

УДК 622.7

**ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИИ
НА ПРОЦЕСС ОБОГАЩЕНИЯ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАМЕННОГО УГЛЯ**

Люи Жень^{1,2}, Вэйинэн Цзэн¹, Сяоцзе Жун¹, Ци Ван¹, Шанлинь Цзэн³

¹Уханьский технологический университет,

E-mail: rly1015@163.com; rly1015@whut.edu.cn, 430070, г. Ухань, Китай

²Университет Квинсленда, Брисбен, 4072, г. Квинсленд, Австралия

*³Научно-исследовательский институт горного дела и металлургии города Чанша,
Саут-Роуд, 966, 410012, район Лушань, г. Чанша, Хунань, Китай*

Рассмотрены типы мелющих тел, время, степень измельчения и степень раскрытия минерального сырья. Показано, что измельчение при помощи стальных стержней эффективнее, чем использование стальных шаров. Выявлено, что раскрытие роскоэлита невозможно при тонком измельчении. Получение ванадия из каменного угля может осуществляться с помощью умеренного измельчения и разделения на классы крупности.

Ванадий, каменный уголь, измельчение, разделение на классы, класс крупности

DOI: 10.15372/FTPRPI20190518

Ванадий — важнейший стратегический ресурс, широко применяемый в различных областях промышленности [1]. В Китае его получают из каменного угля. Доля ванадия в каменном угле составляет 0.13–1.20%, что крайне мало для выщелачивания [2–4]. Каменный уголь имеет сложный химический состав, содержание в нем ванадия непостоянно, что приводит к серьезным проблемам, таким как большой объем работ, высокий расход кислоты, малый выход ванадия и большие финансовые затраты. Обогащение и эффективное использование каменного угля крайне важно для обеспечения отраслей промышленности Китая необходимыми объемами ванадия.

В последние годы обогащение угля, содержащего ванадий, весьма актуально. Большинство исследований посвящены способам сокращения стоимости извлечения ванадия из угля и возможности переработки сырья при минимальном содержании полезного компонента [2, 5–10]. Однако совсем мало работ, охватывающих механизм измельчения сырья, содержащего ванадий.

Измельчение — важная стадия обогащения. Тип мелющего тела и время измельчения зависят от способности минерала к раскрытию. Цель измельчения — не только раскрытие минерала, но и достижение крупности частиц, удовлетворяющей требованиям обогащения, но без чрезмерного измельчения [11]. Иногда, руководствуясь выбором подходящего мелю-

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда содействия развитию науки Китая (№ 51504175, № 51604041), Национальной программы по инновационному обучению студентов (№ 20171049708013) и Китайского стипендиального совета (№ 201706955031).

щего тела и времени измельчения, зависящих от типа минерала, прибегают к избирательному измельчению. Ввиду истощения минеральных ресурсов большое значение приобретают различные методы измельчения для эффективного использования запасов и сокращения стоимости производства. В настоящее время это широко используется в процессе измельчения угля, рудных и нерудных полезных ископаемых и т. д. [12–16].

Различие механических свойств минералов является причиной, от которой зависит степень измельчения, в то время рабочие параметры, способ подачи и размеры измельчающего устройства относятся к внешним причинам [13]. Механические свойства оборудования, осуществляющего измельчение, изменяются в зависимости от выбора типа мелющего тела, влияющего на степень раскрытия минералов. К распространенным типам мелющих тел, используемых при обогащении каменного угля, относятся стальной стержень и стальной шар [7, 17]. Однако в немногих исследованиях рассматривается влияние типа мелющего тела на избирательное измельчение каменного угля, содержащего ванадий. В [18, 19] описаны пути совершенствования процессов раскрытия сростков, в том числе с использованием дезинтегратора.

Цель настоящей работы — изучение условий измельчения угля, содержащего ванадиевую слюду, добытого на Таншаньском месторождении в провинции Хэбэй. Тип мелющего тела, время и степень измельчения, а также степень раскрытия минерала установлены для оценки целесообразности применения методики разделения на классы. Далее выбирался метод переработки каменного угля и разрабатывалась схема обогащения. С помощью концентрационного стола проведены сортировка и испытания по разделению угля. Применялась предварительная классификация угля, содержащего ванадиевую слюду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уголь, содержащий ванадиевую слюду, доставлялся с Таншаньского месторождения провинции Хэбэй (Китайская Народная Республика). Представленные образцы подверглись двум стадиям дробления в щековой дробилке и одной стадии измельчения в валковой дробилке до частиц размером 2 мм. Раздробленный материал тщательно перемешивался, разделялся на образцы по 2 кг и отправлялся на обжиг для декарбонизации. Измельченные образцы обжигались в течение 90 мин в муфельной печи SXZ-10-B при температуре 700 °С, потеря массы образцов составила 12–13 %. Для проведения аналитических опытов и обогащения декарбонизированный образец шихтовался и разделялся на образцы по 200 г.

В табл. 1 приведен сравнительный анализ химического состава исходной руды и руды, подвергшейся обжигу при температуре 700 °С. Содержание V_2O_5 увеличилось с 0.75 до 0.88 %, доля CaO возросла с 4.87 до 6.82 %, а содержание C резко уменьшилось с 9.90 до 0.51 %.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав исходной руды R_a и руды после обжига R_b при 700 °С, %

Компонент руды	V_2O_5	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Ba	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	
Содержание	R_a	0.750	3.700	0.019	0.007	0.240	0.032	1.600	0.360	56.860	9.000
	R_b	0.880	4.740	0.035	0.008	0.320	0.032	1.240	0.370	61.830	9.640
Компонент руды	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	S	P	C	As		
Содержание	R_a	4.870	1.210	0.140	1.980	0.018	3.800	0.190	9.900	0.086	
	R_b	6.820	1.660	0.110	2.400	0.026	1.220	0.220	0.510	0.016	

На рис. 1 приведен спектр рентгеноструктурного анализа минеральной составляющей декарбонизированного образца. Основные минералы после обжига образца — кварц и слюда. К другим составляющим относятся полевой шпат, кальцит, монтмориллонит, гематит, анатаз и т. д. Образец обладает сложным минеральным составом.

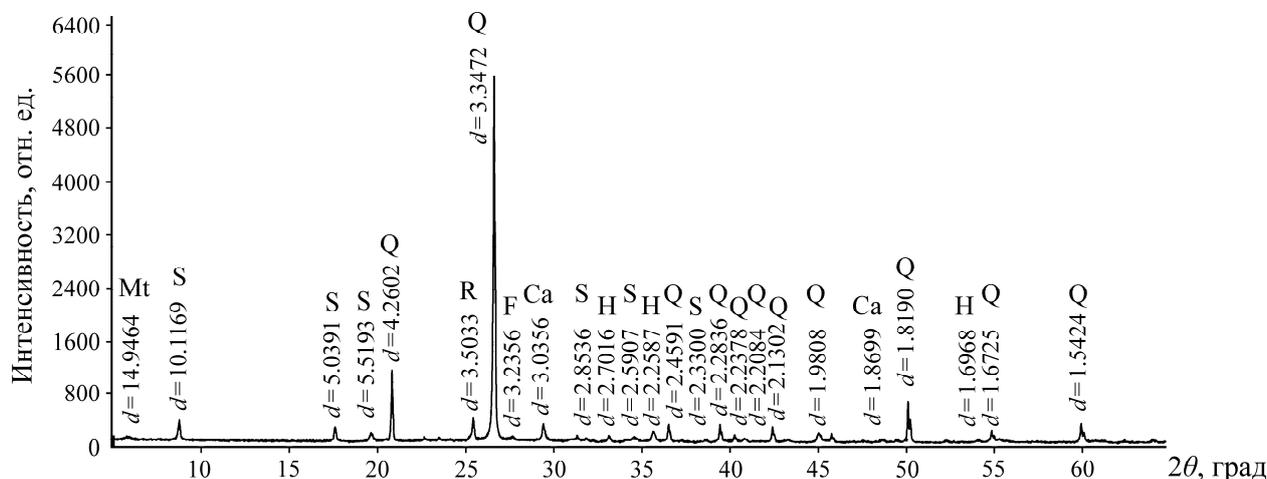


Рис. 1. Спектральная характеристика декарбонизированного образца после обжига при температуре 700 °С: S — слюда; Q — кварц; F — полевой шпат; Ca — кальцит; H — гематит; Mt — монтмориллонит; R — анатаз

Рентгеноструктурный анализ проведен с помощью дифрактометра D/Max-IIIА с CuK α излучением, напряжением 40 кВ, силой тока 30 мА и скоростью сканирования 15°/мин от 3 до 70°. Фазы определялись путем сравнения положений пиков и величин d со значениями, опубликованными Международным центром дифракционных данных. Подробный минералогический анализ декарбонизированных образцов выполнен с использованием поляризационного микроскопа Leica DMLP, а количественная оценка минералов — посредством сканирующей электронной микроскопии QEMSCAN.

Измельчение осуществлялось трехвалковой четырехбарабанной мельницей ХМВ-70 объемом 1.5 л. В качестве мелющих тел применялись стальные шары и стержни. Условия измельчения стальными стержнями: доля мелющих тел — 60 %, загрузка материала — 36 %. Соотношение стальных стержней $m_{16} : m_{14} : m_{12} = 2 : 1 : 1$. Условия измельчения стальными шарами: доля мелющих тел — 60 %, загрузка материала — 40.53 %. Соотношение стальных шаров $m_{25} : m_{20} : m_{15} = 6 : 3 : 2$. Десять декарбонизированных образцов массой 200 г измельчались в течение 2, 4, 6, 8, 10 мин, после чего измельченный материал распределялся по классам крупности с помощью мокрого просеивания на фракции с размером частиц +0.150, –0.150+0.104, –0.104+0.074, –0.074+0.045, –0.045+0.038 и –0.038 мм или +0.104, –0.104+0.074, –0.074+0.045, –0.045+0.038, –0.038+0.020 и –0.02 мм. Далее каждая полученная фракция просушивалась и взвешивалась, рассчитывался выход продукта, измерялась доля ванадия и вычислялось его содержание.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К мелющим телам относятся стальной шар и стальной стержень. Тип мелющего тела выбирают в зависимости от природы минерала. Результаты, полученные в процессе измельчения в течение 8 мин, показаны на рис. 2, где видно различие классов крупности при использовании разных мелющих тел. Выход фракции с размером частиц +0.074 мм при измельчении с помо-

щью шаров и стержней составил 39.06 и 26.81 % соответственно. Выход фракции с размером частиц $-0.074+0.045$ мм при измельчении с помощью шаров равен 18.48 %, при измельчении с помощью стержней — 26.34 %. Выход фракции с размером частиц $-0.045+0.038$ мм при измельчении с помощью шаров и стержней — 13.25 и 6.74 % соответственно. Максимальное различие обнаружено для фракции с размером частиц -0.038 мм, выход которой составил 29.22 % при измельчении с помощью шаров и 40.11 % при измельчении с помощью стержней. Данные результаты свидетельствуют о большей эффективности стальных стержней при измельчении материала, особенно для фракции с размером частиц -0.038 мм, выход которой оказался на 10.89 % выше, чем при использовании стальных шаров. В случае измельчения при помощи стержней распределение частиц по размеру более однородное.

Причина заключается в отличии принципов измельчения при использовании разных видов мелющих тел. В процессе падения шары разного размера соударяются случайным образом, между шаром и минералом происходит точечный контакт, что приводит к низкой эффективности. Между стержнями при измельчении возникает линейный контакт. Это предотвращает переизмельчение тонких частиц, тогда как частицы руды большого размера продолжают измельчаться [14]. При помоле в мельнице со стальными стержнями получается более однородный продукт и эффективность измельчения достаточно высокая.

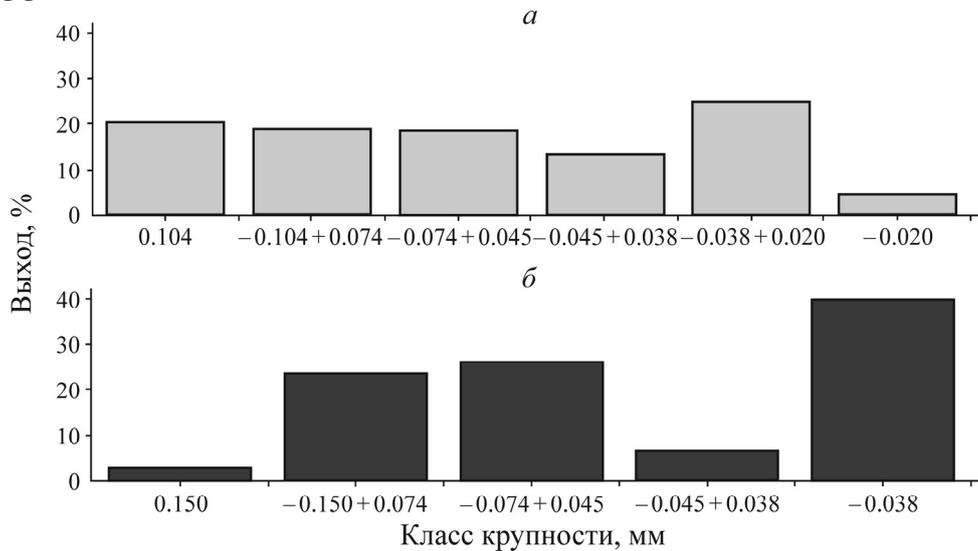


Рис. 2. Влияние типа мелющего тела на класс крупности: *a* — измельчение стальными шарами; *б* — измельчение стальными стержнями

Проведено измельчение при помощи стальных стержней и оценено влияние времени измельчения угля на распределение ванадия по классам крупности. На рис. 3а показано относительно однородное распределение ванадия в различных фракциях при времени измельчения 2, 4, 10 мин. Ванадий не может быть сконцентрирован при помощи разделения на классы. Однако при измельчении в течение 6 и 8 мин различие содержания ванадия в разных фракциях стало более явным. Таким образом, можно использовать простейшие методы сортировки для выделения ванадия в соответствии с определенным временем измельчения.

Распределение ванадия от крупных частиц к мелким возрастает с увеличением времени измельчения. Так, при продолжительности измельчения 10 мин содержание ванадия во фракции с размером частиц -0.038 мм достигло 50.06 % (рис. 3б). В этом случае становится возможным получение ванадия при помощи разделения на классы. Однако для определения времени измельчения предварительно необходимо провести точные расчеты степени измельчения.

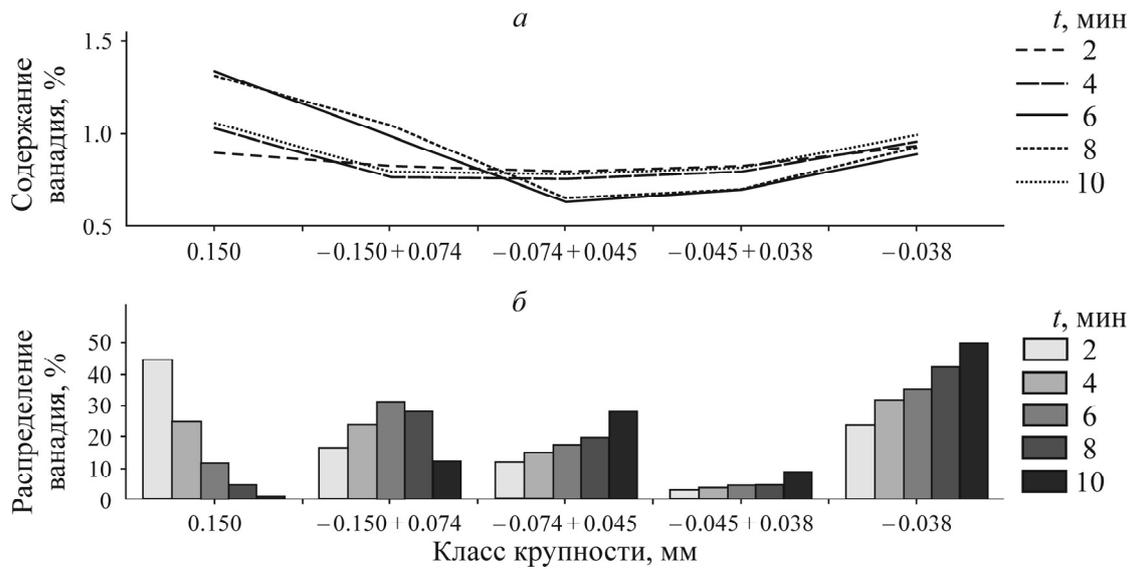


Рис. 3. Влияние времени измельчения на содержание ванадия в разных фракциях (а) и его распределение по классам крупности (б)

Степень измельчения — важный фактор при определении эффективности разделения минералов. На рис. 4 показано, что при одинаковом времени измельчения использование стальных стержней позволяет получить более мелкие частицы по сравнению с применением стальных шаров. Чем продолжительнее процесс измельчения, тем более мелкие частицы можно получить. Для измельчения устанавливалась продолжительность 8 мин. Доля фракции со степенью помола -0.074 мм для стальных шаров составила 60.95 %, для стержней — 73.19 %. При стержневом измельчении в течение 10 мин доля фракции с заданной степенью помола возросла до 85.67 %. Для точного определения времени измельчения необходимо знать степень раскрытия минерала при различных степенях измельчения.

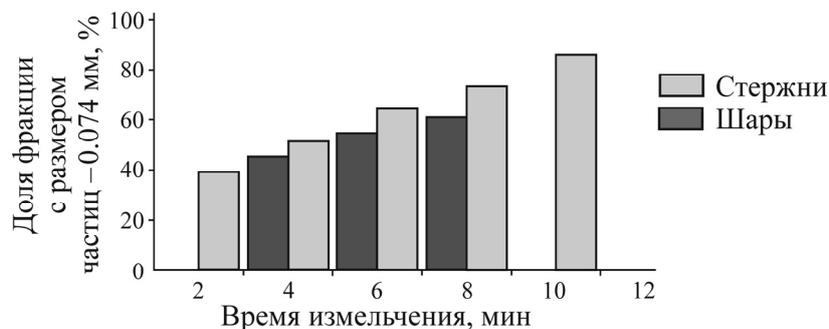


Рис. 4. Влияние времени измельчения на степень помола с помощью металлических шаров и стержней

В схеме минерального обогащения наибольшие затраты энергии приходятся на стадию измельчения. Цель измельчения — за минимальное количество времени достичь максимального раскрытия минерала. В связи с этим необходимо найти степень раскрытия минерала в зависимости от степени измельчения. На рис. 5а показано, что степень раскрытия роскоэлиты незначительно возрастает с увеличением тонкости помола. Доля содержания минерала во фракции с размером частиц -74 мкм при выходе 73.19, 85.67, 94.52 % составила 70.68, 73.97, 76.66 % соответственно. Можно сделать вывод, что минерал не может быть полностью раскрыт при сильном измельчении. Основным сопутствующим минералом роскоэлиты является кварц, его

содержание составляет 70 % от общего состава слюды (рис. 5б). Второе место по содержанию занимает гематит, далее следуют стекловатые структуры, апатит, биотит, анортозит, франклинит, каолинит и т. д.

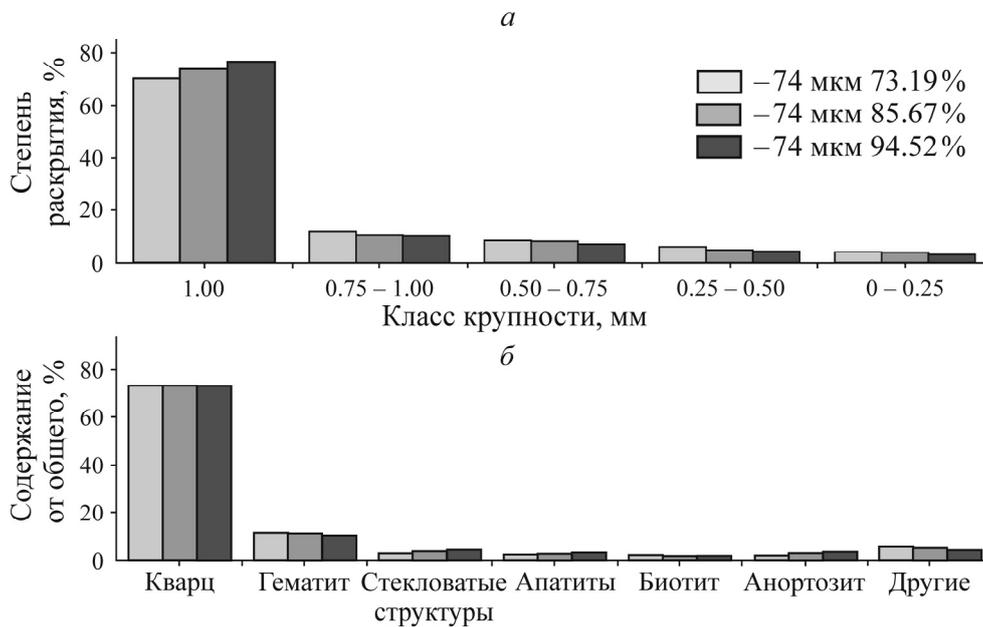


Рис. 5. Влияние степени помола: а — на степень раскрытия роскоэлит; б — на содержание минералов

После обжига рассеянные частицы роскоэлит с частицами других минералов различной степени измельчения определялись в ходе анализа высвобождения минералов. На рис. 6 мельчайшие частицы кварца, стекловатых структур и других минералов находятся в роскоэлите в форме вкраплений. Размер частиц не превышает 0.003 мм, т. е. они не могут быть раскрыты при тонком измельчении. Для оценки степени раскрытия роскоэлит, содержащий дополнительные мельчайшие вкрапления, рассматривался как мономинерал. Срастание роскоэлит с другими минералами, в том случае, когда содержание включений не превышало 10 %, принималось за мономинерал. Поэтому большинство мономинералов на рис. 6а содержат мельчайшие частицы минеральных примесей. Ввиду того что в роскоэлите присутствует незначительное количество других минеральных включений в виде мельчайших частиц, его можно назвать “приблизительным мономинералом”. С учетом потребляемой энергии и степени раскрытия мономинерала установлено, что степень измельчения до крупности – 74 мкм 73.19 % материала будет достаточной.

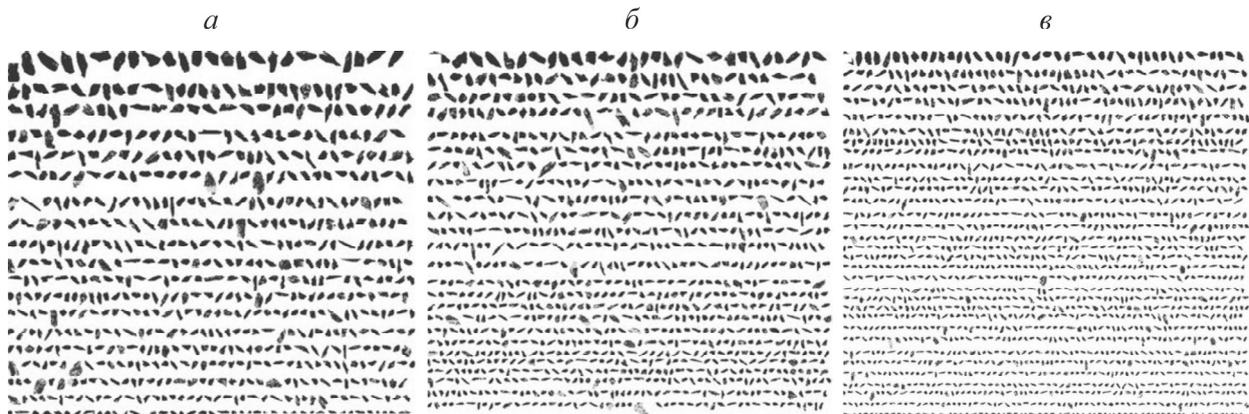


Рис. 6. Высвобождение роскоэлит из угля после обжига для частиц размером – 74 мкм, составляющих 73.19 (а), 85.67 (б) и 94.52 % (в)

После измельчения образца в течение 8 мин при помощи стальных стержней полученный продукт разделили на три фракции. Содержание и выход ванадия для каждого из трех классов частиц показан на рис. 7. Обогащение осуществлялось путем разделения на фракции с размером частиц $+0.074$ мм и -0.038 мм с содержанием ванадия 1.03, 0.93% соответственно. Проблема заключалась в том, что содержание ванадия (0.66 %) во фракции с размером частиц $-0.074 + 0.038$ мм нуждалось в повышении. Полученный продукт с размером частиц $0.074 + 0.038$ мм мог быть снова разделен с целью увеличения содержания ванадия.

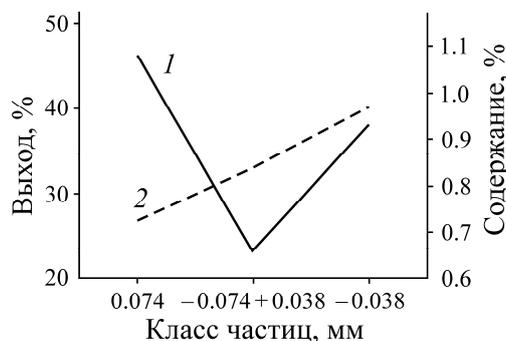


Рис. 7. Содержание (1) и выход (2) ванадия в трех фракциях

Хвосты, полученные в процессе разделения на классы, впоследствии направлялись на переработку на концентрационном столе (вибростол). После обработки средние по размеру частицы разделялись на две части (табл. 2). Далее концентрат смешивался с крупными и мелкими частицами, полученными в процессе осаждения как итоговые концентраты. Схема обогащения показана на рис. 8.

ТАБЛИЦА 2. Результаты обработки на концентрационном столе и общие результаты обогащения, %

Продукт	Выход	Содержание V_2O_5	Распределение ванадия	Содержание CaO	Распределение CaO
Результаты обработки на концентрационном столе					
Концентрат	43.10	0.91	59.43	6.60	55.96
Хвосты	56.90	0.47	40.57	3.94	44.04
Исходный материал	100.00	0.66	100.00	5.09	100.00
Общие результаты обогащения					
Крупные частицы	26.81	1.08	32.84	5.60	22.01
Тонкие частицы	40.11	0.93	42.29	9.06	53.31
Концентрат, полученный на вибростол	14.26	0.91	14.75	6.60	13.80
Итоговый концентрат	81.18	0.97	89.88	7.49	89.12
Хвосты	18.82	0.47	10.12	3.94	10.88
Исходный материал	100.00	0.88	100.00	6.82	100.00

Концентрат с содержанием 0.97% V_2O_5 и выходом 89.88% получен путем разделения на классы и концентрации на вибрационном столе. Доля хвостов составила 18.82%. Полностью избавиться от Ca не удалось, лишь 10.88% его было удалено. После обогащения 89.12% Ca содержалось в ванадиевом концентрате в виде мельчайших частиц. Сложность заключалась в невозможности отделения ванадия от кальция на мелкодисперсном уровне [8]. В связи с этим необходимо провести дешламирование для удаления кальция.



Рис. 8. Схема обогащения ванадия, содержащегося в каменном угле

ВЫВОДЫ

Для ванадиевой слюды, содержащейся в каменном угле, измельчение с помощью стальных стержней показало большую эффективность, чем использование стальных шаров. Доля полученной фракции с размером частиц -0.038 мм оказалась на 10.89% выше при измельчении с помощью стальных стержней. Доля фракции со степенью измельчения, достаточной для извлечения ванадия методом разделения на классы, составила 73.19% при времени измельчения 8 мин. Анализ высвобождения минералов выявил присутствие мельчайших частиц кварца, стекловатых структур и других минералов, вкрапленных в роскоэлит, которые легко обнаружить по частицам слюды. Размер частиц этих включений не превышает 0.003 мм, и их раскрытие невозможно при помощи тонкого измельчения. Ванадиевый концентрат получен путем разделения на классы и концентрации на вибрационном столе. Его выход составил 89.88% с содержанием 0.97% V_2O_5 , на долю хвостов пришлось 18.82%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Bao S., Liu T., Chen T., and Huang J. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects, *Hydrometallurgy*, 2011, Vol. 109. — P. 116–124.
2. Zhao Y., Zhang Y., Liu T., Chen T., Bian Y., and Bao S. Pre-concentration of vanadium from stone coal by gravity separation, *J. Min. Proc.*, 2013, Vol. 121. — P. 1–5.
3. He D., Feng Q., Zhang G., Ou L., and Lu Y. An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal, *J. Min. Eng.*, 2007, Vol. 20. — P. 1184–1186.
4. Cai Z., Feng Y., Li H., Du Z., and Liu X. Co-recovery of manganese from low-grade pyrolusite and vanadium from stone coal using fluidized roasting coupling technology, *Hydrometallurgy*, 2013, Vol. 131–132. — P. 40–45.
5. Ni H., Huang G., Yuan A. W., Wang X., and Zhou X. Y. Comprehensive utilization technology for low grade stone coal containing vanadium, *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2010, Vol. 62. — P. 92–95.
6. Wu H. L., Zhao W., Li M. T., Deng Z. G., Ge H. W., and Wei C. New craft study on enriching vanadium by means of priority coal flotation from high carbon stone coal, *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2008, Vol. 26. — P. 530–533.

7. **Zhao Y. L., Zhang Y. M., Bao S. X., Liu T., Bian Y., Liu X., and Jiang M. F.** Separation factor of shaking table for vanadium pre-concentration from stone coal, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, Vol. 115. — P. 92–99.
8. **Ren L., Zhang Y., Bian Y., Liu X., and Liu C.** Investigation of quartz flotation from decarburized vanadium bearing coal, *J. Phys. Probl. Min. Proc.*, 2015, Vol. 51. — P. 755–767.
9. **Ren L., Zhang Y., Bian Y., Liu X., and Liu C.** Pre-concentration of vanadium from mica stone coal by unite technologic process, *Proc. XXVII Int. Min. Proc. Congr., Santiago, Chile, 2014.* — P. 1–7.
10. **Ren L., Qiu H., Zhang Y., Nguyen A. V., Zhang M., Wei P., and Long Q.** Effects of alkyl ether amine and calcium ions on fine quartz flotation and its guidance for upgrading vanadium from stone coal, *Powder Technol.*, 2018, Vol. 338. — P. 180–189.
11. **Duan X. X.** Application of selective grinding, *Yunnan Metallurgy*, 1990, No. 3. — P. 21–24.
12. **Zhang G. F., Feng Q. M., Chen Q. Y., and Zhang P. M.** Study on grinding media of selective grinding of bauxite, *J. Cent. South Univ. (Science and Technology)*, 2004, Vol. 35, No. 4. — P. 552–556.
13. **Wei X. C., Han Y. X., Yin W. Z., Zhai Y. C., Tian Y. W., and Chen B. C.** Study on the necessity and flexibility of selective grinding for bauxite, *J. Metal. Mine*, 2001, No. 10. — P. 29–31.
14. **Liu X., Zhang Y., Bian Y., Zhao Y., and Bao S.** Selective grinding of vanadium-contained stone coal in rod mill, *Hydrometallurgy of China*, 2014, Vol. 33, No. 5. — P. 335–338.
15. **Csöke B., Bokányi L., Bóhm J., and Pethö Sz.** Selective grindability of lignites and their application for producing an advanced fuel, *J. Appl. Energy*, 2003, Vol. 74. — P. 359–368.
16. **Cordeiro G. C., Tavares L. M., and Toledo Filhoc R. D.** Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification, *Cement and Concrete Research*, 2016, Vol. 89. — P. 269–275.
17. **Wang L., Sun W., Liu R., and Gu X.** Flotation recovery of vanadium from low-grade stone coal, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2014, Vol. 24, No. 4. — P. 1145–1151.
18. **Юсупов Т. С.** Совершенствование процессов раскрытия минеральных сростков при освоении труднообогатимых объектов // ФТПРПИ. — 2016. — № 3. — С. 143–149.
19. **Уракаев Ф. Х., Юсупов Т. С.** Численная оценка кинематических и динамических характеристик обработки минералов в дезинтеграторе // ФТПРПИ. — 2017. — № 1. — С. 135–142.

Поступила в редакцию 13/IX 2018

После доработки 9/IV 2019

Принята к публикации 23/IX 2019