

УДК 622.7

**ОПТИМАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
ПРИ СЕПАРАЦИИ ФЛЮОРИТА ИЗ РУДЫ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ**

М. Б. И. Андарголи, С. Мошрефи, М. Мортазави

*Филиал Исламского университета Азад,
E-mail: vhdeslami@yahoo.com, г. Савадкх, Иран*

Выполнены исследования на примере флюоритовой руды, добытой на шахте “Камарпошт” (Иран). Определены оптимальные расходы реагентов при флотационных испытаниях. Рекомендованы технологические режимы, позволяющие получить флотационный концентрат с содержанием флюорита 61.4 % при его извлечении 85.88 %.

Флюорит, флотация, петрография, химические реагенты, шахта “Камарпошт”

DOI: 10.15372/FTPRPI20220213

Основным минералом во флюоритовой руде является флюорит, химическая формула которого CaF_2 . Он может быть желтым, зеленым, синим, фиолетовым, бесцветным и иногда пурпурным и имеет кристаллическую решетку в кубической системе. Плотность флюоритовой руды составляет 3.18 г/см³, твердость — 4 единицы по шкале Мооса. Обычно флюорит заполняет промежутки между другими минералами и находится в природе в виде жил. Флюоритовая руда также может содержать кальцит, кварц, барит, целестин и различные сульфидные минералы. В состав чистого флюорита входят 48.7 % фтора и 51.3 % кальция. Данный минерал наблюдается в виде больших кубических кристаллов в сочетании с октаэдрическими, додекаэдрическими, ромбовидными, тетраэдрическими и других форм [1].

Месторождения флюорита делятся на экзогенные и эндогенные. Большая часть месторождений флюорита имеет гидротермальную природу. Зачастую флюоритовая руда связана с одним или несколькими жильными минералами [2]. Наиболее важные — кальцит, кварц и барит — обладают схожей флотируемостью с флюоритом. В процессе анионной флотации флюорита в качестве собирателя используются жирные кислоты или поверхностно-активные вещества на их основе. В целях предотвращения активации кварца многовалентными катионами применяются регуляторы, например силикат натрия [3].

Для флотации флюорита характерна щелочная среда. Встречающиеся во флюоритовой руде кварцевые и силикатные жильные минералы имеют отрицательный поверхностный заряд [4–6]. Таким образом, анионные коллекторы не могут быть физически адсорбированы на поверхности частиц флюорита, что помогает уловить этот минерал [7–10].

Наличие кварца в концентрате может быть обусловлено следующими причинами [11–14]:
— взаимным сращиванием частиц флюорита и других флотируемых минералов;

- присутствием шламов и мелких частиц, которые адсорбируются на катионных поверхностях других минералов и далее совместно флотируются;
- активацией кварца из-за присутствия в воде многовалентных катионов.

Силикат натрия применяется для предотвращения активации кварца и его подавления. Это объясняется повышенным отрицательным зарядом частиц кварца или других минералов, например кальцита, и их адсорбцией силикатом натрия [15].

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Шахта “Камарпошт” расположена на северном склоне горной системы Эльбурс и в южном высокогорье вблизи деревни Камарпошт в 46 км южнее от г. Каэмшехр (рис. 1). Шахта имеет следующие координаты: 35°59'19" с.ш. 53°04'18" в.д. Разработка месторождения началась в 1996 г.



Рис. 1. Географическое положение флюоритовой шахты “Камарпошт”

Месторождение относится ко второй геологической эпохе триасового периода. Наиболее старая геологическая формация в регионе — Eliká состоит из двух частей [16]. Нижняя ее часть образована маломощными слоями известняка и мергеля. В состав верхней части входят слои доломита и желто-кирпичного доломитового известняка. В флюоритовой шахте “Камарпошт” осуществляется разработка верхней части формации. С точки зрения структурной и тектонической геологии ситуация в данном регионе не является спокойной. Из-за существенного влияния тектонических факторов в регионе наблюдаются два основных разрыва.

Размер кристаллов флюорита, добываемого в шахте, варьируется от мелкозернистого до крупнозернистого. В руде рассеяны частицы галенита, барита и кремнезема, которые связаны с частицами флюорита. Кремнезем является основным включением во флюоритовой руде, реже встречаются минералы, содержащие медь [17–18].

В основе метода разработки шахты лежит камерно-целиковая система. Разрушенные взрывом частицы с фракцией менее 5 мм собираются в отвалы в камерах шахты. Такие частицы невозможно обогащать с помощью грохотов, поэтому применялся метод флотации. Отбор проб проводился валовым опробованием. Этот метод используется с целью получения образцов для опытно-промышленных испытаний. Вес образца флюорита в настоящей работе получен эмпирическим методом.

Для определения распределения частиц по размеру после дробления и выполнения флотационных испытаний подготовлен образец, вес которого равен 100 кг. Общий образец руды разделен квартованием и делителем Джонса на образцы весом около 1 кг. Перед помолом выполнен анализ распределения частиц в образце по крупности при помощи вибросита с семью различными размерами просеивания (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Распределение частиц в исследованном образце по размеру до измельчения

Размер частицы, мкм	Частицы, оставшиеся на сите		Кумулятивный вес, %	
	Вес, г	Доля, %	Остаток на сите	Пройденные через сито
+2000	30.77	3.07	95.63	4.37
– 2000 – + 1000	43.04	4.30	7.37	92.63
– 1000 – + 500	86.90	0.09	16.06	83.94
– 500 – + 300	184.63	18.46	34.52	65.48
– 300 – + 212	169.63	16.96	51.48	48.52
– 212 – + 106	246.68	24.66	14.76	23.86
– 106 – + 53	9.34	19.40	95.54	4.46
– 53	194.00	8.69	3.07	93.96

На рис. 2 представлена кривая распределения частиц по размеру, позволяющая определить значение d_{80} образца. Из рисунка видно, что значение d_{80} образца составляет 490 мкм.

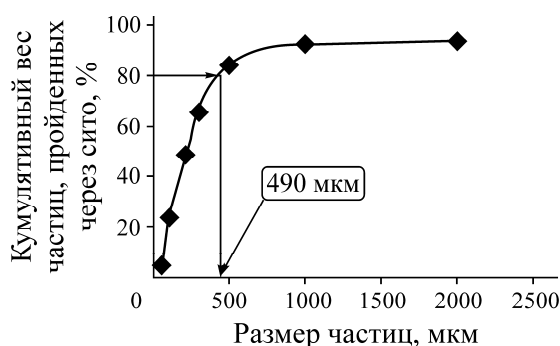


Рис. 2. Распределение частиц по размеру

Определены степени раскрытия зерен флюорита для различных размерных фракций. Результаты представлены ниже:

Размерная фракция, мкм	Степень раскрытия флюорита, %
+ 500	55
– 500 ÷ + 300	80
– 300 ÷ + 212	85
– 212 ÷ + 106	88
– 106 ÷ + 53	90

Петрографический анализ является основным в процессе обогащения руды по двум причинам. Во-первых, определяется минералогический состав образца для выбора подходящих химических реагентов при флотации. Во-вторых, устанавливается примерный размер минерала в образце для получения требуемой степени раскрытия путем помола для последующей флотации. Минералогический и химический состав пробы представлен ниже:

	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании
Содержание, %	38.85	21.11	13.03	3.28	3.76	0.86	0.29	10.14

Результаты исследования выявили контакт флюорита Fl с частицами кварца Qtz (рис. 3). Большая часть матрицы образца состоит из флюоритовых минералов, включая большие аморфные кристаллы.

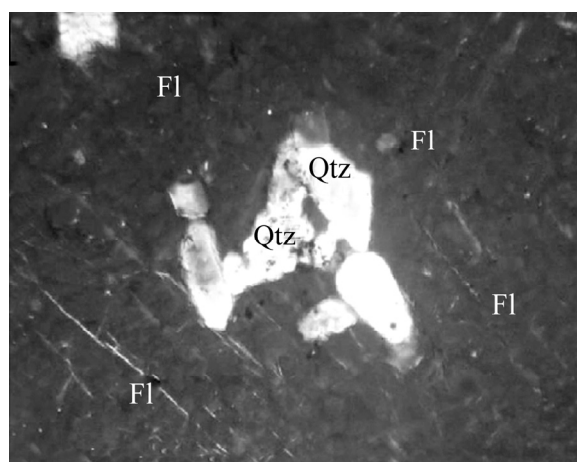


Рис. 3. Включения кристаллов кварца в флюоритовой руде

Из-за недостатка подходящих данных о минералогии руды и производительности флотационной установки во всех испытаниях приняты следующие значимые переменные: время флотации, дозировка подавителя, дозировка собирателя, дозировка пенообразователя и доля твердых веществ в пульпе. Построение, оценка и анализ полученных результатов выполнены с помощью программы Design Expert v.11.1.2. Оптимальное время пенной флотации составило 5 мин. Как показано на рис. 4, при времени флотации до 5 мин кривые содержания и доли извлечения имеют восходящий тренд, а после 5 мин — нисходящий. За это время кривые содержания и доли извлечения достигают максимального значения, поэтому данное время принято оптимальным для всех последующих испытаний. При различных эксплуатационных условиях выполнено 19 испытаний на основе фракционного метода.

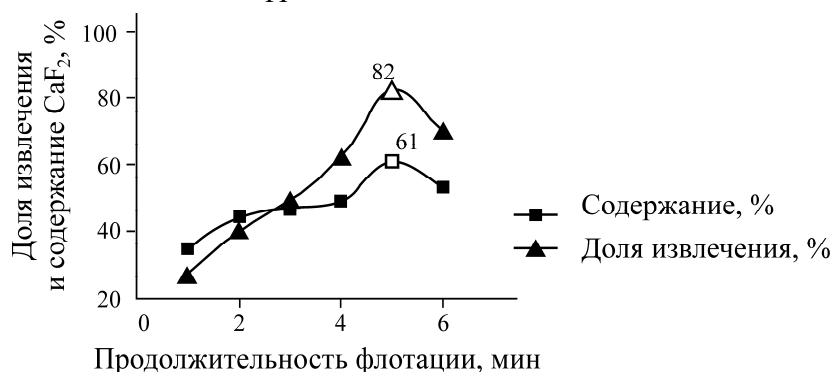


Рис. 4. Определение оптимальной продолжительности флотации флюорита

Пульпа подготавливалась с долей твердых веществ 15, 25 и 30 % в отдельной двухлитровой флотационной ячейке без добавления химических реагентов при закрытом воздушном клапане и перемешивалась в течение двух минут со скоростью ротора 1300 об/мин. Затем для регулирования pH добавлялся карбонат натрия, пульпа перемешивалась до достижения значений pH 7.5, 9 и 10.5 в зависимости от плана испытаний.

После получения требуемого значения pH в пульпу помещался силикат натрия в качестве подавителя силикатных минералов. Через 2 мин добавлялся сульфат алюминия как подавитель кальцита, через 3 мин — олеиновая кислота в качестве собирателя в соответствии с принятым количеством на одно испытание для получения максимальной эффективности. Временные интервалы определены по результатам пяти испытаний. Затем воздушный клапан ячейки открывался и начиналась пенная флотация, продолжительность которой составила 5 мин. После флотационных испытаний и сбора концентрата использовался фильтр-пресс для удаления воды. Полученные в результате фильтрации кеки помещались в печь при 120 °C на 24 ч для удаления жирной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Флотационные исследования состояли из девятнадцати испытаний. Содержание и доля извлечения под влиянием пяти основных факторов проанализированы с помощью программы DX11.1.2. Сравнение результатов показало, что испытание 2 оптимальное по сравнению с другими, так как полученный концентрат соответствует металлургическому качеству по содержанию флюорита 61.4 % и доли его извлечения 85.88 %. В табл. 2 и 3 представлен вариационный анализ содержания и доли извлечения соответственно. С помощью данных таблиц можно оценить влияние пяти рассматриваемых факторов и их взаимодействий на содержание и долю извлечения флюорита. Для выявления значимости факторов использовалась *F*-функция, которая рассчитывается путем деления средних квадратичных значений каждого фактора на средние квадратичные значения остатков при доверительном интервале 95 %. Таким образом, чем выше значение *F* фактора, тем он является более весомым.

ТАБЛИЦА 2. Вариационный анализ содержания флюорита для пяти факторов и их сочетаний

Источник	Сумма квадратов	Среднее квадратичное значение	Значение <i>F</i>	Вероятность > <i>F</i>
Модель	513.04	46.64	87.11	<0.0001
<i>A</i> : собиратель	141.02	141.02	263.38	<0.0001
<i>B</i> : Na ₂ SiO ₃	7.98	7.98	14.91	0.0084
<i>C</i> : Al ₂ (SO ₄) ₃	70.98	70.98	132.57	<0.0001
<i>D</i> : pH	32.21	32.21	60.15	0.0002
<i>E</i> : твердых веществ в пульпе, %	0.23	0.23	0.42	0.5403
<i>AD</i>	7.70	7.70	14.38	0.0009
<i>AE</i>	34.52	34.52	64.46	0.0002
<i>BC</i>	91.68	91.68	171.23	<0.0001
<i>BD</i>	59.68	59.68	111.46	<0.0001
<i>BE</i>	0.23	0.23	0.42	0.5403
<i>DE</i>	66.83	66.83	124.82	<0.0001
Остаток	3.21	0.54		
Итого	525.31			

Согласно табл. 2, наибольшее значение F относится к фактору A (собирателю), что показывает его высокое влияние на модель. Трехмерные графики использованы для иллюстрации влияния тройного взаимодействия между значимыми объемными переменными (факторами). Например, на рис. 5 представлено совместное влияние расхода коллектора и pH на содержание флюорита.

Анализируя график из рис. 5, можно сделать следующие выводы:

- повышение дозировки собирателя и снижение pH с 10.5 до 7.5 приведет к повышению содержания флюорита;
- повышение дозировки собирателя и снижение доли твердых веществ в пульпе приведет к повышению содержания флюорита;
- снижение дозировки силиката натрия и pH с 10.5 до 7.5 приведет к повышению содержания флюорита;
- повышение pH с 7.5 до 10.5 и доли твердых веществ приведет к снижению содержания флюорита в концентрате;
- повышение pH с 7.5 до 10.5 приведет к снижению содержания CaF_2 , а увеличение дозировки силиката натрия приведет к повышению содержания;
- повышение дозировки сульфата алюминия приведет к снижению содержания CaF_2 , а увеличение расхода силиката натрия приведет к повышению содержания;
- одновременное повышение доли твердых веществ в пульпе и дозировки силиката натрия приведет к снижению содержания флюорита.

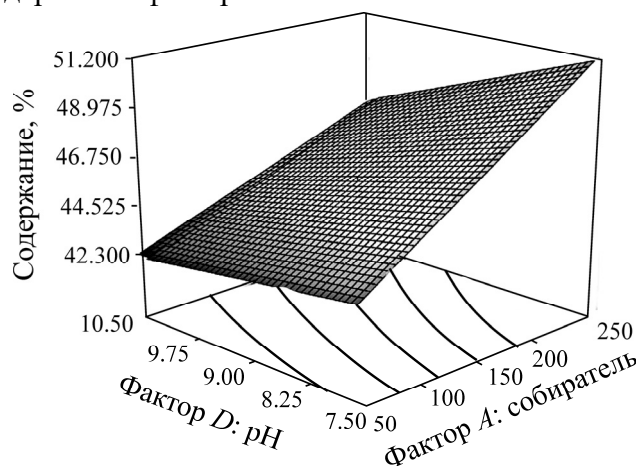


Рис. 5. Влияние расхода собирателя и pH на содержание флюорита в концентрате

Максимальное значение F связано с факторами A , D , и E , которые оказывают наибольшее влияние на модель (табл. 3). Для иллюстрации совместного влияния различных факторов на долю извлечения используются кубические графики. На рис. 6. представлено совместное влияние собирателя и pH на долю извлечения флюорита.

По данным рис. 6 можно сделать следующие выводы:

- повышение дозировки собирателя и снижение pH с 10.5 до 7.5 приведет к повышению доли извлечения флюорита.
- доля извлечения флюорита повысится при снижении дозировки силиката натрия и сульфата алюминия;
- доля извлечения флюорита повысится при снижении использования силиката натрия и уменьшении pH с 10.5 до 7.5;
- доля извлечения флюорита повысится при снижении pH с 10.5 до 7.5 и уменьшении доли твердых веществ в пульпе;
- доля извлечения флюорита снижается при увеличении pH.

ТАБЛИЦА 3. Вариационный анализ доли извлечения для пяти факторов и их сочетаний

Источник	Сумма квадратов	Среднее квадратичное значение	Значение F	Вероятность $> F$
Модель	4385.37	487.26	15.13	< 0.0004
A : собиратель	973.28	973.28	30.22	0.0006
B : Na_2SiO_3	114.97	114.97	3.57	0.0955
C : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	631.39	631.39	19.60	0.0022
D : pH	82.86	82.86	2.57	0.1474
E : твердых веществ в пульпе, %	344.20	344.20	10.69	0.0114
AD	3.93	3.93	0.12	0.7359
BC	933.46	933.46	28.98	0.0007
BD	261.71	261.71	8.13	0.0215
DE	1039.58	1039.58	32.28	0.0005
Остаток	257.68	32.21		
Итого	5143.84			

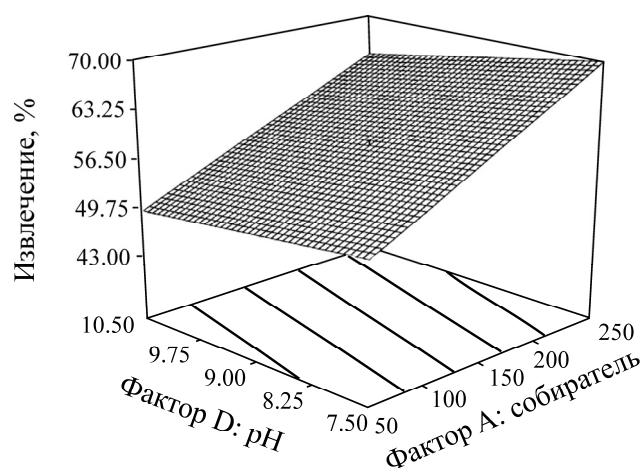


Рис. 6. Влияние коллектора и pH на долю извлечения флюорита из руды

Таким образом, с помощью программного обеспечения рассчитаны результаты испытаний, при которых получены максимальные значения содержания и доли извлечения флюорита. Условия испытаний представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Предлагаемые расчетные условия для получения максимального содержания и доли извлечения флюорита

Параметр	Испытание		
	1	2	3
Содержание твердых веществ, %	15.00	15.00	15.00
pH	7.50	7.50	7.50
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, г/т	100.02	100.12	100.87
Na_2SiO_3 , г/т	1003.01	1061.92	1098.20
Собиратель, г/т	249.97	250.00	250.00
Содержание флюорита, %	61.80	61.03	60.65
Извлечение флюорита, %	93.86	91.76	90.55
Доверительный интервал	0.99	0.96	0.95

В табл. 5 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

ТАБЛИЦА 5. Расчетные и экспериментально полученные данные

Параметр	Расчетное значение	Экспериментальное значение
Содержание твердых веществ, %	15.00	15.00
pH	7.50	7.50
Al ₂ (SO ₄) ₃ , г/т	100.12	100.00
Na ₂ SiO ₃ , г/т	1003.01	1000.00
Собиратель, г/т	249.97	250.00
Содержание флюорита, %	60.61	61.40
Извлечение флюорита, %	90.03	85.88

ВЫВОДЫ

В соответствии с типом и количеством минералов в образцах, а также с объемом использованных химических реагентов, получены следующие результаты:

- согласно распределению частиц образца по размеру после дробления, d_{80} составляет 490 мкм;
- использование 250 г/т олеиновой кислоты в качестве собирателя привело к улучшению результатов флотации, а также повышению содержания и доли извлечения флюорита;
- оптимальная дозировка силиката натрия в качестве подавителя силикатных минералов 1000 г/т;
- оптимальная дозировка сульфата алюминия в качестве подавителя кальцита 100 г/т;
- высокое содержание флюорита наблюдается при pH 7.5;
- наибольшее воздействие собирателя позволило получить содержание CaF₂ 61.4 %;
- при совместном влиянии собирателя, pH и доли твердых веществ отмечается наибольшее значение доли извлечения CaF₂ 85.88 %.

Испытания выполнены в лаборатории обогащения минералов в филиале Исламского университета Азад в г. Савадкх. Авторы выражают благодарность научным сотрудникам филиала за финансовую поддержку и помощь при проведении лабораторных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zabihitabar Sh. and Shafiei B. Mineralogy and mode occurrence of sulfides, sulfates and carbonates at fluorite mines in East of Mazandaran province, Iranian J. Geol., 2015, Vol. 33, No. 1. — P. 62–78.
2. Mehraban Z., Shafiei B., and Shamanian G. H. Rare Earths in fluorite deposits of Erika Formation (East of Mazandaran Province), Iranian J. Econ. Geol., 2016, Vol. 8, No. 1. — P. 201–221.
3. Zhang G., Gao Y., Chen W., and Liu D. The role of water glass in the flotation separation of fine fluorite from fine quartz, Miner., 2017, Vol. 7, No. 9. — P. 157–168.
4. Iskra J., Gutierrez C., and Kitchener J. A. Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite, and quartz with oleate as collector. Trans. Int. Min. Met., June, 1973. — P. 73–78.
5. Hu J. S., Misra M., and Miller J. D. Characterization of adsorbed oleate species at the fluorite surface by FTIR spectroscopy, Int. J. Miner. Process., 1986, Vol. 8, No. 1–2. — P. 73–84.

6. **Leeuw N. H., Parker S. C., and Rao K. H.** Modeling the competitive adsorption of water and methanoic acid on calcite and fluorite surfaces, *Langmuir*, 1998, Vol. 14. — P. 5900–5906.
7. **Zhou W., Moreno J., Torres R., Valle H., and Song S.** Flotation of fluorite from ores by using acidized water glass as depressant, *Miner. Eng.*, 2013, Vol. 45. — P. 142–145.
8. **Aliaga W., Sampaio C. H., Brum I. A. S., Ferreira K. R. S., and Batistella M. A.** Flotation of high-grade fluorite in a short column under negative bias regime, *Miner. Eng.*, 2006, Vol. 19. — P. 1393–1396.
9. **Chennakesavulu K., Raju G. B., Prabhakar S., Nair C. M., and Murthy K. V. G. K.** Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy, *Int. J. Miner. Process.*, 2009, Vol. 90. — P. 101–104.
10. **Wang X., Liu J., and Miller J. D.** Adsorption and self-assembly of octyl hydroxamic acid at a fluorite surface as revealed by sum-frequency vibrational spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, Vol. 325. — P. 398–403.
11. **Song S., Lopez-Valdivieso A., Martinez-Martinez C., and Torres-Armenta R.** Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing, *Miner. Eng.*, 2006, Vol. 19. — P. 912–917.
12. **Zhang Y. and Song S.** Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme, *Miner. Eng.*, 2003, Vol. 16. — P. 597–10.
13. **Keqing F., Nguyen A. V., and Miller J. D.** Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation, *Int. J. Miner. Process.*, 2006, Vol. 81. — P. 166–177.
14. **Fa K., Jiang T., Nalaskowski J., and Miller J. D.** Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite / fluorite surfaces and their significance in flotation, *Langmuir*, 2003, Vol. 16, 10253.
15. **Ching-Yao Hu, Shang-Lien Lo, Wen-Hui K., and Yu-De L.** Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation–flotation system with bipolar aluminum electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, Vol. 60. — P. 1–5.
16. **The report of geology and exploitation of Kamarposht fluorite mining**, Archive of Cooperation Company of Mazandaran fluorite, 1996.
17. **Nabiloo F., Shafiei B., and Amini A.** Diagenetic and post-diagenetic fabrics in the Kamarposht fluorite mine (east of Mazandaran province): Explainaton and genetic interpretation, *J. Econ. Geol.*, 2017, Vol. 9, No. 2. — P. 483–507.
18. **Mahdavi, M., Shafiei, B., Amini A., and Rasoli M.** Dolomites and breccia in Kamarposht fluorite mine, Elika Formation, Central Alborz, *Iranian J. Geol.*, 2019, Vol. 12. — P. 47–62.

Поступила в редакцию 27/X 2020

После доработки 18/X 2021

Принята к публикации 14/III 2022