

УДК 622.7

К.Л. ШПИЛЬОВИЙ

(Україна, Маріуполь, ТОВ "Азов-Мінералтехніка")

ОБҐРУНТУВАННЯ НАПРЯМКІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПО ЗБАГАЧЕННЮ БІДНОЇ РУДИ МАЗУРІВСЬКОГО РІДКІСНОМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА

Проблема та її зв'язок з науковими і практичними завданнями

Мазурівське родовище бідних рідкіснометалічних руд розроблялося до середини 1960-х років. Незважаючи на комплексний характер руд родовища – циркон, пірохлор, нефелін, польові шпати, – видобування їх велося лише з метою вилучення циркону. Низький вміст циркону в руді та високі витрати на його вилучення робили родовище неконкурентоспроможним в порівнянні з Малишевським цирконієвим родовищем в Дніпропетровській області, що й спричинило його консервацію.

Залучення руд родовища до переробки сьогодні є актуальним завданням з огляду на те, що Мазурівське родовище – єдине в Україні потенційне джерело ніобію, нефеліну та польових шпатів. Комплексне використання всіх корисних копалин дозволяє знизити собівартість виробництва та створює передумови економічно ефективної експлуатації родовища [1].

Аналіз досліджень і публікацій. Дослідження збагачуваності бідних і важко збагачуваних руд Мазурівського родовища проводилися з 50-х років минулого століття різними науковими організаціями СРСР [2-4]. Результатом численних досліджень по збагаченню руд родовища була розробка багатьох технологічних схем збагачення, збудовані дослідні та промислові фабрики. Але з низки об'єктивних причин діючі виробництва були зупинені та закриті, а нові так і не збудовані та не введені в експлуатацію. Розроблені раніше технології переробки руд Мазурівського родовища виявилися малоефективними. Вони не забезпечували отримання якісних концентратів (особливо пірохлорового) при достатньо високому ступеню вилучення, або вимагали великих витрат на їх реалізацію [3].

Постановка задачі. Метою технологічних досліджень по збагаченню бідних рідкіснометалічних руд Мазурівського родовища є розробка раціональної та економічної схеми, яка забезпечує отримання високоякісного цирконового та польовошпатового концентратів, що відповідають вимогам євростандартів, та ніобієвого (піохлорового) промпродукту.

Викладення матеріалу та результати. При виборі перспективних напрямків досліджень по збагаченню цього виду сировини були враховані основні особливості речовинного складу руди.

Так, встановлено, що пірохлор Мазурівського родовища окрім низького вмісту в руді відрізняється дуже тонкою вкрапленістю (менше 0,10-0,06 мм) та

Загальні питання технологій збагачення

високим ступенем розсіювання. Для отримання пірохлорових концентратів з відносно високим рівнем вилучення необхідне тонке подрібнення вихідної руди (0,1-0,09 мм, або 60-70% класу -0,074 мм).

Однак тонке подрібнення призводить до значних втрат як пірохлору, так і циркону зі шламами, вилучення мінералів рідкісних металів з яких є малоефективним. Одночасно тонке подрібнення сировини ускладнює та знижує ефективність вилучення залізовміщуючих мінералів з основного товарного продукту – польовошпатового концентрату.

Результати багаторічних досліджень по збагаченню бідних пірохлор-цирконових руд Мазурівського родовища свідчать про те, що при використанні різних технологічних схем можуть бути отримані бідні пірохлорові продукти (5-10% Nb₂O₅), які є нестандартною сировиною для наступної металургійної переробки, з низьким вилученням ніобію [4].

Одночасно, достатньо високий вміст діоксиду цирконію (0,65-0,67%) в руді Мазурівського родовища в поєднанні з відносно крупною вкрапленістю циркону дають підстави вважати, що з цих руд можливим є отримання багатих цирконових концентратів (55-60% ZrO₂) з вилученням діоксиду цирконія на рівні 65-75%.

Таким чином, при виборі схеми збагачення складних пірохлор-цирконових руд Мазурівського родовища пріоритетним технологічним фактором стала можливість отримання високоякісного нефелін-польовошпатового концентрату, а також забезпечення випуску цирконового концентрату [5].

Бідні за вмістом пентоксиду ніобію і танталу пірохлорові продукти можна розглядати в якості супутньої продукції, отримання якої не вплине негативно на показники збагачення польовошпатового та цирконового концентратів [6].

Найбільш розповсюдженим методом збагачення нефелін-польовошпатових та польовошпатових руд є гравітаційне збагачення із застосуванням концентраційних столів, гвинтових сепараторів, відсадочних машин. Доводка чорнових гравітаційних концентратів здійснюється в залежності від мінерального складу концентратів методами магнітної та електричної сепарації, флотації, флотогравітації [7]. При виборі схеми збагачення пірохлорових руд Мазурівського родовища корисно використовувати практику збагачення бідних польовошпатових руд Вишневогірського родовища (Середній Урал). Протягом багатьох років підприємство переробляло бідні пірохлорові руди з вмістом 0,09-0,10% пентокси-су ніобію.

Крім пірохлору в руді присутні магнетит, циркон, сфен, ільменіт, сульфіді, апатит. Основні супутні мінерали – польові шпати, біотит, егірін, карбонати.

На збагачувальній фабриці Вишневогірського рудоуправління застосовували гравітаційну схему збагачення руди з доводкою чорнових концентратів, яка включала вилучення з концентрату сульфідів та апатиту флотогравітацією та флотацією, магнітною та електричною сепарацією пірохлорових концентратів. Вилучення пентоксиду ніобію в концентрат з вмістом 37-40% Nb₂O₅, складало 50-55% від вихідної руди [7].

Хвости гравітаційного збагачення після доздрібнення направляли в цикл отримання польовошпатових концентратів.

Хвости крупністю -0,15 мм піддавали послідовно флотації карбонатів (збирач-таллова олива), та біотиту. Флотацію біотиту здійснювали катіонними збирачами (АНП, ГПХ та іншими в лужному середовищі). Камерний продукт флотації після сушіння направляли на очисну магнітну сепарацію в сильному полі для вилучення залишків залізовміщуючих мінералів. В результаті польовошпатова секція ВРУ виробляє товарні польовошпатові концентрати марок ПШС-0,3-0,5. Вихід шпату складає 60-65% від вихідної руди .

Співробітниками Вишневогірського рудоуправління та Гиредмету в 1980-ті роки проведені лабораторні та дослідно-промислові дослідження, спрямовані на підвищення вилучення пірохлору з важкозбагачуваних промпродуктів та шламів. Дослідження проводили за двома основними напрямками:

1) довилучення пірохлору із шламів та тонкозернистих продуктів із застосуванням спеціального гравітаційного обладнання – шламових концентраторів та концентраторів фірми Бартлез-Кроссбелт (Великобританія);

2) флотаційна доводка важкозбагачуваних продуктів на основі прямої селективної флотації пірохлору в кислому середовищі катіонними збирачами.

В світовій практиці концентраційні столи Бартлез-Мозлі та сепаратори Кроссбелт успішно застосовують для вилучення тонких частинок із важкозбагачуваних продуктів, в деяких випадках разом з іншими гравітаційними процесами або флотацією. На фабриках СРСР працювало понад 200 установок такого типу, в основному для довилучення касситериту (Сонячний ГЗК).

Ефективна крупність частинок при збагаченні на концентраторах Бартлез-Мозлі та Кроссбелт складає 0,005-0,100 мм [8, 9].

Використання шлюзів Бартлез-Кроссбелт не дало очікуваних результатів. Цей апарат виявився складним в експлуатації, його застосування вимагає ретельної підготовки вихідного живлення та підтримки стабільних параметрів по продуктивності (навантаженні), густині, гранулометричному складу. Отримані шламові концентрати відрізнялися низьким вмістом пірохлору при невисокому ступеню концентрації та низькому вилученні пентоксиду ніобію.

При збагаченні руд Мазурівського родовища отримані обнадійливі результати при використанні сучасного гравітаційного обладнання – відцентрового концентратора Нельсона. Відцентрові концентратори найбільш ефективні при збагаченні руд, що містять золото та платину, що забезпечує високу рентабельність процесу [10]. Тому доцільним є продовження досліджень в цьому напрямку.

Довилучення пірохлору з промпродуктів та шламів доводочного відділення Вишневогірського рудоуправління методом селективної флотації виявилось перспективним напрямком. З продуктів, що містять 1-2% Nb₂O₅, були отримані флотаційні концентрати з вмістом 30-35% пентоксиду ніобію з вилученням 65-75% від операції. Схема флотації включала основну, контрольну операції та три перемішні флотації.

В якості колектора використовували катіонні реагенти на основі алкілпро-

Загальні питання технологій збагачення

пілендіамінів канадської фірми "Армак" та російського виробництва Флон А і Флон Б, розроблені *Гиредметом*.

Дослідження реагентних режимів флотації пірохлору на основі діамінів може бути корисним при розробці технологічної схеми збагачення бідних ніобієво-цирконієвих руд Мазурівського родовища.

Вцілому, гравітаційній схемі для первинного збагачення бідних пірохлорових руд притаманна низка достоїнств: простота схеми, використання традиційного стандартного обладнання, що виробляється в межах СНД, високий рівень вилучення циркону, створення сприятливих умов для отримання нефелін-польовошпатових концентратів з хвостів гравітації внаслідок того, що частина залізовіщуючих мінералів концентрується в гравітаційних концентратах. Крім того, при використанні гравітаційної схеми скорочується фронт доводки завдяки достатньо малому виходу чорнового гравітаційного концентрату.

Основним недоліком гравітаційної схеми збагачення руд, що містять тонковкраплений пірохлор, є низький рівень вилучення пірохлору (до 50%).

При гравітаційному збагаченні крупних класів руди пірохлор не розкривається і втрачається з хвостами, при переробці більш тонких фракцій руди цей мінерал переходить в шлами і не піддається концентрації на стандартному обладнанні. Проблема збагачення нефелін-польовошпатових та польовошпатових пірохлор-цирконових руд з низьким вмістом рідкісних металів стояла перед технологами вже достатньо давно. Особливо інтенсивно лабораторні дослідження по альтернативному гравітації флотаційному методу збагачення цього виду сировини проводили в 50-70 роки минулого століття співробітники інститутів Минцветметзолото, МИСиС, ЦНИГРИ, Механобр, Уралмеханобр, ВИМС, Ир-гиредмет.

В роботах, присвячених флотації пірохлору з бідних ніобієво-цирконієвих руд, встановлено декілька загальних закономірностей та отримані обнадійливі результати [7, 11].

Встановлено, що при флотації пірохлору з польовошпатово-егіринових та нефелін-польовошпатових руд можна отримати низькосортні концентрати, що містять 0,5-8,0% пентоксиду ніобію при вилученні ніобію від 50 до 85% та ступеню концентрації 5-25.

Показники збагачення (ступінь концентрації та якість концентрату) залежать від вмісту в руді супутніх мінералів з близькими до пірохлору флотаційними властивостями, та від вмісту пірохлору у вихідній сировині.

Так, при флотації польовошпатових руд з вмістом 0,5-0,8% пентоксиду ніобію отримані концентрати з вмістом 27-33% Nb₂O₅, а при вмісті у вихідній руді 0,1% Nb₂O₅ яість концентрату знижується до 0,5%.

Для нефеліно-польовошпатових руд з вмістом 0,08-0,11% Nb₂O₅ ступінь концентрації не перевищувала 2,5.

Крім того, на показники збагачення бідних пірохлорових руд флотаційним методом великий вплив має величина вкрапленості пірохлору, характер зрощення з мінералами пустої породи і, власне, флотаційні властивості пірохлору,

різні для пірохлорів кожного з родовищ. Пірохлор з ніобієвих руд флотували різними колекторами: олеїною кислотою, алкілсульфатами, катіонними збирачами.

В літературі описано два основних види чисто флотаційних схем збагачення бідних Nb-Zr руд. Для здійснення кожної з них необхідно двостадійне подрібнення вихідної руди до крупності 70-85% класу -0,074 мм. По першому варіанту руда піддається колективній основній флотації, при цьому пірохлор та близькі йому за флотаційними властивостями мінерали вилучаються в чорновий флотаційний концентрат. В камерному продукті основної флотації залишається польовий шпат та нефелін.

З чорнового флотаційного концентрату послідовно флотували кальцит та біотит, потім після кислотної обробки вилучали пірохлор і циркон в колективний концентрат [7].

За другим варіантом подрібнена руда після знешламлення поступає на кальцитову флотацію, далі з камерного продукту флотації карбонатів флотували слюду, після чого здійснювали колективну пірохлор-цирконову флотацію, концентрат якої піддавали селективній флотації циркону та пірохлору з виділенням пірохлорового і цирконового продуктів [7].

При збагаченні руди за першим варіантом схеми, проведеному в напівпромислових умовах, отримані наступні технологічні показники. З польовошпатової руди з вмістом 0,128 % пентоксиду ніобію та 0,18% діоксиду цирконію, виділений пірохлор-цирконовий концентрат з вмістом 6% Nb₂O₅ та 9% ZrO₂ при вилученні відповідно 78 та 80% від вихідної руди, а також польовошпатовий концентрат с виходом 52-55% від руди. Польовошпатовий концентрат містив 10,4% Na₂O+K₂O, 62,0% SiO₂, 23,7% Al₂O₃, 0,5% Fe₂O₃.

На жаль, розробки чисто флотаційних схем збагачення бідних пірохлор-цирконових руд не отримали реального впровадження в промисловості.

Оцінюючи переваги та недоліки флотаційних схем переробки пірохлорових руд можна відмітити, що безсумнівною їх перевагою є високе вилучення рідкісних металів в бідні колективні пірохлор-цирконові або окремі пірохлорові та цирконові продукти.

В той же час вищезгаданим схемам притаманні і суттєві недоліки: необхідність тонкого подрібнення руди і, як наслідок, утворення великої кількості шламів, що порушує селективність флотації; багатоопераційність технологічної схеми, що, зокрема, включає кислотну обробку та операцію зміни рідкої фази, крім того – необхідний широкий асортимент і великі витрати флотаційних реагентів. На флотацію направлявся весь обсяг руди; очищення стічних вод флотації обов'язкове; слід констатувати низький вихід польовошпатового концентрату, а також низьку ефективність розділення колективних пірохлор-цирконових продуктів з отриманням кондиційного цирконового концентрату.

Разом з тим сьогодні флотація стає основним методом отримання пірохлорових концентратів за кордоном.

З появою нових ефективних колекторів пірохлору та розробкою реагент-

Загальні питання технологій збагачення

них режимів селективної його флотації з багатих карбонатитових руд і руд кори вивітрювання карбонатів стала можливою ефективною переробка цього типу ніобієвої сировини [12].

Однією з перших збагачувальних фабрик, на якій впровадили флотацію пірохлору з карбонатитів, стало збагачувальне виробництво по переробці руд великого родовища Ока (Канада) [13].

З руди з вмістом 0,8-2,0% Nb₂O₅ отримали пірохлоровий концентрат з вмістом 50-53% Nb₂O₅, 0,06% P та 0,1% S при вилученні пентоксиду ніобію від вихідної руди 70-80%.

В якості колекторів пірохлору застосовували поєднання первинних амінів та діамінів. Аналогічні реагентні режими використовуються при збагаченні пірохлорових руд найбільшого в світі родовища Араша (Бразилія) та родовища Ніобес (Канада). На цих підприємствах виробляють багаті пірохлорові концентрати, придатні для витоплення марочного фероніобію, по схемі, що включає пряму селективну флотацію пірохлору [14-16].

Сьогодні реагентні режими флотації пірохлору на основі поєднання катіонних збирачів, розроблених *Гуредметом*, успішно використовуються при доводці чорнових гравітаційних концентратів Татарського родовища. Чорнові концентрати містять 6-7% Nb₂O₅. З цієї сировини після флотації слюди та прямої флотації пірохлору виділяють флотаційні ніобієві концентрати з вмістом 60-62% Nb₂O₅ з вилученням 75-80%.

Важливим технологічним моментом, який має бути врахованим при виборі найбільш перспективної схеми збагачення рідкіснометалічних руд Мазурівського родовища, є та обставина, що пірохлору Мазурівського родовища притаманні магнітні властивості.

Результати досліджень речовинного складу руд Мазурівського родовища свідчать про те, що пірохлор концентрується в магнітних фракціях при високій напруженості магнітного поля з вилученням до 55-65% від операції.

Магнітні властивості пірохлору успішно використовували дослідники ІМРУ та інших інститутів України при розробці схеми збагачення лежалих хвостів Мазурівського родовища. Мокра магнітна сепарація з високою напруженістю поля (до 20 кЕ) дозволяє суттєво підвищити вміст пентоксиду ніобію в магнітних фракціях збагачення гравітаційних концентратів та створює сприятливі умови для отримання цирконового концентрату, так як циркон концентрується в основному в немагнітних продуктах.

Висновки

На основі аналізу результатів досліджень речовинного складу і збагачувальності руди Мазурівського родовища та однотипних рідкіснометалічних руд були визначені найбільш перспективні напрямки технологічних досліджень по розробці схеми збагачення, яка передбачає отримання нефелін-польовошпатового і цирконового концентратів, та пірохлорового продукту.

Одним з напрямків може бути гравітаційна схема збагачення, що включає

доводку чорного гравітаційного концентрату, як традиційними методами (гравітація, магнітна сепарація), так і з застосуванням флотації пірохлору. Основна частина польового шпату при такій компоновці схеми залишається в хвостах гравітації, з яких методами магнітної сепарації або флотації можна отримати кондиційний польовошпатовий концентрат.

Другим напрямком досліджень є перевірка в лабораторних умовах магнітно-флотаційної схеми збагачення руди Мазурівського родовища. Ця схема передбачає здійснення операції магнітної сепарації в голові процесу з виділенням відвальної магнітної фракції в слабкому полі (магнетит, біотит, егірін), концентрацію пірохлору в магнітній фракції при високій напруженості магнітного поля і отримання цирконово-польовошпатової немагнітної фракції.

Крім того, доцільним було б провести пошукові дослідження по прямій флотації пірохлору з вихідної руди та шламів дроблення і подрібнення.

При виборі схеми збагачення доцільно провести також попередній аналіз можливості вилучення з руди Мазурівського родовища супутніх цінних компонентів, які містяться в незначній кількості.

Для отримання якісних пірохлорових продуктів і цирконових концентратів необхідно передбачити операції вилучення сульфідів при доводці рідкіснометалічних концентратів, яка може здійснюватися методами флотації або електричної сепарації.

Список літератури

1. Зубков Л.Б., Прозорова М.В., Акоева Е.К. и др. Оценка минерально-технологических перспектив комплексной переработки ниобий-циркониевых руд Октябрьского месторождения: Отчет о НИР / Гиредмет. – М., 1984. – 124 с.

2. Тихонов С.А. и др. Изучение вещественного состава и технологических особенностей 25 малообъемных проб руд Мазуровского месторождения: Отчет о НИР по теме 59/80-8 / ИМР. – Симферополь, 1985. – 125 с.

3. Шаповалов Г.М., Быков Ю.А. и др. Изучение вещественного состава и разработка схемы обогащения пирохлоро-цирконовых руд Октябрьского месторождения: Отчет о НИР по теме / ИМР. – Симферополь, 1968. – 155 с.

4. Зив Е.Ф., Мамонтова Л.Н. Изучение вещественного состава и разработка схемы обогащения крепких комплексных руд Ждановского месторождения: Рукопись, фонды Гиредмета, 1957.

5. Попов Р.Л. Результати мінералогічних та технологічних досліджень руд Мазурівського родовища та рідкісноземельних руд України: Звіт про НДР по темі № 343. держ рег. 0197009822 / КВ УкрДГРІ – Симферополь, 2002. – 138 с.

6. Чистов Л.Б. Исследование и разработка технологии комплексной переработки коренных руд Мазуровского месторождения с получением полевошпатового и циркониевого концентратов, технических оксидов редких металлов, РЗЭ технической чистоты и сырья для производства поликремния: Отчет о НИР / ФГУП "ГИРЕДМЕТ" – М., 2004. – 126 с.

7. Польшин Е.И., Гладких Ю.Ф., Быков Ю.А. Обогащение руд тантала и ниобия. – М.: Госгортехиздат, 1963. – С. 105-111.

8. Технология минерального сырья на перепутье. Проблемы и перспективы / Сб. под ред. Б.А. Цилса, Р.В. Барлея. – М.: Недра, 1992. – С. 112.

9. Burt, R.O. and Mills, C., Gravity Concentration-Still Alive and Doing Well. CIM Bulletin

Загальні питання технологій збагачення

tin, November, 1985.

10. Anon New Gravity Concentrator for Gold. CIM Bulletin, April. 1983.
11. Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. – М.: Госгортехиздат, 1963. – Т. IV. – С. 539-542
12. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. – М.: Недра, 1980. – 384 с.
13. Небера В.П., Соболев Д.С. Состояние и основные направления развития флотации за рубежом. – М.: Недра, 1963. – С. 248-255.
14. Araxa niobium mine // Mining magazine. – 1982. – vol. 147, № 2. – P. 134-147.
15. Schabas W. Teck and Soquem cut ribbon on a unique // Canad. Min. J. – 1976. – vol. 97, № 7. – P. 10-17.
16. Biss BR Pyrochlore ore beneficcation at des services TMG Inc (Niobec) concentrator // Canadian Mining Gournal. – 1982. – vol. 103, № 8. – P. 17-25.

© Шпильовий К.Л., 2015

*Надійшла до редколегії 21.08.2015 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. В.С. Білецьким*