

Крайний А. А., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ФЛОТАЦИЯ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ НЕОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ*

Tolyaavto@rambler.ru

Дана краткая информация об использовании высших алифатических аминов в качестве основного компонента флотореагентов для обогащения железистых кварцитов. Приведены основные характеристические данные используемого материала для исходного питания флотации и реагентов собирателей, применяемых в данной работе. Целью исследований является изучение влияния флотационных способностей высших алифатических аминов при обогащении немагнитной – гематитовой фракции. В результате проведенных исследований был выявлен ряд закономерностей, влияющих на результаты исследований, и определен путь дальнейших исследований в области флотационного обогащения железистых кварцитов.

Ключевые слова: обогащение, железистые кварциты, флотация, флотореагенты, высшие алифатические амины, немагнитная фракция.

В процессе мокрой магнитной сепарации (ММС) неокисленных железистых кварцитов выделяются магнетитовый концентрат, который может быть направлен на дообогащение методом флотации, и хвосты ММС, сбрасываемые в хвостохранилище. В хвостах содержится значительное количество оксида кремния (кварца) и от 20 до 37 % гематита.

Нами исследована возможность флотационного обогащения хвостов ММС с целью получения дополнительных объемов товарной продукции, комплексного использования железорудного сырья и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Анализ технологических схем обогащения тонковкрапленных железосодержащих руд, к которым относятся минералы хвостов ММС, показал, что наиболее эффективным способом их обогащения является метод обратной катионной флотации. Этот метод успешно использован на Михайловском ГОКе (КМА) и зарубежных горно-обогатительных комбинатах для дообогащения магнетитового концентрата [1-4]. Принимая во внимание тот факт, что кварц является основным нерудным материалом как магнетитовой, так и гематитовой фракции, целесообразно было апробировать этот метод для флотации хвостов ММС. В слабокислой и щелочной среде магнетит, гематит и кварц имеют отрицательный заряд поверхности, поэтому они адсорбируют катионные ПАВ. Возникает монослойное покрытие поверхности КПАВ. С целью подавления взаимодействия рудных минералов – магнетита и гематита с КПАВ в процессе флотации используются в качестве депрессоров органические коллоиды [5-7].

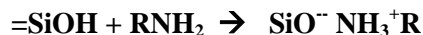
В качестве собирателей исследовались индивидуальные низшие алифатические амины C₄ и C₅ различного строения, высшие первичные

алифатические амины от C₁₀ до C₁₆ и смеси алифатических аминов и диаминов зарубежных фирм и отечественной фирмы «Химпромсервис» (г. Ростов-на-Дону). В качестве эталона сравнения использовался аминоэфир – изодецилоксипропиламин, который положительно зарекомендовал себя при флотационном дообогащении магнетитовой фракции. С целью увеличения растворимости аминов они частично нейтрализовались уксусной кислотой.

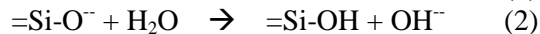
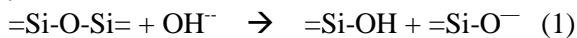
Механизм действия азотсодержащих флотореагентов заключается в том, что активными центрами адсорбции КПАВ являются отрицательно заряженные центры. Кварц (SiO₂), как и рудные минералы (магнетит и гематит), имеет отрицательный заряд поверхности в интервале значений pH от 4 до 10. Перезарядка поверхности кварца происходит при pH 10 [8].

Движущей силой адсорбции соединений, содержащих аминогруппу – аминов, диаминов, аминоэфиров, диаминоэфиров на отрицательно заряженных поверхностях в общем случае являются два типа взаимодействия: электростатические и гидрофобные. Гидрофобные силы возникают между углеводородными радикалами адсорбированных и находящихся в растворе молекул амина [9].

На поверхности кремнеземов присутствуют слабые кислотные силанольные группы, которые могут взаимодействовать с аминогруппой --NH₂. Отрицательно заряженные группы SiO⁻ появляются и накапливаются на поверхности кремнеземов при pH > 5. В водной среде на поверхности кварца накапливается кремниевая кислота. Взаимодействие силанольных групп с первичными аминами описывается уравнением реакции:



Адсорбция аминов и других КПАВ, содержащих аминогруппу, на кварце увеличивается при повышении значения pH, т.е. с переходом из кислой среды в щелочную среду. В основе растворения частиц SiO₂ лежат следующие реакции:



Гидроксид-ион участвует в разрыве силоксановых связей и способствует накоплению в растворе низкополимерных ионизированных форм кремнезема. Участие ионов OH⁻ в реакции деполимеризации (1) отчасти компенсируется их высвобождением в реакции гидролиза (2) при

конденсации растворимых фрагментов кремниевых кислот (реакция, обратная 1).

В качестве исходного питания для лабораторной обратной катионной флотации брали отвальные хвосты ММС Михайловского ГОКа, так как данное месторождение железистых кварцитов отличается тонкой вкрапленностью минералов и представлено гематит-магнетитовой рудой. Данное условие затрудняет возможность обогащения железистых кварцитов в слабом магнитном поле. Химические минералогические и гранулометрические характеристики хвостов ММС представлены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Химический состав отвальных хвостов ММС, %

Fe общ.	Fe ²⁺	Fe ³⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S	P ₂ O ₅	ППП	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂
26,85	2,75	24,10	52,25	0,23	1,51	1,69	0,006	0,04	0,16	3,89	1,34	0,42	3,13

Таблица 2

Минералогический состав отвальных хвостов ММС, %

Магнетит		Гематит		Гидрооксиды железа		Силикаты		Рудные карбонаты		Нерудные карбонаты	Апатиты	Кварц	Прочие
FeO	Fe	Fe ₂ O ₃	Fe	Минер.	Fe	Минер.	Fe	Минер.	Fe	Минер.	Минер.	Минер.	Минер.
1,14	0,81	26,18	18,56	3,89	2,44	16,15	3,15	5,69	1,89	2,19	0,46	43,61	0,70

Таблица 3

Гранулометрический состав отвальных хвостов ММС, %

Класс крупности, мм	+1,2	-1,2+0,23	-0,23+0,16	-0,16+0,074	-0,074+0,044	-0,044+0,03	-0,03+0,02	-0,02+0,01	-0,01	Итого
Выход, %	1,2	4,8	2,7	8,6	7,9	41,8	5,8	11,9	15,3	100

Хвосты мокрой магнитной сепарации Михайловского ГОКа являются мелкодисперсными отходами, визуально представляют собой техногенный тонкодисперсный песок темно-серого цвета, состоящий из неокатанных частичек кварца (около 53%), полевых шпатов, амфиболов, карбонатов, гематита, магнетита и их агрегатов [1-5]. Модуль крупности значительно меньше 1, около 90 % частичек меньше 0,044 мм.

Исследования хвостов мокрой магнитной сепарации показало, что их отдельные частички состоят из полиминеральных и мономинеральных агрегатов. Мономинеральные зерна агрегатов состоят преимущественно из кварца остроугольной, несколько вытянутой формы, с ярко выраженным раковистым изломом и шероховатой поверхностью.

Редкие мономинеральные агрегаты магнетита и гематита сложены мелкими идиоморфными зернами, реже находятся в виде сложных полиэдрических сростков. Но чаще всего встречаются полиминеральные агрегаты, которые со-

стоят из частичек кварца, магнетита, гематита и других минералов [10].

Лабораторные исследования проводились на флотационной машине типа ФМ-3 с автоматическим регулированием числа оборотов импеллера, количества подаваемого воздуха, температуры пульпы и скорости съема пены. Флотация осуществлялась в камере объемом 1,5 л, загруженность пульпы – 48 %, расход подаваемого воздуха 0,4 м³/ч, температура пульпы колебалась от 21 до 22 °С. Флотация проводилась с использованием технической воды жесткостью 12,6 немецких градусов. Массовая доля общего железа в хвостах ММС составила 26,8 %. В качестве депрессора во всех опытах использовался 1 %-ный раствор кукурузного крахмала, его расход составил 300 г/т. Для активизации поверхности кварца при флотации устанавливали щелочную среду пульпы 1 молярным раствором NaOH (pH=9,7-10,2).

Технологическая схема процесса флотации представлена на рисунке 1.

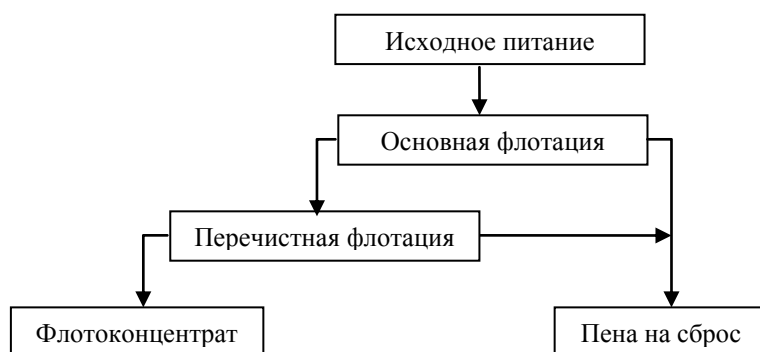


Рис. 1. Схема лабораторного обогащения отвальных хвостов ММС (обратная катионная флотация)

Класс крупности хвостов ММС фракции меньше 0,044 мм составил 82 %.

Контролировалось содержание железа в хвостах ММС (исходный продукт обогащения), во флотоконцентрате (камерный продукт) и в пенном продукте, сбрасываемом в хвостохранилище.

Показатели эффективности обогащения по Ханкоку-Луйкену (η) рассчитывался по формулам:

$$\eta = \frac{\varepsilon_k - \gamma_k}{100 - \alpha/0,72}; \quad \varepsilon_k = \gamma_k \frac{\beta}{\alpha};$$

$$\gamma_k = \frac{\alpha - \vartheta}{\beta - \vartheta} \cdot 100; \quad \gamma_x = 100 - \gamma_k.$$

где ε_k – извлечение железа в концентрат, %; γ_k – выход дообогащенного концентрата (на основе баланса продуктов дообогащения), %; γ_x – выход пенного продукта (отходов), %; α, β, ϑ – содержание железа, соответственно в исходном продукте, концентрате и хвостах.

Результаты флотации хвостов ММС ОАО «Михайловский ГОК» приведены в таблице 4.

Таблица 4

Сводные результаты лабораторной флотации отвальных хвостов ОАО «Михайловский ГОК»

№ опыта	Название собирателя	Расход собирателя, г/т	Содержание Fe в камерном продукте, масс %	Выход камерного продукта, масс %	Определение эффективности			
					γ_k , %	γ_x , %	ε_k , %	η
1	Ацетат	100	27,7	94,76	85,11	14,89	87,31	0,02
2	дибутиламина	200	26,2	91,53	122,22	-22,22	118,60	-0,04
3	Ацетат	100	28	85,33	64,29	35,71	66,67	0,02
4	трибутиламина	200	27,8	90,61	76,47	23,53	78,74	0,02
5	Ацетат	100	31,9	59,92	52,43	47,57	61,94	0,09
6	додециламина	200	36	45,93	41,94	58,06	55,91	0,14
7	Смесь ацетат аминов ¹	100	29,6	66,83	88,21	11,79	96,70	0,08
8		200	32,2	59,33	77,72	22,28	92,68	0,11
9	Ацетат кокоаминов ²	100	36,7	26,22	50,80	49,20	69,05	0,18
10		200	41,6	6,65	14,04	85,96	21,63	0,05
11	Диацетат	100	35	26,93	55,67	44,33	72,16	0,16
12	кокодиаминов	200	35,8	9,61	23,09	76,91	30,61	0,05
13	Изодецил-	100	47	24,46	33,27	66,73	57,92	0,24
14	оксипропиламин	200	46,4	19,60	28,93	71,07	49,72	0,15
15	Лилофло 819М	100	45,6	12,13	18,35	81,65	31,00	0,12
16		200	35,3	5,99	9,08	90,92	11,88	0,02

1 - в состав смеси аминов входят ацетаты дибутиламина, трибутиламина и додециламина в соотношении 1:1:1 соответственно.

2 - кокоамины – это амины, получаемые из кокосового масла. Они представляют собой смесь высших алифатических аминов от C_{10} до C_{16} .

Низшие алифатические амины дибутил- и трибутиламин, как и их смеси с додециламином в соотношении 1:1:1 оказались неэффективными ($\eta=0,02...0,05$), поэтому их дальнейшие испы-

тания в качестве собирателей в процессе флотации хвостов ММС проводить нецелесообразно.

Высшие алифатические амины и их смеси проявили достаточно высокую активность как

собиратели, несколько уступая эталону – изодилоксипропиламину (флотореагент РА-14).

В процессе эксперимента выявлена тенденция к снижению собирательной способности высших алифатических аминов при увеличении их концентрации. Это свидетельствует о возможности формирования второго адсорбционного слоя на поверхности кварца (оксида кремния). Вследствие этого процесс гидрофобизации уступает процессу гидрофилизации поверхности, что, как показывает эксперимент, препятствует флотационному обогащению железистых кварцитов.

Дальнейшим направлением исследований будет выявление оптимального состава и структуры высших алифатических аминов и определение их критических концентраций при обратной катионной флотации железистых кварцитов.

**Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Губин Г.В., Курочкин Г.М. Магнитные свойства природных минералов окисленных железных руд // Известие Вузов. Горный журнал. 1992. № 8. С. 7-10.
2. Губин Г.В., Мироненко С.Н, Губин Г.Г. Основные этапы развития обогащения бедных железистых кварцитов в Кривбассе // Обогащение руд. 2000. № 4. С. 7-11.
3. Кретов С.И., Губин С.Л., Потапов С.А. Совершенствование технологии переработки руд Михайловского месторождения // Горный журнал. 2006. № 7. С. 71-74.
4. Испытания технологии получения гематитовых концентратов из хвостов обогатительной фабрики ОАО «Михайловский ГОК» / Кретов С.И., Губин С.Л., Игнатова Т.В., Сентемова В.А., Безногова Ю.С. // Обогащение руд. 2007. № 6. С. 20-24.
5. Исследование адсорбционных свойств высших алифатических аминов на природном и высокодисперсном песках / Тикунова И.В., Шаповалов Н.А., Кичигин Е.В., Богданова С.В. // Казантип-Эко-2009. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов: сборник научных статей XVII Международной научно-практической конференции, 1-5 июня 2009, г. Щелкино, АР Крым / УкрГНТЦ «Энергосталь». Т. 2. Харьков: Изд-во «Сага», 2009. С. 387-389.
6. Кичигин Е.В., Ястребинский Р.Н., Тикунова И.В. Закрепление пылящих поверхностей пляжей хвостохранилищ // Известие Вузов. Горный журнал. 2009 №2 С.72-74.
7. Тикунова И.В., Богданова С.В. Исследование адсорбционных и десорбционных свойств высших аминов, используемых в качестве флотореагентов железорудных концентратов // Казантип-Эко-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов: сборник научных статей XVIII Международной научно-практической конференции, 7-11 июня 2010, г. Щелкино, АР Крым / УкрГНТЦ «Энергосталь». Т. 2. Харьков: Изд-во «Сага», 2010. С. 369-370.
8. Влодавский И.Х., Горловский С.И. Флотация кварца и минералов железа катионными реагентами // Обогащение руд. 1961. №6. С. 15-24.
9. Галактионов К.Н. Флотация железистых кварцитов катионактивными собирателями // Обогащение руд. 1969. №5. С. 14-16.
10. Рахимбаев Ш.М., Яшуркаева Л.И., Мосьпан В.И. Отходы обогащения железных руд КМА – сырье для производства цемента: монография. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 161 с.