

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.061

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ГЕМАТИТ-МАРТИТОВЫХ РУД

А. В. Курков, А. В. Егоров, С. Н. Щербакова

*ОАО “Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”
(ОАО “ВНИИХТ”, Госкорпорация Росатом), E-mail: avkurkov@vniiht.ru,
Каширское шоссе, 33, 115409, г. Москва, Россия*

Для извлечения из тонковкрапленного железорудного сырья оксидов железа разработана флотационная технология на основе использования в качестве основного собирателя реагента класса фосфорорганических соединений. Избирательное предварительное удаление загрязняющих примесей и последующая флотация оксидов железа применительно к хвостам мокрой магнитной сепарации действующего предприятия и непосредственно на тонковкрапленной гематитовой руде обеспечивает получение кондиционных гематит-мартитовых концентратов с содержанием железа 64–66%. Показана возможность попутного извлечения из хвостов гематитовой флотации присутствующего в кварцитах золота.

Обогащение, железные руды, гематит, мартит, флотация, собиратель, фосфорорганические соединения, концентрат

Вовлечение в переработку железных руд и продуктов, содержащих в большом количестве тонкодисперсные гематит и мартит, является важной и сложной задачей в практике обогащения железорудного сырья. Технологическая сложность такого типа железорудного сырья заключается в том, что основное количество гематита и мартита сосредоточено в тонких (–0.044 мм) классах, малопригодных для гравитационного и магнитного обогащения и обуславливающих большие потери железа в хвостах магнитного обогащения магнетит-гематитовых руд и низкую эффективность обогащения тонковкрапленных гематитовых руд. Кроме того, наряду с гематитом и мартитом содержатся другие железосодержащие, но с меньшим количеством железа карбонаты и силикаты, а также фосфаты, загрязняющие товарную продукцию. Доизвлечение гематита из хвостов магнитного обогащения в дополнительную качественную продукцию с более глубокой переработкой рудного сырья для перерабатывающих предприятий весьма актуально, так же как и вовлечение в переработку тонковкрапленных гематитовых руд. Флотация для такого сырья представляется наиболее предпочтительным методом решения данной проблемы.

Вопросами селективной флотации гематита исследователи занимаются многие десятилетия [1–4]. Основное внимание уделяется флотационному разделению окислов железа и кварца в процессах прямой и обратной флотации [3–8]. Селективное отделение гематита от железосодержащих минералов других классов и других минералов исследуется в меньшей мере [9–10]. Наиболее используемыми реагентами-собирателями в процессах флотации железных руд яв-

ляются эфиры аминов (ether amines) и жирные кислоты [2, 11–13], а в качестве депрессоров наиболее эффективно могут быть использованы крахмал (starch), производные целлюлозы, силикат натрия, гексафторсиликат натрия (sodium hexafluorosilicate) [3, 4, 11–16].

Технология комплексного обогащения гематит-мартитового рудного сырья должна основываться на опыте ранее проведенных исследований с использованием новых подходов, направленных на решение всего комплекса проблем. Такая технология должна обеспечивать отделение оксидов железа как от кварца, так и от других классов железосодержащих минералов и вредных примесей и открыть возможность дальнейшего более глубокого обогащения рудного сырья.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования по извлечению тонковкрапленного гематита флотационным методом проведены на пробах железосодержащих руд кварцитового типа применительно к хвостам мокрой магнитной сепарации (ММС) действующего предприятия, получаемых в результате магнитного концентрирования магнетита из руды, и непосредственно на пробе исходной тонковкрапленной гематитовой руды.

Химический и вещественный составы исходных проб характеризуются данными табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 1. Содержание основных компонентов в исходных пробах, %

Исходная проба	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	п. п. п.
Хвосты ММС	24.56	52.40	0.30	2.12	1.50	0.07	0.037	3.5
Гематитовая руда	51.4	19.95	0.74	0.16	1.48	0.30	0.02	3.37

ТАБЛИЦА 2. Характеристика минералов, входящих в состав исходных проб

Минерал	Содержание, %		Формула	Удельный вес, г/см ³	Содержание Fe _{общ} , %	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-6}$, м ³ /кг	Класс
	Хвосты ММС	Гематитовая руда					
Магнетит	0.8	2.3	Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄	4.9 ÷ 5.2	72.4	> 1000	Сильно-магнитный
Гематит-мартит	27.4	64.2	Fe ₂ O ₃	4.9 ÷ 5.3	70.0	61 ÷ 400	Слабо-магнитный
Ферросилит	2.5	0.5	Fe[Si ₂ O ₆]	4.07	13.7	61 ÷ 85	
Эгирин	4.0	0.5	NaFe ³⁺ Si ₂ O ₆	3.5 ÷ 3.6	24.2	61 ÷ 85	
Сидерит	6.0	8.2	FeCO ₃	3.7 ÷ 3.9	48.3	36 ÷ 86	
Анкерит	4.4		Ca(Mg, Fe)[CO ₃] ₂	2.9 ÷ 3.1	7.5 ÷ 10.0	11 ÷ 35	
Хлорит	12.8	4.0	(Mg, Fe) _{6-n} (Al, Fe) _{2n} Si _{4-n} O ₁₀ [OH] <i>n</i> = 0.6 ÷ 2.0	2.5 ÷ 3.3	Не анализировался	11 ÷ 35	Немагнитный
Апатит P	ед. зерна 0.037	ед. зерна 0.002	Ca ₅ [PO ₄] ₃ F(Cl)	3.2	»	< 11	
Пирит, марказит S	ед. зерна 0.07	≤ 0.6 0.31	FeS ₂	4.9 ÷ 5.2	»	< 11	
Кварц	41.4	17.4	SiO ₂	2.65	0.02 ÷ 0.31	< 11	

Изображение минералов в отраженных электронах приведено на рис. 1, 2.

Распределение железа по классам крупности в исходных хвостах ММС в рудном материале флотационной крупности характеризуется данными табл. 3.

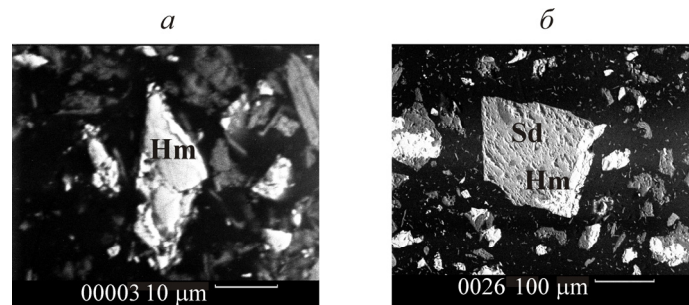


Рис. 1. Железорудные минералы: *а* — выделение гематита Hm; *б* — зерно сидерита Sd с гематитом Hm

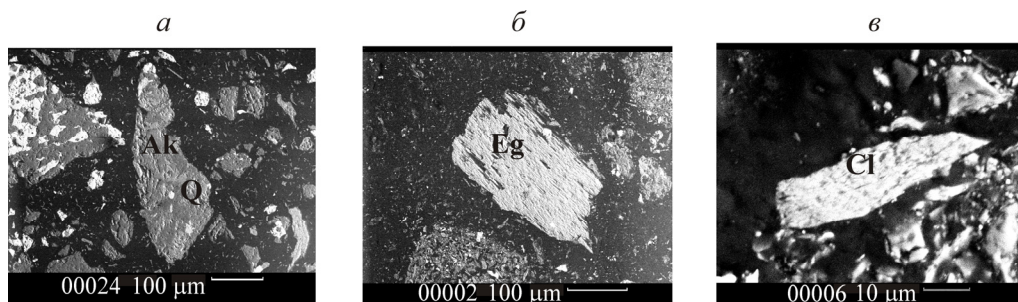


Рис. 2. Породообразующие железосодержащие минералы: *а* — выделение анкерита Ak с кварцем Q; *б* — выделение эгирина Eg; *в* — выделение хлорита Cl

ТАБЛИЦА 3. Распределение железа по классам в рудном материале флотационной крупности, %

Исходный продукт	Класс крупности, мм	Выход	Содержание Fe _{общ}	Извлечение Fe _{общ}
Хвосты ММС	(-0.16) + 0.071	12.9	14.84	7.8
	-0.071 + 0.020	58.1	30.47	72.1
	-0.020 (шламы гидроциклона)	29.0	16.98	20.1
	Всего	100.0	24.55	100.0
Гематитовая руда	(-0.16) + 0.071	15.9	45.52	14.0
	-0.071 + 0.020	71.6	54.73	75.8
	-0.020 (шламы гидроциклона)	12.5	42.0	10.2
	Всего	100.0	51.7	100.0

Гематит и основная масса минералов не имеют достаточной магнитной и гравитационной контрастности. Гематит в исследуемых пробах в основном сосредоточен в классах тоньше 0.071 мм, при этом степень раскрытия его составляет 70–80 % при наличии большого количества тонких сростков с другими минералами.

УСЛОВИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования по флотации в лабораторных условиях проведены на навесках рудного материала массой 1.3–1.5 кг во флотомашине механического типа с объемом камер на основных операциях 3.9 л, на перечистных — 1.5–0.8 л.

Обесшламливание пульпы перед флотацией выполнено на лабораторной установке в длинноконусном гидроциклоне диаметром 20 мм и углом конусности 10°.

Оценка разработанной технологии в пилотных условиях осуществлена на пробе хвостов ММС с использованием в схеме цепи аппаратов длинноконусных гидроциклонов диаметром 50 мм и флотомашин механического типа с объемом камер 30 л.

В исследованиях использовалась в основном дамбовая вода промышленного железорудного предприятия без специальной ее подготовки, а также местная водопроводная вода без ее умягчения.

РЕАГЕНТЫ

В качестве реагентов-модификаторов изучены традиционные для практики обогащения аналогичного сырья соединения, такие как жидкое стекло в цикле очистной (карбонатной) флотации, кремнефтористые соли натрия и аммония (Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) и кислое жидкое стекло на стадии гематитовой флотации, проводимой в слабокислой среде, создаваемой серной кислотой.

В качестве собирателя исследован новый для флотационного обогащения и имеющий промышленный выпуск реагент [17–20] класса поверхностно-активных фосфорорганических соединений (ФОС): диалкилфосфорных кислот, радикалы которых содержат оксиэтилированные группы, например диалкил- и (диалкилфенил) полиоксиэтилированных фосфатов.

Одним из представителей этого класса соединений является фосфорилированный неол (ФН) (рис. 3). Брутто-формула: $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{KO}_{16}\text{P}$, молекулярная масса 1069.39. Фосфорильный анион имеет правильную тетраэдрическую структуру с углом 109.5° . Длины связей $\text{P}-\text{O}$ в молекуле ФН составляют 1.7345 \AA , длина углеводородного радикала — 33.942 \AA . В щелочной среде ФН находится в виде аниона (рис. 3а), в кислой среде — в виде поликатиона за счет протонирования кислорода оксиэтилированной группировки (рис. 3б).

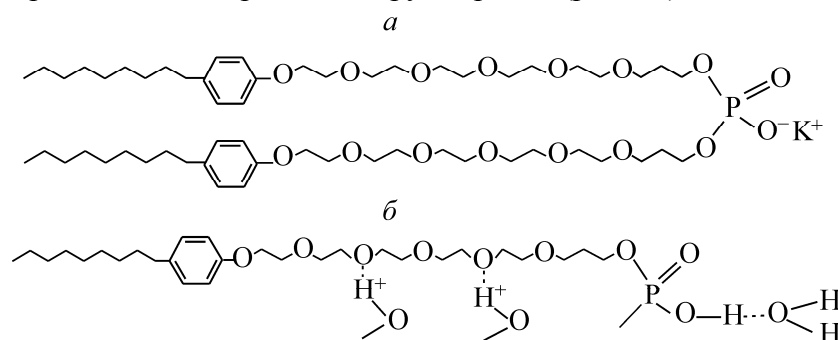


Рис. 3. Структурная формула ФН: а — в щелочной среде; б — в кислой среде

Наличие в молекуле ФН длинной углеводородной цепи и нескольких функциональных групп различной химической природы определяют его уникальные свойства: хорошую растворимость в воде и высокую гидрофобность при флотации минералов. Поведение ФН во флотационной пульпе обусловлено присутствием в молекуле собирателя функциональных групп: $-\text{P}=\text{O}$, $-\text{P}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{P}(\text{O})\text{OH}$, оксиэтилированных группировок (ОЭ) и ароматических колец.

Молекулы этих соединений способны к следующим нековалентным взаимодействиям, формирующим супрамолекулярные структуры: электростатические взаимодействия между ионами и диполями (ионное, ион-дипольное, диполь-дипольное), водородные связи, гидрофобные взаимодействия, ароматическое взаимодействие (π - π взаимодействие и стекинг-взаимодействие), ван-дер-ваальсово взаимодействие (ориентационное, индукционное, дисперсионное). Это определяет их способность к образованию ассоциатов в поверхностном слое и изменению их конформации при различных воздействиях (рН среды, добавление в пульпу других органических и неорганических соединений). С применением этих собирателей разработаны эффективные технологические режимы обогащения редкометалльных, флюоритовых, золотосодержащих и других руд [17, 18].

На стадии флотации карбонатов установлена необходимость индивидуального применения ФОС. На стадии последующей флотации оксидов железа с целью наиболее полного извлечения железа в пенный продукт целесообразны небольшие (в пределах 20–50 г/т) добавки жирнокислотного собирателя: жирнокислотная фракция таллового масла (ЖКТМ) и другие аналоги.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕМАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Разработанная технологическая схема флотационного обогащения гематитсодержащего сырья (рис. 4) включает:

— тонкое обесшламливание измельченного материала по классу 0.020 мм с выводом шламов в отвал;

— очистную флотацию с удалением из питания последующей гематитовой флотации карбонатов, фосфатов и других примесей с выводом их в отвал. Флотация карбонатов и других примесей осуществляется с собирателем ФОС после предварительной обработки пульпы жидким стеклом (рН = 8–9);

— флотацию оксидов железа с собирателем ФОС при небольших добавках ЖКТМ в слабокислой среде (значение рН = 5.5–6.5), создаваемой серной кислотой в присутствии кремнефтористых солей или кислого жидкого стекла.

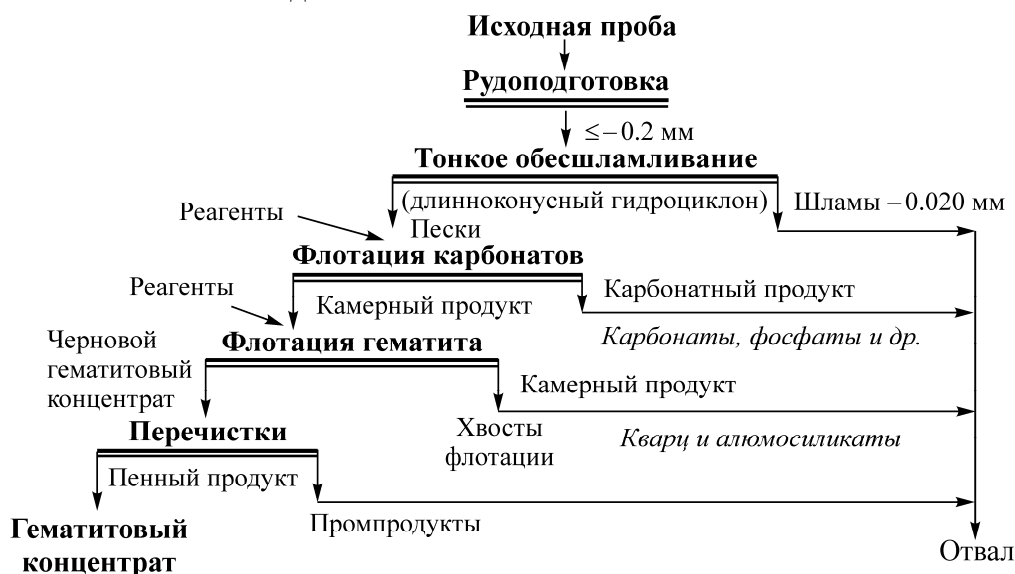


Рис. 4. Принципиальная схема флотационного обогащения железных руд

Результаты флотационного обогащения в лабораторных условиях хвостов ММС и гематитовой тонковкрапленной руды характеризуются данными табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Показатели флотационного обогащения железных проб (содержание β , извлечение ϵ), %

Продукт обогащения	Выход	β Fe	ϵ Fe	β SiO ₂	β CO ₂	β P	Выход	β Fe	ϵ Fe	β SiO ₂	β CO ₂	β P
Гематитовый концентрат	15.3	66.1	41.2	≤ 5.5	1.36	0.004	50.0	64.5	62.7	≤ 5.0	1.8	0.004
Общий отвал, в том числе:	84.7	17.1	58.8	60.85	—	—	50.0	38.76	37.3	34.9	—	—
шламы	29.0	16.98	20.1	56.40	6.3	—	13.5	42.0	11.0	—	8.0	—
карбонатный продукт	5.5	26.7	6.1	17.25	27.2	—	6.5	46.15	5.8	—	26.3	—
хвосты флотации + промпродукты	50.2	16.03	32.6	68.09	—	—	30.0	35.8	20.5	≥ 70.0	—	—
Итого	100.0	24.55	100.0	52.4	3.64	0.037	100.0	51.4	100.0	19.95	4.5	0.02
	Хвосты ММС						Гематитовая руда					

Минеральный состав основных продуктов обогащения на примере хвостов ММС приведен в табл. 5. Состав продуктов обогащения гематитовой руды аналогичен.

ТАБЛИЦА 5. Характеристика минерального состава продуктов флотационного обогащения хвостов ММС, %

Минерал	Карбонатный продукт	Хвосты флотации	Гематитовый концентрат
Гематит	26.0 (сростки с карбонатами)	15.0 (сростки с силикатами)	90.0
Магнетит	—	< 0.5	3.0
Кварц	9.4	65.0	2.0
Карбонаты (сидерит, анкерит др.)	55.0	2.3	1.6 (сростки)
Хлорит	4.6	9.4	≤1
Силикаты Fe (эгирин, ферросилит)	5.1	10.1	1.7
Сульфиды (S _{общ})	(0.08)	(0.09)	ед. зерна (0.06)
Апатит (P _{общ})	1.0 (0.37)	ед. зерна (0.006)	ед. зерна (≤ 0.015)

На хвостах ММС кроме того проведены пилотные испытания разработанной технологии, в результате которых также получен кондиционный гематитовый концентрат с содержанием железа на уровне 65 % с минимальным засорением по содержанию SiO₂ (≤4 %), фосфора (0.015 %) и серы (0.08 %).

Разработанные технология и реагентный режим позволяют избирательно вывести из процесса обогащения на стадии карбонатной флотации карбонаты, сложные силикаты, фосфаты, на стадии гематитовой флотации — избирательно сконцентрировать оксиды железа при глубокой депрессии оксида кремния.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ХВОСТОВ ГЕМАТИТОВОЙ ФЛОТАЦИИ

В гематит-мартитовых кварцитах, как отмечается в [21], наблюдаются неоднозначные, но практически существенные проявления золота.

Содержание золота в изученной пробе хвостов ММС по результатам пробирного анализа колеблется в пределах 0.03–0.05 г/т. Содержание золота в продуктах флотационного обогащения (шламах, карбонатном продукте, гематитовом концентрате) не превысило 0.02 г/т в каждом. Наиболее высокое концентрирование золота (до 0.09–0.11 г/т) установлено в хвостах гематитовой флотации, выход которых в расчете на хвосты ММС составляет 41 %.

С целью извлечения золота опробованы гравитационный и флотационный методы. Наиболее эффективным и просто вписываемым в технологию флотационного обогащения хвостов ММС оказался гравитационный метод. Хвосты гематитовой флотации по вещественному составу представлены в основном кварцем и алюмосиликатами и, таким образом, относительно золота гравитационно контрастны, являются однородным глубоко обесшламленным и обезжелезненным материалом, полностью подготовленным для дальнейшего обогащения.

В условиях интенсивного гравитационного поля с применением центробежного концентратора Knelson из хвостов гематитовой флотации получен более чем с 30-кратной степенью обогащения гравитационный концентрат с извлечением на уровне 40–45 % от хвостов ММС и содержанием золота 3.31 г/т, пригодным для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

Особенностью процесса оказалась возможность концентрирования золота из хвостов флотации, в то время как получить приемлемые концентраты из исходных хвостов ММС и других продуктов флотационной схемы данными методами не удалось.

Для объективной и надежной оценки перспективности попутного извлечения золота из железосодержащих кварцитов необходимо проведение более масштабных системных исследований золотоносности железосодержащих кварцитов и форм выделения в них золота и других благородных металлов, возможности получения более богатых концентратов и соответствующих технологических исследований по получению конечной товарной продукции.

ВЫВОДЫ

Разработанная технология флотационного обогащения гематит-мартитовых кварцитов характеризуется высокой избирательностью и интенсивностью и основана на использовании промышленно выпускаемых реагентов и оборудования.

Фосфорорганический собиратель обуславливает возможность селективного удаления примесей в слабощелочной среде и избирательного концентрирования оксидов железа в слабокислотной среде в кондиционный концентрат, содержащий 64–66% Fe_{общ} при минимальном засорении кремнием, фосфором, серой и др.

Флотационная технология за счет более глубокого извлечения гематит-мартита и попутное извлечение золота из хвостов флотации открывают возможность повышения комплексности переработки железистых кварцитов.

Флотация оксидов железа в разработанном режиме может быть использована при обогащении магнетито-гематитовых руд для доизвлечения ценных компонентов из хвостов ММС, обогащения тонковкрапленных труднообогатимых гематит-мартитовых кварцитов, при решении проблемы переработки “красных шламов” и в других процессах для селективного извлечения тонкодисперсных минералов железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полькин С. И.** Флотация руд редких металлов и олова. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во по горному делу, 1960.
2. **Остапенко П. Е.** Обогащение железных руд. — М.: Недра, 1977.
3. **Lima N. P., Valadão G. E. S., and Peres A. E. C.** Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore, *Minerals Engineering*, 2013, Vol. 45.
4. **Arantes R. S. and Lima R. M. F.** Influence of sodium silicate modulus on iron ore flotation with sodium oleate, *International Journal of Mineral Processing*, 2013, Vol. 125.
5. **Uwadike G. G. O. O.** Flotation of iron oxide and quartz – a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1992, Vol. 11.
6. **Rocha L., Cançado R. Z. L., and Peres A. E. C.** Iron ore slimes flotation, *Minerals Engineering*, 2010, Vol. 23, No. 11–13.
7. **Ma X., Marques M., and Gontijo C.** Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of vale iron ore, *International Journal of Mineral Processing*, 2011.
8. **De Mesquita I. M. S., Lins F. F., and Torem M. I.** Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite-quartz flotation system, *International Journal of Mineral Processing*, 2003, Vol. 71, No. 1–4.
9. **Mei G. J., Rao P., and Yu Y. F.** Flotation separation of hematite and iron-containing silicate using ammonium hexafluorosilicate depressant, *Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress*, Science Press, Beijing, 2008, Vol. 1.

10. **Yang H., Tang Q., Wang Ch., and Zhang J.** Flocculation and flotation response of *Rhodococcus erythropolis* to pure minerals in hematite ores, *Minerals Engineering*, 2013, Vol. 45.
11. **Pavlovic S. and Brandao H. R. G.** Adsorption of starch, amilose, amilopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz, *Minerals Engineering*, 2003, Vol. 16, No. 11.
12. **Araujo A. C., Viana P. R. M., and Peres A. E. C.** Reagents in iron ores flotation, *Minerals Engineering*, 2005, Vol. 18, No. 2.
13. **Quast K. B.** Review flotation using 12-carbon chain collectors, *Minerals Engineering*, 2000, Vol. 13, No. 13.
14. **Quast K. B.** Flotation of hematite using C₆–C₁₈ saturated fatty acids, *Minerals Engineering*, 2006, Vol. 19.
15. **Turrer H. D. G. and Peres A. E. C.** Investigation on alternative depressants for iron ore flotation, *Minerals Engineering*, 2010, Vol. 23.
16. **Buckley A. N. and Parker G. K.** Adsorption of n-octanohydroxamate collector on iron oxide, *International Journal of Mineral Processing*, 2013, Vol. 121.
17. **Kurkov A. V. and Pastukhova I. V.** Flotation method for ores of rare metal and tin, RU Patent, 2010, No. 2381073.
18. **Kurkov A. and Pastukhova I.** Computer modeling of the structure and action of a new class of organophosphorous collectors, *Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Tuzla, Bosnia and Herzegovina*, 2011, Vol. II.
19. **Kurkov A. V. and Sarychev G. A.** Mechanism of action of flotation reagents in a non-sulfide flotation system based on the concepts of supramolecular chemistry, *Proceedings of XXVI International Mineral Processing Congress, New Delhi, India*, 2012.
20. **Пат. 2494818 РФ.** Способ флотационного обогащения гематитсодержащих железных руд и продуктов / А. В. Курков, Е. Н. Звонарев, С. Н. Щербакова, Г. А. Сарычев // *Опубл. в БИ.* — 2012. — № 28.
21. **Чернышов Н. М., Молотков С. П., Петров С. В. и др.** Особенности распределения и формы нахождения платиноидов и золота в железистых кварцитах Михайловского месторождения КМА // *Геология и разведка.* — 2003. — № 5.

Поступила в редакцию 21/XI 2014