Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ле Хай Шон

ПРОЦЕССЫ ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД ИЗ ВЬЕТНАМА

2.6.8 - «Технология редких, рассеянных и радиоактивны элементов»

Диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

> Научный руководитель Доктор технических наук, профессор Карелин Владимир Александрович

Томск-2022

содержание

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНОВЫХ РУД .13
1.1 Распространенность ильменитовых руд14
1.2 Титановые руды во Вьетнаме 16
1.3 Методы обогащения титановых руд 19
1.4 Применение магнитной сепарации для обогащения титановых руд.
Теоретические основы технологии обогащения руд 24
1.4.1 Усовершенствование конструкции электромагнитного сепаратора 31
1.4.2 Усовершенствование режимов работы магнитного сепаратора32
1.5 Использование электростатической сепарации в процессах обогащения
ильменитовых руд
1.6 Обогащение титановых руд флотационным методом
1.6.1 Физико-химические основы взаимодействия флотационных реагентов с
титановыми минералами
1.6.2 Особенности флотационного обогащения титановых руд
1.6.3 Реагенты, используемые в процессе флотации 53
1.6.4 Технологические особенности флотации 57
Глава 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ 57
2.1 Характеристика объекта исследования
2.2. Электростатический сепаратор ЭЛКОР 70
2.3 Электромагнитный валковый сепаратор ЭВС-10/5
2.4 Флотационная машина ФМФ-3(л)73
2.5 Macc-спектрометр ELAN 9000 PerkinElmer SCIEX74
2.6 Спектрометр ARL EQUINOX 100 XRD & ARL QUANT'X XRF76
2.7 Атомно-эмиссионный спектрометр Thermo Scientific iCAP 6300 Duo78
Глава 3. ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА
ТИНЬ (ВЬЕТНАМ) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ 80
3.1. Влияние напряжения между электродами сепаратора на эффективность
разделения магнитных и немагнитных компонентов при использовании
исходной руды

3.2. Эффективность разделения компонентов руды предварительно обогащенной
методом электромагнитной сепарации
Глава 4. ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА
ТИНЬ (ВЬЕТНАМ) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ 88
4.1 Влияние силы тока на процесс электромагнитной сепарации 95
4.2 Влияние количества стадий магнитной сепарации на процесс обогащения
ильменита
4.2.1 2-х стадийный процесс магнитной сепарации
4.2.2 3-х стадийный процесс магнитной сепарации
4.2.3 4-х стадийный процесс магнитной сепарации 101
4.3 Выбор условий выделения рутила из немагнитной фракции 103
4.4 Предлагаемая схема переработки ильменитовой руды методом магнитной
сепарации
Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ
ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ (ВЬЕТНАМ)112
5.1 Влияние времени проведения процесса на эффективность обогащения112
5.2 Влияние концентрации NaOl на эффективность обогащения 114
5.3 Влияние кислотности среды118
5.4 Влияние концентрации TiO2 в ильменитовой руде на эффективность
флотации
5.5 Влияние добавок на эффективность отделения титана 124
5.5.1 Влияние силиката натрия Na ₂ SiO ₃ на эффективность флотации 124
5.5.2 Влияние ацетата свинца Pb(CH ₃ COO) ₂ на степень обогащения
ильменита
5.5.3 Влияние фторида натрия NaF на эффективность процесса
Глава 6. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ
ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ
(BbETHAM)
6.1 Укрупненная технологическая схема получения ильменитового концентрата 135

введение

Актуальность работы

Титан и его соединения обладают рядом уникальных свойств, таких как соотношение высокой прочности массе, коррозионной стойкостью. К тугоплавкостью, биосовместимостью и возможностью работы при низких температурах, поэтому они широко используются аэрокосмической, В навигационной, медицинской отраслях промышленности, а также применяются в виде катализаторов в химии. Потребление губчатого титана в мире в настоящее время оценивается в 150 тыс. т/год и, по прогнозам, будет увеличиваться ежегодно на 6 % вплоть до~200 тыс. т/год.

В мире титан является девятым по содержанию элементом в земной коре, его кларк составляет примерно 0,9 %. Из-за низкого содержания в рудах и трудностей переработки титан считается редким металлом. Несмотря на то, что в некоторых рудах содержание TiO_2 более 92 %, например, в рутиле, подавляющее большинство мировых ресурсов титана (> 90 %) представлено в виде ильменита с содержанием TiO_2 всего 35-60 %.

Вьетнам – одна из стран с крупнейшими запасами титана в мире ~1,6 млн. т. В месторождениях представлены коренные и россыпные руды (с примесью алюминия – дэлюви (deluvi) титановые руды), а также титан-циркониевые песчаные руды. Запасы дэлюви (deluvi) титановых руд составляют более 4 млн. т по ильмениту. Запасы коренных титановых руд составляют ~4,8 млн. т в виде ильменита, однако они отличаются сложностью добычи и трудными условиями эксплуатации и последующей переработки. Содержание TiO₂ в ильмените составляет ~22 %.

Одним из ключевых процессов для последующей переработки титановых руд является процесс обогащения. От качества обогащения ильменитовых руд в последующем зависит выбор метода переработки, его эффективность и, как следствие, конкурентоспособность на мировом рынке.

При обогащении ильменитовых руд применяют комбинированные методы, включающие гравитацию, флотацию, магнитную и электрическую сепарацию и

химические или гидрометаллургические процессы. Основная сложность обогащения ильменитовых руд, месторождения которых расположены во Вьетнаме, – наличие в рудах ильменита и рутила. Эти минералы необходимо сначала с максимальной степенью отделить от пустой породы, а затем отдельно получить ильменитовый и рутиловый концентраты. Таким образом, изучение условий и выбор технологической схемы обогащения ильменитовых руд из Вьетнама определяет актуальность работы.

Степень разработанности темы исследования. Процессы обогащения ильменитовых руд и получения ильменитовых концентратов с высоким содержанием диоксида титана описаны в работах А.С. Атамаджиди, К.В. Гончарова, Т.В. Олюниной, Г.Б. Садыхова (коллектив Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва), В.И. Поповой, В.А. Попова, В.А. Муфтахова, В.А. Котлярова (коллектив Института минералогии Уральского Отделения РАН, г. Миасс), Е.С. Махоткиной, М.В. Шубиной (коллектив Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск), Т.Д. Бочарниковой, В.В. Холоднова, Е.С. Шагалова (коллектив Института геологии и геохимии Уральского Отделения РАН), А.И. Ракаева, С.А. Алексеевой, Т.А. Морозовой, Е.В. Черноусенко (коллектив Горного института Курчатовского научного центра РАН, г. Апатиты), Z. Yuan, X. Zhao, Q. Meng, Y. Zhang, L. Li (Школа ресурсов и гражданского строительства, Северо-Восточный университет, Шэньян, Ляонин, Китай), Н. Zhang, J. Zeng, Н. Xie, С. Guan, L. Chen (Юньнаньско-Тинский профессионально-технический колледж, Кафедра природных ресурсов, Гэцзю, Китай), K. Shu, L. Xu, H Wu, S. Fang, Z. Wang, Y. Xu, Z. Zhang (Лаборатория по переработке твердых отходов и ресурсов Министерства образования, Юго-Западный университет науки и технологий, Мьяньян, Сычуань, Китай), М. Dobbins, Sherrell Р. I. (Университет переработки Dunn, полезных ископаемых, Исследовательский центр Outotec, CША), T. Nelson, J.G. Watt, D. Laudal, H. Feilen, M. Mann, S. Srinivasachar (Институт энергетических исследований Университета Северной Дакоты, Северная Дакота, США), R.G. Rejith, M. Sundararajan (CSIR-

Национальный институт естественных наук и технологий, кафедра полезных ископаемых, отделение материаловедения и технологии, Керала, Индия), Т. Moreno, F. Amato, X. Querol, A. Alastuey, W. Gibbons (Институт наук о Земле «Хауме Альмера», Барселона, Испания), М.І. Pownceby, G.J. Sparrow, H. Arall, L.K. Smith, W.J. Bruckard (Университет Виктории, Институт устойчивого развития и инноваций, Виктория, Австралия), К.Р. Galvin, J. Zhou, A.J. Price, P. Agrwal, S.M. Iveson (Ньюкаслский университет, Ньюкаслский институт энергетики и ресурсов, Центр переработки минералов, Каллаган, Новый Южный Уэльс, Австралия).

В опубликованной литературе приведены результаты экспериментальных исследований по обогащению ильменитовых руд методами электромагнитного, ультразвукового обогащения, кислотного выщелачивания и флотации. В материалах публикаций рассматривается влияние силы тока, интенсивности ультразвуковых колебаний, концентрации различных минеральных кислот, количества коллекторов и добавок на увеличение концентрации и степени обогащения титана в целевом продукте. Однако процессы обогащения с использованием нескольких способов обогащения, так называемые «комбинированные процессы», практически не исследуются, хотя их применение может быть весьма перспективным.

Коллективом Национального исследовательского Томского политехнического университета (Кантаев А.С., Ворошилов Ф.А., Добрынин А.В., Андреев А.А., Смороков А.А.) выполнялись исследования по обогащению ильменит-цирконовых и лейкоксеновых руд различными методами.

Процессы обогащения титановых руд, одновременно содержащих ильменит и рутил, с использованием методов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации рассмотрены впервые.

Цель диссертационной работы

Изучение возможности применения процессов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации для обогащения ильменитовых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам), выбор условий их проведения для обеспечения максимальной степени обогащения титансодержащих концентратов и отделения от

минералов пустой породы с последующим разделением ильменитового и рутилового концентратов. Для достижения цели исследования необходимо решить следующие <u>основные задачи</u>:

1. Обосновать возможность совместного использования процессов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации для обогащения ильменитовых руд.

2. Изучить влияние напряжения и силы тока между электродами, количества стадий магнитной сепарации и выбрать оптимальные режимы выделения рутила из немагнитной фракции на стендовой установке.

3. Исследовать влияние времени, концентрации олеата натрия, кислотности среды, концентрации титансодержащих компонентов в ильменитовой руде на эффективность ее обогащения флотационным методом.

4. Определить эффективность использования добавок силиката натрия, ацетата свинца и фторида натрия на увеличение концентрации, степени обогащения титана и эффективность проведения процесса флотации ильменитовых руд.

5. Разработать комбинированные технологические схемы переработки ильменитовой руды методами электростатической, электромагнитной сепарации и флотации.

<u>Объектом исследования</u> является ильменитовая руда месторождения Ха Тинг, расположенного в северной части Вьетнама.

<u>Предметом исследования</u> являются процессы обогащения ильменитовой руды с использованием изменений намагничиваемости и флотационной способности титансодержащих минералов в различных технологических вариантах с применением добавок – ингибиторов и собирателей, используемых в процессе.

Научная новизна

1. Установлено, что отделять тяжелые компоненты (ильменит и рутил) от более легких минералов пустой породы методом электростатической сепарации необходимо при напряжении между электродами сепаратора 30-35 кВ.

2. Показано, что для выделения максимального количества титана и ильменита из руды электромагнитную сепарацию проводят при высокой силе тока 11 и 9 А. Для увеличения концентрации и степени извлечения магнитного продукта силу тока в процессе необходимо уменьшить до 7 и 6 А.

3. Установлено, что при использовании в качестве собирателя олеата натрия при флотации ильменита оптимальный диапазон pH изменяется в пределах 5-7 ед. В кислой среде количество олеата натрия резко возрастает и при pH < 2 флотация невозможна из-за неэффективности образования пенной фракции.

4. Показано, что при использовании в качестве ингибитора силиката натрия (Na₂SiO₃) эффективность флотации снижается, но концентрация ильменита и рутила в продукте возрастает, поэтому Na₂SiO₃ можно использовать для увеличения концентрации целевых компонентов в получаемом продукте.

4. Установлено, что при использовании олеата натрия с добавкой ацетата свинца (0,35-0,4 г/л) диапазон изменения pH среды увеличивается до 5,5-10 ед. Однако при этом степень извлечения незначительно снижается до ~82 %.

5. Показано, что среди исследованных добавок специфическими свойствами обладает NaF (0,5-0,6 г/л) –степень обогащения ильменита возрастает до ~80-82 %. В тоже время диапазон изменения величины pH среды уменьшается и смещается в кислую среду (pH = 5-6).

Теоретическая и практическая значимость работы: разработаны условия, обеспечивающие возможность совместного использования методов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации, позволяющие обеспечить высокую концентрацию и степень обогащения по титану в ильменитовом концентрате.

Описанные в работе условия обогащения ильменитовых руд позволили решить ряд **научно-практических задач:** обеспечить возможность использования полученных результатов для обогащения ильменитовых руд с изменяющимся соотношением ильменита и рутила и выдать практические рекомендации о целесообразности применения определенных количеств ингибиторов и собирателей в процессе. Разработаны комбинированные технологические схемы переработки ильменитовой руды методами электростатической и электромагнитной сепарации и флотации.

Методология и методы диссертационного исследования.

В основе диссертационного исследования лежит комплексное решение поставленных задач, заключающееся определении требований к условиям обогащения титановых руд, содержащих ильменит и рутил, и обоснованию целесообразности применения электростатической, электромагнитной сепарации и флотации для получения ильменитового концентрата. Методы исследования, применяемые в диссертационной работе: масс-спектрометрический анализ, энергодисперсионная спектрометрия с использованием дифракции рентгеновских лучей (EDXRF), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

 постановка задачи, методологический подход к изучению возможности совместного использования процессов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации для обогащения ильменитовых руд;

 влияние силы тока, количества стадий магнитной сепарации и выбор оптимальных режимов выделения рутила из немагнитной фракции;

влияние времени, концентрации олеата натрия, кислотности среды,
концентрации титансодержащих компонентов в ильменитовой руде на
эффективность ее обогащения флотационным методом;

 – эффективность использования добавок силиката натрия, ацетата свинца и фторида натрия на степень обогащения титана и эффективность процесса флотации ильменита.

– комбинированные технологические схемы переработки ильменитовой руды при совместном использовании методов магнитной сепарации и флотации.

Степень достоверности результатов.

Полученные в работе результаты исследований являются достоверными, поскольку при определении основных параметров процесса использованы

приборы, прошедшие поверку: электронный микроскоп; лабораторный прибор для определения гранулометрического состава, формы частиц (CAMSIZER P4); спектрометр (КФК-3). Количество отобранных проб анализируемых образцов соответствует технической степени надежности (коэффициент Стьюдента 0,95).

<u>Личный вклад автора.</u> Автором сформулирована постановка задачи, методологический подход к решению проблемы, проведены исследования по определению закономерностей обогащения ильменитовых руд методами электростатической, электромагнитной сепарации, а также на пилотной установке выполнены работы по выбору активаторов, ингибиторов и их количеств при обогащении руд флотационным методом.

Лично автору принадлежат результаты, изложенные в разделах «Положения, выносимые на защиту», «Научная новизна», «Теоретическая и практическая значимость», «Выводы» диссертационной работы.

Апробация работы. Основные положения, результаты и рекомендации, отражающие исследования автора, докладывались обсуждались И на Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020-2021 г.), Х Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (2020 г.), VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (2020-2021 г.), Х Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (2020 г.), Вьетнамской конференции по ядерной науке и технологиям (Вьетнам, Куанг Нинь, 2019 г.).

<u>Публикации.</u>

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus, 1 статья в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Web of Science.

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертация изложена на 162 страницах, включая 80 рисунков, 32 таблицы, состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, приложения и списка литературы из 105 библиографических названий работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНОВЫХ РУД

Процессы обогащения титановых руд определяются особенностями рудного сырья, его составом, а также требованиями получаемым концентратам.

Низкое содержание титана в руде и высокие требования к качеству титановых концентратов обосновывают необходимость доведения размеров частиц до 100-1000 мкм. Как правило, титановые руды являются комплексными, содержащими одновременно от двух и более целевых элементов, для извлечения которых в отдельные концентраты необходимо применять комбинированные обогатительные технологические процессы, сочетающих схемы И гидрометаллургические физико-химические металлургические, И методы переработки.

Для получения высококачественных концентратов из бедных и комплексных руд обогащение обычно осуществляют в две или три стадии [1-3]:

 первичное обогащение руд и получение черновых концентратов с максимальным извлечением титана;

– доводка черновых концентратов для получения высокосортных титановых концентратов. Вместе с богатыми иногда получают бедные некондиционные титановые концентраты (промпродукты), для переработки которых используют химико-металлургические процессы, что обеспечивает высокое суммарное извлечение титана в концентраты.

При первичном обогащении и доводке черновых концентратов часто применяют комбинированные методы, включающие гравитацию, флотацию, магнитную и электрическую сепарацию и химические или гидрометаллургические процессы. Выбор метода обогащения титановой руды определяется ее составом, размером вкрапленностей, плотностью титановых и сопутствующих минералов, их технологическими свойствами [4-7].

Необходимо учитывать, что типов титановых руд настолько много, а их состав настолько разнообразен, что практически каждое месторождение имеет свои специфические особенности. Поэтому схемы обогащения, основанные на

некоторых общих принципах для близких по составу руд для каждого конкретного месторождения, будут обладать своими отличительными особенностями.

1.1 Распространенность ильменитовых руд

Металлический титан является девятым по распространенности элементом в земной коре (кларк 0,63%), он встречается в большинстве магматических и осадочных пород. Содержание титана в рудах колеблется от 0,5 до 1,5%. Основные титановые минералы – анатаз, брукит, ильменит, перовскит, рутил, титанит (также известный как сфен), а также минералы, находящиеся в виде примеси в магнетитовых рудах (таблица 1.1). Из указанных минералов только ильменит и рутил имеют важное практическое значение, но их концентрация в рудах очень мала. Месторождения ильменита расположены в Западной Австралии, Китае, Вьетнаме, Индии, Мозамбике, Новой Зеландии, Норвегии, Украине и Южной Африке (рис. 1.1). В 2011 г. произведено около 186 тыс. т металлического титана, в основном в Китае (60 тыс. т), Японии (56 тыс. т), России (40 тыс. т), США (32 тыс. т) и Казахстане (20,7 тыс. т). Запасы титана оцениваются более чем в 600 млн. т. В настоящее время ильменит (FeTiO₃) и рутил (TiO₂) являются основным источником для производства титана за счет большого объема добычи [8-10]. Титан и его сплавы используются в различных отраслях промышленности, наиболее важными из которых являются машиностроение и аэрокосмическая (рис. 1.2). По данным USGS (США), общий объем добычи титановых минералов (ильменит + рутил) составляет около 2 млрд. т. Количество разрабатываемых титановых руд составляет ~750 млн. т. В частности, запасы ильменита составляют более 700 млн. т, а рутила – менее 48 млн. т. Мировые запасы титановых руд показаны в таблице 1.2. На рис. 1.3 показано соотношение объемов добычи рутила и ильменита в мире. Китай обладает самыми большими запасами ильменита в мире, составляющими ~34%, Австралия – страна с наибольшим объемом производства ильменита и рутила. Кроме того, с ростом спроса титана и TiO₂ объем добычи и переработки ильменита будет увеличиваться.

Минерал	Формула	Содержание Плотность,		Твердость,
		TiO ₂ , %	Γ/cM^3	HB
Ильменит	FeTiO ₃	52,6	4,6-5,2	5–6
Рутил	TiO ₂	100	4,3	6
Ильменито-рутил	(Ti, Nb, Fe) O ₂	53	4,6-5,1	6
Перовскит	CaTiO ₃	58,9	4	5,5-6
Сфен	$CaO \cdot TiO_2$ -SiO ₂	40,8	3.3 – 3,6	5-6
Лопарит	(Na, Ce, Sr, Ca)	39,2	4,7-5	5,5-6
	(Nb, Ti)O ₂			
Лейкосен	$Na_2O \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	50 - 95	3,3 – 4,3	5-6
Титаномагнетит	Fe ₃ O ₄ ·FeTiO ₃	2 - 0	4,5 – 5	5,5 6
	или Fe ₃ O ₄ ·TiO ₂			

Таблица 1.1 - Используемые в промышленности титановые минералы [8]



Рисунок 1.1 - Распространенность ильменита в мире

Страна	Ильменит Рутил			
США	2,000 NA			
Австралия	160,000	24,000		
Бразилия	43,000	1,200		
Канада	21,000 –			
Китай	200,000	_		
Индия	85,000	7,400		
Мадагаскар	40,000 -			
Мозамбик	14,000	510		
Сьерра-Леоне	_	3,800		
Норвегия	37,000	_		
Южная Африка	63,000 8,300			
Шри-Ланка	NA –			
Украина	5,900 2,500			
Вьетнам	1,600 –			
Другие страны	26,000 400			
Мировые запасы	700,000 50,000			
Всего	750,000			

Таблица 1.2 - Мировые установленные запасы титановых руд (в тыс. тонн TiO₂)

1.2 Титановые руды во Вьетнаме

По данным USGS, Вьетнам – одна из стран с крупнейшими запасами титана в мире – 1,6 млн. т. В месторождениях представлены коренные и россыпные руды (с примесью алюминия – дэлюви (deluvi) титановые руды), а также титанциркониевые песчаные руды [11-15].

Запасы коренных титановых руд составляют ~4,8 млн. т в виде ильменита, однако они отличаются сложностью добычи и трудными условиями эксплуатации и последующей переработки. Содержание TiO₂ в ильмените составляет ~22%.

Практически все месторождения титана, распространены в северных горных районах Вьетнама в основном в провинции Тай Нгуен.



Рисунок 1.2 - Области применения титана



Рисунок 1.3 – Соотношение объемов добычи ильменита и рутила в мире в 2020 г

Запасы дэлюви (deluvi) титановых руд составляют более 4 млн. т по ильмениту.

Прибрежные титано-циркониевые руды представлены 2-мя типами, распределенными в слое красного песка и в отложениях серого песка. По имеющимся данным, общие запасы и прогнозные ресурсы титановой руды составляют около 650 млн. т. Основные ресурсы сосредоточены в основном в слое красного песка в регионах Ниньтхуан, Биньтхуан и Ба Риа - Вунгтау, где сосредоточено около 599 млн. т в пересчете на концентрат. Средняя толщина слоя содержащего руду красного песка составляет около 85 м. Средняя концентрация диоксида титана ~0,7%. В провинции Нинь тхуан оценочные ресурсы составляют 27 млн. т; в районе Туи Фонг (Бинь Туан) - прогнозные ресурсы 23,9 млн. т; Северный Фантьет (Биньтхуан) - оценочные ресурсы 476 млн. т; Южный Фантьет (Биньтхуан) - прогнозные ресурсы на уровне 56 млн. т; район Хам Тан (Бинь Тхуан) - расчетные ресурсы составляют 1,6 млн. т.

Кроме титановой руды в Тай-Нгуен с содержанием TiO₂ более 22 %, а также в большинстве других руд, включая элюви (eluvi), дэлюви (deluvi) в титанциркониевых песках на центральном побережье Вьетнама, концентрация TiO₂ очень мала. Это особенно характерно для прибрежных песчаников [12-14]. Плотность тяжелых минералов составляет 4,3 - 5,2 г/см³ и гранулометрический состав 0,047 – 0,25 мм. Основными тяжелыми минералами являются ильменит, рутил, циркон и монацит, концентрация которых изменяется в пределах 0,3–18,8%, в основном концентрация TiO₂ составляет от 0,3 до 5,2%. Остальное - нерудные компоненты (в том числе песок, глина и др.). В тяжелых минералах содержание Ti и Zr, составляет более 98%. Содержание ильменита (FeTiO₃) изменяется в пределах 50–90%, гранулометрический состав 0,04–0,29 мм; содержание рутила (TiO₂): 0,7–2%, гранулометрический состав 0,02–0,2 мм. Соотношение между титановыми минералами (коэффициенты корреляции (релевантности) между полезными ископаемыми представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Коэффициенты корреляции (релевантности) между титановыми минералами в песчаных рудах Вьетнама [13]

Минерал	Ильменит	Анатаз	Рутил	Лейкосин	Циркон	Монацит
Ильменит	1					
Анатаз	0,78	1				
Рутил	0.76	0,91	1			
Лейкосин	0,51	0,27	0,29	1		
Циркон	0,79	0,80	0,75	0,52	1	
Монацит	0.86	0,77	0,74	0,34	0,7	1

При среднем содержании полезных ископаемых в прибрежных песчаниках примерно 1,17%, концентрация ильменита – 81,5%, циркона – 17,9%, рутила – 2,2%, лейкосена – 5,6%, анатаза – 2,4%.

На рис. 1.4 приведено расположение титановых месторождений во Вьетнаме.

1.3 Методы обогащения титановых руд

В процессе обогащения руд проводят:

- грохочение и измельчение до необходимых размеров частиц;

 при обогащении руды используют различные физико-химические методы для получения рудных концентратов.

Принципиальная схема процесса обогащения показана на рис. 1.5. Исходные пески подвергают дроблению и грохочению. Более мелкую фракцию частиц (–) направляют на измельчение, а частицы более крупных размеров возвращают на дробление. После проведения процесса классификации измельченных частиц руды ее обогащают различными методами. В результате получают концентрат и хвосты, которые направляют в отвал [11].



Рисунок. 1.4 – Карта расположения прибрежных россыпных месторождений Вьетнама

Основные методы, используемые в процессе обогащения [8-12]:

 механические методы: процессы дробления и просеивания с дальнейшей классификацией по размеру зерен;

 – гравитационная сепарация: в этом методе используется различие удельного веса извлекаемого минерала и пустой породы. Метод применим только к минералам с большой разностью плотностей. Он обычно используется только при

извлечении рудных смесей для получения промежуточного продукта и последующей сортировки руды;



Рисунок 1.5 – Принципиальная схема процесса обогащения + – магнитная, – – немагнитная фракции

 обогащение: основано на различии свойств тяжелых минералов и пустой породы. Наиболее широко распространенные методы:

> • электростатическая сепарация: разделение по электропроводности руды. Как правило, все металлы являются токопроводящими (в зависимости от типа руды), поэтому при определенном напряжении, приложенном к устройству, можно выделить руду, содержащую целевой минерал. Однако при использовании этого метода трудно обеспечить эффективность выделения руд, содержащих металлы. Обычно метод используется для разделения минералов, содержащих металлы и неметаллы;

 электромагнитная сепарация основана на различной магнитной проводимости разделяемых минералов. Обычно метод используют для отделения магнитных минералов от немагнитных. Его применяют для обогащения железосодержащих руд, таких как ильменит, магнетит и гематит. Способ отличается высокой производительностью, высокой чистотой получаемого продукта и широко применяется в промышленности;

• флотация: метод, основанный на различии плавучести (флотируемости) и способности частиц руды переходить в пенную фазу за счет использования различных коллекторов при определенных условиях (рН среды, температуре и т.д.). Этом метод обладает высокой эффективностью обогащения, поэтому его часто используют в промышленном масштабе. Различные типы коллекторов предназначены для работы в разных диапазонах рН. Для каждого минерала характерен определенный диапазон рН среды, при котором обеспечиваются оптимальные условия его выделения с использованием различных образом, коллекторов. Таким В определенных условиях ИЗ многокомпонентной смеси можно выделить целевой минерал.

Обогащение титановых руд проводят в несколько этапов [1-3]:

 – грохочение, измельчение, и классификация: для обеспечения необходимого гранулометрического состава исходной титансодержащей руды;

 – гравитационное обогащение тяжелых компонентов: для удаления максимального количества примесей, содержащихся в титановой руде;

 – обогащение титан содержащих компонентов: отделение титансодержащих минералов от примесей.

Принципиальная схема процесса обогащения титановых руд показана на рис. 1.6. Целевые компоненты – титановые руды, в том числе ильменит и рутил.



Рисунок 1.6 - Принципиальная схема процесса обогащения титановых руд

В таблице 1.1 показано, что плотность исходной титановой руды изменяется от 4 до 5,2 г/см³. Это означает, что титан находится в виде тяжелых минералов. Различие между ильменитом и другими рудами состоит в содержании железа. В ильмените содержится 53% TiO_2 и 47% FeO. Это влияет на выбор метода обогащения титановых руд. Ильменитовые руды обладают магнитной проводимостью. Поэтому извлечения целевых минералов из ильменитовой руды проводят методами магнитной и электростатической сепарации [2].

Титановые руды часто содержат циркон, кварц (SiO₂) и ряд других минералов в сульфатной или фосфатной формах. В титановых рудах содержание тяжелых минералов (титансодержащих и других) как в основной форме, так и в делюви-элюви формах и песках невелико (в исходной руде около 10%, а в песках их концентрация не превышает 1-3%), остальное – в основном кварц и ряд других минералов пустой породы. В зависимости от места расположения и условий

процесса формирования руд в каждом титановом месторождении содержится различное количество кварца. Титановую руду обычно разделяют на два основных компонента [9, 10]:

- группу тяжелых минералов, содержащих титан, железо, цирконий и др.
Плотность минералов этой группы составляет 4-5 г/см³, твердость 5-6 HB;

– группу легких минералов, содержащих песок, кварц, гравий и т.д. Их плотность 2-3 г/см³, чаще ~2,7 г/см³ (из-за слишком большого содержания SiO₂).

Процесс обогащения титановых руд состоит из следующих этапов:

 добычи руды на месторождении и проведении ее грубой сортировки. При просеивании удаляется почву, камни и др. Затем руду в контейнерах транспортируют на склад сортировочной фабрики;

 подготовки предварительно отсортированной руды методами дробления и классификации для отделения шлама от руды;

– получении концентрата методами обогащения тяжелых минералов (групп минералов, содержащих титан). Как правило, это методы гравитационного обогащения (на столах, винтовых сепараторах или на системе циклонов, в кипящем слое отделяют хвосты по разности плотностей) или методом флотации;

 проведении процесса разделения тяжелых минералов (ильменита, рутила и циркона). Для этого используют различия электромагнитных, магнитных свойств и плавучести этих минералов. Выбор метода разделения зависимости от состава исходной руды.

Некоторые технологические схемы сортировки и обогащения титановых руд представлены на рис. 1.7, 1.8 и 1.9.

1.4 Применение электромагнитной сепарации для обогащения титановых руд. Теоретические основы технологии обогащения руд

Электромагнитная сепарация – высокоэффективный метод выделения ильменитовой руды из смеси титановых и других руд. Электромагнитная

сепарация основана на магнитной проводимости ильменитовой руды по сравнению с другими рудами, из-за того, что в составе ильменита находится железо.



Рисунок 1.7 – Принципиальная схема обогащения титановой руды на фабрике «Титаниум энд циркониум Индастриз» (Австралия)



Рисунок 1.8 а), б) – Принципиальные схемы обогащения титановой руды на фабрике «Трэйл-Рэдж» (США)



Рисунок 1.9 – Принципиальная схема обогащения титановой руды на фабрике «Мак-Интайр» (США)

Ильменит обладает более низкой проводимостью по сравнению с железными рудами. При проведении магнитной сепарации необходимо соблюдать следующие условия [12, 13]:

 – размер частиц > 0,1 мм (обычно от 0,1 до 0,5 мм). Меньший размер частиц не подходит для магнитной селекции;

– намагничиваемость ильменитовых руд зависит от содержания Fe и от соотношения FeO / Fe₂O₃ в руде;

– скорость проведения процесса: если скорость потока материала в устройстве слишком высока, то чистота продукта снижается. И наоборот, если скорость потока материала в устройстве низкая, даже несмотря на то, что качество продукта выше, эффективность работы будет низкой;

– применяемая в процессе сила тока, зависит от типа руды. Если сила тока высокая, то степень обогащения будет высокой, однако концентрация титановых компонентов падает, и чистота продукта снижается. При низкой силе тока хотя концентрация титана высокая, эффективность работы резко снижается.

Недостатки процесса электромагнитной сепарации:

– невысокая степень обогащения. Обычно для получения ильменитового концентрата из руды степень обогащения составляет всего ~40 %, а концентрация TiO_2 в продукте не превышает ~48 %. Если концентрация TiO_2 равна ~50 %, то степень обогащения составляет всего ~30 %. Следовательно, в отходах (хвостах) будет находиться большое количество ильменита;

– размер частиц ~ 0,3-1 мм, размер частиц относительно большой. Хотя процесс
эффективный, но количество отходов очень большое;

 – для руд со сложным составом магнитные свойства не ясны, процесс магнитной сепарации не используют из-за низкой эффективности выделения титановых минералов. Следовательно, при проведении магнитной сепарации в отходах (хвостах) будет содержаться большое количество невыделенного ильменита. Поэтому проводятся исследования с целью повышения эффективности процесса магнитной сепарации ильменитовых руд [16-18].

Принципиальная схема обогащения методом электромагнитной сепарации показана на рис. 1.10.



Рисунок 1.10 - Принципиальная схема процесса магнитной сепарации

Электромагнитная сепарация – это эффективный метод выделения минералов с различными магнитными свойствами, в котором используют магнитные сепараторы различных типов: магнитные сепараторы для обогащения в водных средах и сухие

дисковые магнитные сепараторы. Магнитную сепарацию часто применяют для обогащения ильменита [19-25]. Если ильменит связан с магнетитом, то сначала проводят магнитную сепарацию при низкой силе тока и отделяют магнетит от ильменита, а затем – магнитную сепарацию высокой силе тока для дальнейшего увеличения концентрации ильменита. Для выделения ильменита применяют процесс центробежного высокоградиентного магнитного разделения (High Gradient Magnetic Separation, CHGMS) [26-31]. В результате селективность выделения возрастает по сравнению с вертикальным кольцевым магнитным сепаратором (HGMS) и при использовании мелкозернистого ильменита обеспечивается высокая концентрация и степень обогащения ильменита [32-37]. HGPMS-сепаратор обеспечивает более высокую эффективность выделения ильменита и меньшие энергозатраты по сравнению HGMS [18, 38-42]. Скорость вращения и наклон разделительного цилиндра являются двумя наиболее важными рабочими параметрами при использовании HGPMS [42]. При намагничивании поверхности увеличивается эффективность выделения ильменита из титановой смеси за счет увеличения разности в магнитных свойствах. В результате возрастает концентрация и степень обогащения титана [20-22].

Что касается степени обогащения, которой можно достичь методом магнитной сепарации, при использовании CHGMS (с коэффициентом обогащения ~ 2,4) концентрация TiO₂ увеличивается с 9,17 до 22,43%, при использовании технологической схемы «одна черновая обработка + одна продувка и одна очистка + одна отделение хвостов» [33].

При использовании HGPMS-сепаратора коэффициент обогащения приближается к ~ 1,8 (концентрация TiO₂ возрастает с 10,6 до 19,52%) за одну магнитную сепарацию. Для сравнения, чтобы увеличить концентрацию TiO₂ с 10,77 до 20, 16% со степенью обогащения 1,9 при использовании HGMS-сепаратора необходимо провести два процесса магнитной сепарации [28, 37].

Несмотря на то, что такие условия часто применяют на практике, следует отметить, что магнитную сепарацию обычно используют для предварительного концентрирования при последующем обогащении с использованием других методов обогащения [43-45]. В большинстве случаев ильменитовый концентрат не получают непосредственно методом магнитной сепарации, особенно из ильменита, находящегося в месторождениях магматического происхождения. При совмещении процессов гравитационной и магнитной сепарации обеспечивается высокая эффективность удаления пустой породы [37, 39].

1.4.1 Усовершенствование конструкции электромагнитного сепаратора

Оборудование для проведения электромагнитной сепарации играет важную технологических схемах переработки В роль В титановых руд. ходе усовершенствования конструкций магнитных сепараторов, работающих как в водных средах, так и с сухой рудой, обеспечивается возможность расширения области их применения. За счет регулировки количества подаваемой исходной руды к магнитному валку в сепараторе HE RER (рис. 1.11) увеличивается коэффициент разделения, появляется возможность переработки и обогащения более мелких частиц. Компанией FluxForceTM усовершенствован ленточный сепаратор RER, внутри корпуса находится валковый магнит, изготовленный из редкоземельных элементов (рис. 1.12). Магнит может перемещаться в корпусе. За счет этого обеспечивается высокая интенсивность магнитного поля в процессе разделения. Отпадает необходимость использования дорогостоящих ремней и натяжных роликов, а также уменьшается износ вращающихся деталей сепаратора при воздействии пыли. В сепараторе SLon® VPHGMS (рис. 1.13) за счет вращения валка в вертикальной плоскости улучшается степень разделения особенно фракций мелких частиц, ПО сравнению с традиционнымиdê WHIMS-сепараторами. РугоМад^{тм} обеспечивает проведение магнитной сепарации при очень высоких температурах, что позволяет снизить затраты на охлаждение и повторное нагревание материала в таких условиях. Для увеличения эффективности сепарации и снижения затрат разрабатываются новые схемы подачи исходного материала и выгрузки магнитной и немагнитной фракций (рис. 1.14) [22, 31, 39].



Рисунок 1.11 - Схема сепаратора НЕ RER (в заштрихованной области показаны возможные области загрузки исходного материала)



Рисунок 1.12 - Outotec® FluxForceTM - это усовершенствование магнитных сепараторов RED и RER

1.4.2 Усовершенствование режимов работы электромагнитного сепаратора

Для руд с высоким содержанием железа электромагнитную сепарацию проводят в слабом магнитном поле и низкой скорости подачи материала. Для руд с низким содержанием железа (ильменитовых руд) процесс проводят в два этапа: сначала обогащение проводят при большой силе тока для получения максимального количества магнитных компонентов. Затем для увеличения концентрации ильменита в продукте интенсивность магнитного поля уменьшают и магнитную сепарацию проводят при более низкой силе тока.



Рисунок 1.13 - Вертикальный вращающийся сепаратор SLon® VPHGMS

Кроме того, при использовании мелких фракций для уменьшения потерь и увеличения магнитной проводимости применяют вещества, увеличивающие содержание влаги в слое обрабатываемой руды. При проведении магнитной сепарации в водных средах для увеличения подвижности слабомагнитных частиц и эффективности процесса можно использовать поверхностно-активные вещества или добавлять вещества, обладающие высокой электрической намагничиваемостью

(электромагнетики). Один из способов увеличения эффективности – использование магнитных добавок, которые при объединении с магнитными частицами в руде улучшают ее магнитные свойства.



Рисунок 1.14 - Возможные схемы подачи исходного материала и выгрузки полученных продуктов FluxForceTM

Магнитной сепарацией очень сложно получить ильменитовый концентрат с высокими содержанием и степенью обогащения ильменита. Поэтому для увеличения эффективности обогащения необходимо процесс магнитной сепарации применять совместно с другими методами. Необходимо определить при сочетании каких методов обогащения достигается максимальная эффективность обогащения ильменитовых руд. Например, при использовании метода гравитационного обогащения для выделения тяжелых минералов, содержащих железо, титан и цирконий, можно обеспечить высокую степень обогащения тяжелых минералов, содержащих железо, титан и циркон, не менее ~70-80 %. При последующем обогащении можно получить ильменитовый концентрат содержащим $TiO_2 > 50$ %, со степенью обогащения ~ 40-50 %. Кроме того, применение процессов флотации и гравитационного обогащения

обладает рядом недостатков, которым необходимо уделять больше внимания из-за очень частого использования этих двух методов [21-24, 31].

1.5 Использование электростатической сепарации в процессах обогащения ильменитовых руд

Электростатическая сепарация основана на различии электрической проводимости минералов. В порядке уменьшения электропроводимости титансодержащие минералы располагаются в следующий ряд: магнетит, ильменит, рутил, хромит, лейкоксен, гранат, монацит, турмалин, циркон, кварц [44].

Процессы индукционной электризации частиц или контактной электризации можно объяснить следующими явлениями. Если твердую частицу поместить в электрическом поле на заземленный проводник, то на ней за счет индукции образуется поверхностный заряд. Независимо от того, является ли частица проводником или диэлектриком, считается, что она в определенной степени поляризуется. Однако потенциал частицы проводника через короткий промежуток времени (за счет контакта с заземленным проводником) приобретает потенциал того же знака, что и потенциал заземленного проводника. У частиц диэлектрика трудно определить знак их потенциала поскольку величины зарядов на разных поверхностях частицы сильно различаются. В результате частицы диэлектрика остаются поляризованными из-за их неспособности перераспределять электроны и, образом, таким не создают поверхностного заряда (рис. 1.15).

Однако вещество полностью не является ни проводником ни диэлектриком. Частица с определенной проводимостью получает заряд $Q = C_{\underline{u}} \cdot U$ (где $C_{\underline{u}} -$ электрическая емкость частицы; U – разность потенциалов электрического поля).

Ha практике электризацию основу которой В заложен принцип электростатической индукции применяют ДЛЯ разделения проводников И диэлектриков.



Рисунок 1.15 – Схема электризации методом электростатической индукции (электрическое поле отрицательное)

Принцип работы электростатического сепаратора показан на рис. 1.16.



Рисунок 1.16 – Принцип работы электростатического сепаратора 1 – электрический разряд; 2 – неподвижный электрод; 3 – барабан (вращающийся электрод); 3 – материал с низкой проводимостью; 4 – промпродукт (смесь проводящего и непроводящего материалов); 5 – материал с высокой проводимостью
Электрический разряд 1, возникающий между неподвижным электродом 2 и барабаном 3, передается частицам минерала. Также передача заряда происходит за счет сил трения. В результате частицы, обладающие электрической проводимостью (проводники) приобретают заряд, одноименный с зарядом электрода, отталкиваются от него и собираются в ячейке 5. Частицы, не обладающие электрической проводимостью (диэлектрики), за счет поляризации на поверхности контакта с электродом получают разноименный с электродом заряд, притягиваются к нему и удаляются в ячейку 3. В ячейке 4 собираются частицы, содержащие как проводящий, так и непроводящий продукты (промежуточный продукт). Для улучшения эффективности электростатических разделения В сепараторах частицам обогащаемого материала необходимо предварительно придать заряд противоположного по отношению к электроду знака. Для этого используют процессы помощью заостренного электрода, при которой диэлектрики ионизации С приобретают дополнительный заряд и с большей интенсивностью притягиваются к электроду.

Наиболее широкое распространение в процессах электростатической сепарации получили роликовые сепараторы различных конструкций [45]. Примером электростатического сепаратора может служить роликовый двухкаскадный сепаратор, схема которого изображена на рис. 1.17.

В сепараторе находятся установленные друг над другом вращающиеся заземленные цилиндрические электроды А (диаметр ролика 75 мм, длина 2400 мм) и находящиеся напротив них вращающиеся цилиндрические электроды В (диаметр 25 мм). В первичной зоне разделения напротив заземленного ролика А установлены два неподвижных проволочных электрода С (в виде стержней диаметром 5 мм). На электроды В и С подается высокое напряжение. Потенциал электродов В изменяется в пределах 5-18 кВ, электродов С – 3-6 кВ. Сила тока между электродами В и А составляет 5 мА. Частота вращения электродов 35-60 об/мин, производительность

37

сепаратора 2-5 т/ч. На первой стадии выделяется первая отклоняющаяся фракция, затем – вторая и т.д.



Рисунок 1.17 – Схема роликового двухкаскадного сепаратора

Обычно ролики промышленных электростатических сепараторов изготавливают из бронзовых или стальных труб диаметром от 125 до 172 мм и длиной от 915 до 2440 мм. Скорость вращения роликов от 300 до 600 об/мин. Разность потенциалов между электродом и роликом изменяется от 16 до 40 тыс. В.

На обогатительной фабрике компании Ассошиейтед Минералс применяют сепараторы с 28 роликами, расположенными каскадно двумя рядами. На верхних семи роликах извлекается рутиловый концентрат, а на нижних семи – промежуточный продукт (кроме того, на трех нижних роликах получают цирконовый концентрат). Производительность таких сепараторов составляет 360-720 кг/ч на 1 м длины ролика.

Магнитную и электростатическую сепарацию на различных фабриках включают в схему по-разному. В последнее время на начальных стадиях процесса чаще применяют электростатическую сепарацию. Примером такого расположения сепараторов может служить установка фирмы Минерал Депозитс Синдикэйт.

В России электростатическую сепарацию в промышленных условиях проводят с использованием 113 сепараторов, из которых 82 работают на черновом концентрате, 13 на контрольной сепарации образующегося концентрата, 10 на контроле ставролитового продукта и 8 на контроле цирконового концентрата. Типичная схема обогащения титан-циркониевых песков с использованием электростатической сепарации приведена на рис. 1.18.

1.6 Обогащение титановых руд флотационным методом

Флотация – это процесс селективного выделения тяжелых минералов из руды с использованием поверхностно-активных веществ или смачивающих реагентов. Этот процесс в основном используется для разделения сульфидных, карбонатных и оксидных руд, а также фосфатов, апатитов и руд неметаллов [8].

Флотация широко используется при очистке сточных вод и обогащении полезных ископаемых (руд металлов и неметаллов).

В процессе флотационного обогащения используются анионные, катионные и комплексообразующие реагенты-собиратели и пенообразователи. Каждая частица в условиях флотации обладает избирательными свойствами, которые проявляются в определенном рабочем диапазоне кислотности. Если условия флотации изменяются, то это влияет на изменение механизма процесса, а также на его эффективность для выделения целевых компонентов из руд [10].



Рисунок 1.18 - Схема обогащения титан-циркониевых песков

Существует три основных механизма взаимодействия флотореагентов с поверхностью частиц минерала:

- адсорбция под действием электростатических сил;

– химическая адсорбция;

– физическая адсорбция.

Процесс химической адсорбции является наиболее важным, поскольку он определяет специфику взаимодействия флотореагентов с различными минералами, свойства которых определяются структурой связей между ними. Прочность связей определяется структурой функциональных групп и полярности веществ в процессе агрегатирования частиц.

1.6.1 Физико-химические основы взаимодействия флотационных реагентов с титановыми минералами

Исследование механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минералов является одним из основных вопросов теории и технологии селективной флотации. Селективность реагентов обусловливается особенностью их воздействия на различные минеральные поверхности, на отдельные участки кристаллической решетки минералов; реакционной способностью функциональных групп реагентов по отношению к катионам решетки и т.д. Выяснение этого механизма в различных условиях флотации тесно связано с практическими задачами – с разработкой эффективных технологических схем и реагентных режимов при флотационном обогащении разнообразных по вещественному составу полезных ископаемых [46-48, 52].

В связи с освоением более бедных и труднообогатимых руд, а также новых видов минерального сырья, не имевших аналогов, вопросы дальнейшего изучения особенностей механизма флотации минералов из конкретных месторождений являются актуальными и представляют большой практический интерес.

В общем случае флотируемость титановых минералов: рутила, ильменита и ильменорутила – и взаимодействие их с флотационными реагентами подчиняются общим Особенности закономерностям флотации оксидов И силикатов. флотируемости связаны с химическим составом, кристаллохимической структурой, высокой изоморфизма, полупроводниковыми степенью И поверхностными свойствами большинства титановых минералов. Эти особенности необходимо учитывать при разработке реагентных режимов при флотационном обогащении различных титановых минералов из руд и промпродуктов.

Рутил и ильменит относятся к достаточно устойчивым оксидам. Вода активно взаимодействует с кристаллической решеткой всех присутствующих во

флотационной пульпе минералов. Мера активности этого взаимодействия – энергия и природа ненасыщенных поверхностных сил минералов, проявляющиеся при смачивании минерала водой. Растворимость минерала в воде зависит от активности воды по отношению к структурным элементам кристаллической решетки, суммарно проявлявшейся в энергии гидратации.

В общем случае можно считать, что минерал будет растворяться в воде, если притяжение ионов решетки молекулами воды превосходит притяжение ионов решетки друг к другу, которое зависит от энергии кристаллической решетки минерала.

При исследовании ядерного методом магнитного резонанса воды, адсорбированной на рутиле, показано, ЧТО при температуре 77 Κ при мономолекулярном покрытии между молекулами воды и твердой поверхностью протекает интенсивное взаимодействие. Определенная при этом средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну гидроксильную группу, равна 21 А. В обычных условиях в ИК-спектре рутила обнаружено наличие полосы гидроксильной группы при 3680 см⁻¹.

Ильменит представляет собой достаточно прочный оксид. Поверхность ильменита покрыта соединениями типа гидроксидов. Поэтому с достаточным основанием можно провести аналогию поверхности рутила и ильменита с поверхностью диоксида титана, гидратированного и в значительной степени покрытого гидроксидами. Поскольку гидроксид титана обладает амфотерными свойствами, поэтому в зависимости от pH его диссоциация описывается уравнением:

 $Ti(OH)_4$ \rightleftarrows TiO^{2+} + 2OH⁻ + 2H₂O (в кислой среде),

 H_4 TiO₄ \rightleftharpoons 2H⁺ + TiO₃^{2−} + H₂O (в щелочной среде).

Существенное значение приобретают электрические явления на поверхности раздела минералы–водная фаза, связанные с возникновением разности электрических потенциалов на границе твердая поверхность–жидкость и образованием двойного электрического слоя (ДЭС).

Одним из параметров, характеризующих состояние двойного электрического слоя, является электрокинетический дзетта-потенциал (ξ-потенциал).

ξ-потенциал большинства минералов из группы силикатов и оксидов в воде имеет отрицательное значение, что свидетельствует об избытке отрицательных ионов во внутренней обкладке ДЭС. Электрокинетические потенциалы некоторых минералов приведены в таблице 1.4.

Минералы	рН среды	ξ, мВ
Перовскит	7,7	-13,6
Ильменит		
коренной	7,5	-25,0
россыпной	7,5	-7,2
Рутил	7,5	-32,0
Лопарит	7,7	-15,0
Сфен	7,5	-42,0
Амфиболы-пироксены	7,8	-5
Кальцит	8,0	+12

Таблица 1.4 - Электрокинетический потенциал минералов в дистиллированной воде

Все титановые минералы в воде заряжены отрицательно. С повышением pH среды растет их отрицательный ξ-потенциал, достигая максимума у рутила – 50, ильменита – 40 при pH=11. В кислой среде (pH=4) ξ-потенциал ильменита уменьшается по абсолютной величине, сохраняя отрицательный заряд. При pH=4 происходит перезарядка поверхности и повышение положительного ξ-потенциала до 8 мВ при pH=3, а затем понижение и вторичная перезарядка поверхности при pH=2. Характер изменения ξ-потенциала поверхности рутила и ильменита одинаков в кислой среде. Различаются они значением pH, при котором перезаряжаются их

поверхности: у рутила при pH=5,2, а у ильменита в более кислой области при pH=3,3 [46, 47].

Анализ зависимостей электрокинетического изменения потенциала И растворимости минералов, а также амфотерный характер поверхности основных позволяет представить реальную поверхность их титановых минералов BO пульпе следующим образом. флотационной Большинство рассматриваемых минералов титана представляет собой сложные оксиды типа ABO₃ или MeO×TiO₂, которым должны быть свойственны признаки и особенности составляющих их компонентов. Принимая это во внимание и основываясь на имеющихся исследованиях свойств титана, можно предположить, что твердая поверхность сильно гидратируется за счет физической адсорбции воды, а также химического взаимодействия. Центрами адсорбции воды на поверхности TiO₂ являются гидроксидные группы, обнаруженные в ИК-спектрах поглощения пленок из диоксида титана. Наличие структурной воды на поверхности, сохраняющейся даже при высоких температурах, указывает на прочную связь ее с поверхностью. Это дает основание для подтверждения существования на такой поверхности различных по составу гидроксокомплексов. $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^+$. В кислой среде гидроксидные соединения поверхностные титана, обладающие свойствами основания, способствуют образованию катионов TiO²⁺. Происходит также адсорбция активных и очень подвижных катионов водорода, за счет чего общий отрицательный заряд поверхности минералов снижается. Наблюдаемое повышение отрицательного ξ-потенциала титановых минералов в щелочной среде обусловливается, с одной TiO₃²⁻ возникновением анионов В результате стороны, диссоциации гидроксокомплексов по кислотному типу и, с другой стороны, - адсорбцией гидроксидных ОН-ионов [46].

Переход из кристаллической решетки титановых минералов в раствор в слабокислой и кислой средах катионов основных и изоморфных элементов – железа, кальция, магния и др. – является причиной увеличения отрицательного заряда. В

результате одновременно протекающие и конкурирующие процессы приводят при pH от 3 до 6 к перезарядке поверхности титановых минералов. Начало растворения минералов в сильнокислой среде и значительный переход в раствор катионов титана является одновременно и началом нового состояния их поверхности.

Подтверждением вывода о природе электрокинетических свойств поверхности титановых минералов и потенциалопределяющих ионов являются данные о влиянии pH на ξ -потенциал суспензии кристаллического диоксида титана рутильной модификации в водных растворах. При pH < 3 в среде серной кислоты частицы заряжены положительно (ξ = +47,6 мВ), в щелочных средах их заряд отрицательный, возрастающий от –28,7 при pH=4 до –72,5 мВ при pH=12. Результаты определения ξ -потенциала поверхности диоксида титана объясняются диссоциацией поверхностных

-Ті-ОН групп і в различных средах.

После кислотной обработки и отмывки до нейтральной среды для всех минералов отрицательный электрокинетический потенциал существенно повышается. С увеличением расхода кислоты при обработке минералов возрастает абсолютное значение ξ-потенциала (таблица 1.5).

Расход H ₂ SO ₄		Отмывка до рН	Электрокинетический		
кг/т	г/л	o mullina do pri	потенциал, мВ	показатель, мВ	
0	0	6,6	-5,6	0	
2,0	0,2	6,9	-12,6	7,0	
5,0	0,5	6,8	-29,5	23,8	
7,5	0,75	6,75	-33,2	27,6	
10,5	1,0	6,6	-45,3	38,7	

Таблица 1.5 - Влияние расхода кислоты на электрокинетический потенциал

перовскита

Предварительная обработка рутила и ильменита соляной, серной и плавиковой кислотами переводит поверхность минералов в более флотационно-активную форму. Анализ кислого фильтрата показывает, что при сернокислотной и солянокислотной обработке (концентрация кислоты 40-50 г/л) с поверхности рутила в раствор переходит примерно 2,5 г/т железа, а катионы титана не обнаруживаются; при обработке плавиковой кислотой (расход 40 г/т) в раствор переходит 3,5 г/т железа и 52 г/т ТіО₂.

Выполненные измерения электрокинетического потенциала показывают, что рутил после кислотной обработки и отмывки меняет знак потенциала. Процесс сернокислотной обработки рутила можно представить следующим уравнением:

 $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

В кислой среде поверхность рутила выделяет ионы OH^- и заряжается положительно. При высоких концентрациях серной кислоты происходит растворение минерала. Поскольку поверхность рутила заряжается положительно, то во внешней обкладке двойного электрического слоя преимущественно находятся анионы серной кислоты, т.е. имеет место вторичная адсорбция ионов SO_4^{2-} . В связи с тем, что соединение TiOSO₄ хорошо диссоциирует, в воде по уравнению

 $TiOSO_4 \rightarrow TiO^{2+} + SO_4^{2-}$,

то закрепление анионов в этом случае непрочное, и при отмывке они удаляются, а при флотации замещаются анионами собирателя. При обработке рутила серной и соляной кислотами с помощью радиоактивных изотопов (35 S и 36 Cl) показано, что после тщательной отмывки минералов водой закрепления ионов SO₄^{2–} и Cl[–] на поверхности минерала не происходит. Однако при этом не восстанавливается прежнее значение потенциала, поверхность остается положительно заряженной. На поверхности возможно образование промежуточных продуктов гидролиза TiO(H₂O)₄²⁺, TiO(OH)(H₂O)₂²⁺ и др. Положительный заряд поверхности облегчает закрепление олеат-ионов и на катионных участках с образованием на поверхности гидрофобных соединений, обеспечивающих активную флотацию рутила. На поверхности ильменита, кроме того, может происходить отщепление катионов железа:

 $FeTiO_3 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + FeSO_4 + 3H_2O_7$

 $Ti(SO_4)_2 + H_2O \rightleftharpoons TiOSO_4 + H_2SO_4.$

При концентрации соляной и серной кислот 40-50 г/л с поверхности ильменита переходит в раствор до 60 г/т железа, а при обработке плавиковой кислотой (40 г/л) 60 г/т железа и 185 г/т TiO₂. Это подтверждается результатами измерения электрохимического потенциала ильменита. При погружении ильменитового электрода в кислый раствор скачок потенциала составляет ~300 мВ.

Селективное растворение катионов из кристаллической решетки минералов является одним из существенных свойств смешанных оксидов и осуществляется за счет различия в значениях энергий диссоциации оксидных связей, которые равны для Ti - 0,64, Fe - 3,86 и Ca - 0,48 кДж/моль, что обусловливает переход в раствор в основном катионов железа, затем кальция и титана. Как правило, в водных вытяжках титановых минералов при pH=3-8, т.е. в условиях их обычной флотации, присутствуют ионы железа (ильменит, рутил и ильменорутил), ионы кальция (перовскит, лопарит и сфен), ионы редкоземельных элементов (перовскит, лопарит, сфен и ильменорутил). Катионы титана, тантала и ниобия находятся в растворе после обработки минералов плавиковой кислотой или при pH < 3.

Из сопутствующих минералов рассмотрим поверхность кальцита, амфиболов и пироксенов.

Кальцит, положительно заряженный при средних значениях pH, становится отрицательно заряженным при pH > 1,0. По-видимому, в сильнощелочных средах гидроксид-ионы OH⁻ начинают проникать из внешнего и диффузного слоев во внутреннюю обкладку двойного электрического слоя, изменяя тем самым заряд поверхности. Кислые и нейтральные среды, в которых поверхность кальцита покрыта гидратированными и гидролизующимися продуктами типа CaSO₄, Ca(OH)₂, Ca(OH)⁺, Ca(HSO₄)⁺, обусловливают положительный ξ -потенциал.

Пироксены во всем интервале pH заряжены отрицательно, с минимумом заряда в диапазоне pH 6-8, равным 5 мВ. Определен ξ-потенциал диопсида в дистиллированной воде, величина которого составила –11,8 мВ. На основании многочисленных исследований поверхности силикатов, показавших наличие обильного слоя из гидроксильных групп даже в жестких условиях дегидратации, о поверхности амфиболов и пироксенов можно говорить как о поверхности гидроксилированной, на которой основными центрами специфической адсорбции реагентов являются свободные гидроксильные группы.

1.6.2 Особенности флотационного обогащения титановых руд

Флотация титановых руд (в том числе ильменита) представляет собой сложный процесс, который должен обеспечить:

– удаление примесей, в том числе кварца, циркония и др. компонентов;

– разделение на рутиловый и ильменитовый концентраты.

Принципиальная схема флотации титановой руды показана на рис. 1.19.

Разделение титановых руд проводят в три стадии:

выделение тяжелых минералов с получением смеси ильменита, рутила и циркона;

 извлечение циркона из концентрата титановых руд для обеспечения полноты выделения титана;

 – разделение титанового концентрата на индивидуальные компоненты: ильменит, рутил и циркон.

При однократном проведении флотации обогащение происходит постепенно, поэтому для достижения заданных значений концентрации и степени обогащения тяжелых минералов необходимо многократное повторение процесса [57, 58, 69].

В таблице 1.6 представлены стандарты качества ильменитового концентрата, приведенные из отраслевых стандартов (YS/T351-2015), выпущенные Министерством промышленности и информационных технологий Китайской Народной Республики.



Рисунок 1.19 – Принципиальная схема процесса флотации

Таблица 1.6. Химический состав полученного в Китае ильменитового концентрата различной степени обогащения (в пересчете на сухое вещество)

	ТіО ₂ , % мас. ТіО ₂ + Fe ₂ O ₃ + FeO, %		Содержание примесей ^а , % мас. (не				(не	
Качество	(не менее)	мас. (не менее)		T	бо	лее)	r	r
			CaO	MgO	Р	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	SiO ₂
Сорт 1	52	94	0,1	0,4	0,03	27	1,5	1,5
Сорт 2	50	93	0,3	0,7	0,05	27	1,5	2,0
Сорт ЗА	49	92	0,6	0,9	0,05	17	2,0	2,0
Сорт ЗВ	48	92	0,6	1,4	0,05	17	2,0	2,5
Сорт 4	47	90	1,0	1,5	0,05	17	2,5	2,5
Сорт 5	46	88	1,0	2,5	0,05	17	2,5	3,0

^a U + Th \leq 0,015 %; Cr₂O₃ \leq 0,1 %;

Содержание S: сорт I \leq 0,02 %, сорт II \leq 0,2 %; сорт III \leq 0,5 %.

Флотация является наиболее эффективным процессом обогащения ильменитовых руд и получения отвечающих требованиям стандартов качества ильменитовых концентратов (концентрация TiO₂ ≥ 47 %) [53, 54].

В процессе флотации ильменитовых руд наиболее важное значение приобретают реагенты, добавляемые для изменения гидрофобности минералов в системе. Из исходной руды необходимо провести удаление серы, поскольку в соответствии с требованиями содержание серы в обогащенном ильменитовом концентрате не должно превышать 0,2 % (Таблица 1.5). Еще одно требование для проведения флотации ильменитовых руд – необходимость предварительного удаления титаномагнетита и магнетита. Показано, что в присутствии титаномагнетита может:

– ухудшаться плавучесть ильменита, поскольку титаномагнетит обладает лучшей плавучестью, по сравнению с ильменитом;

– снижаться концентрация и степень извлечения ильменитового концентрата,
поскольку жильные титановые минералы, с прослойкой титаномагнетита, могут
загрязнять в ильменитовый концентрат;

- увеличивать расход реагентов [55-59].

В настоящее время процесс флотации в промышленном масштабе на стадии черновой обработки и очистки при получении ильменитового концентрата проводят в кислых средах при pH от 6 до 2,5. Для этого необходимо, чтобы коллектор обеспечивал хорошие флотационные свойства руды даже при высокой кислотности среды [46, 60, 61, 62, 63, 64]. В месторождениях, расположенных в Китае, титанаугит (титановая руда с высоким содержанием оксидов железа, кальция и кварца) является основным титановым минералом, сопутствующим ильмениту в процессе флотации, поскольку величина коэффициента поверхностного натяжения и свойства активных участков поверхности частиц такая же, как у и ильменита. Следовательно, можно предположить, что отделить ильменит от титанаугита намного труднее, чем от кварца.

В процессе флотации свойства поверхности минералов могут значительно варьироваться в зависимости от величины рН и количества добавляемых реагентов. При проведении химического анализа растворов, катионы металлов, находящиеся на поверхности ильменита, в основном Fe и Ti, могут образовывать различные оксисоединения в результате реакций гидроксилирования за счет изменения рН. На рис. 1.20 изображена комбинированная диаграмма растворимости Ti(OH)_{4(тв)} и Fe(OH)_{2(тв)} в зависимости от pH среды, на которой показано распределение активного компонента ильменита при различных значениях рН. Ионы титана и его производные оксисоединения являются основными активными центрами на поверхности ильменита, при pH меньше 3, а катионы Fe^{2+} и $Fe(OH)^+$ становятся основными активными центрами в диапазоне рН 6-8. В этих условиях возрастает концентрация анионов Fe(OH)₃⁻, которые постепенно становятся комплексных основным компонентом. В сильнощелочной среде на поверхности частиц ильменита могут адсорбция протекать реакции гидроксилирования И конкурентная между гидроксильными ионами и отрицательно заряженными частицами-собирателями, что приводит к ухудшению флотации ильменита [46-48, 52, 53, 65-67].



Рисунок 1.20 – Химический состав раствора ильменита в зависимости от рН

На рис. 1.21 приведены зависимости изменения концентрации образующихся на поверхности ильменита гидроксильных комплексов катионов от pH среды, а также для сравнения приведены аналогичные зависимости для титанаугита и кварца. Видно, что в кислых средах образуются гидорксокатионы, а в щелочных – гидроксоанионы. Отметим, что величина дзета-потенциала (изоэлектрической точки (IEP)) для ильмента, титанаугита и кварца изменяется в зависимости от pH (рисунок 1.17). Для трех образцов ильменита определены три различных IEP (4.2, 5.4 и 6.3), при этом среднее значение составляет 5,3. Сообщается, что в различных образцах ильменита значение IEP находится в диапазоне от 5 до 6. Величина 5,3 используется в качестве значения IEP ильменита при проведении исследований. Аналогичное значение IEP для титанаугита составляет 3,8, а IEP для кварца составляет 2,2. Значения IEP некоторых других минералов пустой породы – форстерита 2.8, оливин-пироксена 3.8 и тремолит-клинохлора 4 [46, 68].



Рисунок 1.21 – Схема химического состава поверхности ильменита (с двумя обычными жильными минералами)

На рис. 1.21 показано, что рН суспензии выше 5,3 ильменит будет заряжаться отрицательно, а некоторые коллекторы, такие как олеат натрия и бензогидроксамовая кислота, могут эффективно извлекать ильменит в пенную фазу в диапазоне pH 6-8 (олеат натрия) и 7-8,5 (бензогидроксамовая кислота). При проведении исследования показано, что при добавлении олеата величина дзета-потенциала и значение IEP ильменита изменятся в отрицательную сторону. В оптимальном диапазоне величин рН флотация ильменита определяется процессами хемосорбция, а электростатическое взаимодействие частиц маловероятно, поскольку частицы собирателя и ильменита имеют одинаковый отрицательный заряд. При рН суспензии меньше 5,3 может протекать процесс электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными частицами коллектора и положительно заряженными частицами ильменита. На основе результатов FTIR-спектрометрии показано, что при использовании в качестве коллектора олеата натрия процесс хемосорбции протекает при pH = 2-3. Таким образом, процессы хемосорбции и адсорбции могут протекать как в диапазоне pH IEP_{pure} ильменита, так и IEP_{олеат Na}, а величина IEP предельных кислот, а также олеата натрия, составляет примерно 2-3. Для других собирателей, таких как бензогидроксамовая кислота, необходимо проведение дальнейших исследований.

1.6.3 Реагенты, используемые в процессе флотации

Реагенты, в том числе собиратели, депрессанты и модификаторы pH, оказывают сильное влияние на свойства поверхности ильменита и сопутствующих ему породообразующих минералов при их разделении. В качестве модификатора pH, применяемого при флотации ильменита, чаще используется H_2SO_4 , а не HCl и HNO₃. Причина этого в том, что летучесть HCl и HNO₃ гораздо выше, по сравнению с H_2SO_4 , поэтому они оказывают более сильное воздействие на оборудование и экологию на обогатительных предприятиях. Кроме того, HCl и HNO₃ дороже по сравнению с H_2SO_4 .

Преимущества применения H₂SO₄ состоят не только в изменении pH раствора, но также в улучшении флотации ильменита за счет активирования поверхности его частиц. Выполнены исследования влияния кислоты и ее количества на процесс первичной флотации TiO₂ (рис. 1.22) [46, 53, 68].

Показано, что в процессе флотации при добавлении H_2SO_4 , HCl и HNO₃ степень извлечения ильменита возрастает. Однако при добавлении менее 3000 г/т H_2SO_4 получаются лучшие результаты, чем при использовании HCl и HNO₃. Хотя в среде HCl обеспечивается самая высокая степень извлечения ильменита, однако ее расход самый высокий – более 4000 г/т. Таким образом, H_2SO_4 является самым лучшим модификатором, по сравнению с HCl и HNO₃, поскольку при минимальном расходе H_2SO_4 обеспечивается самая высокая степень обогащения ильменита в процессе флотации. Принимая во внимание специфический эффект H_2SO_4 при флотации ильменита, ее использовали в качестве модификатора при проведении исследований по подготовки поверхности для улучшения флотационных свойств ильменита. Изучен механизм флотации ильменита в присутствии H_2SO_4 .



Рисунок 1.22 – Влияние количества добавляемой кислоты на процесс флотации

ильменита

Обычно при флотации ильменита в сопутствующей пустой породе находятся силикатные минералы, например кварц, титанаугит, пироксен и др., поэтому в качестве депрессантов используют жидкое стекло (Na₂SiO₃) [69], а также крахмал ((C₆H₁₀O₅)_n), щавелевую кислоту (C₂H₂O₄) и ее производные. Однако в некоторых промышленных технологиях получения ильменитового концентрата депрессанты не используют. Это связано с тем, что основные стадии процесса обогащения ильменита методом флотации проводят с использованием H₂SO₄ в качестве модификатора при pH < 4. При этом большая часть пустой породы не переходит в ильменитовый концентрат, и конечный продукт будет соответствовать требованиям по содержанию TiO₂ (в настоящее время более 47 %). Необходимо обратить внимание на то, что анионные коллекторы, например олеат натрия и бензо-гидроксамовая кислота, могут снижать величину дзета-потенциала и величину изоэлектрической точки (IEP) ильменита, а для кварца этот эффект практически отсутствует. Поэтому коллекторы гораздо легче взаимодействуют с ильменитом, чем с кварцем, и такая селективная адсорбция при флотации обеспечивает эффективность отделения ильменита от кварца [70, 71, 72]. Кроме того, при использовании в качестве собирателей предельных кислот и их солей, например олеата натрия, электростатическое взаимодействие также может способствовать процессу адсорбции собирателя на частицах ильменита [73, 74].

Различные типы коллекторов, применяемых в процессе флотации ильменита приведены в таблице 1.7. Видно, что при использовании коллекторов, относящихся к различным классам соединений, процесс флотации ильменита протекает в различных диапазонах pH, поэтому для разработки конкретной технологической схемы можно выбрать коллектор обеспечивающий флотацию ильменита в определенном диапазоне pH [75, 76, 77, 78, 79]. Отметим, что применяемые в кислых средах (при pH=3,5-4,5) коллекторы, например сукцинамат и сложные эфиры фосфорной кислоты, соответствуют современным промышленным требованиям обогащения ильменитового концентрата флотацией.

Коллектор	Класс	Оптимальный
	соединений	диапазон рН
Олеат натрия/олеиновая кислота (NaOl/HOl)	Предельные	6–8
	кислоты /мыла	
α- гидроксиоктил фосфиновая кислота (НРА)	Фосфорная	8,5–10
	кислота	
Этил-2-гексеновая гидроксамовая кислота	Гидроксамат	8–10
(EHHA)	Гидроксамат	7,5 - 8,5
Бензогидроксамовая кислота (ВНА)	Фосфорная	Acidic range (pH <
Додецилиминодиметилендифосфоновая	кислота	8)
кислота (DDDA)	Смешанный	
NaOl + BHA	коллектор	Around $pH = 6$
	Arsonic Acid	
Бензил арсоновая кислота (БАД)	Смешанный	3 – 4
NaOl + DAA (додециламина ацетат)	коллектор	5 – 7
	Смешанный	
Сукцинамат	коллектор	3,5 – 4,5
	Смешанный	
Сложные эфиры фосфорной кислоты (обычно	коллектор	2,0-5,5
модифицированные сульфатом сложного		
эфира спирта, сульфонатом нефти или	Фосфорная	
сукцинаматом)	кислота	
HOl + бромид лаурилтриметиламмония	Эфир амин	3,4
	Смешанный	
Стиролфосфоновая кислота (SPA)	коллектор	4 – 7
Ундецил пропиловый эфир амин		4 – 9
Кофейное масло (включая жирные кислоты и		6,7 – 2,8
полифенолы)		

Коллекторы на основе предельных кислот или их солей обладают высокой селективностью, поэтому их можно использовать в дальнейшем для обеспечения экономической эффективности процесса.

1.6.4 Технологические особенности флотации

Обогащение ильменитсодержащих руд в настоящее время проводят методами гравитационного обогащения, электромагнитной и электростатической сепарации и флотации.

На практике для повышения качества бедных руд и получения товарных концентратов обычно совмещают процессы гравитационной, магнитной сепарации и флотации [80]. Например, в Китае технологическая схема обогащения ильменита включает процессы предварительного концентрирования сырья методами высокоградиентной магнитной сепарации и последующей флотации.

При комбинированной использовании технологии пиро-И гидрометаллургического обогащения при переработке руд ванадийсодержащих титаномагнетитовых месторождений проводят совместное извлечение титана, ванадия и железа. Минералогический и количественный составы ильменитовых руд оказывают сильное влияние на выбор технологии обогащения, поэтому для обогащения ильменитовых руд месторождений, например расположенных в западной Финляндии, применяют методы высокоградиентной магнитной сепарации и флотации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что магнитную сепарацию можно использовать для удаления большей части пустой породы, такой как роговая обманка и сульфидные минералы, а при проведении последующей флотации можно получить соответствующий требованиям ильменитовый концентрат, содержащий 44-45,6 % TiO₂, со степенью обогащения 72,7-75 %. Из-за сложного состава железосодержащих и титановых минералов для получения тяжелой фракции

необходимо применять комбинированные процессы магнитной сепарации, измельчения и флотации [81].

Флотацию обогащения часто используют ДЛЯ мелкокристаллических ильменитовых руд с низким содержанием титана и сложным минералогическим составом [82]. Однако ильменитовые руды не обогащают только флотационным методом, поскольку в большинстве случаев перед флотацией необходимо провести процесс предварительного концентрирования. Технологии переработки ильменитовых руд из двух стадий, а именно: предварительное концентрирование и обогащение флотацией. Рассмотрим преимущества и недостатки этих технологий [83-85].

Модификация поверхности

Частицы ильменита и сопутствующие ему жильных породы имеют близкую структуру поверхности, поэтому разделить их достаточно сложно [86, 87]. Еще одна проблема при флотации ильменита – его высокая плотность и небольшое количество активных центров на поверхности частиц. Из диаграммы, показанной на рис. 1.19, активные центры, образующиеся на поверхности частиц представлены в виде гидроксидных комплексов ионов Fe или Ti в зависимости от pH раствора. В настоящее время модифицирование поверхности частиц считается эффективным методом улучшения флотации ильменита и селективности флотации. Предлагаемые методы модификации поверхности представлены на рис. 1.23 [88].

Активация поверхности частиц. При проведении флотации ильменита протекает процесс активации поверхности его частиц. В таблице 1.6 показаны результаты исследований процесса флотации ильменитовых руд с активацией поверхности частиц или без него [89].

Изучено влияние активации поверхности частиц на селективное выделение мелкодисперсных частиц ильменита из смеси ильменита с титанаугитом. В результате показано, что при активации поверхности в полученном ильменитовом концентрате содержание TiO₂ примерно может возрастать на 5 % при незначительном уменьшении

степени обогащения TiO₂ (таблица 1.8). Это показывает, что активирование поверхности можно использовать в качестве метода предварительной обработки улучшающего флотацию ильменита. Улучшение флотируемости ильменита и его селективное разделение подтверждается при проведении аналогичных исследований. В таблице 1.8 показано, что при использовании метода предварительной активации поверхности концентрация TiO₂ и степень его обогащения возрастают без использования депрессанта.



Рисунок 1.23 – Методы активации поверхности частиц ильменита и их схема

Одним из разумных объяснений Улучшение показателей флотации ильменита за счет активации поверхности можно объяснить тем, что такая обработка может способствовать окислению Fe²⁺ в Fe³⁺ на поверхности частиц ильменита и уменьшать количество активных центры ионов Ca и Mg в минералах пустой породы. Следовательно, возможно образование менее растворимого комплекса (FeOl₃, K = $10^{-29,7}$), полученного при взаимодействии Fe³⁺ и собирателем, по сравнению с ионами двухвалентного железа (FeOl₂, K = $10^{-15,5}$) [90, 91].

Гаолица 1.0	и т. сравнение результатов флотационного обогащения извженитовых руд е				
(+) или без (–) активации поверхности					
Концентрация		Концентрация	Степень		
ТіО2 в	Активация	Концентрация	обогащения	Дозировка реагентов	
материале		под в продукте	TiO ₂		
8,41-8,88 %	+	31,73 %	67,02 %	Коллектор CS 5000 г/т; депрессант	

68.28 %

80,6 %

78.3 %

26.7 %

25,6 %

21.2 %

11,1 %

OL-T1 1500 г/т

OL-T1 1500 г/т

масло 100 г/т

Коллектор CS 5000 г/т; депрессант

Коллектор олеат натрия 1000 г/т;

Коллектор олеат натрия 1000 г/т;

активатор Pb(NO₃)₂ 100 г/т;

депрессант Quebracho 80 г/т;

сосновое масло 100 г/т

активатор Pb(NO₃)₂ 100 г/т; сосновое

Таблица 1.8 – Сравнение результатов флотационного обогашения ильменитовых руд с

Микроволновое облучение. При проведении исследований показано, что при воздействии микроволнового излучения улучшаются флотационные свойства ильменита. При использовании такого метода предварительной обработки возможно значительное увеличение степени обогащения ильменита и его селективного отделения от сопутствующих минералов. В таблице 1.9 приведены результаты воздействия микроволнового флотационное излучения на разделение ильменитсодержащих руд. Показано, что в результате воздействия микроволнового излучения возрастает концентрация TiO₂ и степень обогащения ильменита в процессе флотации (~10-20 %).

Исследованы механизмы флотации ильменита после обработки частиц микроволновым излучением. В результате показано, что микроволновое облучение способствует:

- увеличению скорости процесса окисления Fe²⁺ в Fe³⁺;

- увеличению вероятности захвата частиц ильменита пузырьками воздуха;

- увеличению времени пребывания частиц ильменита в пенной фракции.

Таблица 1.9 – Сравнение результатов флотационного обогащения ильменитовых руд с активацией поверхности частиц микроволновым облучением (+) или без него (–)

Концентрация		Концентрация	Степень	
ТіО2 в	Активация	ТіО2 в	обогащения	Дозировка реагентов
материале		продукте	TiO ₂	
21,4–21,9 %	+	36,5 %	84,1 %	Олеат натрия 1500 г/т; силикат натрия
				1000 г/т
11,1 %	_	36,1 %	64,9 %	Олеат натрия 1500 г/т; силикат натрия
				1000 г/т
	+	20,81 %	76,2 %	Олеат натрия 1000 г/т; Pb(NO ₃) ₂ 100
				г/т; подкисленный силикат натрия
				1000 г/т; сосновое масло 100 г/т
	_	21,1 %	65,4 %	Олеат натрия 1000 г/т; Pb(NO ₃) ₂ 100
				г/т; подкисленный силикат натрия
				1000 г/т; сосновое масло 100 г/т

При воздействии микроволнового излучения подтверждается эффективность этого метода за счет увеличения флотируемости частиц ильменита, однако при проведении исследований механизма уделяется внимание процессу окисления Fe²⁺ в Fe³⁺, аналогичному процессу активации поверхности.

Исследовано влияние микроволнового излучения на процессы селективного нагревания и магнитной сепарации ильменита. Показано, что при воздействии микроволнового излучение увеличивается прочность связей в кристаллах ильменита. При этом улучшается отделение частиц ильменита от связанных с ними частиц пустой породы за счет их растрескивания. Скорость нагревания ильменита выше, чем частиц минералов пустой породы. В результате в этих частицах возникают термические напряжения, улучшающие процесс разделения [92].

Влияние добавок веществ. Этот процесс является одним из вариантов улучшения процесса флотации ильменита. При проведении исследований чаще всего используют добавки катионов свинца. Показано, что в присутствии катионов свинца возрастает степень извлечения ильменита при флотации, которая не зависит от типа применяемого коллектора (олеат натрия или бензогидроксамовая кислота). В таблице 1.10 приведены результаты процесса флотации с различными собирателями и добавками различных катионов. Показано, что при использовании коллектора олеата натрия и активатора Pb(NO₃)₃ концентрация TiO₂ и степень обогащения возрастают на 0,6 % и 18 % соответственно. Для коллектора α-гидроксиоктилфосфиновой кислоты (HPA) и активатора CuSO₄ незначительно снижается концентрация TiO_2 (на ~3%), однако степень обогащения ТіО2 значительно возрастает – до 78,2%. Показано, что при использовании коллектора бензогидроксамовой кислоты (ВНА) и активатора $Pb(NO_3)_3$ возрастает как концентрация TiO_2 , так и степень обогащения ильменитовой руды. Кроме того, в присутствии ВНА и Pb(NO₃)₃ во флотационном шламе значительно улучшаются показатели флотации ильменита. Аналогичные особенности характерны для процессов, происходящих при флотации шеелита (минерал CaWO₄) и касситерита (минерал SnO₂) с использованием коллектора ВНА и активатора $Pb(NO_3)_2$.

Механизм активации катионами свинца в процессе флотации ильменита можно объяснить следующими причинами:

 – при добавлении катионов свинца на поверхности ильменита создаются новые активные центры и образуется нерастворимый комплекс Pb-собиратель вместо комплекса-собирателя, содержащего катионы железа;

 в присутствии катионов свинца возрастает величина дзета-потенциала ильменита. В результате увеличивается интенсивность взаимодействия между ильменитом и коллектором за счет электростатических сил, что способствует адсорбции коллектора; – в процессе хемосорбции в результате активации катионов свинца образуется комплекс Fe-O-Pb, а при использовании коллектора с хелатирующей способностью в растворе могут образовываться комплексы Pb-собиратель, обладающие более мощный собирающий эффект для ильменита в процессе флотации.

Таблица 1.10 – Сравнение результатов флотации с (+) или без (-) с добавками ионов и различных коллекторов

Концентрация		Концентрация	Степень	
ТіО2 в	Активация	ТіО2 в	обогащения	Дозировка реагентов
материале		продукте	TiO ₂	
21,4-21,8 %	+	36,7 %	83 %	Олеат натрия 1000 г/т; силикат
				натрия 2400 г/т; Рb(NO ₃) ₂ 60 г/т
	-	36,1 %	65 %	Олеат натрия 1000 г/т; силикат
				натрия 2400 г/т
23,4 %	+	20,3 %	78,2 %	НРА 1200 г/т; жидкое стекло 600
				г/т; CuSO4 200 г/т
	_	22,8 %	56,3 %	НРА 1200 г/т; жидкое стекло 600
	+	20,4 %	93,9 %	г/т
				BHA 0,15 mM; Pb ²⁺ 0,05 mM;
				пенообразователь терпинеол 50
				µL/L; Pb ²⁺ и ВНА первый перед
				использованием для флотации
	+	15,7 %	65,9 %	BHA 0,15 mM/L; Pb ²⁺ 0,05 mM/L;
				пенообразователь терпинеол 50
	_	9,2 %	7,1 %	μL/L
				ВНА 0,2 mM/L; пенообразователь
				терпинеол 50 µL/L

Предполагается, что при использовании собирателя НРА при флотации ильменита активируются катионы меди (Cu²⁺). Это происходит при одновременном протекании ионного обмена, адсорбции гидроксидов металлов и окислительно-

восстановительных процессов. В результате за счет активации низкоактивной поверхности частиц ильменита обеспечивается возможность протекания процесса адсорбции коллектора.

Окислительный обжиг. В некоторых случаях в качестве альтернативного способа улучшения флотационных свойств для ильменита используют окислительный обжиг. Этот процесс предварительной обработки ильменита также может оказывать влияние на состояние поверхности частиц, аналогичное микроволновому излучению. В результате возрастает скорость окисления Fe²⁺ в Fe³⁺. Однако эффективность процессов термической обработки и окислительного обжига оказывается гораздо ниже, чем микроволнового излучения. После окислительного обжига увеличивается магнитная проводимость ильменита. В результате улучшаются показатели процесса электромагнитной сепарации ильменита.

Для улучшения флотационных свойств ильменита применяют и другие методы активации поверхности, например предварительное нагревание на воздухе, аэрация в воде, предварительная ультразвуковая обработка и очистка поверхности частиц истиранием. При обсуждении особенностей активации поверхности с использованием различных методов предварительной обработки можно обнаружить некоторые сходства:

– увеличение скорости окисления Fe²⁺ в Fe³⁺ и образование трудно растворимого гидрофобного слоя на поверхности ильменита;

– уменьшение количества активных центров (катионы Ca²⁺ и Mg²⁺) на поверхности минералов пустой породы.

Однако следует отметить, что описанные методы активирования поверхности в настоящее время находятся на стадии лабораторных исследований, и при их использовании в процессе флотации ильменита возникают сложности.

64

Глава 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Объектом исследования является ильменитовая руда месторождения Ха Тинь из Вьетнама. В работе проведены исследования по обогащению этой руды методами электростатической сепарации с помощью электростатического сепаратора ЭЛКОР-1, электромагнитной сепарации на электромагнитном валковом сепараторе ЭВС-10/5 и флотации с помощью флотационной машины ФМФ-3(л). Анализ на содержание основных компонентов в полученных образцах проводили рентгенофлюоресцентным методом с помощью спектрометра Thermo Scientific ™ ARL ™ QUANT'X EDXRF, предназначенного для количественного анализа макро- и микро-концентраций элементов в порошках, тонких пленках и жидкостях. Эта система EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) используется для элементного лабораторного анализа многокомпонентных образцов.

2.1 Характеристика объекта исследования

В таблицах 2.1 и 2.2 приведен химический состав ильменитовой руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам).

(Вьетнам)				
No	Элемент	Содержание, %		
1	Литий (Li)	0,0029		
2	Бериллий (Ве)	0,00046		

3

4

5

6

7

Магний (Mg)

Алюминий (Al)

Фосфор (Р)

Калий (К)

Скандий (Sc)

Таблица 2.1 – Химический состав ильменитовой руды месторождения Ха Тинь

0.20

2,47

0,19

0,047

0,0084

8	Титан (Ti)	>1
9	Хром (Cr)	0,14
10	Марганец (Мп)	0,96
11	Железо (Fe)	>10
12	Кобальт (Со)	0,0016
13	Никель (Ni)	0,0015
14	Meдь (Cu)	0,027
15	Цинк (Zn)	0,054
16	Галлий (Ga)	0,0032
17	Германий (Ge)	0,00035
18	Мышьяк (As)	0,0018
19	Селен (Se)	0,0021
20	Рубидий (Rb)	0,00031
21	Стронций (Sr)	0,0039
22	Иттрий (Ү)	0,057
23	Цирконий (Zr)	>1
24	Ниобий (Nb)	> 0,1
25	Молибден (Мо)	0,0011
26	Рутений (Ru)	< 0,00001
27	Серебро (Ад)	0,0026
28	Кадмий (Cd)	0,0056
29	Индий (In)	0,000096
30	Олово (Sn)	0,022
31	Сурьма (Sb)	0,0013
32	Теллур (Те)	< 0,00001
33	Цезий (Cs)	0,000031

Продолжение Таблицы 2.1

67

Окончание Таблицы 2.1

34	Барий (Ва)	0,0043
35	Лантан (La)	0,085
36	Церий (Се)	> 0,1
37	Празеодим (Pr)	0,020
38	Heoдим (Nd)	0,074
39	Самарий (Sm)	0,012
40	Европий (Еи)	0,00089
41	Гадолиний (Gd)	0,011
42	Тербий (Тb)	0,0017
43	Диспрозий (Dy)	0,0092
44	Гольмий (Но)	0,0021
45	Эрбий (Er)	0,0075
46	Тулий (Tm)	0,0012
47	Иттербий (Yb)	0,010
48	Лютеций (Lu)	0.0017
49	Гафний (Hf)	> 0,01
50	Тантал (Та)	0,0086
51	Вольфрам (W)	0,012
52	Рений (Re)	< 0,000001
53	Таллий (Tl)	0,000030
54	Свинец (Рb)	0,078
55	Висмут (Ві)	0,00027
56	Торий (Th)	0,042
57	Уран (U)	0,016

1	Кремний (Si)	4,52
2	Титан (Ті)	27,8
3	Ванадий (V)	0,044
4	Железо (Fe)	14,1
5	Цирконий (Zr)	9,23
6	Ниобий (Nb)	0,11
7	Церий (Се)	0,18
8	Гафний (Hi)	0,17

Таблица 2.2 – Концентрация макрокомпонентов в ильменитовой руде месторождения Ха Тинь (Вьетнам)

Гранулометрический состав частиц ильменитовой руды приведен в таблице 2.3 и на рис. 2.1.

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав частиц ильменитовой руды

N⁰	Размер	Масса руды, г	Содержание, %	Концент % ТіО ₂	рация, ZrO ₂	Распред ТіО ₂	целение, % ZrO ₂
1	+0,5-1	91	4,54	0,046	0,010	0,44	0,62
2	+0,25-0,5	318	19,37	0,049	0,009	2,13	2,38
3	+0,125- 0,25	1311	65,54	0,114	0,022	16,79	19,69
4	+0,074– 0,125	61	3,06	6,34	0,865	43,47	36,15
5	+0,045- 0,074	22	1,12	11,36	2,573	28,60	39,36
6	+0,02- 0,045	11	0,54	1,444	0,133	1,74	0,97

7	+0,01- 0,02	14	0,69	0,622	0,027	0,96	0,25
8	-0,01	103	5,16	0,507	0,008	5,87	0,56
	Исходная руда	2000	100	0,445	0,073	100	100

Все частицы имеют размер менее 1 мм. Размер основного количества частиц находится в диапазоне –0,25 + 0,045 мм. Содержание частиц размером <0,045 мм не превышает 6,39 %.



Рисунок 2.1. – Распределение частиц ильменитовой руды по размерам

69

Окончание Таблицы 2.3



Минералогический состав исходной руды представлен на рис. 2.2.



2.2. Электростатический сепаратор ЭЛКОР

При проведении исследований с использованием метода электростатической сепарации применяли электростатический сепаратор ЭЛКОР-1 с изменяющейся полярностью высоковольтных электродов. Основные технические характеристики сепаратора приведены в таблице 2.4.

При прохождении падающего на заземленный ротор материала через электрическое поле (рис. 2.3) проводящие частицы в течение короткого промежутка времени приобретут заряд ротора (знак заряда которого противоположен знаку потенциала активного электрода) и будут отскакивать от ротора в направлении активного электрода. Непроводящие частицы поляризуются и за счет полярной ориентации будут притягиваться ротором и отталкиваться активным электродом. Установке разделительную перегородку между магнитной и немагнитной фракциями обеспечивается хорошее разделение частиц.

Таблица 2.4 – Технические характеристики электростатического сепаратора ЭЛКОР-1

Показатель	Величина
Производительность, кг/ч	50
Крупность исходного материала, мм, не более	0,04-5,0
Температура обрабатываемого материала, не более, °С	125
Диаметр осадительного электрода (барабана), мм	240
Длина осадительного электрода (барабана), мм	250
Частота вращения осадительных электродов, мин ⁻¹	55-370
Напряжение на высоковольтных электродах, кВ, регулируемое	3-40
Полярность высоковольтных электродов	изменяемая
Количество получаемых продуктов (ячеек)	10
Общее энергопотребление кВт, не более	2,5
Напряжение питания	3×380 В, 50 Гц
Габаритные размеры, мм	
длина·× ширина × высота	$630 \times 1032 \times 846$
Масса, кг	180

2.3 Электромагнитный валковый сепаратор ЭВС-10/5

Сепаратор предназначен для сухого разделения слабомагнитных руд и материалов на магнитные и немагнитные компоненты.



72

Рисунок 2.3 – Принцип работы электростатического сепаратора: а) схема; б) внешний вид;

 устройство подачи обогащаемой руды; 2 – заземленный ротор; 3, 5 – электроды, на которые подается напряжение; 4 – перегородка для удаления немагнитной фракции; I – пустая порода: II – смешанный материал; III – целевой компонент

Основные технические характеристики сепаратора приведены в таблице 2.5.

Характеристика	Значение
Крупность исходного материала, мм, не более	2
Максимальная магнитная индукция в рабочей зоне, Тл, не менее	1,7
Диаметр рабочей части валка, мм	100
Длина рабочей части валка, мм	50
Крупность исходного материала, мм, не более	2
Мощность электродвигателя, кВт	0,18
Мощность, потребляемая электромагнитной системой, кВт, не более	0,5
Частота вращения валка, об/мин	70
Габаритные размеры, мм (длина×ширина×высота)	540×340×570

Таблица 2.5 - Технические характеристики электромагнитного сепаратора ЭВС-10/5
Принцип работы электромагнитного сепаратора показан на рис. 2.4.



Рисунок 2.4 – Принцип работы электромагнитного сепаратора: а) схема; б) внешний вид:

• – магнитная фракция; О – немагнитная фракция

2.4 Флотационная машина ФМФ-3(л)

Принцип действия и внешний вид флотационной машины изображены на рис. 2.5.



Рисунок 2.5 – Принцип действия флотационной машины: a) схема; б) внешний вид: 1 – импеллер; 2 – полый вал; 3 – успокоители; 4 – пеносъемник

Предварительно подготовленная исходная пульпа поступает камеру флотационной машины. По вертикальному трубопроводу, совмещенному с валом импеллера в нижнюю часть эжектируется воздух, который обеспечивает перемешивание пульпы и образование пены. Образующийся пенный продукт (концентрат) отводится из верхней части, а камерный продукт (пульпа) – из нижней части флотационной машины.

Флотационная машина предназначена для проведения флотации как в периодическом, так и в непрерывном режиме работы. Флотационная машина ФМФ-3(л) имеет съемную прозрачную камеру объемом 3 литра.

В конструкции эжектирующего блока импеллера предусмотрено самовсасывание воздуха и создание высокого разряжения за лопатками импеллера, за счет которого увеличивается эффективность аэрации пульпы и улучшается диспергирование воздуха.

Основные технические характеристики флотационной машины ФМФ-3(л) приведены в таблице 2.6.

Параметры	Значение
Вместимость камеры, л	3
Диаметр импеллера, мм	55
Мощность электродвигателя привода импеллера, кВт	0,18
Мощность электродвигателя пеногона, кВт	0,009
Габаритные размеры, мм (длина×ширина×высота)	540×350×650
Масса флотомашины, кг, не более	32

Таблица 2.6 – Технические характеристики флотационной машины ФМФ-3(л)

2.5 Macc-спектрометр ELAN 9000 PerkinElmer SCIEX

Масс-спектрометр ELAN 9000 предназначен для измерения элементного и изотопного состава проб растворов, твердых веществ и газов (рис 2.6).



Рисунок 2.6 – Масс-спектрометр ELAN 9000

Масс-спектрометр ELAN 9000 работает по принципу ионизации атомов пробы с последующим разделением образующихся ионов по их атомной массе.

Масс-спектрометр ELAN 9000 представляет собой стационарный лабораторный прибор. Его конструкция состоит из следующих основных устройств:

- системы ввода, предназначенной для ввода анализируемого образца в прибор. Состоит из перистальтического насоса, распылителя и распылительной камеры;

- генератора;

- плазменной горелки, применяемая для ионизации образца;

- интерфейса, соединяющего плазменную горелку, работающую при атмосферном давлении, с масс-спектрометрической частью прибора, работающей при высоком вакууме;

- вакуумной системы на основе турбомолекулярного насоса и двух форвакуумумных насосов, обеспечивающая вакуумирование ионной оптики, квадруполя и детектора;

- системы фокусировки ионов в пучок;

- квадруполя – устройства, применяемого с качестве масс-фильтра, для разделения ионов по отношению массы к заряду;

- системы детектирования для измерения потоков ионов, пролетевших через квадруполь;

- контроллера, обеспечивающего управление прибором и обработку результатов измерений.

Конструкция генератора, горелки и интерфейса устраняет «паразитные» разряды в зоне интерфейса.

В модели 9000 установлен один квадруполь-анализатор. Сигнал регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя, который может работать одновременно как в режиме счета импульсов, так и в аналоговом режиме. Предусмотрено автоматическое переключение режимов измерения в одном сканировании, обеспечивающее динамический диапазон более 10⁹.

Управление процессом измерения и обработки выходной информации осуществляется через компьютер (через интерфейс GPIB) с помощью специального программного пакета. С использованием этого пакета программ осуществляется настройка прибора, построение градуировочных зависимостей на основе анализа стандартных образцов, оптимизация параметров прибора, управление его работой, обработка информации, печать и запоминание результатов анализа. Во всех частях программы, в которых требуется какой-либо ввод, предусмотрено необходимое установочное значение, принимаемое программой по умолчанию и соответствующее стандартным методикам. Поэтому для проведения анализа достаточно в методе анализа задать лишь необходимые для определения элементы.

2.6 Спектрометр ARL EQUINOX 100 XRD & ARL QUANT'X XRF instruments

Энергодисперсионный спектрометр Thermo Scientific[™] ARL[™] QUANT'X (рис. 2.7) предназначен для измерения концентрации веществ методом дифракции

рентгеновских лучей (EDXRF). Для проведения анализа EDXRF-методом используют излучение Cu-Ka (1,54 Å), возбуждающее линию Fe-Ka (1,94 Å) и индуцирующее флуоресценцию рентгеновских лучей, приводящую к возникновению шумовых паттернов XRD. Для устранения шумов используют излучение Co-Ka (1,79 Å) или перед детектором устанавливают PVC-фильтр, поглощающий паттерны с низкой энергией.

В спектрометре для определения энергии входящего излучения используется высокочувствительный кремниевый дрейфовый детектор (SDD), следовательно, им можно измерять все элементы начиная с Na (Z = 11) до U (Z = 92). Он оснащен Rh или Ag лампой мощностью 50 BT, которая может работать при напряжении до 50 кB. Преобразование спектров в концентрации элементов проводили с помощью универсального пакета программ UniQuant с использованием фундаментальных параметров (FP).



Рисунок 2.7 – Спектрометр ARL EQUINOX 100 XRD & ARL QUANT'X XRF

Методика проведения анализа образцов ильменита после их обогащения

Для проведения измерений EDXRF-методом образцов ильменитовой руды и продуктов ее обогащения измеряли их отражение в течение 15 мин под действием Си-Ка излучения с PVC-фильтром для уменьшения флуоресценции Fe, а также излучения Со-Кα. Таким образом определяли концентрацию четырех компонентов – титана, железа, алюминия и кремния.

Перед проведением анализа выполняли калибровку спектрометра. Для этого подготавливали стандартные образцы титана, железа, алюминия и кремния из соответствующих оксидов. Масса каждого образца составляла 5 г. Эти образцы тщательно перемешивали и по 2 г каждого образца помещали в специальные кюветы, дно которых выполнено из специальной отражающей пленки.

Качественный и количественный анализ проводили с использованием программного обеспечения MDI JADE 2010 с базой данных ICDD PDF4 +. Перед проведением исследований EDXRF-методом образцы массой по 2 г помещали в специальную кювету. Измерения проводили сериями по 6 образцов.

2.7 Атомно-эмиссионный спектрометр Thermo Scientific iCAP 6300 Duo

Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) предназначен для проведения качественного, полуколичественного и количественного элементного анализа самых разнообразных объектов (рис. 2.8).

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии, который реализован в данном приборе, предполагает перевод анализируемого образца в раствор, который затем распыляется в мелкодисперсную аэрозоль и вводится в аргоновую плазму, где атомизируется при температуре 7000-8000 К.

Источник возбуждения спектров – индуктивно-связанная плазма мощностью 750-1350 Вт, в которой сжигаются компоненты исследуемого вещества.

Спектрометр позволяет определять концентрацию в водной среде до 60 химических элементов. Диапазон определяемых элементов: Li-N, Na-S, K-Se, Rb-Mo, Ru-I, Cs-Nd, Sm-Bi, Th, U, Pu.



Рисунок 2.8 – Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo

Предел измерения от 1 ppm до 100 % с погрешностью не более нескольких ppm. Пределы обнаружения в твёрдых объектах 10⁻¹-10⁻⁵ % мас., в растворах 10-10⁻⁴ мг/л для разных элементов. Точность определения до 0,5 % от измеряемой величины.

Предусмотрена возможность измерения интенсивности аналитических линий в диапазоне 166-867 нм. Оптическое разрешение – 0,007 нм на длине волны 200 нм.

Глава 3. ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ (ВЬЕТНАМ) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ

Для изучения эффективности использования электростатической сепарации выполнены исследования по распределению целевых компонентов (титана и железа) и основных примесей (кремния, циркония и алюминия) исходной ильменитовой руды между 10-ю ячейками электростатического сепаратора. Проведены две серии исследований в которых ильменитовую руду предварительно обогащали на электромагнитном сепараторе и без проведения предварительного обогащения.

3.1. Влияние напряжения между электродами сепаратора на эффективность разделения магнитных и немагнитных компонентов при использовании исходной руды

При проведении исследований порцию исследуемой руды массой 1100 г помещали в приемный лоток электростатического сепаратора, в котором при напряжениях между электродами, равных 25; 27,5; 30 и 35 кВ осуществляли разделение на магнитную и немагнитную фракции. Результаты исследований представлены на рис. 3.1-3.5.

Показано, что целевые компоненты – титан и железо, распределяются с 4-ой по 6-ую ячейках, причем при увеличении напряжения на сепараторе содержание титана и железа уменьшаются с 59 до 28 % и с 48 до 25 % соответственно. Содержание этих компонентов с 8-ой по 10-ую ячейки не изменяется при увеличении напряжения и не превышает 9 %.

Поведение примесей принципиально отличается от целевых компонентов. Например, с ростом напряжения на электродах от 25 до 35 кВ содержание кремния в 4-6-ой ячейках падает с 47 до 15 %, но оно одновременно возрастает с 18 до 34 % в 8-10-ой ячейках сепаратора.



Рисунок 3.1 – Изменение содержания титана в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества):

напряжение между электродами 1–25 кВ; 2–27,5 кВ; 3–30 кВ; 4–35 кВ



Рисунок 3.2 – Изменение содержания железа в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества): напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35



Рисунок 3.3 – Изменение содержания кремния в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества):





Рисунок 3.4 – Изменение содержания циркония в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества): напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35



Рисунок 3.5 – Изменение содержания алюминия в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества): напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35

Цирконий гораздо хуже, чем кремний отделяется от целевых компонентов, хотя распределяется аналогично кремнию. Так, при увеличении напряжения на электродах в диапазоне 25-35 кВ концентрация циркония уменьшается с 53 до 22 %, соответственно увеличиваясь 8-10-ой ячейках с 10 до 21 %. Аналогичные значения у кремния примерно в 1,5 раза выше.

Алюминий распределяется аналогично кремнию и цирконию. Например, с ростом напряжения от 25 до 35 кВ между электродами сепаратора содержание алюминия падает с 48 до 16 % в 4-6-ой ячейках и одновременно возрастает с 16 до 31 % в 8-10-ой ячейках. Поведение алюминия аналогично кремнию, а распределение циркония протекает примерно в 1,6 раз с меньшей эффективностью.

Таким образом можно сделать вывод о том, что с увеличением порядкового номера немагнитного компонента (примеси) его распределение при использовании метода электростатической сепарации ухудшается. Поэтому для улучшения показателей разделения необходимо использовать комбинированные методы обогащения, например сначала отделить магнитные компоненты методом электромагнитной сепарации, а затем провести дообогащение применяя электростатическую сепарацию.

3.2. Эффективность разделения компонентов руды предварительно обогащенной методом электромагнитной сепарации

В процессе обогащения ильменитовых руд, предварительно обогащенных методом электромагнитной сепарации, установлено, что при увеличении напряжения между электродами сепаратора с 25 до 35 кВ изменяется распределение основных компонентов титановых минералов (титана и железа) в 10-ти ячейках сепаратора (рис. 3.6 и 3.7). Показано, что Ті и Fe распределяются в ячейках с 3 по 6 в зависимости от приложенного напряжения. Распределение этих компонентов практически не изменяется при 30 кВ и более. Поэтому для обеспечения эффективности разделения напряжение, подаваемое на электростатический сепаратор, должно быть не менее 30 кВ.



Рисунок 3.6 – Изменение содержания титана в ячейках сепаратора в предварительно обогащенном методом электромагнитной сепарации продукте: напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35



Рисунок 3.7 – Изменение содержания железа в ячейках сепаратора в предварительно обогащенном методом электромагнитной сепарации продукте: напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35

Поведение основных примесей ильменитового концентрата – кремния, циркония и алюминия в процессе обогащения методом электростатической сепарации показано на рисунках 3.8-3.10. С увеличением напряжения между электродами сепаратора с 25 до 35 кВ область выделения оксидов кремния и циркония (рисунки 3.8 и 3.9) смещается от 4-6 ячеек к 8-10 ячейкам. Это позволяет обеспечить высокую эффективность отделения этих компонентов от титана и железа.

Отделить оксид алюминия от целевых титановых минералов гораздо сложнее. При увеличении напряжения между электродами сепаратора с 25 до 30 кВ алюминий, по-прежнему, выделяется вместе с основными минералами в 4-6 ячейках сепаратора. Только при увеличении напряжения до 35 кВ пик выделения алюминия смещается к 8-10 ячейкам (рисунок 3.10) [93].

Таким образом с учетом поведения основных компонентов примесей титановых минералов для их отделения от целевых компонентов, входящих в состав ильменита

и рутила, необходимо поддерживать напряжение между электродами сепаратора не менее 35 кВ [94, 95].



Рисунок 3.8 – Изменение содержания кремния в ячейках сепаратора в предварительно обогащенном методом электромагнитной сепарации продукте: напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35



Рисунок 3.9 – Изменение содержания циркония в ячейках сепаратора в предварительно обогащенном методом электромагнитной сепарации продукте: напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35



Рисунок 3.10 – Изменение содержания алюминия в ячейках сепаратора в предварительно обогащенном методом электромагнитной сепарации продукте: напряжение между электродами, кВ: 1–25; 2–27,5; 3–30; 4–35

Дальнейшее увеличение концентрации титана в целевой фракции необходимо проводить другими методами, например, используя различия во флотационной способности компонентов. На завершающем этапе отделение ильменита от рутила в обогащенном продукте необходимо проводить методом электромагнитной сепарации, позволяющем отделить обладающий магнетизмом ильменит от немагнитного рутила.

Глава 4. ОБОГАЩЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ (ВЬЕТНАМ) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

4.1 Влияние силы тока на процесс электромагнитной сепарации

Для проведения исследований использовали навеску ильменитовой руды равную 100 г. При проведении электромагнитной сепарации получают магнитный (+) и немагнитный (–) продукты. Магнитная фракция обогащается ильменитом, а в немагнитной остается рутил с примесями. Изменение количества магнитной и немагнитной фракций при различных силах тока показана в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций при различных силах тока

Сипа тока I. А	Изменение ко	оличества, %
	Магнитная фракция	Немагнитная фракция
2	0,5	98,59
3	0,5	98,19
4	1	97,1
5	3,62	94,35
6	9,12	88,65
7	20,4	77,36
8	31,93	65,77
9	42,43	55,18
10	49,5	48,36
11	54,21	43,28
12	54,3	43,22

(+) магнитная фракция; (-) немагнитная фракция

С увеличением силы тока (I, A) в сепараторе возрастает масса полученной магнитной фракции. На рис. 4.1 показана зависимость изменения массы магнитной и немагнитной фракций от силы тока. Процесс магнитной сепарации начинается при величине силы тока I = 5 A. Максимальное значение степени обогащения достигается при I = 11 A, а при более высокой силе тока эффективность процесса практически не изменяется [96, 97].



Рисунок 4.1 – Влияние силы тока на эффективность магнитной сепарации: 1 – магнитная фракция; 2 – немагнитная фракция

Результаты анализа магнитной фракции при увеличении силы тока от 5 до 12 А представлены в таблице 4.2. Концентрации TiO_2 , ильменита, рутила и степень их обогащения изменяется в зависимости от условий проведения процесса. При низкой силе тока, равной 5 А, концентрация TiO_2 и ильменита имеют максимальные значения 47,33 и 77,53 %. При этом степень обогащения минимальна – 6,62 и 1,95 % соответственно. Наоборот при высокой силе тока (11 А) степень обогащения титана и

ильменита приобретает максимальное значение 85,72 и 33,30 %, а концентрация титана и ильменита становятся минимальными 42,72 и 67,03 %. При дальнейшем увеличении силы тока значения этих величин практически не изменяются [98].

ΙA	Концент	рация, %	(Степень обогащения, %					
1, 11	Ti (+)	Fe (+)	Ti _{общ}	Fe	Ті ильменит	Ті _{своб (рутил)}			
5	32,36	28,673	5,82	10,17	10,17	2,48			
6	32,12	27,628	12,71	21,55	21,55	5,91			
7	32,09	26,954	24,24	40,14	40,14	12,01			
8	32,0	26,321	36,93	59,74	59,74	19,40			
9	32,08	24,949	48,47	74,32	74,32	28,59			
10	32,08	22,880	58,84	82,76	82,76	40,45			
11	31,334	21,268	65,37	87,49	87,49	48,37			
12	31,508	21,249	65,74	87,41	87,41	49,07			

Таблица 4.2 – Концентрация и степень обогащения компонентов ильменитовой руды в магнитной фракции

Влияние силы тока на концентрации титана, железа и их степени обогащения в магнитной фракции приведено на рис. 4.2 а,б и в Приложении А. Показано, что с увеличением силы тока концентрация титана постепенно уменьшается. При I = 11 A, степень обогащения титана достигает ~67 %. Таким образом ~33 % титана будет находиться в немагнитной фракции. Степень обогащения железа в магнитной фракции достигает ~85 %, поэтому магнитная сепарация является эффективным методом обогащения ильменита. В результате получаемый продукт загрязнен примесями. Поэтому необходимо определить условия, при которых в магнитной фракции количество примесей будет минимальным [99].

На рис. 4.3 показано, что для получения ильменита с низким содержанием примесей процесс магнитной сепарации необходимо проводить при низкой силе тока (менее 11 А).



Рисунок 4.2 – Концентрация (а) и степень обогащения (б) титана, железа в магнитной фракции при различных силах тока:

1 – титан; 2 – железо

Аналогичные результаты для немагнитной фракции показаны в таблице 4.3 и на рис. 4.4 а,б. При увеличении силы тока возрастает концентрация рутила, и соответственно уменьшается концентрация ильменита. Это означает, что при большой силе тока можно получить рутил более высокой степени чистоты. С другой стороны, при увеличении силы тока концентрация рутила увеличивается, а концентрация TiO₂ не уменьшается. Общая концентрация титана в магнитной фракции возрастает из-за попадания рутила в нее.

При силе тока 11 А концентрация рутила в немагнитной фракции приобретает максимальное значение – 18,4 %, однако степень обогащения титана в немагнитной фракции снижается до 32,19 %.



Рисунок 4.3 – Степень обогащения титана при различных силах тока: 1 – общая, 2 – в виде ильменита, 3 –в виде рутила в магнитной фракции

Таблица 4.3 -	- Концентрация и	степень	обогащения	компонентов	исходной	руды в
]	немагнит	ной фракци	И		

ΤΔ	Концен	грация, %	Степень обогащения, %					
1, 7 1	Ti (-)	Fe (-)	Ti _{общ}	Fe	Ті ильменит	Ті своб (рутил)		
5	27,56	13,33	94,18	90,47	89,83	97,52		
6	27,266	12,43	87,29	80,34	78,45	94,09		
7	26,66	10,68	75,76	65,46	59,86	87,99		
8	25,783	8,35	63,07	49,91	40,26	80,60		
9	24,7	6,24	51,53	33,91	25,68	71,41		
10	23,35	4,96	41,16	20,72	17,24	59,55		
11	22,92	4,20	33,12	13,30	12,51	51,63		
12	22,68	4,23	33,13	13,90	12,59	50,93		

При I = 11А концентрация TiO₂ в немагнитной фракции достигает ~25 % при степени обогащения ~32 %. Концентрация рутила возрастает до ~18 % при степени обогащения ~65 %. При этом концентрация и степень обогащения ильменита не изменяются и составляют ~14 % от массы извлеченного из руды ильменита (рисунки 3.4 и 3.5) [100].



Рисунок 4.4 – Изменение концентрации (а) и степени обогащения (б) титана, ильменита и рутила в немагнитной фракции от силы тока:

а) концентрации: 1 – титана; 2 – железа; б) степень обогащения титана: 1 – общая; 2
 – ильменита; 3 – рутила (свободный титан)

Как и в случае с магнитной фракцией, немагнитная фракция обогащается рутилом в процессе магнитной сепарации. Эффективность процесса обеспечивается при силе тока более 11 А.

Для оценки эффективности процесса магнитной сепарации при различных силах тока проведено сравнение изменения концентрации ильменита и рутила магнитной и немагнитной фракциях (таблица 4.4).

В магнитной фракции:

– концентрация TiO₂ увеличивается с 34 до 43 %. При этом концентрация ильменита возрастает с 42 до 67 %, а концентрация рутила уменьшается с 12 до 7 %;

– степень обогащения титана достигает 67 %, ильменита – 85 % и рутила – 33 %.
Для немагнитной фракции:

– концентрация TiO₂ в продукте снижается с 34 до 25 %. При этом концентрация ильменита уменьшается с 42 до 14 %, а концентрация рутила увеличивается с 12 до 18 %;

– степень обогащения титана достигает 32 %, при этом 14 % ильменита и 65 % рутила извлекаются из руды.

Таким образом, ильменит находится в основном в магнитном продукте, а рутил – в немагнитном продукте. Разделение этих минералов протекает с высокой эффективностью. Для увеличения концентрации ильменита в продукте необходимо провести многократную магнитную сепарацию получен рутил более высокой концентрации.

Таблица 4.4 – Сравнение концентрации и степени обогащения ильменита и рутила в магнитной и немагнитной фракциях при различной силе тока

	Магнитная фракция					Немагн	итная фракц	ИЯ
	концентра	ция, %	Степень об	огащения, %	концентр	концентрация, %		богащения, %
I, A	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил
5	72,93	15,55	9,53	2,97	36,45	25,41	90,47	97,03
6	68,40	17,53	19,66	7,36	34,55	24,26	80,34	92,64
7	62,95	20,35	34,54	16,32	31,71	21,92	65,46	83,68
8	59,91	21,95	50,09	26,82	28,09	19,17	49,91	73,18
9	60,22	21,77	66,09	34,92	22,38	17,05	33,91	65,08
10	59,49	22,15	79,28	43,13	16,18	14,90	20,72	56,87
11	57,21	23,32	86,70	51,64	12,12	12,67	13,30	48,36
12	56,81	23,52	86,10	52,08	12,67	12,55	13,90	47,92

Таким образом при силе тока, равной 11 А, достигаются оптимальные значения для проведения процесса разделения рутила и ильменита. Чтобы получить продукты более высокой степени чистоты, необходимо использовать дополнительные стадии магнитной сепарации или проводить это процесс совместно с другими методами обогащения.

4.2 Влияние количества стадий магнитной сепарации на процесс обогащения ильменита

В п. 4.1 показано, что при однократном проведении процесса магнитной сепарации не достигается полнота очистки ильменита от примесей. Необходимо проведение повторных стадий обогащения. Однако для обеспечения полноты выделения ильменита из руды, необходимо провести первую стадию обогащения при I = 11 А. После этого повторное обогащение проводят в несколько стадий, в результате ильменит практически полностью переходит в магнитную фракцию.

4.2.1 2-х стадийный процесс магнитной сепарации

На 1-ой стадии проводят магнитную сепарацию при I = 11 A (рис. 4.5). На 2-ой стадии процесс повторяют несколько раз постепенно уменьшая силу тока с 10 до 5 A. По окончании исследований в магнитных и немагнитных фракциях анализируют концентрацию титана, ильменита и рутила и определяют эффективность обогащения.

Показано, что концентрация титана и ильменита при I = 8, 9, 10 А не изменяется, а степень обогащения в этих условиях стремится к максимальной величине. Кроме того, для обеспечения экономической эффективности при I = 10 А затраты на проведение процесса будут больше, чем при I = 9 А. Таким образом, 2-ую стадию магнитной сепарации необходимо проводить I = 9 А.



Рисунок 4.5 – Схема 2-х стадийного процесса магнитной сепарации

Изменение концентрации целевых компонентов и степени обогащения представлено в таблице 4.5, на рис. 4.6 и 4.7 и в Приложении Б. Показано, что при I = 5A концентрация TiO_2 в продукте может достигать ~48 % при степени обогащения ~ 33 %, что соответствует концентрации ильменита ~ 73 % при степени обогащения ~ 46 %. При уменьшении силы тока увеличивается концентрация титана и ильменита в обогащенном продукте. Наоборот, при уменьшении силы тока, концентрация титана и ильменита и ильменита в обогащенном продукте уменьшается. Таким образом, чтобы увеличить степень обогащения и концентрацию титана в продукте, необходимо многократно повторять процесс магнитной сепарации.

	Концен	трация, %	Степень обогащения, %			
I, A	Ti (+)	Fe (+)	Fe	Ti _{общ}	Ті ильменит	Ті _{своб} (рутил)
11-5	33,188	29,108	68,43	52,96	68,43	31,44
11-6	33,022	26,072	78,45	67,45	78,45	52,15
11-7	32,564	24,796	87,43	77,94	87,44	64,75
11-8	32,309	25,248	94,96	82,49	94,97	65,15
11-9	32,236	25,091	96,73	84,36	96,74	67,16

Таблица 4.5 – Концентрации целевых компонентов и степень обогащения при проведении 2-х стадийного процесса магнитной сепарации



Рисунок 4.6 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 2-х стадийном процессе магнитной сепарации в зависимости от силы тока:

а) количество: 1 – немагнитной фракции; 2 – магнитной фракции; б) степень

обогащения, %: 1 – титана; 2 – железа, %



Рисунок 4.7 –Зависимость изменения степени обогащения TiO₂ и от силы тока в 2-х стадийном процессе магнитной сепарации:

степень обогащения: 1 – общая, 2 – в виде ильменита, 3 –в виде рутила

4.2.2 3-х стадийный процесс магнитной сепарации

Схема 3-х стадийного процесса магнитной сепарации приведена на рис. 4.8.



Рисунок 4.8 – Схема 3-х стадийного процесса магнитной сепарации

Для проведения 3-ей стадии магнитной сепарации, используют фракцию, предварительно обогащенную при I = 11 и 9 А. На 3-ей стадии процесс проводят при величинах I = 8, 7, 6 и 5 А.

Изменение концентраций титана, ильменита, рутила и их степени обогащения приведены в таблице 4.6 и Приложении В.

Зависимости изменения количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 3-х стадийном процессе магнитной сепарации от силы тока приведены на рис. 4.9. Зависимости изменения концентраций титана и железа от силы тока в 3-х стадийном процессе магнитной сепарации показаны на рис. 4.10.

При проведении исследований показано, что при I = 5 А:

– концентрация TiO₂ в магнитной фракции увеличивается с 44 до 49 %, что соответствует степени обогащения TiO₂, равной 43 %;

	Концент	рация, %	Степень обогащения, %			
I, A	Ti (+)	Fe (+)	Fe	Ti _{общ}	Ті ильменит	Ті своб (рутил)
11-9-5	33,047	29,143	70,35	61,08	70,35	43,41
11-9-6	32,875	28,341	79,81	70,90	79,81	53,89
11-9-7	32,871	28,655	87,61	76,96	87,61	56,64
11-9-8	32,877	28,649	87,59	76,98	87,59	56,72

Таблица 4.6 – Концентрации титана, ильменита, рутила и их степени обогащения при проведении 3-х стадийного процесса магнитной сепарации



Рисунок 4.9 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 3-х стадийном процессе магнитной сепарации в зависимости от силы тока:

а) количество: 1 – немагнитной фракции; 2 – магнитной фракции; б) степень обогащения, %: 1 – титана; 2 – железа, %



Рисунок 4.10 – Зависимость изменения концентраций титана и железа от силы тока в 3-х стадийном процессе магнитной сепарации:

1 – титан; 2 – железо

– концентрация ильменита в магнитной фракции также возрастает с 70 до 76 %,
 что соответствует степени обогащения ильменита 55 %;

- основные показатели 3-х стадийного намного выше, чем 3-х стадийного.

Оптимальные значения показателей 2-х стадийного процесса при I = 5 A: концентрация TiO_2 в продукте достигает 48 %, степень обогащения 33 %. Аналогичные значения 3-х стадийного процесса при I = 6 A: концентрация TiO_2 в магнитной фракции достигает 48 %, степень обогащения 52 %. Таким образом, эффективность 3-х стадийного процесса выше, чем 2-х стадийного.

Показано, что при I = 7А получаются наилучшие результаты:

количества титана и железа в магнитной фракции достаточно высокие – 47 и 75 % (рис. 4.9 а);

– степень обогащения титана и ильменита также высокие по сравнению со значениями, полученными при I = 8 и 6 A (рис. 4.9 б);

– концентрации титана и железа при I = 7 А практически не изменяются по сравнению с процессами, проведенными ранее (рис. 4.10).

Для изучения эффективности проведения магнитной сепарации выполнены исследования 4-х стадийного процесса и показана необходимость его проведения.

4.2.3 4-х стадийный процесс магнитной сепарации

На рис. 4.11 показана схема 4-х стадийного процесса магнитной сепарации. После магнитной сепарации при I = 11, 9 и 7 А, проведена 4-ая стадия обогащения при I = 5 и 6 А.



Рисунок 4.11 – Схема на 4-х стадийного процесса магнитной сепарации

Результаты исследований приведены в таблице 4.7, на рис. 4.12 (a, б) и 4.13 и Приложении Г.

Показано, что:

– при I=5 A концентрация TiO₂ в продукте достигла ~51 %, степень обогащения 53 %;

– при I = 6 А аналогичные значения составили ~50 и 65 % соответственно;

– при I = 5А концентрация ильменита в продукте достигла ~79 %, степень извлечения 55 %;

- при I = 6 A аналогичные значения составили 78 и 68 %;

- концентрации титана и железа практический не изменяются при I выше 5,5 А.

Таблица 4.7 – Концентрации титана, ильменита, рутила и их степень обогащения при проведении 4-х стадийного процесса магнитной сепарации

	Концент	грация, %	Степень обогащения, %			
I, A	Ti (+)	Fe (+)	Fe	Ті _{общ}	Ті ильменит	Ті _{своб} (рутил)
11-9-7-5	32,652	30,806	64,50	60,13	64,51	46,73
11-9-7-5,5	32,639	30,248	76,00	72,12	76,00	60,26
11-9-7-6	32,634	30,202	79,05	75,12	79,05	63,09
11-9-7-6,5	32,644	30,164	78,95	75,14	78,95	63,49



Рисунок 4.12 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 4-х стадийном процессе магнитной сепарации в зависимости от силы тока:

а) количество: 1 – немагнитной фракции; 2 – магнитной фракции; б) степень обогащения, %: 1 – титана; 2 – железа, %

На рис. 4.12 показано изменение концентрации магнитной фракции (а) и степени обогащения (б) в зависимости от силы тока после каждой из 4-х стадий магнитной сепарации. Установлено, что на каждой последующей стадии процесса концентрация магнитной фракции возрастает. Например, после 2-ой стадии обогащения, концентрация титана в магнитной фракции, равная ~81 %, больше, чем после первой стадии (~58 %). С увеличением количества стадий сепарации концентрирование магнитного продукта происходит при меньшей силе тока. Так, после 4-ой стадии концентрация магнитной фракции составляет ~75 % уже при 6,5 A (рис. 4.13), а в 2-х стадийном процессе 75 %-ное обогащение достигается при токе не менее 7,5 А.

Концентрация и степень обогащения титана (η_{тi}) (рис. 4.14 a, б) падает от предыдущей стадии сепарации к последующей. Например, после 1-ой стадии η_{тi} равна ~66 % при 11 A, а после 4-ой стадии она не превышает 32 % при 6,5 A. Причина этого в резком увеличении концентрации титана при многократном повторении процесса обогащения.

Сравнивая зависимости степени обогащения от силы тока для титана и железа (рис. 4.15) можно сделать вывод о том, что получаются сопоставимые друг с другом зависимости. На этом основании можно сделать вывод о том, что в обогащенную фракцию титан переходит в виде ильменита.

Таким образом, концентрация TiO_2 и ильменита в полученной фракции не изменяется с увеличением числа стадий обогащения, но степень извлечения титана при 6 А гораздо выше, чем при 5 А. При концентрации TiO_2 во фракции ~50 % и высокой степени извлечения ~68 % обеспечивается необходимая концентрация TiO_2 в ильменитовой фракции. На 4-ой стадии магнитной сепарации при I = 6А процесс завершается и концентрации компонентов в дальнейшем не изменяются.

4.3 Выбор условий выделения рутила из немагнитной фракции

Магнитную сепарацию проводили по методике, использованной при обогащении ильменита для получения магнитной фракции.



Рисунок 4.13 – Зависимость изменения концентраций титана и железа от силы тока в 4-х стадийном процессе магнитной сепарации:

1 – титан; 2 – железо







Рисунок 4.15 – Сравнение изменения степени обогащения титана и железа от силы тока после каждой из 4-х стадий магнитной сепарации

После обогащения немагнитной фракции при I = 11 А, повторную магнитную сепарацию проводили при I = 12 и 13 А (таблица 4.8) и Приложение Д.

	Концентр	ация во	Степень обогащения (-), %				
ТА	фракции	r (–), %					
1, A	Ti (–)	Fe (-)	Fe	Ti _{общ}	Ті ильменит	Ті _{своб (рутил)}	
11	21,92	4,47	17,46	17,46 100		82,54	
11-12	21,81	3,89	14,62	95,52	14,62	80,90	
11-13	21,80	3,78	13,88 93,49 13,88 79,61				

Таблица 4.8 – Концентрации целевых компонентов и степень обогащения немагнитной фракции при проведении 2-х стадийной магнитной сепарации

Эффективность процесса оценивали при проведении анализа полученной в процессе немагнитной фракции. С увеличением силы тока до 11 и 12 А концентрации титана и железа уменьшаются (рис. 4.16 а). Степень обогащения титана, рутила и ильменита с увеличением силы тока постепенно снижается (рис. 4.16 б).

Кроме того, при обогащении образуются очень малые количества продуктов, что свидетельствует о низкой скорости протекания процесса. В магнитной фракции очень высокая концентрация титана, поэтому ее можно возвратить на обогащение при I = 11 A.

Таким образом, в процессе магнитной сепарации образуется смесь титансодержащих компонентов, поэтому для получения рутила высокой чистоты необходимо применять альтернативные методы обогащения.



а) концентрация: 1 – титана; 2 – железа; б) степень обогащения: 1 – суммарная; 2 – ильменита; 3 – рутила

Рисунок 4.16 – Зависимость изменения концентраций титана и железа (a) суммарной степени обогащения титана, ильменита и рутила (б) в немагнитной фракции от силы тока после 1-ой стадии сепарации

4.4 Предлагаемая схема переработки ильменитовой руды методом магнитной сепарации

Для проведения магнитной сепарации ильменитовой руды использовали образец массой 1 кг. Этот процесс состоит из 4-х стадий:

1) при I = 11 А достигают максимальной степени обогащения ильменита;

2) при I = 9 А из ильменита удаляют слабо магнитную фракцию и постепенного увеличивают концентрацию титана;

3) при I = 7 А обогащают слабо магнитную фракцию рутилом;

4) при I = 6 А достигают максимальной степени выделения ильменита из исходной руды.

Схема обогащения ильменитовой руды приведена на рис. 4.17. Она состоит из 4-х стадий обогащения магнитной фракции (концентраты 1, 2 и 3) и 2-х стадий обогащения немагнитной фракции (хвосты 1). В магнитной фракции концентрируется ильменит, а в немагнитную переходит рутил.

Сначала проводят магнитную сепарацию 1 исходной ильменитовой руды при силе тока I = 11 А. Получают магнитную (концентрат 1) и немагнитную (хвосты 1) фракции массой 550 г и 450 г соответственно.

Концентрат 1 обогащают еще 3 раза. При этом получают концентраты 2, 3 и конечный ильменитовый концентрат.

Из хвостов 1 методом магнитной сепарации получают концентрат 4 и хвосты 5.

Хвосты 2, 3, 4 и 5 возвращают в процесс и проводят магнитную сепарацию при I = 11 А.

В магнитном продукте концентрация Ті увеличивается с 20,66 (в исходной руде) до 30,11 % (на 9,5 %). В немагнитном продукте (хвостах) содержится 14,8 % Ті.

Содержание целевых компонентов в концентратах и хвостах в процессе магнитной сепарации приведено в таблицах 4.9 и 4.10.

Масса, концентрация и степень обогащения титана в концентратах на различных стадиях обогащения приведена на рис. 4.18.

Проба	Руда	K ₁ (+)	K ₂ (+)	K ₃ (+)	ИК (+)
Масса, г	1000	550	460	390	335
C _{Ti} , %	27,8	31,31	32,04	32,65	32,81
C _{Fe} , %	14,1	21,71	24,65	27,71	30,27
Степень обогащения, %	100	61,94	53,02	45,80	39,54
C TiO ₂ , %	46,33	52,18	53,40	54,42	54,68

Таблица 4.9 – Содержание целевых компонентов в концентратах в процессе

магнитной сепарации

Таблица 4.10 – Результаты анализа концентрации целевых компонентов в хвостах в процессе магнитной сепарации

Проба	Хвосты 1	Хвосты 2	Хвосты 3	Хвосты 4
Macca, г	440	80	62	48
C _{Ti} , %	22,54	24,88	25,15	25,59
C _{Fe} , %	4,59	6	7	11
Степень обогащения, %	35,67	7,16	5,61	4,42
C_TiO ₂ , %	37,57	41,47	41,92	42,65


Рисунок 4.17 – Предлагаемая схема процесса магнитной сепарации



Рисунок 4.18 – Масса, концентрация и степень обогащения титана в концентратах на различных стадиях обогащения

Массу полученных продуктов тпрод определяли по уравнению:

 $m_{\text{прод}} = m_{\text{ильм}} + m_{\text{хв}},$

где:

тильм – масса конечной полученной ильменитовой руды, г;

m_{хв} – общий объем собранных хвостов, включая хвосты 1, 2, 3 и 4, г.

В результате получили ильменитовый концентрат массой 335 г, с концентрацией TiO₂ более 50 % и степенью обогащения титана ~40 %.

Состав образующихся в процессе хвостов не изменялся: концентрация Ti > 22%; Fe > 5%, их масса составила 630 г. Их направляют на обогащение флотацией для получения рутила.

Выделение титана из немагнитной фракции (из хвостов 1-4) с высоким содержанием Si и Zr целесообразно проводить другим методом. Например, для этого можно использовать метод флотации.

Таким образом процесс обогащения ильменитовой руды методом магнитной сепарации состоит из 4-х основных стадий, которые проводят при постепенном уменьшении силы тока с 11 до 6 А. Процесс состоит из двух основных этапов:

1) для выделения максимального количества титана и ильменита из руды магнитную сепарацию проводят при высокой силе тока I = 11 и 9 А;

2) для получения продуктов с максимальными концентрацией и степенью обогащения магнитную сепарацию проводят при низкой силе тока I = 7 и 6 А.

В результате из ильменитовой руды получают ильменитовый концентрат, содержащий более 50 % TiO₂ со степенью извлечения титана ~40 %.

Немагнитные продукты (хвосты) образующиеся на каждой стадии обогащения, объединяют и возвращают на первую стадию магнитной сепарации.

Немагнитные продукты, полученные после 2-й, 3-й и 4-й стадий магнитной сепарации, а также немагнитный продукт, полученный на 1-й стадии при I = 11 A, можно в дальнейшем обогащать методом флотации.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ (ВЬЕТНАМ)

5.1 Влияние времени проведения процесса на эффективность обогащения

Время – ключевой параметр процесса флотации. Определив его можно рассчитать размеры как лабораторной, так и промышленной флотационной машины.

Для проведения процесса флотации ильменитовой руды в качестве коллектора использовали олеат натрия (NaOl). Процесс флотации осуществляли следующим образом. На весах взвешивали пробу исходной руды массой 100 г и 1-2 г NaOl. Полученную смесь тщательно перемешивали в течение 3-х минут. Воду для проведения процесса флотации очищали на установке методом обратного осмоса. Во флотационную машину наливали 1 л воды с температурой 22-25 °С и подготовленную пробу. добавляли предварительно После перемешивания полученной смеси в течение 3-5 мин во флотационную машину добавляли еще 2 л воды так, чтобы общий ее объем составил 3 л. Процесс флотации проводили при барботировании воздуха с помощью эжектирующего блока импеллера. В процессе вспенивания частицы руды переходят в пену, которую собирали в верхней части аппарата и с помощью специальных лопаток удаляли в сборную емкость. По окончании процесса флотации получали отдельно пенный и камерный продукты, из которых фильтрованием выделяли твердую фазу, высушивали и взвешивали.

На рис. 5.1 показаны основные стадии процесса флотации: перемешивание пробы в воде, начало процесса, образование пены и удаление пенного продукта. Для определения времени процесса флотации и выбора оптимального его значения через 1, 3, 5, 8 10, 12 и 15 минут отбирали пробы пенного продукта и определяли в них количество твердого компонента и концентрации титана и железа [101].

Изменение концентрации и степени обогащения титана в пенной фракции от времени флотации представлены в таблице 4.1 и на рис. 5.2. Показано, что большая

часть флотации происходит только за 8 минут. При этом концентрация TiO₂ в пенном продукте возрастает с 30,45 % до 37,13 %. Необходимо отметить, что количество полученного продукта со временем уменьшается.



Рисунок 5.1 – Основные стадии процесса флотации:

а) перемешивание пробы в воде; б) начало процесса; в) образование пены; г)
 удаление пенного продукта



Рисунок 5.2 – Влияние времени на эффективность флотации при pH=6-7; $C_{\text{NaOl}} = 0,36 \text{ г/л}:$

1 – концентрация титана в пенной фракции, %; 2 – степень обогащения титана, %

время, мин	Степень обогащения титана, %*	Концентрация С _{ті} , %
1	21,84	30,36
3	40,08	30,95
5	57,91	30,96
7	71,35	30,99
9	76,80	30,50
11	77,59	29,96

Таблица 5.1 – Изменение концентрации и степени обогащения титана в пенный продукт от времени флотации

 11
 //,39
 27,70

 * Степень обогащения рассчитана на основе количества титана в исследуемой руде

Наибольшая степень обогащения, равная 77 %, достигается за 9 мин флотации. Однако концентрация титана в продукте постепенно снижается из-за попадания в него большего количества примесей. Таким образом, оптимальное время флотации превышает 9 мин, а наилучшие показатели достигаются через 8 мин после начала процесса [102].

5.2 Влияние количества NaOl на эффективность обогащения

В процессе флотации олеат натрия (NaOl) используют в качестве вспенивателя и собирателя (коллектора) для выделения частиц руды в пенную фракцию. Концентрация NaOl является важным параметром, поскольку она влияет на способность к пенообразованию и на время проведения процесса. Если концентрация NaOl слишком велика, то процесс обогащения протекает быстро, но из-за слишком большого количества пены вместе с целевыми компонентами руды в пенной фракции будут присутствовать другие примеси. Это приведет к тому, что степень извлечения титана будет высокой, а содержание TiO₂ в нем – низким. Если концентрация NaOl слишком мала, то пенообразующая способность снижается, время проведения процесса сокращается, количество полученной пенной фракции

уменьшается, что влияет на эффективность процесса. Поэтому концентрация NaOl является одним из основных параметров процесса флотации.

Для проведения исследований использовали 4 образца ильменитовой руды массой по 20 г, в которые добавляли 0,27; 0,54; 0,81 и 1,08 г NaOl. Полученные смеси тщательно перемешивали в течение 3-х минут. Затем каждый из образцов (по отдельности) помещали во флотационную машину и смешивали с водой (объем 3 л). При этом NaOl растворялся в воде с образованием пенной фазы. Концентрация NaOl в растворах составила 0,09; 0,18; 0,27 и 0,36 г/л соответственно. Исследования проводили при pH~7. Для корректировки кислотности среды использовали растворы 1 М NaOH и 0,8 M H₂SO₄.

В таблице 5.2 и на рис. 5.3 показаны результаты изменения концентрации и степени обогащения титана в пенной фракции от концентрации NaOl.

C _{NaOl} , г/л	Степень обогащения Ті, %*	C _{Ti} , %
0,09	30	23,14
0,18	60	26,66
0,27	74	29,65
0,36	78	31,01
0,45	77	30,86

Таблица 5.2. Изменение концентрации и степени обогащения титана в пенной фракции от концентрации NaOl

* Извлечение рассчитано на основе количества титана в исследуемой руде

В растворе NaOl с концентрацией 0,09 г/л количество пены очень мало. На поверхности водной фазы образуется тонкая пленка из пены. Частицы ильменитовой руды, переходящие из водного раствора в пенную пленку, не удерживаются в ней и переходят обратно в водную фазу. Процесс разделения происходит очень медленно. Из-за плохого разделения количество примесей в пенной фракции увеличивается. В пенную фракцию переходит только ~24 % твердой фазы от ее исходного количества, а степень извлечения в нем не превышает 20 %.



Рисунок 5.3 – Влияние концентрации NaOl на эффективность флотации: при pH=6-7; τ=10 мин:

1 – концентрация титана в пенной фракции, %; 2 – степень обогащения титана, %

При концентрации NaOl, равной 0,18 г/л, количество (объем) пенной фракции возрастает. Частицы ильменитовой руды начинают удерживаться слоем пены. В этих условиях время процесса флотации не превышает 3-х мин. Степень извлечения титана через 3 мин флотации достигла 61 %, а содержание твердой фазы в нем составило ~36 %.

С увеличением концентрации NaOl в растворе до 0,27 г/л и 0,36 г/л образуется достаточное для проведения флотации количество пенной фракции, которое остается постоянным в течение 10 мин. Скорость образования пенной фракции высокая степень извлечения титана более 80 %, а содержание твердой фазы во фракции более 37 % [103].

Количество NaOl, необходимое для проведения процесса флотации, зависит от кислотности рабочей среды. При величине pH = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 выполнены исследования по изучению влияния кислотности среды на количество

добавляемого NaOl. Показано (рис. 5.4), что в нейтральной и щелочной средах (при pH = 6-9) для обеспечения высокой скорости образования пены в раствор объемом 3 л достаточно добавить 1 г NaOl, а с увеличением кислотности среды при pH = 5 и 4 количество NaOl возрастает до 2,5 г и 3 г соответственно.



Рисунок 5.4 – Влияние кислотности среды на количество NaOl в процессе флотации

Процесс флотации (появление пены) начинается только при pH=3. При pH=2 пена вообще не образуется. Поэтому при увеличении кислотности среды необходимо использовать большее количество NaOl. Чем ниже pH среды (чем выше ее кислотность), тем большее количество NaOl необходимо добавлять в раствор.

Таким образом процесс флотации протекает только при концентрации NaOl не менее 0,27 г/л. Степень обогащения может достигать 80 % при концентрации титана в пенной фракции ~31 %. Процесс флотации ильменитовой руды лучше проводить в слабокислой или нейтральной средах (при pH = 6-7).

5.3 Влияние кислотности среды

Кислотность среды сильно влияет на эффективность обогащения ильменитовых руд. Диапазон pH может изменяться в широких пределах в зависимости от месторождения и состава руды. На разных рудных участках одного месторождения состав руды может изменяться, поэтому диапазон pH также будет различным. Поэтому необходимо выбрать оптимальную величину кислотности, при которой степень обогащения титана (η_{Ti}) в пенной фракции будет максимальной.

Кислотность среды влияет как на образование пенной фракции за счет добавления определенного количества NaOl, так и на эффективность процесса за счет выделения титановых минералов в обогащенную фракцию.

При проведении исследований в нейтральной и щелочной средах концентрация NaOl составляла 0,36 г/л (1,08 г NaOl на 3 л раствора и 20 г ильменитовой руды). В кислой среде концентрацию NaOl (рис. 5.4) увеличивают до 0,72-0,108 г/л (2,0-3,0 г NaOl на 3 л раствора и 20 г ильменитовой руды). Степень обогащения титана (рис. 5.5) в диапазоне 5,4 < pH \leq 8 изменяется от 7 до 78 %. При этом при 6,5 \leq pH < 7,5 (зависимость 3) степень обогащения принимает максимальное значение и составляет ~ 78 %. При pH \geq 8 (зависимость 4) степень обогащения резко снижается, а при pH = 8,5 процесс флотации вообще не протекает, хотя количество образующейся пены очень велико. Поэтому лучше всего флотацию проводить при pH = 7. В этих условиях степень обогащения ~ 78 %, а концентрация TiO₂ возрастает с 30 до 50 % [104].

Выполнены исследования по изучению влияния концентрации олеата натрия (c_{NaOl}) на степень обогащения титана, результаты которых представлены в таблице 4.3 и на рис. 5.6.

Показано, что с увеличением концентрации c_{NaOl} степень обогащения титана возрастает. Однако в кислых средах (в диапазоне pH= 4-5) увеличение η_{Ti} происходит очень медленно.





Рисунок 5.5 – Изменение степени обогащения титана (η_{Ti}) в зависимости от времени при различных pH

	1				
C _{NaOl} ,	Степень обогащения титана				
г/л	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7	pH = 8
0	0	0	0	0	0
0,09	0	6	25	30	8
0,18	0	11	52	60	10
0,27	2	16	68	74	11
0,36	5	21	75	78	12
0,45	9	28	76	77	13
0,54	14	35			
0,63	20	43			
0,72	27	52			
0,81	35	59			
0,9	42	62			
0,99	46	63			
1,08	47	63			
1,17	47	63			

Таблица 5.3 – Изменение степени обогащения титана от концентрации олеата натрия

Например, при pH=4 (зависимость 1) с ростом с_{NaOl} от 0,2 до 1,0 г/л степень обогащения увеличивается с 0,2 до 43,5 % (всего лишь 217,5 раз). В аналогичных условиях при pH=5 (зависимость 2) степень обогащения титана в ильменитовой руде повышается с 0,05 до 62,3 % (1246 раз) при концентрации NaOl 0,9 г/л.



Рисунок 5.6 – Изменение степени обогащения титана (η_{Ti}) в зависимости от с_{NaOl} при различных pH

В нейтральных средах (при pH= 6-7) степень обогащения титана возрастает гораздо быстрее даже при значительно меньшей концентрации NaOl (не более 0,4 г/л). Так, при pH=7 η_{Ti} (зависимость 4) возрастает с 0,03 до 75,8 % (2527 раз), что значительно выше, чем в кислых средах. В слабо щелочных средах (при pH=8) η_{Ti} резко падает. Например, η_{Ti} в ильменитовой руде увеличивается с 0,1 до 10,6 % (только в 106 раз).

Таким образом, оптимальное значение кислотности среды находится в диапазоне pH от 6,5 до 7,5. При этом концентрация NaOl составляет 0,36 г/л,

степень обогащения приближается к 80 % и концентрация TiO₂ в полученном продукте может достигать ~45 %.

5.4 Влияние концентрации TiO₂ в ильменитовой руде на эффективность флотации

На рис. 5.7 показано, что эффективность флотации сильно зависит от концентрации диоксида титана в исходной руде. Чем она больше, тем выше степень обогащения и тем выше концентрация диоксида титана в обогащенной фракции. Это можно объяснить тем, что чем большее количество примесей находится в исходной руде, тем большее влияние они будут оказывать на флотацию ильменита. В то же время эти примеси будут переходить в пенную фракцию и всплывать вместе с ильменитом.



1 – степень обогащения, %; 2 – концентрация диоксида титана, %
 Рисунок 5.7 – Изменение эффективности флотации от концентрации TiO₂ в ильменитовой руде

Кроме того, показатели процесса флотации ильменита улучшаются при его предварительной обработке. Такую обработку проводят окислителями и восстановителями для изменения заряда поверхности частиц. В результате возрастает реакционная способность коллектора (NaOl) и значительно улучшаются флотационные свойства частиц. В процессе окисления находящихся на поверхности частиц ильменита катионов Fe²⁺ кислородом воздуха образуются Fe³⁺ по реакции: Fe²⁺ – e⁻ \rightleftharpoons Fe³⁺. Комплексообразующая способность Fe³⁺ с коллектором гораздо выше, чем Fe²⁺, поэтому катионы Fe³⁺ будут переходить в пенную фракцию. Эту особенность можно использовать и для разделения рутила и ильменита флотационным методом. Для этого необходимо провести процесс восстановления катионов Fe³⁺ в Fe²⁺. В этих условиях камерный продукт будет обогащаться ильменитом, а в пенная фракция – рутилом. Разделение улучшается в среде H₂SO₄, NaF и Pb(NO₃)₂.

Эффективность процесса флотации возрастает при концентрации TiO₂ в исходной руде более 20 % и степени обогащения больше 80 %. При этом концентрация TiO₂ в обогащенной фракции может достигать ~39 %. В таблице 5.4 и на рис. 5.8 показаны результаты исследований изменения степени обогащения от концентрации TiO₂ в исходной ильменитовой руде. Все исследования проведены в диапазоне pH = 6 - 7 в течение 10 минут. Концентрация NaOl в исходном растворе составляла 0,36 г/л.

Показано, что в диапазоне концентраций диоксида титана в руде 30-50 % степень обогащения изменяется незначительно – от 79 до 86 %. При концентрации диоксида титана в руде менее 25 % концентрация TiO₂ в обогащенном продукте возрастает гораздо быстрее. Например, при концентрации TiO₂ в исходной руде менее 40 % концентрация TiO₂ в пенной фракции возрастает с 38,9 до 43,6 % (примерно на 5 %). При концентрации TiO₂ в исходной руде более 40 % концентрация TiO₂ в обогащенной фракции увеличивается гораздо медленнее, хотя степень обогащения по-прежнему высокая и достигает ~86 %. Причину этого можно объяснить высокой концентрацией FeO в руде, при которой ее недостаточно флотационные свойства хорошие. Следовательно, при использовании олеата натрия в качестве коллектора при флотации ильменита не обеспечивается полнота отделения титановых минералов от примесей. Для

устранения этого недостатка флотацию необходимо проводить с помощью вспомогательных веществ (добавок) – активаторов и депрессоров.

№ C _{Ti} , %	C _{TiO2} , %	C _{Fe} , %	Сті в продукте,	С _{тіО2} в	Степень	
			%	продукте, %	обогащения, %	
1	18,27	30,45	15,101	23,345	38,91	78,12
2	20,66	34,43	15,616	25,12	41,87	80,78
3	22,64	37,74	19,361	25,24	42,07	84,99
4	23,752	39,59	16,837	26,158	43,60	85,23
5	24,916	41,53	25,39	27,547	45,91	85,75
6	25,816	43,03	24,077	27,935	46,56	86,11
7	26,475	44,13	25,062	28,678	47,80	86,19
8	26,743	44,57	25,749	28,841	48,07	86,01
9	27,507	45,85	25,94	29,724	49,54	86,2
10	28,022	46,70	26,452	29,844	49,74	86,33
11	28,577	47,63	26,657	29,821	49,70	86,3

Таблица 5.4. Влияние концентрации TiO₂ в ильменитовой руде на степень

обогащения



Рисунок 5.8 – Изменение эффективности флотации от концентрации TiO₂ в ильменитовой руде:

1 – степень обогащения, %; 2 – концентрация диоксида титана в пенной фракции, %

5.5 Влияние добавок на эффективность отделения титана

Вспомогательные вещества (добавки) – это вещества, повышающие эффективность процесса. В процессе флотации вспомогательные вещества будут способствовать эффективному отделению тяжелых минералов от песков и пустой породы, одновременно увеличивая степень обогащения тяжелых минералов. Например, таким способом можно отделить тяжелые минералы (рутил, ильменит и циркон) от пустой породы (кварцевых песков) и отделить ильменит от рутила и циркона.

В качестве добавок применяют:

– ингибитор кварцевых песков – силикат натрия Na₂SiO₃, способствующий отделению кварца и циркона от титансодержащих минералов;

– анионный ингибитор – фторид натрия NaF, способствующий образованию анионных комплексов и подавляющий флотацию легких компонентов в рудной смеси;

– катионный вспомогательный компонент – ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂,
 улучшающий флотационные свойства тяжелых минералов в смеси.

5.5.1 Влияние силиката натрия Na₂SiO₃ на эффективность флотации

В процессах обогащения для подавления флотируемости кварцевых песков и увеличения флотационных свойств титановых руд в качестве ингибитора используют кремнефторид натрия Na_2SiF_6 [105]. Недостаток его применения – сильная коррозия флотационного оборудования во фторидных средах. Наиболее перспективен для применения в указанных целях – силикат натрия Na_2SiO_3 . Изучим возможности его использования в качестве ингибитора кварцевых песков. Исследования проведены в диапазоне концентраций Na_2SiO_3 от 0,09 до 0,69 г/л. В таблице 5.4 и на рис. 5.9 показаны результаты влияния Na_2SiO_3 на флотационные свойства ильменитовой руды.

Установлено, что с увеличением концентрации Na₂SiO₃ от 0,09 до 0,27 г/л эффективность флотации возрастает, концентрация Ті и степень обогащения

постепенно увеличиваются. Однако при дальнейшем увеличении концентрации Na₂SiO₃ до 0,54 г/л эффективность процесса постепенно падает. Следовательно, оптимальная концентрация Na₂SiO₃ при флотации ильменитовой руды не превышает 0,36 г/л.

С Na ₂ SiO ₃ , г/л	Степень обогащения				
	Ti	Fe	Si	Zr	
0	76,87	78,76	68	70	
0,09	75,84	76,05	60	65	
0,18	75,02	72,03	45	60	
0,27	70,56	68,87	10	40	
0,36	65,95	67,24	5	10	
0,54	64,92	66,02	5	5	
0,69	64,99	66,08	5	5	

Таблица 5.5 – Влияние Na₂SiO₃ на флотационные свойства ильменитовой руды



Рисунок 5.9 – Изменение степени обогащения компонентов в зависимости от концентрации силиката натрия:

1 – титан; 2 – железо; 3 – цирконий; 4 – кремний

При проведении исследований по влиянию кислотности среды на степень обогащения титана с добавкой 0,36 г/л Na_2SiO_3 показано, что степень обогащения титана достигает 80 % в диапазоне pH = 4-7 (рис. 5.10). Таким образом, в присутствии Na_2SiO_3 не только значительно снижаются флотационные свойства кварцевых песков, но и возрастает степень обогащения Ti. Это также важно при проведении процесса отделения рутила от ильменита, когда значение pH изменяется с нейтрального (pH=7) до слабокислого (pH=4).



Рисунок 5.10 – Зависимость изменения степени обогащения титана от pH среды; концентрация Na₂SiO₃ – 0,36 г/л

5.5.2 Влияние ацетата свинца Pb(CH₃COO)₂ на степень обогащения ильменита

В присутствии нитрата свинца Pb(NO₃)₂ возрастает флотируемость тяжелых минералов и увеличивается степень обогащения ильменита. Это происходит за счет увеличения скорости взаимодействия между пенной фракцией и камерным продуктом, в котором содержится ильменит. Показано, что при pH=6-8 в

присутствии катионов Pb^{2+} степень обогащения ильменита возрастает. Следовательно, при добавлении $Pb(NO_3)_2$ эффективность флотации значительно возрастает (рис. 5.11) и задача управления процессом упрощается. Однако при добавлении $Pb(NO_3)_2$ может изменяться pH среды, что приводит к ухудшению флотируемости ильменита.

Степень обогащения ильменита сильно зависит от концентрации Pb(NO₃)₂ в растворе. Чем больше концентрация Pb(NO₃)₂, тем выше эффективность обогащения (рис. 5.12).



Рисунок 5.11 – Зависимость изменения степени обогащения ильменита от pH среды: концентрация Pb(NO₃)₂ – 0,5 г/л

При концентрации $Pb(NO_3)_2$, равной $2,0\cdot10^{-5}$ М, степень обогащения приближается 65 %. При дальнейшем увеличении концентрации $Pb(NO_3)_2$ степень обогащения может достигнуть 85 % (рис. 5.11).

При проведении исследований по изучению влияния добавок Pb²⁺ на флотационные свойства ильменита использовали ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂. При его добавлении величина pH раствора практически не изменяется.



Рисунок 5.12 – Влияние концентрации Pb(NO₃)₂ на степень обогащения ильменита

Показано, что при концентрации Pb(CH₃COO)₂, равной $8 \cdot 10^{-4}$ M, степень обогащения ильменита составляет ~80 % и при дальнейшем увеличении его концентрации практически не изменяется (рис. 5.13).

В диапазоне pH = 5-10 проведены исследования по влиянию кислотности среды на степень обогащения ильменита с добавкой Pb(CH₃COO)₂. Показано, что наибольшая эффективность флотации достигается в диапазоне pH = 6-8 при степени обогащения более 80 % (рис. 5.14). Минимальная концентрация Pb(CH₃COO)₂, необходимая для проведения процесса, составляет ~ $8\cdot10^{-4}$ M. Таким образом, Pb(CH₃COO)₂ улучшает флотационные свойства ильменитовой руды,

поэтому может использоваться в качестве добавки, улучшающей показатели процесса.



Рисунок 5.13 – Зависимость изменения степени обогащения ильменита от концентрации Pb(CH₃COO)₂

Таблица 5.6 – Влияние Pb(CH₃COO)₂ на изменение степени обогащения титана

С Рb(CH ₃ COO) ₂ , г/л)	C Pb(CH ₃ COO) ₂ , 10 ⁻⁵ M	Степень обогащения титана, %
0	0	45
0,09	2,77	58
0,18	5,54	70
0,27	8,31	78
0,36	11,08	81,5
0,45	13,85	82



Рисунок 5.14 – Зависимость изменения степени обогащения от pH среды; концентрация Pb(CH₃COO)₂ – 0,36 г/л

5.5.3 Влияние фторида натрия NaF на эффективность процесса

Выполнены исследования по обоснованию возможности применения NaF в качестве ингибитора анионов для увеличения степени абсорбции частиц ильменита в пенной фракции в процессе флотации ильменитовой руды. Показано, что степень обогащения ильменитовой руды приближается к ~85 % при концентрации NaF в процессе флотации равной 0,6 г/л (рис. 5.15). При дальнейшем увеличении концентрации NaF степень обогащения практически не изменяется.

Кроме того, в кислой среде, при pH = 4,5-6,5, при использовании фторида натрия обеспечивается максимальная эффективность флотации по сравнению с другими веществами. В этих условиях степень обогащения ильменита превышает 80 %, а при pH = 5-6 достигает ~85 % (рис. 5.16). Следовательно, при использовании NaF в качестве ингибитора анионов степень обогащения ильменита стремится к максимальным значениям.



Рисунок 5.15 – Влияние концентрации NaF на флотационные свойства ильменитовой руды

Таким образом, при концентрации фторида натрия равной 0,6 г/л возрастает степень обогащения и улучшается эффективность обогащения ильменита флотационным методом.

4.5.4 Влияние гипохлорита натрия NaClO на эффективность флотации

Изучено влияние окислителя – гипохлорита натрия (NaClO), используемого в качестве анионного ингибитора на сорбционные свойства ильменитовой руды при проведении флотации.

Установлено, что при добавлении в исходный раствор 0,048 г/л NaClO в слабощелочной среде (pH=8) степень обогащения возрастает с 82,5 до 96,8 %.



Рисунок 5.16 – Зависимость изменения степени обогащения от pH среды; концентрация NaF – 0,6 г/л



Рисунок 5.17 – Зависимость изменения степени обогащения ильменита от концентрации гипохлорита натрия:

1 – Ильменит+NaOl; 2 – Ильменит+NaOl+NaClO (с_{NaClO}=0,48 г/л)

Изменение степени обогащения ильменита в зависимости от pH среды при использовании в качестве ингибиторов и вспомогательных компонентов Na₂SiO₃, Pb(CH₃COO)₂ и NaF в процессе флотации ильменита представлены на рис. 5.18.



Рисунок 5.18 – Сравнение эффективности использования добавок в процессе флотационного обогащения ильменитовой руды: 1 – ильменит+NaOl; 2 – ильменит+NaOl+NaF; 3 – ильменит+NaOl+Pb(CH₃COO)₂; 4 – ильменит+NaOl+Na₂SiO₃

Таким образом в результате выполненных исследований по обогащению ильменитовых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам) можно сделать следующие выводы:

– при использовании в качестве собирателя (коллектора) олеата натрия (NaOl) диапазон изменения pH среды составляет 6-7;

– с увеличением кислотности среды возрастает концентрация NaOl; при pH
 среды меньше 2 процесс флотации невозможен, поскольку не происходит образования пены;

продолжительность проведения процесса изменяется в пределах 5-10 минут;

– при использовании в качестве ингибитора Na₂SiO₃ эффективность флотации снижается, но концентрация титана в пенной фракции возрастает; поэтому Na₂SiO₃ можно использовать для увеличения концентрации целевых компонентов в обогащенном продукте;

– в процессе обогащения ильменита в присутствии ~0,36 г/л Pb(CH₃COO)₂
 увеличивается диапазон оптимальных значений pH среды (pH = 5-10). Однако при
 этом степень обогащения незначительно снижается с 85 до 82 %;

– среди исследованных ингибиторов и добавок специфическими свойствами обладает фторид натрия; в среде 0,6 г/л NaF степень обогащения ильменита возрастает до 85 %. В тоже время диапазон оптимальных значений pH среды уменьшается и смещается в кислую среду (pH = 5-6).

Глава 6. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХА ТИНЬ (ВЬЕТНАМ)

6.1 Укрупненная технологическая схема получения ильменитового концентрата

Схема переработки Вьетнамских ильменитовых руд месторождения Ха Тинь приведена на рис. 6.1.



Рисунок 6.1 – Схема получения ильменитового концентрата из Вьетнамской руды месторождения Ха Тинь

Исходную ильменитовую руду (пески), в которой концентрации основных ее компонентов составляют $c_{Ti}>20$ %, $c_{Fe}>20$ %, $c_{Si}>4$ %, $c_{Zr}>9$ %, $c_{Al}>2$ %, сначала

обогащают методом электростатической сепарации при напряжении 30 кВ. При этом целевые компоненты, титан и железо, концентрируются с 1-ой по 6-ую ячейках сепаратора. В 1-4-ой ячейках получают продукт, в котором $c_{Ti}>30$ %, $c_{Fe}>20$ %, $c_{Si}<2$ %, $c_{Zr}<4$ %, $c_{Al}<2$ %. Его направляют на флотационное извлечение основных компонентов [105].

Промпродукты из 5-6-й ячеек используют в процессе повторной электростатической сепарации при напряжении 25 кВ, а обедненная титаном и железом фракция (хвосты) накапливается в 7-10-ой ячейках электростатического сепаратора. Эту фракцию направляют на флотацию для извлечения остаточных количеств титана и железа.

При повторной электростатической сепарации (напряжение 25 кВ) в 1-6-ой ячейках получают обогащенные титаном и железом продукт и промпродукт, а в 7-10-й ячейках накапливаются хвосты, из которых методом флотации выделяют Zr и Si. Образовавшиеся в процессе флотации хвосты накапливают в отвалах. Промпродукт из 5-6-й ячеек возвращают в начало процесса, поскольку при этом обеспечивается полнота отделения титана и железа от примесей.

Продукт, образовавшийся в 1-4-ой ячейках после электростатической сепарации при 25 кВ, объединяют с аналогичным продуктом после сепарации при 30 кВ и направляют на флотацию. В результате проведения этого процесса в пенной фракции образуется титановый концентрат и камерный продукт, который объединяют с промпродуктом из 5-6-ой ячеек после сепарации при 25 кВ и рециркулируют в начало процесса.

Образовавшийся при флотации титановый концентрат после его отмывки от флотореагентов и сушки поступает на электромагнитную сепарацию, в процессе которой обладающий магнитными свойствами ильменит отделяется от немагнитного рутила.

Поскольку процессы флотации и электромагнитной сепарации являются ключевыми в предлагаемой схеме, рассмотрим их более подробно.

136

6.2 Технологическая схема флотационного обогащения титанового продукта после электростатической сепарации

На рис. 5.2 представлена схема флотационного обогащения продукта из 1-4ой ячеек, образовавшегося в процессе электростатической сепарации при напряжении 30 и 25 кВ.





Продукт после электростатической сепарации с концентрациями с_{Ti}>30 %, $c_{Fe}>20$ %, $c_{Si}<2$ %, $c_{Zr}<4$ %, $c_{Al}<2$ % направляется на флотацию cNaOl в слабокислой среде при pH=5-6. Для проведения этого процесса в качестве коллектора (образователя пены) применяется олеат натрия (натриевая соль олеиновой кислоты), его концентрация $c_{NaOl}>0,3$ г/л. Для улучшения показателей флотации в

водную фазу в качестве ингибитора кварцевых песков добавляют силикат натрия (Na₂SiO₃) в таком количестве, чтобы его концентрация в исходном водном растворе составляла $c_{Na_2SiO_3}$ более 0,27 г/л. В результате проведения флотации получают пенную фракцию, с концентрациями $c_{Ti}>35\%$, $c_{Fe}>25\%$, $c_{Si}<1\%$, $c_{Zr}<2\%$, $c_{Al}<1,5\%$, и хвосты, обогащенные кремнием, которые сбрасывают в отвал.

Из образовавшейся пенной фракции после ее отмывки от флотореагентов в процессе повторной флотации в более кислой среде при pH=4,5-5 при добавлении ингибитора кварцевых песков Na₂SiO₃ и активатора процесса окисления Fe²⁺ в Fe³⁺ – Pb(CH₃COO)₂ в количествах 0,5 г/л и 0,4·10⁻⁴ г/л соответственно во вновь образовавшуюся пенную фазу выделяют целевые компоненты (титан и железо). Ключевая особенность процесса – применение катионного активатора NaF с концентрацией 0,6·10⁻² г/л. Основное количество Zr при этом переходит в хвосты, которые целесообразно перерабатывать для выделения Zr.

6.3 Технологическая схема электромагнитного обогащения титанового продукта после флотации

Полученную пенную (титансодержащую) фракцию после отмывки и сушки используют в процессе электромагнитной сепарации, схема которого показана на рис. 5.3.



Рисунок 5.3 – Схема электромагнитной сепарации

Концентрации компонентов в отмытой от флотореагентов и предварительно высушенной пенной фракции составляют: $c_{Ti}>36$ %, $c_{Fe}>25$ %, $c_{Si}<1$ %, $c_{Zr}<0,5$ %, $c_{Al}<1$ %. В результате проведения процесса электромагнитной сепарации при силе тока (I) \geq 10 А получают магнитную фракцию (ильменитовый продукт) с концентрациями $c_{Ti}>35$ %, $c_{Fe}>27$ %, $c_{Si}<0,5$ %, $c_{Zr}<0,5$ %, $c_{Al}<0,5$ %, и рутиловый концентрат 1, концентрации основных компонентов в котором составляют $c_{Ti}>51$ %, $c_{Fe}>4$ %, $c_{Si}>1$ %, $c_{Zr}>0,5$ %, $c_{Al}>0,5$ %.

Затем при силе тока 8-8,5 А проводят повторную магнитную сепарацию магнитной фракции, образовавшейся на предыдущей стадии обогащения. При этом образуется ильменитовый концентрат, содержащий $c_{Ti}>32$ %, $c_{Fe}>30$ %, $c_{Si}<0,5$ %, $c_{Zr}<0,5$ %, $c_{Al}<0,5$ %, и рутиловый концентрат 2, содержание основных компонентов в котором составляет $c_{Ti}>52$ %, $c_{Fe}>5$ %, $c_{Si}>0,5$ %, $c_{Zr}>0,5$ %, $c_{Al}>0,5$ %.

Таким образом при обогащении ильменитовых руд месторождения Ха Тинь по предложенной схеме получают ильменитовый и рутиловый концентраты содержание основных компонентов в которых соответствует самым «жестким» рыночным требованиям. Эти концентраты в дальнейшем могут быть использованы в процессах их химической переработки для получения как титанового пигмента, так и металлического титанового порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор методов обогащения ильменитовых руд и изучение возможности их совместного применения являются определяющими факторами при разработке промышленного процесса. В рудах месторождения Ха Тинь (Вьетнам) титан содержится в виде двух минералов ильменита и рутила.

Изучение условий обогащения руд такого типа позволяет решить несколько научно-технологических задач. Во-первых, оптимальный технологический режим при получении ильменитового концентрата позволяет достичь необходимой степени обогащения при минимальном загрязнении получаемого ильменитового концентрата примесями. Во-вторых, совместное использование методов магнитной сепарации и флотации позволит сначала достичь максимальной степени обогащения конечного продукта, а затем увеличить концентрацию ильменита и рутила в нем.

В-третьих, применение силиката натрия в качестве ингибитора кварцевых песков, анионного ингибитора фторида натрия для подавления флотации легких компонентов в рудной смеси и катионного активатора фторида натрия для улучшения флотационных свойств тяжелых минералов позволит не только обеспечить высокое качество получаемого ильменитового концентрата, ног и минимизировать расход реагентов в процессе флотации.

Таким образом, при проведении 3-х стадийного процесса магнитной сепарации при постепенном уменьшении силы тока с 11 до 6 А обеспечиваются флотационной условия для дальнейшей переработки предварительно обогащенного продукта с использованием собирателей, анионных и катионных депрессоров и активаторов процесса. В результате обеспечивается решение двух полнота извлечения задач: достигается титансодержащих продуктов ИЗ ильменитовой руды и обеспечивается необходимая степень разделения ильменита и рутила.

140

выводы

По итогам выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. На пилотных установках проведены исследования и выполнено научное обоснование возможности применения процессов электростатической и магнитной сепарации, а также флотации для обогащения ильменит-рутиловых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам).

2. В процессе электростатической сепарации показано, что титан и железо хорошо отделяются от основных примесных компонентов – кремния, циркония и алюминия. Элементы с большей атомной массой, например цирконий, отделяются от целевых компонентов гораздо хуже, чем более легкие примеси (кремний и алюминий). Так, при увеличении напряжения на электродах от 25 до 35 кВ концентрация циркония в 4-6-ой ячейках уменьшается с 53 до 22 %, соответственно увеличиваясь 8-10-ой ячейках с 10 до 21 %. Эффективность отделения кремния и алюминия примерно в 1,5-1,6 раз выше.

3. Обогащение ильменитовой руды магнитной сепарацией проводят в 2 этапа при постепенном уменьшении силы тока с 11 до 6 А. Сначала процесс проводят при высокой силе тока – 10 и 9 А и выделяют максимальное количество титансодержащих продуктов из руды. Затем для увеличения концентрации и степени обогащения силу тока уменьшают до 6 и 7 А. В этих условиях получают ильменитовый концентрат, содержащий более 50 % TiO2 со степенью обогащения титана менее 35 %. В результате получают концентрат, содержащий более 50 % TiO2 со степенью обогащения титана ~35 %. Образовавшиеся немагнитные продукты (хвосты) возвращают на первую стадию магнитной сепарации.

4. При проведении флотации в течение 10 мин степень обогащения стремится к максимальному значению – 78 %, однако концентрация титана в обогащенной фракции снижается за счет попадания в нее примесей. Наилучшие показатели достигаются в течение 5-10 мин, а оптимальное время проведения процесса составляет 8-9 мин. Процесс флотации протекает только при концентрации олеата натрия не менее 0,27 г/л. При этом концентрация титана в пенной фракции

141

достигает 32 %, а степень обогащения – 80 %. Процесс флотации ильменитовой руды лучше проводить в слабокислой или нейтральной средах (при pH = 5-7).

5. Кислотность среды – один из ключевых параметров флотации. При обогащении только флотационным методом оптимальная величина кислотности достигается при pH среды от 5,5 до 7. При этом концентрация NaOl составляет 0,36 г/л, степень обогащения более 77 % и концентрация титана достигает 32%. Эффективность флотации зависит от концентрации титана в руде. Если концентрация титана выше 25 %, то степень обогащения практически не изменяется и составляет > 80 %.

Концентрация титана в обогащенном продукте возрастает гораздо быстрее с 39 до 44 % (примерно на 5 %), если в руде его содержание не превышает 40 %. При концентрации титана в руде более 40 % его концентрация в обогащенной фракции увеличивается гораздо медленнее, хотя степень обогащения по-прежнему была высокой и достигала 86 %.

6. При обогащении с использованием нескольких методов, например применяя электростатическую и электромагнитную сепарацию, а также флотацию процесс лучше проводить в более кислой среде в диапазоне pH от 4,5 до 6. В этих условиях эффективность использования всех применяемых добавок возрастает и, в результате, образуются ильменитовый концентрат с высоким содержанием титана, составляющим не менее 32 %.

7. С увеличением концентрации силиката натрия от 0,18 до 0,36 г/л степени обогащения титана и железа уменьшаются незначительно – с 80 до 70 %. В этих условиях степени обогащения циркония и кремния падает гораздо сильнее – с 68 до 5 % (в 12-14 быстрее). Поэтому Na₂SiO₃ является эффективной добавкой в процессе флотации для отделения целевых компонентов (титана и железа) от примесей – циркония и кремния. Таким образом для повышения эффективности удаления Si и Zr из титановой фракции концентрация Na₂SiO₃ должна быть не менее 0,3 г/л. При изучении влияния добавки ацетата свинца показано, что наибольшая эффективность флотации ильменита достигается в диапазоне pH = 6-8

при степени обогащения более 80 %. Минимальная концентрация Pb(CH₃COO)₂, необходимая для проведения процесса, составляет ~0,35-0,4 г/л.

8. Для улучшения флотации ильменита в качестве ингибитора анионов применяют фторид натрия. При концентрации NaF равной 0,5-0,6 г/л степень обогащения ильменитовой руды приближается к 82 %. В кислой среде, при pH = 5-6,5, обеспечивается максимальная эффективность флотации. При этом степень обогащения ильменита превышает 80 %, а при pH = 5-6 достигает ~82 %.

9. Разработанная комбинированная схема обогащения ильменитовых руд позволяет получить ильменитовый концентрат, содержащий не менее 32 % титана, а также рутиловый концентра, содержащий более 45 % титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириченко, Ю.В. Анализ экологического воздействия разработок подводных месторождений твердых полезных ископаемых/ Ю.В.Кириченко, А.С. Каширский, Г.С.Иващенко // Горная промышленность. –2019. – С. 92-97.

2. Авдохин, В. М. Основы обогащения полезных ископаемых – том 1/ В.М. Авдохин// Обогатительные процессы., М. Изд-во Московского государственного горного университета. – 2006.

3. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов/ С.И. Полькин// М. «Недра». – 1987. – 429 с.

4. Zhitao, Y. Study on surface magnetization recover ilmenite from titanaugite using surfactant sodium oleate/ Yuan Zhitao, Zhao Xuan, Meng Qingyou, Zhang Yunhai, and Li Lixia // Separation science and technology. –2020. –V. 55, –№. 15, – p. 2812–2821.

5. M. I. Pownceby. Recovery and processing of zircon from Murray Basin mineral sand deposits/ M. I. Pownceby, G. J. Sparrow, H. Aral, L. K. Smith, and W. J. Bruckard// Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2014.

6. Xiaofei Guo. Influence of different comminution flowsheets on the separation of vanadium titano-magnetite/ Guo Xiaofei, Dai Shujuan, Wang Qianqian// Minerals Engineering. – 2020. – V. 149, – №. 106268.

Bulatovic, S. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite, and rutile ores/ S. Bulatovic, D.M. Wyslouzil // Minerals Engineering. – 2009.
 V. 12, - p. 1407–1417.

8. Нурок, Г. А. Технология добычи полезных ископаемых со дна озер морей и океанов/ Г. А. Нурок // М. Недра. – 1979.

9. Кириченко, Ю. В. Месторождения твердого минерального сырья Мирового океана и потенциал его использования/ Ю. В. Кириченко, А. С. Каширский// Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – С. 251-259.
10. Samal, S. Integrated XRD, EPMA and XRF study of ilmenite and titania slag used in pigment production/S. Samal, B.K. Mohapatra, P.S. Mukherjee, S.K. Chatterjee// Journal of Alloy Compounds. –2009. –VOL. 474, – Issues 1–2, – P. 484–489.

11. Кюи Нго Чан Тхиен, Кириченко Ю.В. Минеральный потенциал подводных месторождений в южно-китайском море Вьетнама / Тхиен Кюи Нго Чан, Ю.В. Кириченко // Горная промышленность. – 2020. с. 140-143.

12. Ле Дук То. Фундаментальные проблемы. В: Южно-Китайское море/ Ле Дук То // Издательство естественные науки и технологии; Ханой. – 2009. – 1с.

 13. Май Тхань Тан. Геология и геофизика. В: Южно-Китайское море/ Тхань Тан Май// Издательство Ханойского национального университета. – Ханой. – 2003. – 3с.

14. Nam, B. X., Giao H. S. Status of development orientations for mining titanium placers in Vietnam/ B. X. Nam, H. S. Giao// Горные науки и технологи. – 2016. № 1, –с. 40–50.

15. Фонг, Д.С. Методы разведки россыпной добычи/ Суан Фонг Данг// Строительный издательский дом. – Ханой – 2006.

16. Nelson, T. Reactive jet and cyclonic attrition analysis of ilmenite in chemical looping combustion systems/ Nelson Teagan, G. Johannes van der Watt, Laudal Daniel, Feilen Harry, Mann Michael, Srinivasachar Srivats // International Journal of Greenhouse Gas Control. –2019. –VOL. 91, –№. 102837.

17. Rejith, R.G. Combined magnetic, electrostatic, and gravity separation techniques for recovering strategic heavy minerals from beach sands/ Girija Rejith Rajan and Sundararajan Mayappan// Marine georesources & geotechnology -2018. -VOL. 36, $-N_{\odot}$. 8, -p. 959–965.

18. Yuan, Z. Effect of selective coating of magnetite on improving magnetic separation of ilmenite from titanaugite/ Yuan Zhitao, Zhao Xuan, Meng Qingyou, Xu Yuankai, Li Lixia// Minerals Engineering. –2020. –V. 149. – Article number. 106267.

19. Zhao, W. Effect of microwave irradiation on selective heating behavior and magnetic separation characteristics of Panzhihua ilmenite/ W. Zhao, J. Chen, X. Chang,

S. Guo, C. Srinivasakannan, G. Chen, J. Peng// Applied Surface Science. –2014. –V. 300, – P. 171-177.

20. Zhao, X. Effect of sodium silicate on the magnetic separation of ilmenite from titanaugite by magnetite selective coating/ X. Zhao, Q. Meng, Z. Yuan, Y. Zhang, L. Li // Powder Technology. – 2019. –V. 344. – P. 233-241.

21. Xiong, D.H. Review and prospect of SLon magnetic separators on raising ilmenite recovery/ D.H Xiong // Metal Mine. – 2006. –V. 40. – №. 10, – P. 1-8.

22. Chen, L.Z. A novel process for titanium sands by magnetic separation and gravity concentration/ L.Z. Chen, S.M. Wen, G.D Xu // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. –2013. – V. 34. – Issue 3. – P. 139-150.

23. Fu, W.Z. Experimental research of the separation of Panzhihua sub-fine ilmenite / W.Z. Fu, Y. Zhang, B.X. Hong, Y.S. Zhang// Metal Mine. – 2000. – V. 2. – P. 38-45.

24. Zhang, Y.J. Research on the tiny particle ilmenite experiment by SLon magnetic separator / Y.J. Zhang, D.H Xiong // Journal of Jiangxi University of Science and Technology. – 2009. – V. 30. – Issue 9. – P. 18-20.

25. Zeng, S.L. Development of a high gradient permanent magnetic separator (HGPMS) / S.L. Zeng, W.L. Zeng, L.Y. Ren, D.Q. An, D.Q Li // Minerals Engineering. – 2015. – V. 71. – P. 21-26.

26. Babu, N., Vasumathi, N., Bhima Rao R. Recovery of Ilmenite and Other Heavy Minerals from Teri Sands (Red Sands) of Tamil Nadu, India // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2009. – V. 8. – № 2. – P. 149-159.

27. Dobbins, M. Recent advances in magnetic separator designs and applications / Dunn, P., Sherrell, I. // The 7th International Heavy Minerals Conference 'What next', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. –2009. –p. 63–70.

28. Konev, N.N. Magnetic enrichment of quartz sands. Analysis of separator operation // Glass and Ceramics. -2010. - V. 67. - P. 132-137.

29. Rejith, R.G. Combined magnetic, electrostatic, and gravity separation techniques for recovering strategic heavy minerals from beach sands // Marine Georesources & Geotechnology. $-2017. - V. 36. - N_{\odot}. 1. - P. 1-7.$

30. Barani, K. Magnetic properties of an iron ore sample after microwave heating/ Koleini, S.M., Rezaei J.B. // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 76. – Issue 3. – P. 331-336.

31. Prakash, S., Das, B., Mohanty, J.K., Venugopal R. The recovery of fine iron minerals from quartz and corundum mixtures using selective magnetic coating // International Journal of Mineral Processing. –1999. – V. 57. – Issue 2. – P. 87-103.

32. Chen, L.Z. High gradient magnetic separation in centrifugal field / L.Z. Chen,
J.W. Zeng, C.P. Guan, H.F. Zhang, R.Y. Yang // Minerals Engineering. – 2015. – V. 78,
– P. 122-127.

33. Zheng, Y.M. Experimental study on centrifugal high gradient magnetic separation of an ilmenite ore / Y.M. Zheng, L.Z. Chen, C.P. Guan, R.Y. Yang, J.W. Zeng // Journal of Kunming University of Science and Technology. – 2017. – V. 18. – Issue 8, – P. 72-75.

34. Zeng, J.W. Centrifugal high gradient magnetic separation of fine ilmenite / J.W. Zeng, L.Z. Chen, R.Y. Yang, X. Tong, P. Ren, Y.M. Zheng // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V. 11. – Issue 15. – P. 111-112.

35. Xiong, D.H. New technology of pulsating high gradient magnetic separation / D.H. Xiong, S.Y. Liu, J. Chen // International Journal of Mineral Processing. – 1998. – V. 54. – Issue 2. – P. 111-127.

36. Huang, H.C. Industrial tests of titanium recovery from Pangang titanium tailings with SLon-4000 magnetic separator / H.C. Huang, G.C. He, H.B. Wang, J. Hu // Metal Mine. -2013. - V.446. - Issue 80. - P. 104-107.

37. Shen, S. Preconcentration of ultrafine ilmenite ore using a superconducting magnetic separator/ Shen Shuaiping, Yuan Zhitao, Liu Jiongtian, Meng Qingyou, Hao Haiqing // Powder Technology. – 2020. –V.360. – P 1-9.

38. Zhao, X. Effect of sodium silicate on the magnetic separation of ilmenite from titanaugite by magnetite selective coating / Zhao Xuan, Meng Qingyou, Yuan Zhitao, Zhang Yunhai, Li Lixia // Powder Technology. – 2019. – V. 344. – P. 233-241.

39. Zeng, J. Centrifugal high gradient magnetic separation of fine ilmenite / Zeng Jianwu, Chen Luzheng, Yang Ruoyu, Tong Xiong, Ren Peng, Zheng Yongming // International Journal of Mineral Processing. – 2017. –V. 168. – P. 48-54.

40. Gyllén, A. Magnetic separation of ilmenite used as oxygen carrier during combustion of biomass and the effect of ash layer buildup on its activity and mechanical strength / Gyllén Angelica, Knutsson Pavleta, Lind Fredrik, Thunman Henrik // Fuel. – 2020. – V. 269. – Article number 117470.

41. Chen, G. Optimization of combined microwave pretreatment-magnetic separation parameters of ilmenite using response surface methodology / Chen Guo, Chen Jin, Li Jun, Guo Shenghui, C. Srinivasakannan, Peng Jinhui // Powder Technology. – 2012. – V. 232. – P. 58-63.

42. Galvin, K.P. Single-stage recovery and concentration of mineral sands using a REFLUXTM Classifier / K.P. Galvin, J. Zhou, A.J. Price, P. Agrwal, S.M. Iveson // Minerals Engineering. -2016. - V. 93. - P. 32-40.

43. Chen, L. Zeng, J., Guan, C., Zhang, H., Yang, R. High gradient magnetic separation in centrifugal field // Minerals Engineering. – 2015. – V. 78. – P. 122–127.

44. Cui, Z., Liu, Q., Etsell, T. Magnetic properties of ilmenite, hematite and oilsand minerals after roasting // Minerals Engineering. – 2002. – V. 15. – P. 1121-1129.

45. Zeng, J., Chen, L., Yang, R., Tong, X., Ren, P., Zheng Y. Centrifugal high gradient magnetic separation of fine ilmenite // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V. 168. – P. 48-54.

46. Zeng, S. Development of a high gradient permanent magnetic separator (HGPMS) / S. Zeng, W. Zeng, L. Ren, D. An, H. Li // Minerals Engineering. – 2015. –V. 71. – P. 21-26.

47. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – Т. 1 (Обогатительные процессы). – 417 с.

48. Гармата, В.А., Гуляницкий, Б.С., Крамник, В.Ю., Липкес, Я.М., Серяков, Г.В., Сучков, А.Б., Хомяков П.П. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1967. – 643 с.

49. Zhai, J. A review of mineral processing of ilmenite by flotation / Zhai Jihua, Chen Pan, Sun Wei, Chen Wei, Wan Si // Minerals Engineering. – 2020. V. 157. – Article number 106558.

50. Cai, J. Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator / Cai Jiaozhong, Deng Jiushuai, Wen Shuming, Zhang Ying, Wu Dandan, Luo Hongying, Cheng Gan // J mater res technol. – 2020. –V. 9. – N_{2} . 3. – P. 3368-3377.

51. Du, Y. Impact of acid surface pretreatment on the flotation of ilmenite and titanaugite and its functional mechanism / Du Yusheng, Meng Qingyou, Yuan Zhitao, Zhao Xuan, Xu Yuankai // Powder Technology. – 2020. – V. 376. – P. 622-630.

52. Aldrich, C. Effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ores / C. Aldrich, D. Feng // Minerals Engineering. – 1999. – V. 12. – Issue 6. – P. 701-707.

53. Zhang, H. Enhanced separation for ilmenite tailings with a novel HGMSflotation process / Zhang Huifen, Zeng Jianwu, Xie Haiyun, Guan Changping, and Chen Luzheng // Separation science and technology. $-2020. - V.55. - N_{\odot}.4. - P.752-760.$

54. Shu, K. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption/ Shu Kaiqian, Xu Longhua, Wu Houqin, Fang Shuai, Wang Zhoujie, Xu Yanbo, Zhang Zhenyue // Minerals Engineering. – 2019. – V. 137. – P. 124-132.

55. Yang, Y. Flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed collectors / Y. Yang, L. Xu, Y. Liu, Y. Han // Separation Science and Technology. – 2016. – V. 51. – Issue 11. – P. 1840-1846.

56. Yang, Y. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant / Y. Yang, L. Xu, Y. Liu, Y. Han // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – V. 157. – P. 73-79.

57. Yang, Y. Flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed collectors / Y. Yang, L. Xu, Y. Liu, Y. Han // Separation Science and Technology. – 2016. – V. 51. – P. 1840-1846.

58. Yang, Y. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant / Y. Yang, L. Xu, J. Tian, Y. Liu, Y. Han // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – V. 157. – P. 73-79.

59. Yang, Y.H. Selective flotation of ilmenite from Olivine using the acidified water glass as depressant / Y.H. Yang, L.H. Xu, J. Tian, Y.C. Liu, Y.X. Han // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – V. 157. – Issue 5. – P. 73-77.

60. Chen, P. Adsorption mechanism of lead ions at ilmenite/water interface and its influence on ilmenite flotability / P. Chen, J. Zhai, W. Sun, Y. Hu, Z. Yi, X. Lai // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – V. 53. – P. 285-293.

61. Zhai, J. Flotability improvement of ilmenite using attrition-scrubbing as a pretreatment method / J. Zhai, P. Chen, H. Wang, Y. Hu, W. Sun // Minerals. – 2017. – V. 13. – Article number 7.

62. Zhai, J. A new collector scheme for strengthening ilmenite floatability in acidic pulp/ J. Zhai, X. Lu, P. Chen, C. Guan, W. Sun, W. Chen// Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – V. 8. – P. 5053-5056.

63. Zhai, J. Recycling of iron and titanium resources from early tailings: from fundamental work to industrial application / J. Zhai, H. Wang, P. Chen, Y. Hu, W Sun// Chemosphere. – 2020. – V. 242. – Article number 125178.

64. Bulatovic S.M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. – V. 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals. // 25. Flotation of Titanium Minerals. – P. 180. – September 1, 1991. (eBook ISBN: 9780080932095 Paperback ISBN: 9781493302413).

65. Fan, X. Effect of microwave radiation on ilmenite flotation / X. Fan, R.M. Kelly, N.A. Rowson // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2000. –V. 39. – Issue 3. – P. 247-254.

66. Fan, X. The effect of Pb(NO₃)₂ on ilmenite flotation / X. Fan, N.A. Rowson // Minerals Engineering. – 2000. –V. 13. – Issue 2. – P. 205-215.

67. Fang, S. Comparative studies of flotation and adsorption of Pb²⁺/benzohydroxamic acid collector complexes on ilmenite and titanaugite/ S. Fang, L.

Xu, H. Wu, K. Shu, Y. Xu, Z. Zhang, R. Chi, W. Sun // Powder Technology. – 2019. – V. 345. – P. 35–42.

68. Mehdilo, A. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties / A. Mehdilo, M. Irannajad // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – V. 33. – P. 59-72.

69. Song, Q., Tsai, S.C. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate // International Journal of Mineral Processing. – 1989. – V.26.
– Issue 1. – P. 111-121.

70. Xu, L. Effect of Pb^{2+} ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector / L. Xu, J. Tiane, H. Wu, Z. Lu, Y. Yang, W. Sun, Y. Hu // Applied Surface Science. – 2017. – V. 425. – P. 796-802.

71. Chen, P. The activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using sodium oleate as a collector / P. Chen, J. Zhai, W. Sun, Y. Hu, Z. Yin // Minerals Engineering. – 2017. – V. 111. – P. 100-107.

72. Fan, X. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment / X. Fan, K.E. Waters, N.A. Rowson, D.J. Parker // Journal of Colloid and Interface Science. -2009. - V. 329. - P. 167-172.

73. Gibson, C., Hansuld, R., Kelebek, S., Aghamirian M. Behaviour of ilmenite as a gangue mineral in the benzohydroxamic flotation of a complex pyrochlore-bearing ore/ // Minerals Engineering. – 2017. – V. 109. – P. 98-108.

74. Guan, C., Yin, Z., Zhai, J., Hu, Y., Chen, P., Sun, W. Surface modification of ilmenite by a novel surfactant dodecyliminodimethylenediphosphoinc acid and its sequent influence on ilmenite floatability // Separation Science and Technology. – 2019. – P. 1-11.

75. Liu, W., Zhang, J., Wang, W., Deng, J., Chen, B., Yan, W., Xiong, S., Huang, Y., Liu J. Flotation behaviors of ilmenite, titanaugite, and forsterite using sodium oleate as the collector // Minerals Engineering. – 2015. – V. 72. – P. 1-9.

76. Wang, S., Xiao, W., Ma, X., Li, J., Chen, L., Yao H. Analysis of the application potential of coffee oil as an ilmenite flotation collector // Minerals. – 2019. –V. 505. – Article number 9.

77. Xu, H., A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite/ Zhong, H., Tang, Q., Wang, S., Zhao, G., Liu G. // Applied Surface Science. – 2015. – V. 353. – P. 882-889.

78. Li, C., Liang, B., Guo, L.H., Wu, Z.B Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite // Minerals Engineering. $-2006. - V. 19. - N_{\odot}. 14. - P.$ 1430-1438.

79. Bulatovic, S., Wyslouzil, D. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite, and rutile ores // Minerals Engineering. – 1999. – V. 12. – P. 1407-1417.

80. Ozkan, S.G., Kuyumcu, H.Z. Design of a flotation cell equipped with ultrasound transducers to enhance coal flotation // Ultrasonics Sonochemistry. – 2017. – V. 14. – Issue 5. – P. 639-645.

81. Nuri, O.S. Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties /
O.S. Nuri, A. Mehdilo, M. Irannajad // Applied Surface Science. – 2014. – V. 311. – P.
27-32.

82. Irannajad, M. Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals / M. Irannajad, A. Mehdilo, O.S. Nuri // Separation and Purification Technology. -2014. - V. 132. - P. 401-412.

83. Li, F. The activation mechanism of Cu (II) to ilmenite and subsequent flotation response to α -hydroxyoctyl phosphinic acid / F. Li, H. Zhong, S. Wang, G. Liu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – V. 37. – P. 123-130.

84. Parapari, P.S. Effect of acid surface dissolution pre-treatment on the selective flotation of ilmenite from olivine and pyroxene / P.S. Parapari, M. Irannajad, A. Mehdilo // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V. 167. – P. 49-60.

85. Gurpinar, G. Effect of ultrasonic treatment on flotation of calcite, barite, and quartz / G. Gurpinar, E. Sonmez, V. Bozkurt // Mineral Processing Extractive Metallurgy. – 2013. – V. 113. – Issue 2. – P. 91-95.

86. Zhu, Y.G., Zhang, G.F., Feng, Q.M., Yan, D.C., Wang W.Q. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanaugite // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. -2011. - V. 21. - P. 1149-1154.

87. Zhu, Y.G., Zhang, G.F., Feng, Q.M., Lu, Y.P., Ou L.M. Autogenous-carrier flotation of fine ilmenite // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2009. – V. 19. – Issue 3. – P. 554-560.

88. Fang, S. Adsorption of Pb^{2+/} benzohydroxamic acid collector complexes for ilmenite flotation / S. Fang, L. Xu, H. Wu, J. Tian, Z. Lu, W. Sun, Y. Hu // Minerals Engineering. – 2018. – V. 126. – P. 16-23.

89. Moreno, T., Fulvio, A., Xavier, Q., Andre's, A., Wes G. Trace element fractionation processes in resuspended mineral aerosols extracted from Australian continental surface materials // Australian Journal of Soil Research. – 2008. – V. 46. – P. 128-140.

90. Tian, J., Xu, L., Yang, Y., Liu, J., Zeng, X., Deng, W. Selective flotation separation of ilmenite from titanaugite using mixed anionic/cationic collectors // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V. 166. – P. 102-107.

91. Wu, H., Tian, J., Xu, L., Fang, S., Zhang, Z., Chi, R. Flotation and adsorption of a new mixed anionic/cationic collector in the spodumene-feldspar system // Minerals Engineering. – 2018. – V. 127. – P. 42-47.

92. Behera, R., Mohanty, A. Beneficiation of massive ilmenite by froth flotation // International Journal of Mineral Processing. – 1986. – V. 17. – P. 131-142.

93. Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // Химия и химическая технология в XXI веке материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А Г. Стромберга, 21-24 сентября 2020 г., г. Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 457-458.

94. Карелин В.А., Ле Ш.Х., Карелина Н.В., Ле Х.Т.М. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из

Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 38-52.

95. Le S.H., Karelina N.V., B.T. Kieu, Karelin V.A., Zherin I.I. Application of electrostatic and electromagnetic separation for beneficiation of ilmenite ores from Vietnam // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11, Issue-1. – P. 15-29.

96. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile / V.A. Karelin, Son Hai Le, N.V. Karelina, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, Huong M.T. Le // Metals. – 2021. – V. 12, Issue 1. – Article Number 34.

97. Киеу Т.Б., Ле Ш.Х., Карелин В.А. Применение процесса магнитной сепарации для обогащения вьетнамских ильменитовых руд // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17-20 мая 2021 г.). В 2 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университет. – Кулёва Томского политехнического политехнического университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета.

98. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А., Жерин И.И., Смороков А.А., Карелина Н.В. Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации // Вестник Кузбасского Государственного технического университета. – 2021. – №4. – С. 41-48.

99. Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Исследование процесса фторирования ильменитовых шлаков // Химия и химическая технология в XXI веке материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, 21-24 сентября 2020 г., г. Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 433-434.

100. Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Ильменитовая руда во Вьетнаме и особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов сборник докладов Х Всероссийской научно-практической конференции, Томск, 22-24 апреля 2020 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. – С. 125-130.

101. Применение процесса флотации для обогащения ильменитовых руд из Вьетнама. / Ш.Х. Ле, Т.Б. Киеу, В.А. Карелин, И.И. Жерин, Н.В. Карелина, А.А. Смороков // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.67. – № 8. – С. 1-9.

102. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А., Жерин И.И., Карелина Н.В., Смороков А.А. Применение процесса флотации для обогащения ильменитовых руд из Вьетнама. // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.67. – № 8. – С. 1-9.

103. Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Переработка ильменитовых концентратов из Вьетнама // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров сборник тезисов докладов Х Международной научно-практической конференции, г. Томск, 09-11 сентября 2020 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий, Российский фонд фундаментальных исследований; ред. кол. И.В. Шаманин, В.П. Кривобоков, А.Г. Горюнов, В.А. Карелин. – Томск: Ветер, 2020. – С. 137-138.

104. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А. Флотационное обогащение ильменитовых руд из Вьетнама // Химия и химическая технология в ХХІ веке: материалы ХХІІ Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17-20 мая 2021 г.). В 2 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 118-119.

105. Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Флотационное обогащение титансодержащих песков из Вьетнама // Изотопы: технологии, материалы и

применение сборник тезисов докладов VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26-29 октября 2020 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: ТПУ, 2020. –С. 77.

Приложение А

			Эффективности	ь выделения ильм	енита				
I, A		I, A	Масса (+), г	C Ti, % (+)	C Fe, % (+)	Macca Ti (+),	г Ма	Масса Fe (+), г	
5 A		5	3,62	28,396	28,562	1,03		1,03	
6 A		6	9,12	27,45	28,09	2,50		2,56	
7 A		7	20,4	27,02	27,211	5,51		5,55	
8 A		8	31,93	26,543	26,55	8,48		8,48	
9 A		9	42,43	26,419	26,02	11,21		11,04	
10 A		10	49,5	26,34	25,248	13,04		12,50	
11 A		11	54,21	25,633	24,694	13,90		13,39	
12 A		12	54,3	25,613	24,614	13,91	3,91 13,37		
Концен	нтрат (+), %	Масса минер	рала, г (+)	Концентрация (+), %		Степень обогащения, % (+)			
C TiO ₂ (+)	Macca Ti/Fe, г	Масса ильменита, г	Масса рутила, г	С _{ильменита} в продукте	Срутила в продукте	Ильменит	Рутил	Титан	
47,33	0,89	2,81	0,24	77,53	6,52	6,62	1,95	4,98	
45,75	2,20	6,95	0,51	76,24	5,62	16,40	4,23	12,12	
45,03	4,76	15,07	1,26	73,86	6,16	35,54	10,37	26,68	
44,24	7,27	23,01	2,01	72,06	6,31	54,28	16,62	41,02	
44,03	9,46	29,97	2,91	70,63	6,86	70,69	24,02	54,26	
43,90	10,71	33,92	3,88	68,53	7,83	80,02	31,98	63,11	
42,72	11,47	36,34	4,04	67,03	7,44	85,72	33,30	67,26	
42,69	11,46	36,28	4,09	66,81	7,53	85,58	33,72	67,32	

Таблица А1 – Эффективность выделения ильменита в магнитную фракцию

I, A	I, A	Масса (–), г	С Ті, % (–)	C	C Fe, % (–)		Масса Ті (–), г		
5 A	5	94,35	19,98		15,228		18,85		
6 A	6	88,65	19,391		14,528		17,19		
7 A	7	77,36	18,386		12,683	14,22		9,81	
8 A	8	65,77	17,434		10,349	11,4	7	6,81	
9 A	9	55,18	16,19		8,244	8,93	3	4,55	
10 A	10	48,36	15,621		5,962	7,55	5	2,88	
11 A	11	43,28	15,365		5,046	6,65	5	2,18	
12 A	12	43,22	15,298	5,124		6,61		2,21	
Конце	ентрат (-), %	Масса минер	ала, г (–)	Концентр	ация (–),%	Степень обогаще		щения, % (-)	
C TiO ₂ (–)	Macca Ti/Fe, г	Масса ильменита, г	Масса рутила, г	С ильменита в продукте	С рутила в продукте	Ильменит	Рутил	Титан	
33,30	12,32	39,00	10,89	41,33	11,55	92,00	89,88	91,24	
32,32	11,04	34,96	10,25	39,43	11,56	82,47	84,58	83,20	
30,64	8,41	26,63	9,69	34,43	12,52	62,82	79,94	68,85	
29,06	5,83	18,47	9,39	28,09	14,27	43,58	77,45	55,50	
26,98	3,90	12,35	8,39	22,38	15,21	29,13	69,23	43,24	
26,04	2,47	7,83	8,47	16,18	17,52	18,46	69,90	36,56	
25,61	1,87	5,93	7,96	13,70	18,40	13,98	65,70	32,19	
25,50	1,90	6,01	7,86	13,91	18,18	14,18	64,82	32,00	

Таблица А2 - Эффективность выделения рутила в немагнитную фракцию

Приложение Б

I, A	I, A	Масса (+), г	C_Ti, % (+)	C_Fe, % (+)	Масса_Ті (+), г), г Macca_Fe (+), г		C_TiO ₂ , %	Macca_Ti/Fe, г	
11 A	11	50	25,633	24,694	12,82	12	,35	42,72	10	,58
10 A	10	46,15	26,34	25,602	12,16	11	,82	43,90	10	,13
9 A	9	45,46	26,42	25,749	12,01	11	,71	44,03	10,03	
8 A	8	41,5	27,043	25,94	11,22	10	,77	45,07	9,	23
7 A	7	38	27,46	26,452	10,43	10	,05	45,77	8,	62
6 A	6	32,5	28,08	26,657	9,13	8,	66	46,80	7,43	
5 A	5	24,55	28,55	27,04	7,01	6,64		47,58	5,69	
Ma	асса минера	ала, г (+)	Концентрация	(+) в продукте, %	Степень обога	ащения, % (+)	продукта	Степень об	пень обогащения, % (+)/руда	
Ил	ьменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Титан	Ильменит	Рутил	Титан
3	3,51	3,72	67,03	7,44	100,01	100,06	62,04	85,73	33,32	62,04
3	2,07	3,38	69,49	7,33	95,70	90,88	58,84	82,04	30,26	58,84
3	51,77	3,30	69,89	7,25	94,81	88,59	58,13	81,27	29,50	58,13
2	.9,22	3,33	70,41	8,01	87,20	89,41	54,32	74,74	29,77	54,32
2	27,28	3,03	71,80	7,98	81,42	81,50	50,51	69,79	27,14	50,51
2	23,52	2,83	72,35	8,72	70,17	76,17	44,17	60,15	25,36	44,17
1	<u>۹ 02</u>	2 20	73 30	8.05	53 77	50.10	22.02	46.00	10.68	22.02

Таблица А3 – 2-х стадийный процесс (руда-11А-...А). Эффективность выделения ильменита в магнитную фракцию

Приложение В

Таблица А4 – 3-х стадийный процесс (Руда-11А-9А-...А). Эффективность выделения ильменита в магнитную фракцию

I, A	I, A	Масса (+), г	C Ti, % (+)	C Fe, % (+)	Масса Ті (+), г	Macca Fe (+), г	C TiO ₂ , %	Macca Ti/Fe, г
9_A	9	50	26,42	25,749	13,21	12,87	44,03	11,04
8_A	8	45,55	27,46	26,94	12,51	12,27	45,77	10,52
7_A	7	41,75	28,18	27,452	11,77	11,46	46,97	9,82
6_A	6	37,43	28,75	27,657	10,76	10,35	47,92	8,87
5_A	5	30,85	29,21	28,04	9,01	8,65	48,68	7,41

Масса мин	ерала, г (+)	Концентрация ((+) в продукте, %	Степень обо	гащения, % (+	-)/продукт	Степень об	Степень обогащения, % (+)/руда		
Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	
34,95	3,62	69,89	7,25	99,99	100,00	63,94	81,26	30,26	63,94	
33,31	3,32	73,12	7,28	95,30	91,50	60,54	77,45	27,69	60,54	
31,11	3,24	74,51	7,75	89,01	89,27	56,95	72,34	27,01	56,95	
28,10	3,15	75,07	8,41	80,40	86,82	52,09	65,34	26,27	52,09	
23,48	2,66	76,11	8,63	67,18	73,42	43,62	54,60	22,22	43,62	

Приложение Г

Таблица А5 – 4-х стадийный процесс (Руда-11А-9А-7-...А). Эффективность выделения ильменита в магнитную фракцию

I, A	I, A	Масса (+), г	C Ti, % (+)	C Fe, % (+)	Macca Ti (+), г	Macca Fe	(+), г	C TiC) ₂ , %	Mac	ca Ti/Fe, г		
7_A	7	50	28,18	27,452	14,09	13,73	13,73		97		11,77		
6_A	6	45,43	29,75	28,657	13,52	13,02	13,02		13,02 49		58		11,16
5_A	5	35,85	30,33	29,04	10,87	10,4	1 50		,41		55		8,92
Масса ми	нерала, г (+)	Концентрация ((+) в продукте, %	Степень о	богащения, % (+)/пр	одукт	Сте	Степень обогащения, % (+)/руда			(+)/руда		
Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильм	енит	Руті	ил	Титан		
37,26	3,87	74,51	7,75	99,99	99,99	68,20	72	,33	27,0)1	68,20		
35,34	3,93	77,78	8,64	94,84	101,35	65,42	68	,61	27,3	37	65,42		
28,26	3,25	78,82	9,06	75,84	83,86	52,63	54	,86	22,6	55	52,63		

Приложение Д

Таблица Б1 – Эффективность выделения рутила в немагнитную фракцию

I, A	I, A	Масса (–), г	C Ti, % (–)	C Fe, % (–)	Масса Ті (–), г	Macca Fe (–), г	C_TiO ₂ , %	Macca Ti/Fe, г
11_A	11	50	15,365	5,046	7,68	2,52	25,61	2,16
12_A	12	47,66	14,81	4,89	7,06	2,33	24,69	2,00
13_A	13	46,88	15,10	4,78	7,08	2,24	25,17	1,92

Масса минеј	рала, г (–)	Концентрация	(–) в продукте, %	Степень обог	ащения, % (–)	/продукте	Степень обогащения, % (–)/руда		
Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Ильменит	Рутил	Титан
6,85	9,20	13,70	18,40	99,97	100,00	37,19	13,98	65,70	37,19
6,33	8,43	13,28	17,69	92,42	91,66	34,17	12,92	60,22	34,17
6,08	8,60	12,97	18,34	88,74	93,47	34,27	12,41	61,41	34,27