реагентов со сливом операции сгущения.

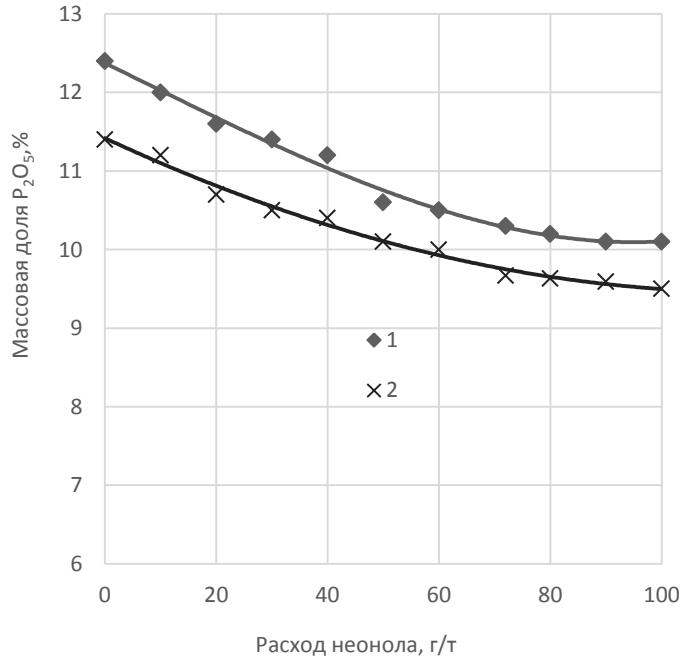


Рис. 4.19. Влияние расхода реагента «Неонол АФ-9-8» на массовую долю P_2O_5 в сбрасываемых шламовых классах при обесшламливании сильноошламованных хвостов; 1 – при расходе ССБ 300 мг/л; 2 – при расходе ССБ 500 мг/л

Результаты экспериментов показали, что значительно лучший результат достигается при добавлении реагента «Неонол АФ-9-8»

непосредственно в шламовый продукт. Такой режим позволяет улучшить показатели флотации.

В данной части технологических исследований изучалась флотируемость фосфатных минералов в условиях добавок «Неонол АФ 9-8». Исследования флотации апатита из пробы хвостов показали, что максимум извлечения апатита в концентрат из для тонкозернистых хвостов достигается при концентрации реагента «Неонол АФ 9-8» от 70 до 90 г/т (рис. 4.20). Максимум извлечения апатита в концентрат из сильноошламованых хвостов достигается при расходе реагента «Неонол АФ 9-8» более 95 г/т.

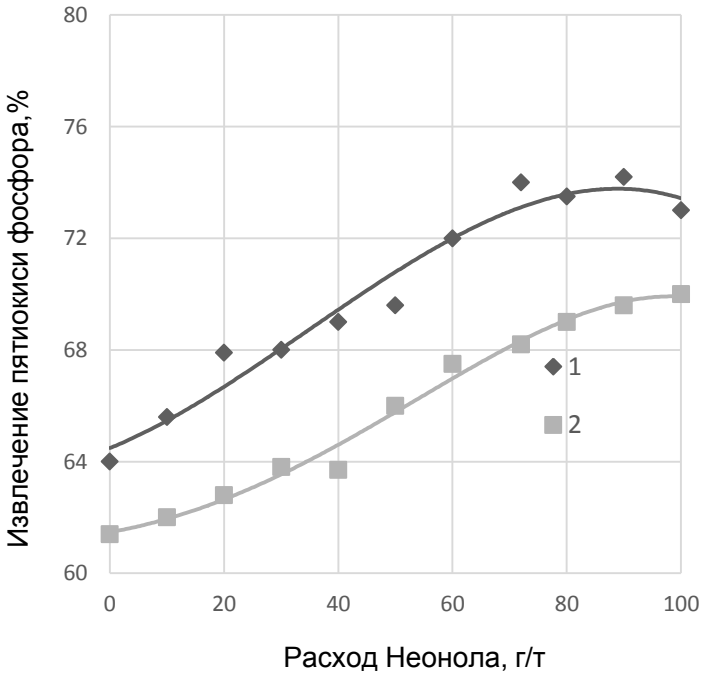


Рис. 4.20. Зависимости извлечения P_2O_5 в концентрат от расхода Неонола в операцию реагентного кондиционирования: 1 – для тонкозернистых хвостов; 2 – для сильноошламованых хвостов

Высокий прирост извлечения (до 7%) связан также с действием «Неонол АФ 9-8» на жирнокислотный собиратель в операции флотации, что было показано ранее проведенными исследованиями [13]. Уровень расхода реагента на 15-20 % выше чем обоснованный в работе [14], что

обусловлено повышенной адсорбцией твердой фазой сгущенного продукта.

Выводы к главе 4

1. Для оценки количества флокулянта адсорбированного поверхностью тонких классов АШР выбран метод просвечивающей ИК-спектроскопии спрессованных порошков KBr и класса -5 мкм исследуемой пробы. В качестве внутреннего стандарта спектральной активности шламового класса предложено использовать полосу поглощения апатита и штаффелита в области 1041-1043 $см^{-1}$ тесно коррелирующую с массой навески шламов. В качестве внутреннего стандарта спектральной активности флокулянта «Праестол-2530» предложено использовать полосу поглощения с максимумом в области 1637 – 1639 $см^{-1}$.

2. Установлена тесная связь (R^2 = 0,97) количества адсорбированного флокулянта и отношения внутренних стандартов - высот пиков поглощения при характеристических частотах. Доля десорбируемого флокулянта рассчитывается как отношение разности между количествами флокулянтов до и после использования десорбента к количеству флокулянта в начальном опыте без использования десорбента.

3. Показано, что каустическая сода и жидкое стекло обладают заметной диспергирующей способностью относительно флокулянта. При расходе реагентов по 400 г/т удаляется от 35 до 36% флокулянта. При совместном использовании реагентов наблюдается заметный синергетический эффект, приводящий к существенно большему удалению флокулянта (46%) с поверхности шламового класса, при том же расходе реагентов. Причиной повышенной дефлокулирующей способности смеси диспергаторов является образование адсорбционно активных по отношению к положительно заряженным катионным

центрам на поверхности минералов ионов $HSiO_3^-$, образованных в результате диссоциации кремниевой кислоты при увеличении pH более 10,66.

4. Результаты экспериментов по седиментации шламов измельчения АШР показали, что из используемых реагентов выраженным диспергирующим свойством обладают жидкое стекло, каустическая сода (NaOH). Подтверждено, что смесь жидкого стекла и каустической соды имеет ярко выраженный диспергирующий характер. Олеиновая кислота обладает слабым деструктурирующим эффектом.

5. Отмечен эффект скачкообразной эффективности дефлокуляции тонких классов АШР от расхода реагентов. При повышении расхода диспергаторов свыше 200 г/т наступает резкое снижение показателя флокуляции. Максимум диспергирующей способности достигается при расходе более 400 г/т. Диспергирующий эффект смеси каустической соды и жидкого стекла выше на 20-25% чем для отдельно взятых реагентов при том же суммарном расходе.

6. Результаты исследований позволили рекомендовать добавки каустической соды и жидкого стекла для регулирования агрегативной устойчивости шламовых классов измельченных АШР перед операцией флотации. Добавки реагентов - диспергаторов непосредственно в добавляемый во флотацию песков шламовый продукт позволяют снизить интенсивность неселективной вторичной флокуляции и улучшить показатели апатитовой флотации.

7. Результаты исследований позволили рекомендовать добавки кальцинированной соды, реагента «Неонол АФ 9-8» и сульфит-спиртовой барды для стабилизации шламовых классов лежалых хвостов перед операцией флотации. Добавки реагентов - диспергаторов непосредственно в добавляемый во флотацию песков шламовый продукт позволяет стабилизировать показатели апатитовой флотации.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ СГУЩЕНИЯ И ФЛОТАЦИИ ШЛАМОВЫХ КЛАССОВ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ РУД И СКЛАДИРОВАННЫХ ХВОСТОВ

Задачей исследований была разработка схем и режимов подготовки шламовых классов АШР и лежалых хвостов, предусматривающих сгущение сливов классификации с применением анионных флокулянтов и дефлокуляция шламов перед процессом флотации при их взаимодействии с реагентами - диспергаторами. Основанием для такого подхода являлся установленный эффект диспергирующего действия части флотационных реагентов на шламовые классы, обеспечивающий за счет установления динамического равновесия процессов флокуляции – дефлокуляции поддержание оптимальных условий для селективной флокуляции. Задачей дальнейших исследований была проверка и корректировка разработанных схем и режимов в полупромышленных условиях.

5.1. Технологические исследования флотации апатит-штаффелитовых руд

На первом этапе технологических исследований были поставлены опыты по оценке влияния отдельных флотореагентов на процесс вторичной флокуляции шламов. Методика эксперимента полностью соответствовала вышеописанной и отличалась лишь порядком подачи реагентов во флотацию. При исследовании процесса вторичной флокуляции в сгущенный и репульпированный осадок подавался один реагент или определенная смесь реагентов.

Результаты экспериментов, представленных в главе 4, показали, что из используемых реагентов резкими диспергирующими свойствами обладает жидкое стекло, каустическая сода (NaOH). Олеиновая кислота в

рассматриваемых условиях обладают слабым структурирующим (коагулирующим или флокулирующим) эффектом.

Ставя задачей максимальное разрушение неселективных флокул, образовавшихся в операции сгущения, было предложено проводить реагентную обработку стадиально, с разделением стабилизирующих и флокулирующих реагентов. Полученные результаты дали основание испытать новый режим, предполагающий кондиционирование шламов с реагентами в два приема: первичное кондиционирование в специальном аппарате с реагентами диспергаторами (жидким стеклом, каустической содой) и последующее кондиционирование с флотореагентами (ЖКТМ, М-246) перед подачей пульпы во флотацию или непосредственно во флотационной машине.

Лабораторные исследования обогатимости апатит-штаффелитовых руд с применением сочетания процессов сгущения и флотации производились на продуктах схемы магнитно-флотационного обогащения, включающей операции дробления, отмывки и классификации руды с удалением первичных шламов; а также измельчение, классификацию, магнитную сепарацию и флотацию руды.

Измельчение отмытой руды проводилось до крупности 53-54% класса -74 мкм. Измельченная руда подвергалась мокрой магнитной сепарации в слабом поле по схеме с основной сепарацией и двойной перечисткой магнитной фракции. Немагнитная фракция направлялась на флотацию.

Лабораторные опыты по флотации первоначально проводились в открытом цикле, в машинах механического типа при Т:Ж = 1:4 в основной и в перечистных операциях. После выбора оптимального ассортимента реагентов и режимных параметров процесса флотации проводили основные исследования по схеме замкнутого цикла.

При проведении замкнутых опытов были испытаны три схемы рудоподготовки и флотации. По первой схеме грубоизмельченная АШР после операции магнитной сепарации подвергалась классификации,

доизмельчению и обесшламливанию. Песковый продукт поступал на песковую флотацию, шламовый продукт направлялся на шламовую флотацию (рис. 5.1а). Циклы песковой и шламовой флотации включали основную, две перечистные и контрольную операции.

В качестве реагентов депрессоров пустой породы использовали каустическую соду (300 г/т), жидкое стекло (300 г/т). В качестве собирателя применяли омыленную ЖКТМ (350 г/т). В качестве регулятора вспенивания использовали М-246 (150 г/т).

По второй схеме (рис. 5.1б) шламовый продукт направлялся на операцию сгущения с применением реагента – флокулянта «Праестол-2530» (12 г/т). После сгущения шламовый продукт направлялся на флотацию вместе с зернистой фракцией измельченной руды (песками классификации).

По третьей схеме (рис. 5.1в) шламовый продукт после сгущения, с применением реагентов – флокулянтов, направлялся на кондиционирование и затем на флотацию вместе с зернистой фракцией измельченной руды (песками классификации). Цикл объединенной песковой и шламовой флотации включал основную, две перечистные и контрольную операции.

В качестве реагентов – диспергаторов использовали каустическую соду (до 400 г/т шламов), жидкое стекло (до 400 г/т шламов). В качестве собирателя в операции флотации применяли омыленную ЖКТМ (до 350 г/т руды). В качестве регулятора вспенивания использовали М-246 (до 150 г/т руды).

Замкнутые опыты проводились в три серии, к каждой из которых подавался один и тот же камерный продукт магнитной сепарации действующей схемы. Каждый замкнутый опыт включал 5 отдельных опытов, промпродукты предыдущего опыта добавлялись в последующий.

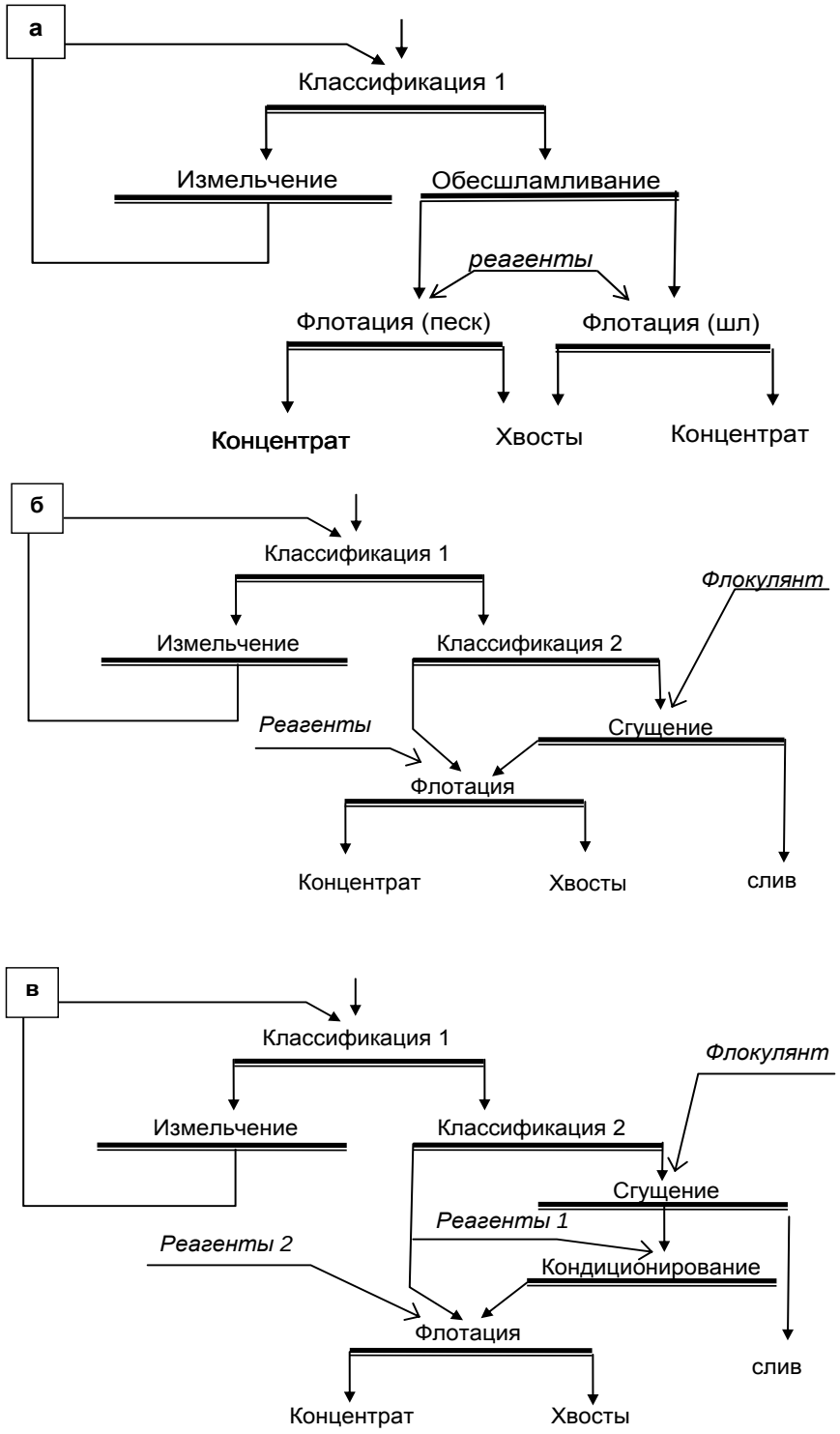


Рис. 5.1. Принципиальные схемы измельчения и флотации АШР: а - с раздельной песковой и шламовой флотацией; б – с совмещенной флотацией песков и сгущенного шламового продукта, в – с совмещенной флотацией песков и шламов, с последовательными операциями сгущения и кондиционирования шламов с применением реагентов-диспергаторов

При проведении укрупненных испытаний отбирались средние пробы по всем продуктам обогащения, которые анализировались на содержание P_2O_5, карбонатов, гранулометрический и минеральный состав.

Выбор рационального режима обогащения осуществлялся путем статистической обработки результатов опробования технологического процесса в условиях варьирования основных параметров процессов измельчения, классификации и флотации.

Результаты замкнутых лабораторных флотационных опытов, показали б**о**льшую эффективность третьей технологической схемы, которая позволяет получить более богатый концентрат и достичь большего извлечения в него пятиокиси фосфора.

Таблица 5.1. – Результаты укрупненных лабораторных исследований по обогащению АШР с применением различных схем

№№	Схема измельчения и флотации	Извлечение P_2O_5 в к-т (от операции), %	Содержание P_2O_5 в к-те, %
1	С раздельной песковой и шламовой флотацией	69,3	36,4
2	С совмещенной флотацией песков и шламов, сгущенных с применением анионного флокулянта «Праестол- 2530»	70,5	37,6
3	Предлагаемая схема с совмещенной флотацией песков и шламов, с последовательными операциями сгущения и кондиционирования шламов с применением диспергаторов	71,9	38,1

Таким образом, результаты испытаний показали, что флотация объединенных песковой и сгущенной шламовой фракций (сгущение

проводилось с использованием флокулянта «Праестол-2540») с использованием операции кондиционирования шламов (с подачей каустической соды, жидкого стекла) обеспечивает получение апатитового концентрата, с содержанием 38,1% P_2O_5 при извлечении P_2O_5 до 71,9% (табл. 5.1).

Полученные результаты оказались выше, чем для ранее применяемого технологического режима и схемы, предусматривающей проведение совмещенной флотации песков и сгущенного шламового продукта при стандартном реагентном режиме, что позволило рекомендовать разработанный режим флотации к полупромышленным испытаниям. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии составляет 14,5 млн. руб. на 1 млн. т руды.

Рекомендуемая схема обогащения АШР, представленная на рис. 5.2, обеспечивает подготовку и обогащение рядовой АШР.

Исходная руда проходит операции промывки, первичного обесшламливания и измельчения в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с гидроциклоном. Слив гидроциклона направляется на магнитную сепарацию, позволяющую получить магнетитовый продукт с содержанием железа около 60%.

Немагнитная фракция классифицируется в гидроциклоне с получением песков и шламов. Шламы направляются на сгущение. В операцию сгущения подают флокулянт «Праестол-2540» Обезвоженный продукт с плотностью 40 - 50% твердого направляется на кондиционирование с реагентами диспергаторами, повторное сгущение и на флотацию.

Схема флотации включает операции кондиционирования пульпы с реагентами, основной, контрольной и двух перечистных операций. В качестве флотационных реагентов используют: собиратель - жирнокислотная фракция таллового масла (ЖКТМ, регулятор пенообразования М-246.

Рис. 5.2. Разработанная схема обогащения апатит-штаффелитовых руд для Ковдорского ГОКа

Отличия от действующей схемы обогащения АШР заключаются в организации операций сгущение – диспергирование шламового продукта, отобранного в операции классификации. Схема цепи аппаратов, разработанная для схемы обогащения, включая узел подготовки шламового продукта к флотации, представлена на рис. 5.3.

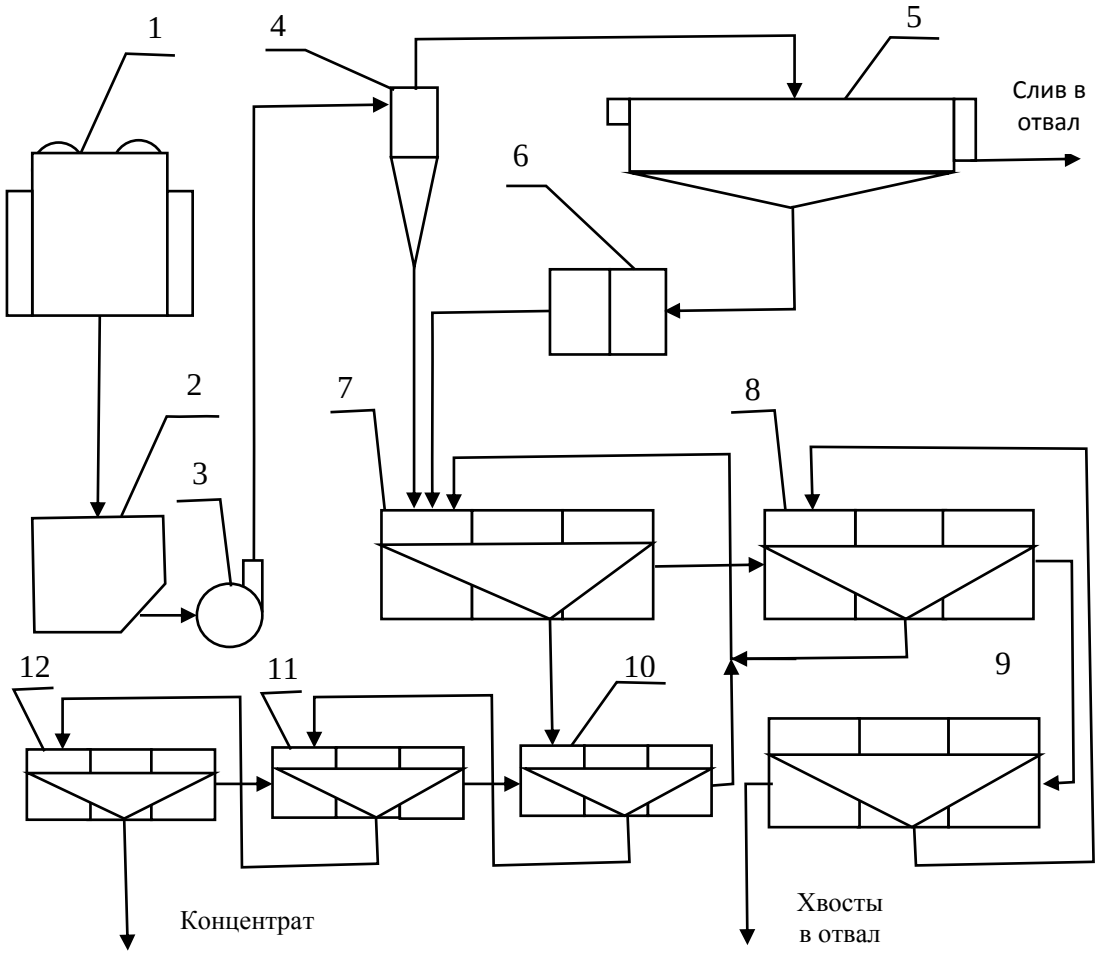


Рис. 5.3. Схема цепи аппаратов отделения флотации АШР с установкой сгущения и диспергирования шламового продукта: 1 – магнитный сепаратор; 2 – зумпф; 3 – насос; 4 – гидроциклон; 5 – сгуститель; 6 – диспергирующий блок; 7, 8, 9 – флотомашины основной, 1-й и 2-й контрольной флотации; 10, 11, 12 - флотомашины 1-й, 2-й и 3-й перечистной флотации;

5.2. Разработка и технологические испытания флотации лежалых хвостов

Как было показано в главе 4, неселективная флокуляция шламовых классов апатита и породных минералов обуславливает потери фосфатных минералов и снижение качества апатитового концентрата при обогащении ошламованных лежалых хвостов.

Для проведения технологических исследований были отобраны четыре пробы, характеризующие лежалые хвосты разных периодов добычи и обогащения железо-аппатитовых руд Ковдорского месторождения, характеризующихся неодинаковой крупностью измельчения и степенью гипергенных преобразований (табл. 5.2).

Проба ТП-1 была отобрана из керна скважин между отметками +285 - +279 м, ТП-2 - из керна скважин между отметками +279 - +273 м, ТП-3 - из керна скважин между отметками +273 - +267 м, ТП-4 - из керна скважин между отметками + 267- +255 м.

При изучении минерального состава технологических проб применялись методы дисперсионного, химического, микрорентгеноспектрального анализа.

Анализ гранулометрического состава проб, отобранных с различных участков месторождения лежалых хвостов показал следующее. Проба ТП-1, отобранная от техногенной залежи крупнозернистого состава, отличается от остальных проб: содержание мелких классов в ней на 2-3,2 раза ниже, чем в остальных пробах (табл. 5.2).

Пробы ТП-3 и ТП-4 характеризуются повышенным содержанием шламовых и предшламовых классов (-20 мкм, содержание которого для пробы ТП-1 составило 6,2 %, а для проб ТП-3 и ТП-4 от 11,9 до 15,2 % (табл. 5.2).

Таблица 5.2. – Содержание и распределение основных компонентов в классе -71 мкм

Проба	Класс крупн.,мкм	Выход, %	Содержание, %		
			P_2O_5	MgO	CO_2
ТП-1	-71+40	12,0	10,74	21,58	11,78
	40+20	7,3	10,60	19,03	13,83
	-20	6,2	10,11	16,30	16,08
	Итого	25,5	10,54	19,53	13,40
ТП-2	-71+40	14,1	11,84	19,98	12,09
	-40+020	11,6	11,81	18,85	13,51
	-20	11,6	10,90	16,08	15,23
	Итого	37,3	11,55	18.38	13,52
ТП-3	-71+40	16,8	13,16	21,65	9,98
	-40+20	12,2	12,95	20,48	11,42
	-20	11,9	11,74	18,59	12,76
	Итого	40,9	12,70	20,41	11,22
ТП-4	-71+40	18,7	13,70	18,06	10,19
	-40+20	17,1	13,62	17,15	11,68
	-20	15,2	11,17	17,75	12,49
	Итого	51,0	12,92	17,66	11,37

В проводимых нами исследованиях объектом были наиболее ошламованные лежалые хвосты (пробы ТП-3 и ТП-4). Это связано с тем, что крупнозернистые пески (пробы ТП-1 и ТП-2) хорошо обогащаются и в значительной мере выработаны. Удельная поверхность твердой фазы проб ТП-1, ТП-2, ТП-3 и ТП-4 составляет соответственно, 0,34; 0,51; 0,61 и 1,78 $м^2/г$.

Главными минералами всех проб лежалых хвостов являлись апатит, форстерит, карбонаты, флогопит и магнетит. В пробе средне- и

мелкозернистых, а также ошламованных хвостов наблюдается снижение массовой доли пятиокиси фосфора в классе -20 мкм (табл. 5.2).

Для повышения эффективности флотации тонких классов фосфатных минералов из лежалых хвостов было исследовано применение предварительного кондиционирования сгущенных шламов с реагентами диспергаторами: сульфит-спиртовой барды (ССБ), кальцинированной соды и «Неонола АФ 9-8».

При проведении эксперимента проводилось изменение точки подачи реагента без изменения общего количества ССБ и кальцинированной соды (в сумме 720 г/т руды) с учетом постоянного выхода сгущенного шламового продукта (25%).

. В базовом опыте в операцию диспергирования шламов добавляли 200 г смеси реагентов на т шламов, а непосредственно в операцию флотации – 670 г/т исходного питания. Далее соответственно 300 г/т в операцию диспергирования и 645 г/т – в операцию флотации. Затем 400 г/т шламов + 620 г/т исх. питания флотации и т.д. Анализ результатов лабораторных экспериментов, приведенных на рис. 5.4а, показывает, что добавление в сгущенный шламовый продукт ССБ и кальцинированной соды при суммарном расходе 400-700 г/т шламов позволяет повысить извлечение P_2O_5 из лежалых хвостов на 4-5%. Одновременно повышается массовая долю P_2O_5 в концентрате на 2-3% (рис. 5.4 б).

При исследовании возможности применения в качестве реагента - диспергатора «Неонола АФ 9-8» проводилось изменение точки подачи реагента без изменения общего расхода (80 г/т), с учетом постоянного выхода сгущенного шламового продукта (25%).

В базовом опыте в операцию диспергирования шламов добавляли 40 г/т шламов (рис. 5.5), а непосредственно в операцию флотации – 72 г/т исх. питания. Далее соответственно 50 г/т шламов в операцию диспергирования и 70 г/т исх. питания – в операцию флотации. Затем 60 г/т шламов + 67 г/т питания флотации и т.д.

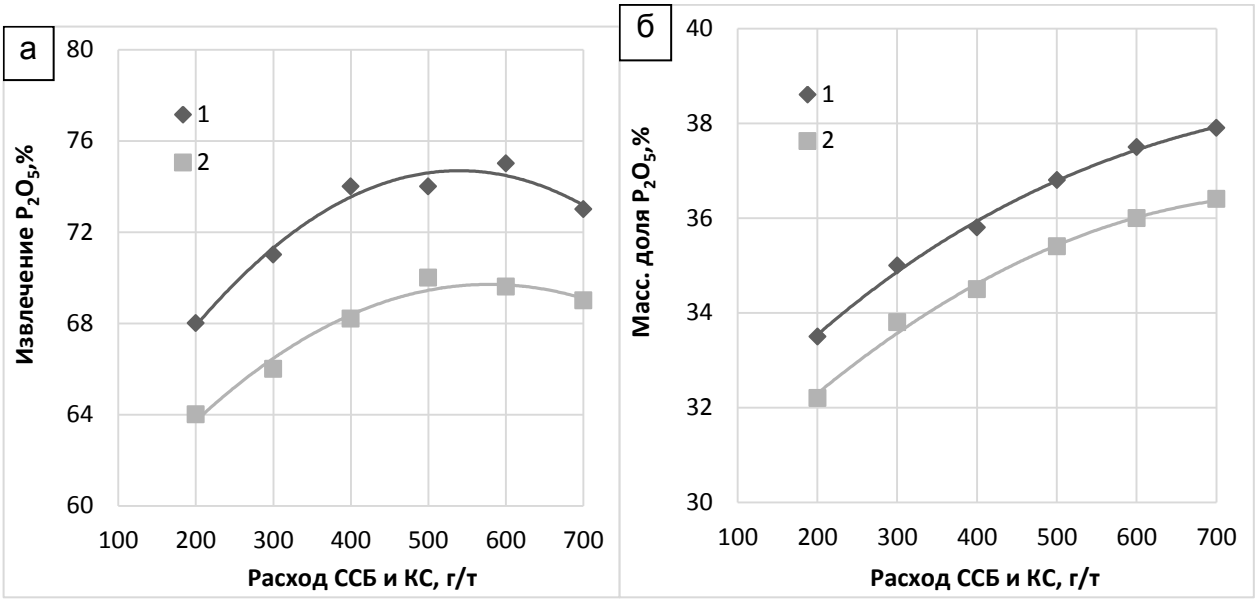


Рис. 5.4. Зависимости извлечения (а) и массовой доли P_2O_5 (б) в апатитовом концентрате от расхода сульфит-спиртовой барды и кальцинированной соды в операцию диспергирования: 1 – для тонкозернистых хвостов (ТП-3); 2 – для сильноошламованых хвостов (ТП-4)

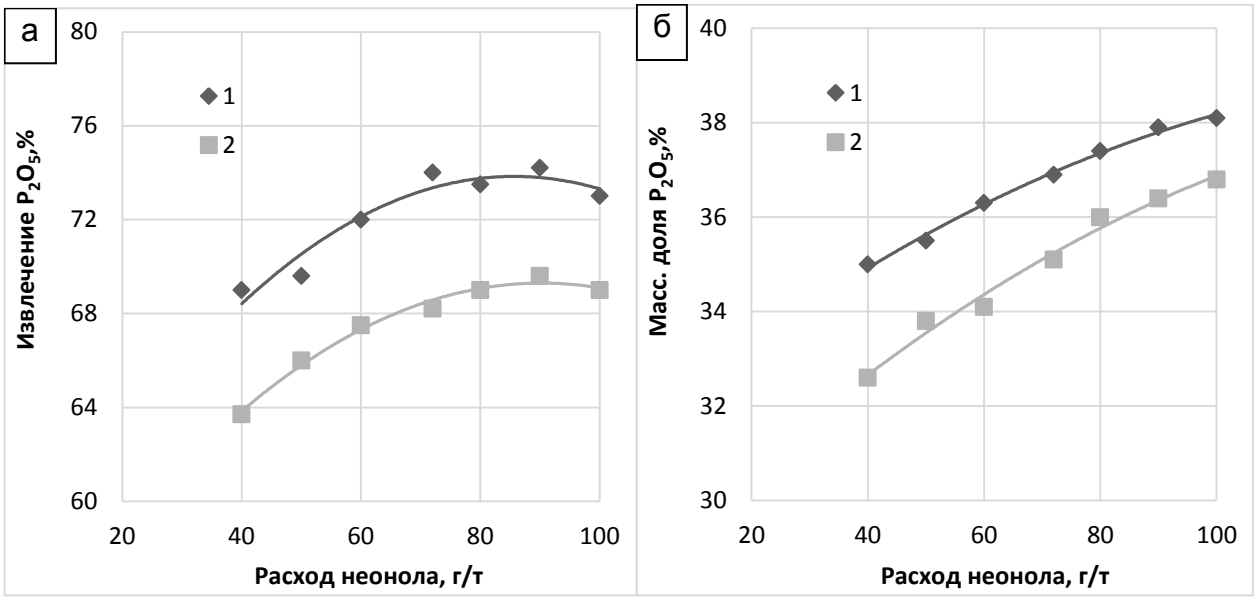


Рис. 5.5. Зависимости извлечения (а) и массовой доли P_2O_5 (б) в апатитовом концентрате от расхода «Неонола АФ 9-8» в операцию диспергирования: 1 – для тонкозернистых хвостов (ТП-3); 2 – для сильноошламованых хвостов (ТП-4)

Результаты экспериментов показали, что добавление в сгущенный шламовый продукт «Неонола АФ 9-8» при расходе 80-100 г/т шламового продукта позволяет повысить извлечение P_2O_5 из лежалых хвостов на 4-5%. Одновременно повышается массовая долю P_2O_5 в концентрате на 2-3%.

При постановке лабораторных технологических опытов по замкнутой схеме первоначальная подготовка лежалых песков к флотации включала операции механической активации и отмывки исходных песков с выводом из процесса обедненных апатитом тонкодисперсных шламов, представленных преимущественно глинистыми фракциями.

Для отмытых от глинистых фракций песков была применена операция доизмельчения с предварительной и поверочной классификацией.

Измельчение проводилось в лабораторной мельнице. Содержание P_2O_5 в исходном питании составляло 10,2%. Флотация проводилась в механических флотомашинах по схеме с основной, контрольной и перечистной операциями с применением следующих реагентов: сода – 1000 г/т; ССБ – 250 г/т; ЖКТМ - 200 г/т; Неонол – 75 г/т; М-246 – 50 г/т.

Для сильноошламованых хвостов были испытаны как действующая схема с последовательными операциями классификации и сгущения-обесшламливания (рис. 5.6а), так и предлагаемая схема (рис. 5.6б), согласно которой слив классификации направлялся в сгуститель, где с использованием флокулянта получали сгущенный продукт высокой плотности и обедненный пятиокисью фосфора слив, а пески сгустителя направляли в активатор механического типа, в который дозировали выбранные реагенты-диспергаторы. Нижний продукт операции диспергирования направлялся на флотацию, а перелив – сбрасывался в отвал.

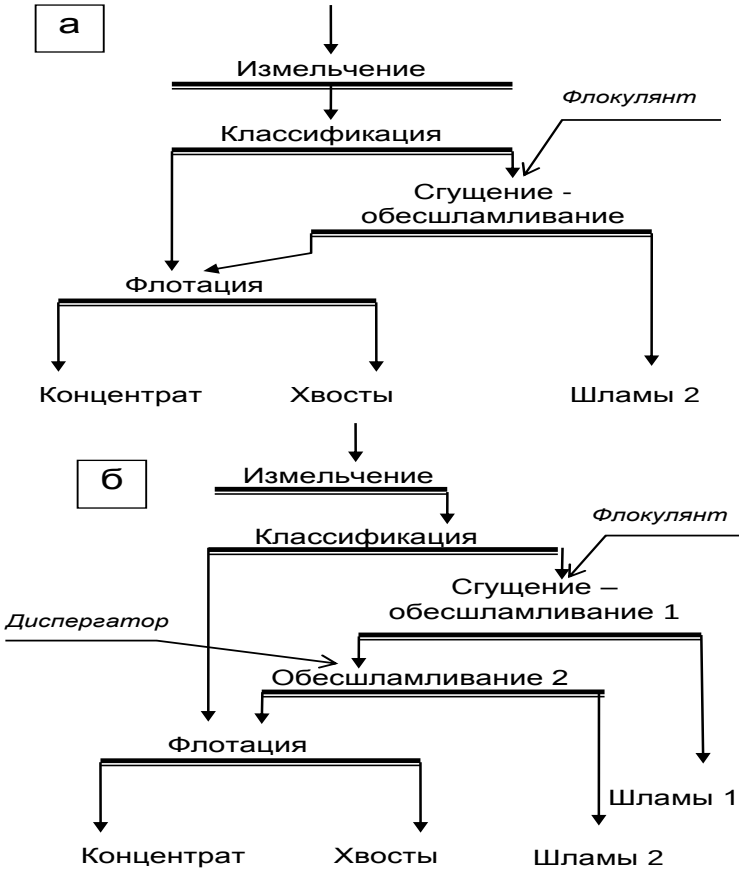


Рис. 5.6. Схемы подготовки доизмельченных лежалых хвостов к флотации: а – со сгущением-обесшламливанием слива классификации; б – со сгущением, обработкой диспергаторами и двухстадиальным обесшламливанием слива классификации

Схема со сгущением-обесшламливанием слива классификации (рис. 5.6а) не позволила получить удовлетворительные технологические показатели при обогащении тонкозернистых хвостов. В дальнейшем, при вовлечении в переработку ошламованных лежалых хвостов существенно повысился выход удаляемых со сливом сгущения шламовых классов и снизилось извлечение P_2O_5 до с 62 до 57%.

При высокой массовой доле шламов в исходном питании используемая схема и технологический режим не позволяют получить желаемых результатов.

Результаты проведенных лабораторных исследований показали, что применение операции реагентного диспергирования (рис. 5.6б)

характеризуется снижением потерь P_2O_5 на 1,5% при сохранении качества апатитового концентрата (табл. 5.3). Учитывая полученные показатели, разработанная технология была рекомендована для проведения укрупненных испытаний на обогатительной фабрике Ковдорского ГОКа.

Таблица 5.3. – Показатели лабораторных опытов по обогащению пробы сильноошламованных лежалых хвостов

№ №	Параметры	Схемы	
		а	б
1	Содерж. P_2O_5 в питании флотации, %	12,26	12,20
2	Содерж.P_2O_5 в концентрате флотации, %	37,85	37,82
3	Извлеч. P_2O_5 в питание флотации, %	82,4	84,4
4	Извлеч. P_2O_5 в конц. флотации (от операции), %	77,2	76,5
5	Потери со сливами вторич. обесшл., %	8,2	6,2
4	Извлеч. P_2O_5 в конц. флотации (от питания), %	57,4	58,9

С учетом проведенных исследований было предложено возвращать в процесс флотации не весь сгущенный шламовый продукт, а только его часть, выделив из шламового продукта наиболее богатый P_2O_5 класс и возвратить его в операции флотационного обогащения.

Были проведены дополнительные исследования по определению условий доизмельчения и вторичного обесшламливания лежалых хвостов. Результатами исследований было показано, что использование двухстадиального обесшламливания позволяет снизить массовую долю и потери P_2O_5 со сливом операции обесшламливания на 1 – 1,5% при неизменном выходе твердого со сливом сгущения (8,5 – 10%).

Эти особенности в дальнейшем были учтены при выборе режимов измельчения, классификации и обесшламливания при испытаниях. В частности, было испытано двухстадиальное обесшламливание доизмельченных хвостов.

Таким образом, результаты лабораторных экспериментов показали, что наилучшим решением, позволяющим снизить потери P_2O_5, является схема, предполагающая первичное обесшламливание, доизмельчение, сгущение-обесшламливание, реагентное диспергирование шламового продукта (рис. 5.6.б, табл. 5.3).

Дальнейшие исследования ставили задачей проверку предложенных режимов обогащения лежалых хвостов в условиях, наиболее приближенным к промышленным. Испытания по обогащению тонкозернистой части техногенного месторождения складированных хвостов проводились на укрупненной флотационной установке.

Среднее содержание основных компонентов в питании опытной составило: P_2O_5 8-11 %, MgO 18-24 %, CO_2 12-16 %.

Исходные пески измельчались в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с гидроциклоном, слив направлялся на магнитную сепарацию, позволяющую получить магнетитовый продукт с содержанием железа около 60%. Немагнитная фракция сгущалась.

Немагнитная фракция доизмельчалась и классифицировалась в гидроциклоне с получением песков и шламов. Шламы направлялись на сгущение. Обезвоженный продукт с плотностью 40 - 45% твердого направлялся на кондиционирование с реагентами диспергаторами и на флотацию.

В операции кондиционирования подавали кальцинированную соду (расход 300-400 г/т шламов), ССБ (расход 300-450 г/т), «Неонол 9-8» (расход 70-90 г/т). Содержание класса –0,071 мм в питании флотации составляло от 58,0 до 64,0%, массовая доля P_2O_5 - 9,5 – 11,0%.

Схема флотации включала операции кондиционирования пульпы с реагентами, основной, контрольной и двух перечистных операций. В качестве флотационных реагентов использовались), собиратель - ЖКТМ, регулятор пенообразования М-246, «Неонол 9-8».

Выбор рационального режима обогащения осуществлялся путем статистической обработки результатов опробования технологического

процесса в условиях варьирования основных параметров процессов измельчения, классификации и флотации.

В результате испытаний разработанной технологии подтверждено существенное повышение показателей обогащения складированных песков техногенного месторождения и в особенности его сильноошламованных участков. Увеличение содержания и извлечения пятиокиси фосфора в концентрат при переработке таких хвостов составило соответственно 0,35 и 1,5% (табл. 5.4).

Увеличение суммарного расхода реагентов в операции реагентного диспергирования и флотации составило около 5% (таб.5.4).

По результатам проведенных испытаний была рекомендована схема обогащения сильноошламованных лежалых (рис. 5.7), обеспечивающая снижение потерь P_2O_5 со вторичными шламами и флотационными хвостами

Таблица 5.4. – Показатели испытаний разработанной технологии флотации лежалых хвостов

№ №	Показатели	По базовой схеме	По новой схеме
1	Содерж. P_2O_5 в питании флотации,%	10,2	10,2
2	Содержание P_2O_5 в концентрате флотации,%	37,55	37,90
4	Извлечение P_2O_5 в концентрат флотации (от операции),%	74,5	76,5
4	Извлечение P_2O_5 в концентрат (от исходного питания),%	57,1	58,6
5	Расходы реагентов(г/т): Сода кальцинированная ССБ Неонол ЖКТМ	 360 340 75 350	 370 360 80 350

Согласно разработанной схеме, последовательно проводятся операции отмывки и доизмельчения лежалых хвостов в шаровой мельнице, проверочная классификация разгрузки мельницы в гидроциклоне, сгущения-обесшламливания с выделением шламового продукта, диспергирования сгущенного шламового класса, флотации объединенного пескового и шламового продуктов (рис. 5.7).

Полученные результаты полупромышленных испытаний позволили рекомендовать разработанную схему и режим подготовки к обогащения шламовых классов лежалых песков для промышленного освоения.

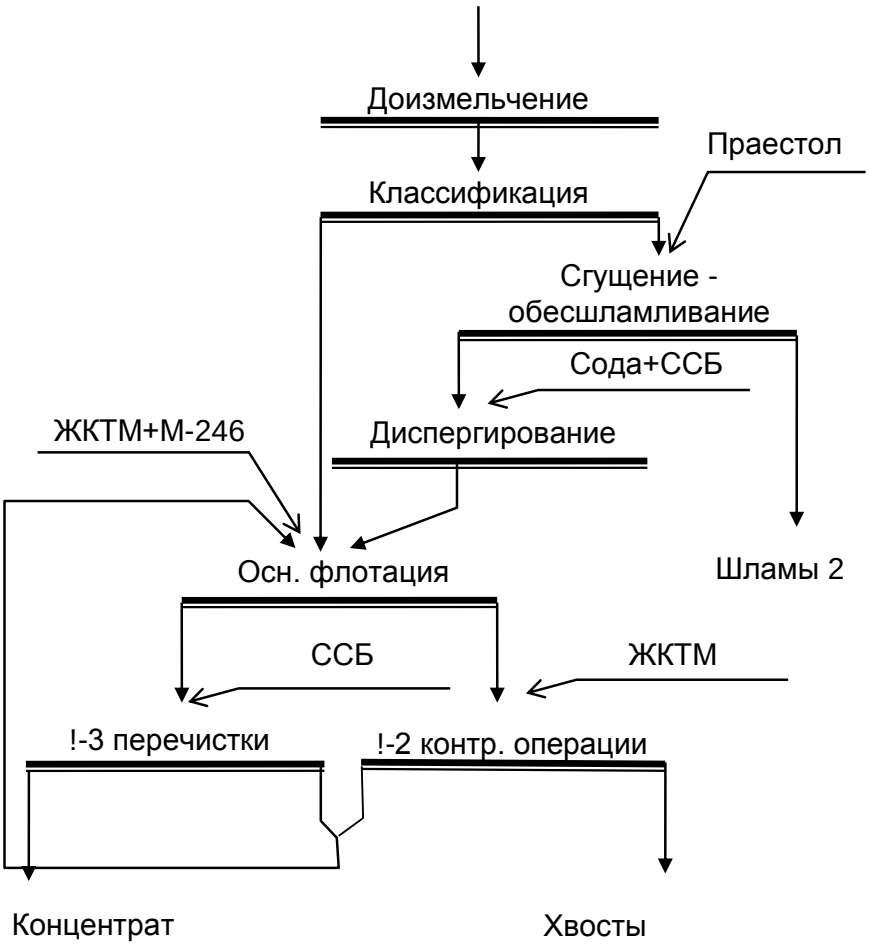


Рис. 5.7. Рекомендованная схема подготовки и флотации сильноошламованных лежалых хвостов Ковдорского ГОКа

Выводы к главе 5

1. Разработана схема подготовки флотации шламового продукта АШР, включающая операцию сгущения с применением реагентов – флокулянтов, кондиционирование сгущенных шламов с реагентами диспергаторами, объединение с песковой фракцией, кондиционирование с собирателем и флотацию. Цикл объединенной песковой и шламовой флотации включает основную, две перечистные и контрольные операции.

2. Разработан реагентный режим операций кондиционирования и флотации АШР, включающий подачу в операцию диспергирования каустической соды (до 400 г/т шламов) и жидкого стекла (до 400 г/т шламов), и подачу в операцию флотации омыленной ЖКТМ (до 350 г/т) регулятора вспенивания М-246 (до 150 г/т).

3. Замкнутыми опытами показано, что применение предложенной в настоящей работе технологии флотации АШР позволяет повысить извлечение P_2O_5 на 1,5% и содержание P_2O_5 на 0,35%. Экономия от реализации научно-технического мероприятия составит 14,5 млн. руб. на условный объем переработки в 1 млн.т. Ковдорскому ГОКу передан технологический регламент подготовки шламовых классов к флотации при обогащения апатит-штаффелитовых руд.

4. Разработана схема подготовки и флотации сильноошламованных лежалых хвостов, включающая операцию сгущения шламового продукта с применением реагентов – флокулянтов, кондиционирование сгущенных шламов с реагентами диспергаторами, вторичное сгущение диспергированных шламов, объединение с песковой фракцией, кондиционирование с собирателем, и флотацию. Цикл объединенной песковой и шламовой флотации включает основную, три перечистные и две контрольные операции.

5. Разработан реагентный режим операций кондиционирования и флотации сильноошламованных лежалых хвостов, включающий подачу в операцию диспергирования кальцинированной соды (до 400 г/т шламов)

и сульфит-спиртовой барды (до 400 г/т шламов) и «Неонола АФ 9-8» (до 80 г/т), и подачу в операцию флотации омыленной ЖКТМ (до 350 г/т) регулятора вспенивания М-246 (до 150 г/т).

6. Замкнутыми опытами и укрупненными технологическими испытаниями показано, что применение предложенной в настоящей работе технологии флотации сильноошламованных лежалых хвостов позволяет увеличить извлечение P_2O_5 в апатитовый концентрат на 1,8% и повысить содержание в нем P_2O_5 на 0,5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной задачи повышения эффективности флотации апатитсодержащих руд на основе регулирования агрегативной устойчивости тонких классов минералов обеспечивающей повышение извлечения пятиокиси фосфора и качества концентратов.

Основные результаты, полученные лично автором, заключаются в следующем:

1. Повышенные потери пятиокиси фосфора при обогащении ошламованных апатитсодержащих руд и лежалых хвостов обусловлены низкой скоростью флотации тонких классов фосфатных минералов из сгущенных с использованием анионоактивных флокулянтов шламов и объясняются высокой интенсивностью и низкой селективностью процесса вторичной флокуляции во флотационной пульпе.

2. Показано, что применяемые в процессе флотации ошламованных апатитсодержащих руд и техногенных продуктов флотационные реагенты обладают взаимокомпенсирующими диспергирующими (каустическая и кальцинированная сода, жидкое стекло, сульфит-спиртовая барда, неонол) и деструктурирующими (ЖКТМ) свойствами, что не позволяет реализовать в полной мере процесс разрушения неселективных флокул, образовавшихся в операции сгущения шламовых классов и повысить эффективность флотации.

3. Установлено, что применение в операции дефлокуляции неорганических диспергаторов – каустической соды и жидкого стекла при расходах от 400 до 800 г/т позволяет десорбировать с поверхности шламового продукта апатит-штаффелитовых руд от 36 до 56% анионных флокулянтов на основе полиакриламида. Показано, что при совместном применении каустической соды и жидкого стекла в операции

дефлокуляции при суммарном расходе более 400 г/т наблюдается положительный синергетической эффект увеличения десорбирующей способности, заключающийся в увеличении доли десорбируемого реагента на 20-30%.

4. Показано, что повышение эффективности флотации тонких классов фосфатных минералов за счет интенсификации режима селективной флокуляции достигается при использовании стадиальной подготовки шламового продукта к флотации с применением в процессе сгущения анионных флокулянтов на основе полиакриламида, в операции диспергирования сгущенного продукта смеси каустической соды с силикатом натрия при суммарном расходе 600-800 г/т (для АШР) или смеси кальцинированной соды с сульфит-спиртовой бардой и Неонолом АФ 9-8 при суммарном расходе 700-800 г/т (для лежачих хвостов), в операции флотации – смеси собирателя ЖКТМ и регулятора вспенивания.

5. Разработаны и испытаны в полупромышленных условиях схемы и режимы подготовки и флотации шламовых классов апатит-штаффелитовых руд и тонкозернистых лежалых хвостов, включающие операции, измельчения, разделения на песковую и шламовую часть, сгущения шламов с применением сильного анионного флокулянта, обработку сгущенного продукта реагентами диспергаторами, объединение и флотацию шламового и пескового продуктов с подачей жирнокислотного собирателя, обеспечивающие увеличение извлечения пятиокиси фосфора из руды на 1,5 - 1,8% и повышение качества концентрата на 0,35-0,5%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых // Технология обогащения полезных ископаемых. М.: МГГУ, 2004. - 510 с.

2. Абрамов А.А. Собрание сочинений // Том 7. Флотация. Реагенты-собиратели, М. Горная книга, 2012. - 656 с.

3. Авдохин В.М. Проблемы переработки тонких частиц // Горн.инф.-аналит. бюлл. 2011. Отд. вып. №1. - с. 567-579.

4. Авдохин В.М. Физико-химические основы оптимизации в процессах флотационного разделения минеральных компонентов / Авдохин В.М., Морозов В.В. // Обогащение руд. - Сборник научных трудов. ИрТУ, Иркутск, 2000. - с. 39-46.

5. Алейников Н.А. Свойства технических мыл как флотационных реагентов / Алейников Н.А., Андреева А.И., Тищенко Т.П. // Обогащение полезных ископаемых, вып.1. - М.: Металлургиздат, 1958. - с.46-60.

6. Алейников Н.А. Селективная флотация апатита карбоновыми кислотами. // Освоение минеральных богатств Кольского полуострова. - Мурманск, 1974. - с.176-190.

7. Александрова Т.Н. Флотационные методы обогащения. Методические указания к лабораторным работам // Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», СПб, 2013.

8. Арсентьев В.А. Комплексное действие флотационных реагентов / Арсентьев В.А., Горловский С.И., Устинов И.Д. // М.:Недра, 1992. - 160 с.

9. Афанасьев Н.И. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов // Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - 160 с.

10. Бабенко В.А. Химический состав воды и его влияние на эффективность осветления // В сб.: Обогащение и использование углей, вып. 9. - М. 1976. - с. 125-134.

11. Байченко А. А. Селективная флокуляция энергетических углей после гидродобычи / Байченко А.А., Байченко Ал.А. // Горный журнал. 1991, № 7. - с. 111-114.

12. Баран А.А. Флокуляция и флотация тонких угольных шламов при совместном применении аполярных реагентов и полимеров / Баран А.А., Митина Н.С., Байченко А.А. // Химия и технология воды, 1988. Т. 10, № 5 - с. 405-409.

13. Бармин И.С. Повышение эффективности флотации апатита с применением оксиэтилированных моноалкилфенолов / Бармин И.С., Белобородов В.И., Сединин Д.Ф. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2011, №4. - с. 112-118.

14. Бармин И.С. Повышение эффективности обогащения тонкозернистых складированных хвостов Ковдорского ГОКа / Бармин И.С., Белобородов В.И., Поливанская В.В. // Горн.инф.-аналит. бюлл., 2015, №10. - с.146-155.

15. Барский Л.А. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов / Барский Л.А., Кононов О.В., Ратмирова Л.И. // М.: Недра, 1979. - 232 с.

16. Белобородов В.И. Флотация апатит-штаффелитовой руды с использованием технологии селективной флокуляции шламов / Белобородов В.И., Андронов Г.П., Захарова И.Б. и др. // Обогащение руд. № 6, 2004. - с. 6-9.

17. Белобородов В.И. Перспективы развития фосфорсодержащей минерально-сырьевой базы ОАО «Ковдорский ГОК» / Белобородов В.И., Захарова И.Б., Андронов Г.П. // Горный журнал. 2010, №9. - с.73-77.

18. Беляев В.Н. Проблемы освоения техногенных образований // Изв. Вузов. Горный журнал. 1998, №7-8. - с. 202-213.

19. Бочаров В. А. Основные направления решений проблем комплексной переработки пиритных хвостов флотации медно-цинковых руд / Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Чантурия Е.Л. // Цветные металлы. 2011. - № 12. с. 20–26.

20. Борц М.А. Флокуляция угольных и минеральных суспензий: учебное пособие. / М.А.Борц, Ю.Н.Бочков, А.Н.Рябченко // М.:ИПК Минуглепрома СССР, 1990г. – 87 с.

21. Брыляков Ю.Е. Влияние диспергирующих свойств реагентов на флотацию апатита в условиях оборотного водоснабжения / Брыляков Ю.Е., Шишкин С.П., Кострова М.А. // V Конгресс обогатителей стран СНГ: Сб.матер, - М.:МИСиС. - Т.3, 2005. - с.34-38.

22. Брыляков Ю.Е. Развитие теории и практики комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений // дис. д-ра техн. наук: 25.00.13. - М., 2004. - 40 с.

23. Вайсберг Л.А. Инновационные технологии природопользования / Вайсберг Л.А., Устинов И.Д., Карапетян К.Г. // Индустрия. 2012, № 2. - с. 58

24. Вигдергауз В.Е. Флокуляция шламов сульфидных минералов гидрофобным полимером / Вигдергауз В.Е., Э.А. Шрадер, С.А. Степанов, Е. А. и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2000, № 5. - с.26-30.

25. Вигдергауз В.Е.. Оценка дальнодействующих взаимодействий между гидрофобными поверхностями применительно к флотации сульфидных минералов / Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Саркисова Л.М., Кузнецова И.Н. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. №5, 2006. - с. 81-88.

26. Вигдергауз В. Е. Флокуляция шламов сульфидных минералов гидрофобным полимером / Вигдергауз В. Е., Шрадер Э. А., Степанов С. А., Антонова Е. А., Саркисова Л. М., Кузнецова И.Н., Панова М. В. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2000, № 5. - с. 103–108.

27. Вигдергауз В.Е. Гидрофобные взаимодействия и их влияние на смачиваемость и флокуляцию сульфидных минералов в присутствии полимеров / Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Саркисова Л.М., Степанов

С.А., Панова М.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2002, № 12. - с.190-192.

28. Вигдергауз В.Е Интенсификация флотации тонких классов сфалерита с применением флокулянта / Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Саркисова Л. М., Кузнецова И.Н. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2013, №3. - с. 150-154.

29. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / Воюрский С.С.// Москва. Издательство химия, 1976. – с. 400-410.

30. Глембоцкий В.А Физикохимия флотационных процессов / Глембоцкий В.А., Шубов Л.Я., Глазунов Л.А. и др. // М.: Недра, 1972. - 392 с.

31. Глембоцкий В.А. Флотация / Глембовский В.А., Классен В.И. // М: Недра,1973.-383с.

32. Голованов Г.А. Вопросы теории и практики флотации апатитсодержащих руд // Апатиты, 1971. - 312 с.

33. Гольберг Г.Ю. Физико-химические проблемы флокуляции тонкодисперсных продуктов обогащения углей // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2006. - с. 346-348.

34. Гельфман М.И. Коллоидная химия / Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. // 3-е изд., стер.- СПб: Издательство «Лань», 2005. - с. 179-200.

35. Дудкин О.Б. Технологическая минералогия комплексного сырья / Дудкин О.Б. // Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1996. -189 с.

36. Елизаров А.Г. Интенсификация процесса разделения пульп в сгустителях высокой производительности с помощью современных флокулянтов / Елизаров А.Г., Нечаева Е.Б., Фролов В.С., Руднев Б.П. // Обогащение руд, 2000, №5. – с.35-39.

37. Иванова В.А. Влияние солей жесткости на технологические показатели флотации апатита // Горн.журн, 2002, №11-12. - с.62-64.

38. Иванова В.А. Оценка минерально-технологических свойств складированных отходов обогащения апатитнефелиновых руд / Иванова В.А., Рухленко Е.Д. // Обогащение руд, №9, 2010. - с.92-95.

39. Игнаткина В.А. Повышение эффективности жирнокислотных собирателей при флотации шеелитовых руд на основе сочетания соединений ионогенных и неионогенных типов // Дисс. кандидата тех. наук. М.: МИСиС, 1993. - 203 с.

40. Игнаткина В. А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами // Игнаткина В.А., Бочаров В.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2006, №12. – с. 334-340.

41. Исходные данные для корректировки ТЭО строительства обогатительной фабрики на базе маложелезистых апатит-силикатных и апатит-штаффелитовых руд Ковдорского месторождения. // Л. - Механобр., 1979. - 186 с.

42. Кампель Ф.Б. О вовлечении в промышленное использование месторождения фосфатных апатит-штаффелитовых руд. / Кампель Ф.Б., Федоров С.А., Новожилова В.В. и др.// «Горный журнал», 2002, специальный выпуск. - с. 218-222.

43. Классен В.И. Шламы во флотационном процессе / Классен В.И. Недогоров Д.И., Дебердеев И.Х. // М. Недра, 1969. - 160 с.

44. Классен В.И. Влияние тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита / Классен В.И., Розанова О.А. // Химическая промышленность, 1953, № 8. - с. 10-12.

45. Концентрат апатит-штаффелитовый. Технические условия. ТУ 21 1 1-004-00186759-2003 (опытная партия), ОАО «Ковдорский ГОК» // ФГУП ГИГХС, 2003. - 17 с.

46. Куренков В.Ф. Влияние анионного Праестола на устойчивость концентрированной суспензии карбоната кальция // Куренков В.Ф. Надеждин И.Н., Хартан Х.Г., Лобанов Ф.И. // Химическая технология, 2008, Т. 9, №2. - с.53-58.

47. Куренков В.Ф. Влияние катионных Праестолов на седиментацию концентрированных суспензий карбоната кальция / Куренков В.Ф. Надеждин И.Н., Хартан Х.Г., Лобанов Ф.И // Журн. прикл. хим, 2007, Т. 80, №5. - с. 827-831.

48. Ленько О.А. Влияние молекулярных характеристик флокулянтов Праестол на процесс агрегации взвешенных веществ в природных водах / Ленько О.А., Снигирев С.В., Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И. // Тезисы докл. 33-й студенческой науч.-техн. конф. Чебоксары : Из-во Чуваш. ун-та, 1999. - с. 114.

49. Леонов С.Б. Система параметров оценки состояния поверхности кальциевых минералов в условиях флотационной пульпы / Леонов С.Б., Белобородов В.И., Лидин К.Л. // Переработка труднообогатимых руд. М.: Наука, 1987. - с. 65-72.

50. Лыгач В.Н. Особенности вещественного состава и обогатимости бедных апатит-штаффелитовых руд спецотвала Ковдорского ГОКа / Лыгач В.Н., Ладыгина Г.В., Саморукова В.Д., Косьмина А.Н., Бармин И.С. // Горный информационно-аналитический бюллетень, № 5, 2007. - с. 96-97.

51. Лурье М.В. Разработка и исследование эффективных флокулянтов для дестабилизации буроугольных и других угольных суспензий // дис. кан. тех. наук: 05.15.08, Люберцы, 1982. - 189с.

52. Малышев Ю.Н. Проектирование обогатительных фабрик/ Малышев Ю.Н., Чантурия Е.Л. // Т.1. - М: Московский издательский дом, 2009. - 490 с.

53. Мелик-Гайказов И.В. Способ обогащения апатитсодержащих руд. Патент РФ № 2342199 от 16.08.2007. / Мелик-Гайказов И.В., Попович В.Ф., Бармин И.С. и др. // Опубл. 27.12.2008. - Бюлл. №38. - с.43.

54. Мелик-Гайказян В.И. Методы исследований флотационного процесса / Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б. // М.:Наука, 1990. - 301 с.

55. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Фосфатные руды // ФГУ Госуд. комиссия по запасам полезных ископаемых Министерства природных ресурсов Российской Федерации. 2007. - 42 с.

56. Митрофанова Г.В. Повышение эффективности флотации апатитсодержащих руд на основе использования алкилдикарбоновых кислот и их монопроизводных // автореф. дисс. канд. техн. наук. Апатиты, 2003. - 24 с.

57. Митрофанов С И. Селективная флотация. //М. Недра, 1967. - 584 с.

58. Молчанов В.И. Физические и химические свойства тонко диспергированных минералов / Молчанов В. И., Юсупов Т. С. // М.: Недра, 1981. -160 с.

59. Морозов В.В. Повышение экологической безопасности флотационного обогащения на основе оптимизации ионного состава пульпы и оборотных вод / Морозов В.В. Авдохин В.М. // Горный журнал, 1996, №7-8. - с. 65-69.

60. Морозов В.В. Управление процессами обогащения на основе измерения параметров сортности руд // Горный информационно-аналитический бюллетень, №7, 2005. - с. 316-319.

61. Мягченков В.А. Полиакрилатные флокулянты / В.А. Мягченков, А.А. Баран, Е.А. Бектуров, Г.В. Булидорова. // Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. - 2888с.

62. Небера В.Г. Флокуляция минеральных суспензий // М., 1983. - 288 с.

63. Новак В.И. Исследование селективной флокуляции тонкодисперсных угольных шламов / Новак В.И., Гольберг Г.Ю // Вода: химия и экология, 2010, № 4. - с. 9-13.

64. Остапенко С.П. Закономерности адсорбции реагента-собирателя при адсорбции на апатите и кальците / Остапенко С.П.,

Власова Е.А. Костии А.К // Научное пособие для технологической оценки минерального сырья. - М.: ВШС, 1991. - с. 69-74.

65. Отчет по договору № 002-0268592 (ОПИ) от 1.09.2010г. «Повышение эффективности извлечения тонких классов апатита из руд текущей добычи и лежалых хвостов Ковдорского ГОКа на основе оптимизации номенклатуры и расходов реагентов»// МГГУ Москва 2011 . – с. 15-29.

66. Поливанская В.В. Повышение эффективности сгущения и флотации / Поливанская В.В., Морозов В.В. // Труды Межд. конф. «Науч. основы и практика переработки руд и техногенного сырья. - Екатеринбург, 15-16 апреля 2015 г. – с.157-160.

67. Поливанская В.В. Повышение эффективности флотации тонких классов апатита на основе регулирования их агрегативной устойчивости / Поливанская В.В., Морозов В.В. // Труды межд. совещ. «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» Плаксинские чтения – 2015». – Иркутск, 2015. - с. 263-266.

68. Поливанская В.В. Оптимизация режима флотации ошламованных апатит-штаффелитовых руд / Поливанская В.В., Морозов В.В. // Инновационные технологии обогащения минерального сырья. Материалы науч.-тех.конференции VI Уральского горно-промышленного форума, Екатеринбург, 2-4 декабря 2015 г. - с.191-195.

69. Поливанская В.В. Исследование регулирования процессов сгущения и флотации апатит-штаффелитовых руд реагентами - диспергаторами // Труды Межд. конф. «Науч. основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Екатеринбург, 15-16 апреля 2016 г.

70. Пономарев В.В. Рентгеновский количественный минерало-гический анализ глинистых пород // Сб. «Современные методы изучения физико-механических свойств горных пород». ВСЕГИНГЕО, М., 1970. - 284 с.

71. Подготовка минерального сырья к обогащению и переработке. // Под ред. В.И. Ревнивцева. - М.: Недра, 1987. - 308 с.

72. Разработка в лабораторном масштабе эффективной технологии обогащения апатит-штаффелитовой руды Ковдорского месторождения // отчет ФГУП ГИГХС, Люберцы, 2002. - 124 с.

73. Рафиков С.Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // М. 1978. - 328 с.

74. Ратобыльская Л.Д. Основные направления создания оптимальных реагентных режимов селективной флотации горно-химических руд / Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Шохин В.Н. // Флотационные реагенты. М.: Наука, 1986. - с.141-146.

75. Ратобыльская Л.Д. Обогащение тонковкрапленных руд / Ратобыльская Л.Д., Моисеева Р.Н., Жарков В.В. и др. // Апатиты, 1985. - с. 39-41.

76. Самыгин В.Д. Основы обогащения руд / Самыгин В.Д., Филиппов Л.О. Шехирев Д.В. // М. Альтекс, 2003. - 304 с.

77. Саркисова Л.М. Повышение эффективности переработки отходов флотационного обогащения медно-цинковых руд на основе применения сочетаний реагентов собирателей и флокулянтов // автореф. дисс. канд. техн. наук. - ИПКОН РАН., 2008. - 19 с.

78. Седельникова М.Б. Определение оптических свойств минералов иммерсионным методом: методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы // сост.- Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - 24 с.

79. Смирнов Ю.М. О промышленном освоении Ковдорского месторождения апатит-штаффелитовых руд // Химическая промышленность сегодня, 2003, № 6. - с.34-37.

80. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации// М.: МИСиС. - 411 с.

81. Сорокина Т.П. Технология обогащения апатит-штаффелитовых руд Ковдорского месторождения / Сорокина Т.П., Смирнова Л.В., Павлова К.С. // Обогащение руд, 1975, № 3. - с. 8-12.

82. Стремовский Л.И. О механизме влияния тонких шламов на флотацию // Обогащение руд горнохимического сырья, 1950, № 6. - с. 21-24.

83. Тихонов ОН. Закономерности эффективного разделения минералов в процессе обогащения полезных ископаемых// М.: Недра, 1984. - 190 с.

84. Трубецкой К.Н. Основные направления и пути решения проблем ресурсосбережения при комплексном освоении недр // ГИАБ. 2011. Отдельный сборник №1. - с. 433-446.

85. Туголуков А.В. Исследование и оптимизация процесса флотационного обогащения апатит-штаффелитовой руды Ковдорского месторождения / Туголуков А.В., Бармин И.С., Морозов В.В., Поливанская В.В. // Горный информ.-аналит. бюллетень, № 4, 2012. с. 165-169.

86. Туголуков А.В. Исследование технологических свойств разновидностей апатит- штаффелитовых руд Ковдорского месторождения / Туголуков А.В., Бармин И.С., Попович В.Ф., Лыгач В.Н. // Горный информ.-аналит. бюллетень, 2011, №12. - с.37-42.

87. Туголуков А.В. Исследование и оптимизация технологии флотационного обогащения руд Ковдорского апатит-штаффелитового месторождения / Туголуков А.В., Бармин И.С., Новожилова В.В. и др. // Горный журнал, №10, 2012. - с. 71-76.

88. Троицкий В.В. Промывка и обесшламливание полезных ископаемых // М. “Недра”, 1988. - 253 с.

89. Тороченков Н.С. Техника защиты окружающей среды // М: Химия, 1981. - 368 с.

90. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы // М., 1980. - 312 с.

91. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии // Ленинград «химия» 1984г. - с.326-381.

92. Фролов Д.Ю. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы // Москва, Химия, 1982г. - с. 272-405.

93. Чантурия В.А. Химия поверхностных явлений при флотации / Чантурия В.А. Шафеев Р.Ш. // М.: Недра, 1977. - 191 с.

94. Чантурия В.А. Анализ научных направлений, прогрессивных методов и технологий комплексной переработки руд сложного вещественного состава / Чантурия В.А., Лавриненко А.А., Вигдергауз В.Е., и др. // Геотехнологическая оценка минерально-сырьевой базы России. Под ред. акад. К.Н. Трубецкого, акад. В.А. Чантурия, чл.-корр. Д-Р. Каплунова. М.: ИПКОН РАН, 2008. - с. 57-73.

95. Чантурия В.А. Закономерности флотации несульфидных минералов олеиновой кислотой / Чантурия В.А., Кондратьев С.А // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2014, № 1. - с. 162-170.

96. Шевченко Т.В. Модифицированные катионные флокулянты на основе полиакриламида / Шевченко Т.В., Ульрих Б.В. // Экология и промышленность России, 2005, №3. - с.12-15.

97. Шинода К. Коллоидные поверхностно-активные вещества // М.: Мир, 1966. - 317 с.

98. Шлыкова Г.А. Оптимизация процессов обогащения минерального сырья / Шлыкова Г.А., Власенко О.К., Германенко О.Н. // Апатиты, 2001. - с.83-96.

99. Шрадер Э.А. Исследования модифицированных крахмалов при селективной флокуляции окисленных железных руд / Шрадер Э.А., Ратмирова Л.И. и др. // Совершенствование переработки минерального сырья. М.: ИПКОН АН СССР, 1981. - с. 63-70.

100. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / М. Щукин Е.Д., ПерцовА.В., Амелина Е.А. // 1982. - 217 с.

101. Эйгелес М.А. Основы флотации несульфидных минералов // М.: Недра, 1964. - 408 с.

102. Эйгелес М.А. Реагенты регуляторы во флотационном процессе // М.: Недра, 1977. - 338 с.

103. Эпштейн С.И. К вопросу разрушения хлопьев взвешенных веществ в турбулентном потоке / Эпштейн С.И., Пантелят Г.С. // В кн.: Вопросы технологии обработки воды промышленного и питьевого водоснабжения. - Киев: Будивельник, 1969. - с. 34-35.

104. Attia Y.A. Development of a selective flocculation process for a complex copper ore // Int. J. Miner. Process., 1977, 4(3). - pp. 209-225.

105. Behl S. Control of active sites in selective flocculation / Behl S., Moudgil B.M., Prakash T.S. // Part 2. Role of site blocking agents J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 161. - pp. 422-429.

106. Friend J.P. Cleaning a selectively flocculated mineral slurry / Friend J. P., Kitchener J. A. // Trans. Instn. Min. Met-all (C), 1973. 82. - pp. 235-236.

107. Hocking, M.B. Polymeric flocculants and flocculation / M.B. Hocking, K.A. Klimchuk, S. Loweii // J. Macrom. Sci. Part C. 1999. - V.39. - №32. - pp. 177-203.

108. Hogg, R. Flocculation and dewatering / R. Hogg // Int. J. Miner. Procces. 2000. -Vol. 58. - pp. 223-236.

109. Kitchener J. A. Flocculation in Mineral Processing // In book: Scientific Basis of Flocculation. Ed. Kenneth Ives. - Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands, 1978. - pp. 283-328.

110. Khangaonkar P.R. The selective flocculations of hematite fines from silica fines // Miner. Eng. 1993. Vol. 6. - pp. 75-79.

111. Lafiima, F. The role of water-soluble polymers at the solid/liquid interface in the mechanisms of flocculation/stabilization of aqueous colloidal suspensions // Polymery. 1998. -Vol. 43. - № 2. - pp. 104-108.

112. Lopamudra P. Performance evaluation for selectivity of the flocculant on hematite in selective flocculation

/Lopamudra P., Pradip K. B., Surendra K. // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. - 2013, V. 20. -12. - pp. 1123-1129

113. Mathers S.J. The industrial mineral recourse potencial of Uganda / /British geological Surwey. - 1994. - 76 p.

114. Petzold G.Influence of humic acid on the flocculation of clay / Petzold G., Geissler U., Smolka N., Schwarz S. // Colloid Polym. Sci. 2004. V.282.

115. Pradip P. Selective Flocculation of Phosphate Slimes / Pradip P. Sastry V.S.//Challenges in Mineral Processing & M. C. Fuerstenau, SME-AIME, USA, Chapt 24, (1989). - pp. 409-420.

116. Somasundaran P. Selective flocculation of fines / Somasundaran P., Runkana V. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. -2000. - №10. –Pp. 7-11.

117. Yarar B. Selective Flocculation of Minerals 1. Basic Principles. 2. Experimental Investigation of Quartz, Calcite and Calena / Yarar B., Kitchener J.// A. Trans. Instn. Min. Metall. 1970. 79. - pp. 23-33.

Приложение 1. Акт проведения испытаний технологической схемы и режима флотации апатит-штаффелитовых руд Ковдорского ГОКа (в соответствии с Техническим регламентом НИТУ МИСиС)

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор по научной работе

ООО «ЗУМК - Инжиниринг»

_____А.Н. Земсков

«12» мая 2016 г.

АКТ

проведения испытаний технологической схемы и режима флотации апатит-штаффелитовых руд Ковдорского ГОКа (в соответствии с техническим регламентом НИТУ МИСиС)

Объектом испытаний являлась усредненная проба мелкодробленной апатит-штаффелитовой руды Ковдорского ГОКа (паспорт пробы 1167/14).

Характеристика пробы: Масса 600 кг. Крупность 96% класса – 18 мм. Влажность – 4,7%. Содержание основных компонентов: P_2O_5 – 24,8%, CaO 16,8%, MgO – 2,3%, SiO_2 – 14,2%.

Технологическая схема обогащения апатит-штаффелитовых руд включала операции предварительной классификации, измельчения, разделения на песковую и шламовую часть, сгущения шламов с применением анионного флокулянта «Праестол 2540», обработку сгущенного шламового продукта каустической содой и жидким стеклом, объединение и флотацию шламового и пескового продуктов с подачей жирнокислотного собирателя. Продолжительность испытаний – 160 часов, с чередованием рабочего и контрольного режимов.

В результате укрупненных испытаний технологии обогащения апатит-штаффелитовых руд в замкнутом режиме с применением технологического регламента сгущения и диспергирования шламового продукта, разработанных с участием аспиранта МИСиС Поливанской В.В., показаны следующие результаты (в скобках – по

существующей технологии, контрольные опыты): Извлечение пятиокиси фосфора – 71,94% (70,5%), содержание пятиокиси фосфора в концентрате – 38,1% (37,65%). Расходы реагентовувеличиваются в среднем на 5%.

Экономическая оценка подтверждает эффективность разработанной схемы и технологического режима. Затраты на проведение вновь предложенных операций диспергирования сгущенного шламового продукта обусловлены дополнительным расходом электроэнергии, составившим 4,63 квтч/т руды, который определяется мощностью импеллерных блоков и дополнительных дозаторов реагентов, увеличением расходов реагентов на 5%, а также с амортизационными отчислениями на стоимость вновь установленного оборудования. Расчетная экономия от реализации разработанного регламента в соответствие с контрольными показателями испытанийсоставляет 14,5 млн. руб. на условный объем переработки в 1 млн.т. руды.

Заключение: разработанные в результате выполнения диссертационной работы Поливанской В.В. технологической схема и режим подготовки и флотации апатит-штаффелитовых руд показали технологическую и экономическую эффективность и рекомендуются к промышленному освоению на Ковдорском ГОКе.

От ЗУМК Инжиниринг:

Начальник Научно-технологического центра Б.А.Вишняк

Ведущий инженер НТЦ А.В. Новых

От НИТУ МИиС:

Научный руководитель проекта

Зам. зав.каф. ОИНХ В.В.Морозов

Отв. исполнитель, аспирант кафедры ОИНХ В.В. Поливанская

Приложение 2. Справка о передаче «Технологического регламента подготовки шламовых классов к флотации при обогащении апатит-штаффелитовых руд»

ЕвроХим

Акционерное общество «Ковдорский горно–обогатительный комбинат»
184141 Россия Мурманская область, г. Ковдор, ул. Сухачева, 5, тел (81535) 7–60–01; факс (81535) 7–27–63
www.eurochemgroup.com; e–mail: fax_kdr@eurochem.ru

№ 78/03-16

от «06» 07 2016

СПРАВКА

о передаче «Технологического регламента подготовки шламовых классов к флотации при обогащении апатит-штаффелитовых руд»

Разработанный с участием аспиранта НИТУ МИСиС Поливанской В.В. «Технологический регламент подготовки шламовых классов к флотации при обогащении апатит-штаффелитовых руд» принят для промышленного освоения на обогатительной фабрике Ковдорского ГОКа. Разработанный режим подготовки шламовых классов апатит-штаффелитовых руд включает операции предварительной классификации, измельчения, разделения на песковую и шламовую часть, сгущения шламов с применением анионного флокулянта «Праестол 2540», операцию дефлокуляции сгущенного шламового продукта с применением реагентов диспергаторов: каустической соды и жидкого стекла при расходах 600 – 800 г/т шламов, объединение и флотацию шламового и пескового продуктов с подачей жирнокислотного собирателя и регулятора вспенивания.

Директор по техническому развитию Бочаров С.Н.