

УДК 622.7:553.068.5

**СЕЛЕКТИВНАЯ ФЛОТАЦИЯ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ
КАРБОНАТНО-ФЛЮОРИТОВЫХ РУД В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕНИЯ
ДИСПЕРСНОЙ ОДНОРОДНОСТИ ПУЛЬПЫ**

Л. А. Киенко, О. В. Воронова

*Институт горного дела ДВО РАН,
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия*

Представлены результаты исследований по обогащению тонковкрапленных высококарбонатных флюоритовых руд. Установлено, что увеличение дисперсной однородности питания флотации сопровождается повышением селективности процесса. Выявлена возможность получения качественных флюоритовых концентратов при обогащении бедных руд с карбонатным модулем ниже 1 при извлечении CaF_2 до 70 %.

Флотация, флюорит, кальцит, карбонатный модуль, тонкодисперсные частицы, шламы

Эффективность флотационного обогащения во многом определяется крупностью разделяемых минералов. Для каждого типа руд на основе изучения вещественного состава и вкрапленности минеральных зерен устанавливается оптимальный режим измельчения, обеспечивающий обособление компонентов и последующую их селекцию. При этом шламообразные частицы, неизменно сопровождающие любой процесс подготовки руд по крупности, создают множество проблем для флотационного обогащения. Особенности физических и физико-химических свойств тонких частиц минералов являются следствием их малого размера и особых свойств образующейся поверхности. Один из факторов отрицательного влияния на флотацию шламов — их способность налипать на более крупные частицы. Шламовые покрытия препятствуют закреплению частиц минералов на пузырьках воздуха. Кроме того, снижение селективности процесса, связанное с тонкими частицами, может объясняться их высокой адсорбционной способностью по отношению к реагентам и ионам, содержащимся в пульпе, обволакиванием поверхности воздушных пузырьков, низкоселективным образованием ассоциатов [1, 2].

Проблемы, продиктованные действием шламов, ограничивают возможность промышленного использования тонковкрапленных руд и руд с включением легко шламуемых компонентов. В связи с истощением минеральной базы в последние годы остро стоит вопрос вовлечения в переработку все более труднообогатимого сырья с тонкой, в отдельных случаях эмульсионной, вкрапленностью минералов. До настоящего времени практически не найдено универсальных мер эффективной борьбы со шламами. Из числа известных технологических приемов наиболее часто встречается предварительное обесшламливание с утилизацией шламовых фракций подвергающегося флотационному обогащению материала. С этой целью используют-

ся различные методы — от механических и гравитационных до флотации малыми дозами собирателя (обесшламливание с применением флотации в “голодном режиме”). Однако сброс шламов приводит к значительным потерям ценного компонента [1, 3].

Определенный эффект может обеспечить также предварительная классификация и дальнейшая раздельная подготовка грубой и тонкой части измельченной рудной массы. Наиболее универсальной мерой нейтрализации негативного действия шламов является снижение их массовой доли в пульпе, достигаемое в процессе подготовки руды к флотационному переделу. При стадийном измельчении, современных возможностях процессов его регулирования достижение оптимальных результатов в значительной мере облегчается. Вместе с тем при обогащении тонковкрапленных руд с высокой степенью взаимного прорастания минеральных компонентов образование большого объема шламов на стадии подготовки неизбежно. Поиск методов сокращения потерь при этом перетекает в область технологии флотации.

В числе исследований последних лет, направленных на решение проблем шламовой флотации, известны работы, в которых в основе технологии селективной флотации шламов апатит-штаффелитовой руды использовался анионоактивный флокулянт “Престол” [4]. Активация флотации шламов при обогащении калийных руд [5] может эффективно проходить с использованием неонала. Для повышения эффективности флотации тонких шламов сульфидов меди и цинка возможно использование гидрофобных полимеров (бутадион-стирольный полимер СК-300Х), обеспечивающих селективную флокуляцию минералов [6]. В отдельных работах [7, 8] рассматривается как вариант повышения эффективности переработки руд с высоким содержанием шламов применение колонных машин и использование “носителя” — более крупных частичек, на поверхности которых селективно адсорбируются шламовые компоненты.

В случае обогащения руд, содержащих минералы с близкими флотационными свойствами, повышенное содержание шламов усугубляет технологические проблемы получения концентратов заданного качества [9]. Для карбонатно-флюоритового сырья Вознесенского рудного района характерна очень тонкая вкрапленность, наличие двух близких по флотационным свойствам минералов: флюорита и кальцита, а также присутствие легко шламующихся компонентов (слюды, глинистые и углистые включения). Ярославская горнорудная компания (ЯГРК), перерабатывающая руды месторождения, постоянно сталкивается с проблемой качества выпускаемых концентратов. В связи с прогрессирующим снижением содержания флюорита, повышением содержания кальцита, снижением карбонатного модуля ($M_k = \alpha_{CaF_2} / \alpha_{CaCO_3}$), в настоящее время проблема получения качественных концентратов и повышения эффективности переработки руд стоит особенно остро [10, 11].

С целью совершенствования технологии обогащения тонкоизмельченных высококарбонатных флюоритовых руд исследовались особенности флотационных свойств наиболее тонких фракций материала. Как известно, для тонких частиц характерна повышенная структурная однородность, снижение доли внешних дефектов в сравнении с более крупными частицами. Вместе с тем тонкое диспергирование минералов сопровождается разрушением кристаллической решетки, рассекающим различные элементы их структуры. В отличие от крупных зерен, поверхность которых в большинстве своем образовалась как собственно поверхность минеральных частиц, вскрытая при расколе по плоскостям срастания, тонкие частицы образуются вследствие нарушения межмолекулярных связей. Их адсорбционные свойства, кинетика поглощения флотационных реагентов существенно отличаются как от свойств верхних классов флотационной крупности, так и от полидисперсных материалов. Исследования проводились на

двух пробах руды: Ф-38 с содержанием CaF_2 26.6 %, CaCO_3 — 25.6 % ($M_e = 1.04$) и на бедной забалансовой высококарбонатной руде пробы Ф-42: CaF_2 — 23.5 %, CaCO_3 — 37 % ($M_k = 0.64$). Навески подготовленной по крупности руды методом седиментации разделялись на шламовые фракции и более крупный (песковый) продукт. Далее осуществлялось раздельное флотационное выделение флюорита из каждой фракции. В табл. 1 приведены результаты обогащения проб измельченной неклассифицированной руды в оптимальном режиме.

ТАБЛИЦА 1. Результаты флотации флюорита без предварительной классификации материала

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3
Руда пробы Ф-38					
Концентрат	16.34	91.95	3.57	56.78	2.26
Промпродукт 1-4	45.38	16.9	42.61	28.98	74.79
Промпродукт 5	2.10	65.40	22.51	5.19	1.83
Промпродукт 6	1.53	76.10	15.1	4.41	0.90
Хвосты	34.65	3.54	15.17	4.64	20.33
Руда	100.00	26.46	25.86	100.00	100.00
Руда пробы Ф-42					
Концентрат	13.93	87.43	8.69	51.59	3.29
Промпродукт 1	12.74	7.12	24.05	3.84	8.32
Промпродукт 2-6	43.81	15.66	61.43	29.06	73.08
Промпродукт 7	4.26	53.51	40.59	9.66	4.70
Хвосты	25.25	5.46	15.47	5.84	10.60
Руда	100.00	23.61	36.83	100.00	100.00

На материале высококарбонатной пробы руды с низким содержанием флюорита (Ф-42) не удалось получить удовлетворительных показателей флотации: извлечение флюорита в концентрат низкого качества (87.43 % CaF_2) составило лишь 51.59 %. Из руды пробы Ф-38 получен марочный концентрат с содержанием CaF_2 91.95 % и извлечением флюорита 56.78 %.

Использование схемы с раздельной флотацией тонкой и грубой части руды показало возможность существенного повышения селективности флотации. В табл. 2, 3 представлены данные, полученные при выделении флюоритовых концентратов из обесшламленного (пескового) материала и шламовых фракций пробы Ф-42 для трех различных режимов измельчения с переменным числом перечистных операций.

ТАБЛИЦА 2. Результаты выделения флюоритовых концентратов из песковых фракций (класс + 15 мкм) высококарбонатной руды (Ф-42)

Номер опыта	Концентрат перечистки	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %			Время измельчения, мин
			CaF_2	CaCO_3	от класса		от руды	
					CaF_2	CaCO_3	CaF_2	
19	6-й	15.42	94.34	1.95	55.24	0.80	34.96	35 мин, 80 % кл. – 44 мкм
	5-й	18.02	92.05	3.72	62.99	1.78	43.28	
14	6-й	15.57	95.61	0.78	55.39	0.33	27.79	45 мин, 85–90 % кл. – 44 мкм
	5-й	17.84	93.73	2.04	62.20	0.98	31.21	
	4-й	20.23	89.59	5.56	68.81	3.03	33.84	
11	6-й	12.26	96.68	0.78	46.83	0.23	23.03	55 мин, 95 % кл. – 44 мкм
	5-й	16.80	92.01	3.63	61.08	1.83	26.93	

ТАБЛИЦА 3. Результаты выделения флюоритовых концентратов из шламовых фракций (класс – 15 мкм) высококарбонатной руды пробы Ф-42

Номер опыта	Концентрат перечистки	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %			Время измельчения, мин
			CaF ₂	CaCO ₃	от класса		от руды	
					CaF ₂	CaCO ₃	CaF ₂	
20	6-й	11.92	92.10	4.28	57.82	1.51	18.09	35 мин, 80 % кл. – 44 мкм
17	6-й	13.64	96.20	1.17	62.40	0.43	32.28	45 мин, 85–90 % кл. – 44 мкм
	5-й	14.61	94.60	2.47	65.74	0.98	34.01	
	4-й	15.89	91.02	5.67	69.94	2.45	35.61	
23	6-й	14.03	94.34	2.62	54.77	1.09	28.67	55 мин, 95 % кл. – 44 мкм
	5-й	15.24	91.41	5.18	57.65	2.33	30.18	

Лучшие результаты достигнуты при флотации руды, измельченной до 90 % класса – 44 мкм. Показатели обогащения песковой части руды существенно возрастают в сравнении с традиционной технологией флотации, не включающей предварительных классифицирующих операций, что является прогнозируемым результатом, согласуется с существующей практикой и данными литературных источников. В концентраты, содержащие 89.59–95.61 % CaF₂, извлечение флюорита составило соответственно 68.81–55.39 %.

При этом флотация шламовых фракций проходила также с довольно высокой эффективностью: полученные показатели их обогащения не ниже показателей обогащения песковых фракций, что является следствием создания благоприятных условий. При разработке режима их обогащения учитывалась специфика материала, предполагающая необходимость корректировки технологических параметров. Шламы из-за высокоразвитой поверхности адсорбируют большой объем реагентов, необходимый для образования на частицах нужного слоя. Потребность в собирателе, в отличие от опытов на неклассифицированном материале, возросла на 25–30 %. С целью снижения интенсивности процессов неселективной сегрегации минеральных частиц флотация проводилась в условиях пониженной плотности; при этом увеличилась продолжительность флотации, особенно головных операций схемы. Извлечение флюорита из шламовых фракций в высококачественные концентраты с содержанием 94.6–96.2 % CaF₂ составляло 65.74–62.4 %. При корректировке технологического режима, обеспечивающей снижение качества концентрата до 91.02 % CaF₂, извлечение флюорита выросло до 68.82 %. Изменение режима измельчения, направленное как на умеренное закругление помола (80 % кл. – 44 мкм), так и на увеличение содержания тонких фракций (95 % кл. – 44 мкм), сопровождалось незначительным снижением показателей обогащения.

Рост показателей флотации при раздельном обогащении песковой и шламовой части руды показан на рис. 1. Общее извлечение флюорита в концентрат с содержанием CaF₂ 90.33 %, полученный по схеме с четырьмя перечистками пенных продуктов, может составлять 69.45 %. В сравнении с данными, полученными по традиционной схеме, извлечение флюорита возросло почти на 18 %. Флюоритовый концентрат соответствует по содержанию основного компонента марке ФФ-90. В графическом отображении результатов флотации, помимо показателя извлечения, использованы следующие расчетные характеристики:

— эффективность обогащения (критерий Хенкока–Льюкена)

$$E = \frac{\gamma(\beta - \alpha)}{\alpha(100 - \alpha)},$$

где α — содержание CaF₂ в руде, %; γ — выход концентрата, %; β — содержание CaF₂ в нем, %;

— индекс селективности разделения

$$I_c = \frac{\varepsilon_{\text{CaF}_2}}{\varepsilon_{\text{CaCO}_3}},$$

где $\varepsilon_{\text{CaF}_2}$, $\varepsilon_{\text{CaCO}_3}$ — извлечение в концентрат соответственно флюорита и кальцита, %;

— критерий качества

$$K_\beta = \frac{100}{\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{факт.}}},$$

где β_{max} — граничное содержание CaF_2 в концентрате высшей марки или в материале монофракций (в расчетах $\beta_{\text{max}} = 97\%$); $\beta_{\text{факт.}}$ — текущее содержание CaF_2 в концентрате в данной точке по экспериментальным данным, %.

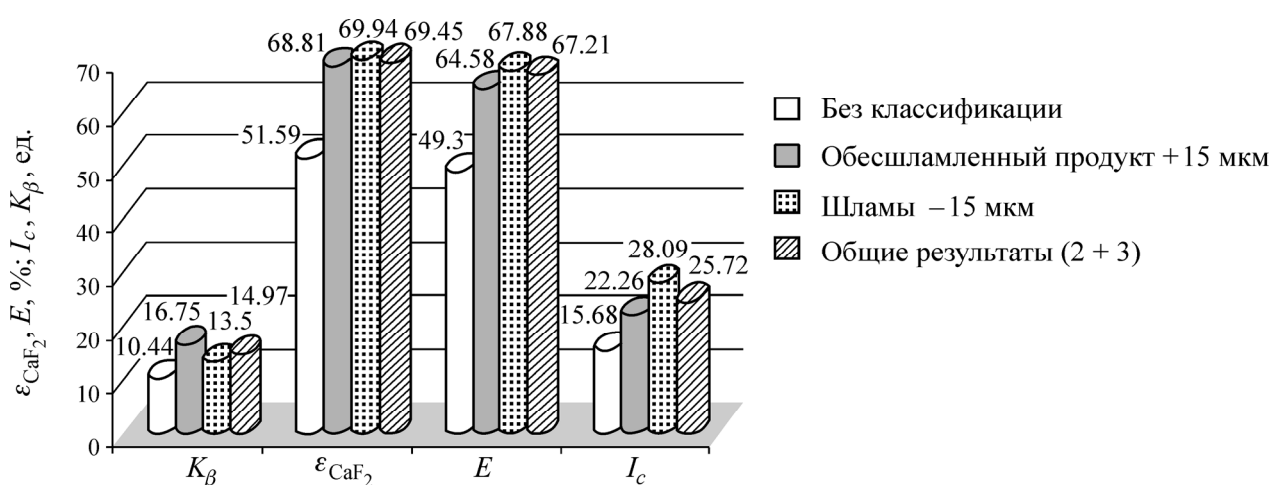


Рис. 1. Сравнительные показатели флотации высококарбонатной руды

Необходимо также отметить существенный рост индекса селективности разделения флюорита и кальцита. При обогащении шламового продукта индекс селективности увеличился до 28.09 (значение его при флотации неклассифицированного материала 15.68), что является следствием применения рационального технологического режима, свидетельствует о качественном преобразовании флотационного процесса в условиях дисперсной однородности среды. Изменение эффективности обогащения классифицированного материала происходит пропорционально величине извлечения флюорита, общий рост эффективности при этом составил 17.91 %.

Заметное влияние на показатели обогащения оказывает крупность граничного зерна на стадии выделения тонких фракций (глубина обесшламливания). Исследованиями на руде пробы Ф-38 по схеме с обособленной флотацией шламов крупностью –20, –15, –10, –5 мкм установлены определенные различия в показателях обогащения как крупной, так и тонкой части измельченного продукта. Процесс флотации шламовых фракций с граничным размером зерна 20 мкм проходит вполне эффективно: уже после 4-й перемешки концентрат содержит 89.88 % CaF_2 , извлечение в него флюорита составляет 72.54 %. Увеличение числа перемешек до 5–6 позволяет получить высококачественные концентраты с содержанием 93.91–95.85 % CaF_2 при умеренном снижении извлечения флюорита. Снижение крупности граничного зерна до 15 мкм

сопровождается ростом содержания CaF_2 в концентратах 6-й перечистки до 96.63 % при извлечении флюорита более 60 %. Довольно высокое качество концентрата (94.32 % CaF_2) достигается уже после пяти перечисток при извлечении флюорита свыше 68 %.

Характер изменения технологических показателей в зависимости от глубины обесшламливания показан на рис. 2, отражающем результаты обогащения песковой и шламовой частей руды. При флотации обесшламленного продукта выход концентрата, извлечение CaF_2 , эффективность обогащения имеют вполне умеренный разброс значений. Независимо от величины граничного зерна достигается достаточно высокий уровень извлечения флюорита (68.55–72 %) в качественные концентраты. Извлечение флюорита из тонкой части руды проходит эффективно при величине граничного зерна 15 и 20 мкм. Снижение границы выделения шламовых фракций до 10 мкм и ниже сопровождается резким снижением извлечения флюорита и эффективности обогащения. Оптимальной границей является разделение по классу – 15 мкм. При этом в концентраты песковых фракций с содержанием 92.21 % CaF_2 достигается извлечение флюорита 71.86 %; в концентраты шламовых фракций с содержанием 94.32 % CaF_2 — соответственно 68.18 %. Результаты флотации тонкоизмельченного неклассифицированного материала, обозначенные на оси абсцисс как класс – 44 мкм, значительно ниже.

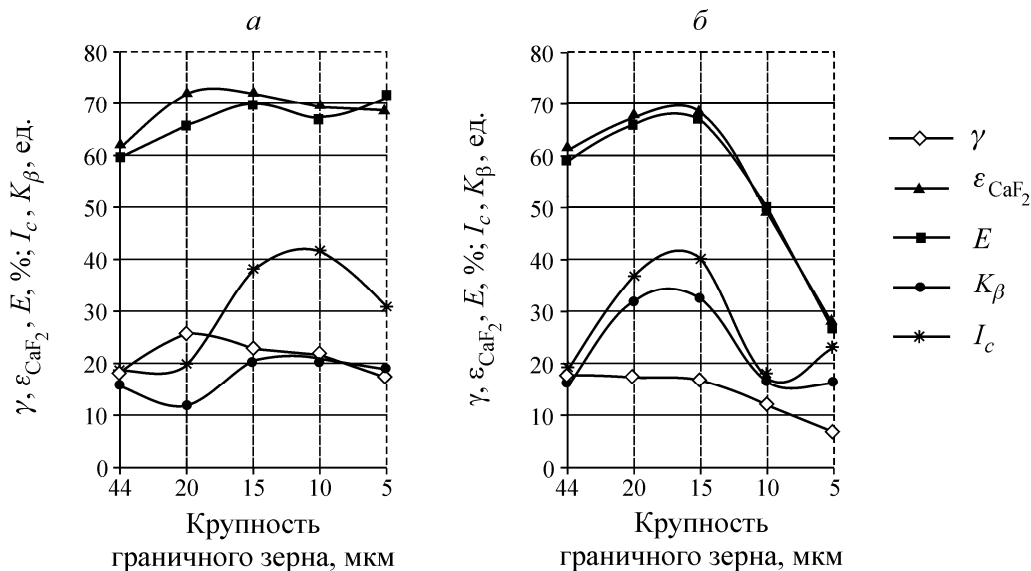


Рис. 2. Зависимость показателей обогащения пескового продукта (а) и шламовой фракции (б) от крупности граничного зерна

ВЫВОДЫ

Основным результатом проведенных исследований является вывод о существенном повышении эффективности обогащения труднообогатимых тонковкрапленных карбонатно-флюоритовых руд при раздельной флотации песковой и шламовой фракций.

Из шламовых фракций высококарбонатной забалансовой руды (23.5 % CaF_2 , 37 % CaCO_3) в режиме, учитывающем особенности адсорбционной емкости шламов и кинетических характеристик их флотации, выделены флюоритовые концентраты, содержащие 91.02–96.2 % CaF_2 с извлечением флюорита соответственно 69.94–62.4 %. Общее число перечисток пенных продуктов может сократиться с традиционно включаемых в схему 6–7 до четырех. Суммарное извлечение флюорита в концентрат песковой и шламовой флотации составило 69.45 %.

Исследованиями влияния крупности граничного зерна на результаты флотации при раздельном обогащении песковой и шламовой части руды установлено, что оптимальные показатели обеспечиваются при разделении по классу 15 мкм. Из руды с содержанием CaF_2 26.6 %, CaF_2 25.6 % получен общий флюоритовый концентрат, содержащий 92.95 % CaF_2 с извлечением флюорита более 70 %.

Разработанная технология флотации позволяет продуктивно перерабатывать шламовые фракции с достижением высоких технологических показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Классен В. И., Недогоров Д. И., Дебердеев И. Х.** Шламы во флотационном процессе. — М.: Недра, 1969.
2. **Рулев Н. Н., Духин С. С.** Влияние размера частиц на селективность флотации // Коллоид. журн. — 1984. — Т 46. — № 4.
3. **Пушкарева В. П.** Разработка и обоснование методологии оценки эффективности флотационного разделения для углей с повышенным содержанием тонких классов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Люберцы, 2005.
4. **Белобородов В. И., Андронов Г. П., Захарова И. Б., Филимонова Н. М., Берман И. С.** Флотация апатит-штаффелитовой руды с использованием технологии селективной флокуляции шламов // Обогащение руд. — 2004. — № 6.
5. **Алиферова С. Н.** Активация процессов флотации шламов и сильвина при обогащении калийных руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2007.
6. **Вигдергауз В. Е., Шрадер Е. А., Степанов С. А., Антонова Е. А., Саркисова Л. М.** Флокуляция шламов сульфидных минералов гидрофобным полимером // ФТПРПИ. — 2000. — № 5.
7. **Пат. № 2177370 РФ.** Способ флотации руд и устройство для флотации руд / А. В. Зимин, В. П. Бондаренко, Б. А. Зеленский // Оpubл. в БИ. — 2001. — № 36.
8. **Пат. № 2254170 РФ.** Способ флотационной сепарации тонкодисперсных минералов и флотационная машина для его реализации / Н. Н. Рулев // Оpubл. в БИ. — 2005. — № 17.
9. **Барский Л. А., Кононов О. В., Ратмирова Л. И.** Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. — М.: Недра, 1979.
10. **Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А.** К проблеме снижения температуры флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд // ФТПРПИ. — 2010. — № 3.
11. **Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В., Чуянов Г. Г.** Проблемы флотации карбонатно-флюоритовых руд Вознесенского рудного района в условиях водооборота // Изв. вузов. Горн. журн. — 2010. — № 8.

Поступила в редакцию 22/VII 2013