

УДК 622.733:622.774913.1:622.765

Т.А. ОЛІЙНИК, д-р техн. наук
(Україна, Кривий Ріг, Державний ВНЗ "Криворізький національний університет")

ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ КАОЛІНОВОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ

Проблема та її зв'язок з науковим і практичним завданням. Світові розвідані запаси каолінів оцінюються в 14,8 млрд тонн (рис. 1). Наша країна володіє найбільшими запасами каолінів серед країн СНД (70% запасів і 80% здобичі). Державним балансом запасів України в даний час враховуються ресурси 35 родовищ. З них розробляються 27 родовищ, а на 8 здобич тимчасово припинена. Всього в Україні запаси каолінів всіх типів складають біля 1100 млн т. За типами і підтипами вони розподіляються так: первинний каолін, який утворюється в результаті хімічного вивітрювання польвошпатово-слюдяних порід (гранітів, гнейсів, сланців.) та містить значну домішку кварцу й інших мінералів (до 60-65%): основний, – 933 млн. тонн; лужний – 91 млн. тонн і вторинний каолін (каолінові глини) продукт перевідкладення (природного збагачення) первинних каолінів, що складаються майже цілком з каолініту з невеликою домішкою кварцу й інших мінералів – 76 млн т. Україна являється однією з провідних країн світу за обсягами виробництва каоліну. Так, річний видобуток збагаченого каоліну в світі складає 21,5-23,0 млн т. Україна в період до 1993 р. виробляла більше 1000 тис. т збагаченого каоліну і входила до світової лідируючої групи. Сьогодні не дивлячись на те, що річний об'єм виробництва скоротився до 170-200 тис. т, він дозволяє країні залишатися в першій десятці світових виробників. Однак через відсутність підприємств з сучасною технологією збагачення сировини, продає каолінові товарні продукти низької якості за середньою ціною біля 40 дол. США [1].

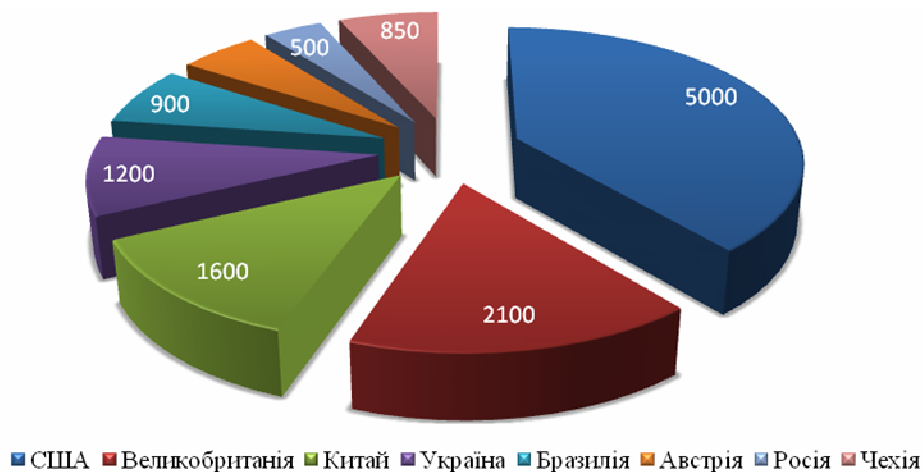


Рис. 1. Розподілення запасів каолінів (млрд т) за країнами

Загальні питання технологій збагачення

Одним із шляхів вирішення проблем, що зв'язані з отриманням високоякісного каолінового концентрату є розробка комплексної технології збагачення каолінової сировини, яка базується на якісному методі підготовки сировини до збагачення, та застосуванні високоселективного методу переробки, що дозволить отримати товарні каолінові, кварцові та польовошпатові концентрати.

Аналіз досліджень і публікацій. У більшості випадків каолін піддається збагаченню на фабриках, зазвичай розташованих поблизу родовищ каоліну. Якісні показники каолінових концентратів визначаються вмістом кварцу та домішками чорних металів. Проблематичним є вилучення оксидів заліза та титану, за рахунок їх малого вмісту, а також розділення каоліну та кварцу в зв'язку з їх близькими властивостями. Збагачений каолін за вимогами промисловості повинен містити не більше 0,3-1,0% оксидів заліза і титану (залежно від сорту) і бути вільним від піску та інших домішок, особливо розчинних у воді і слабких кислотах.

Як показав аналіз літературних джерел, існує багато відомих способів переробки каолінової сировини. У світовій практиці застосовуються як мокрі, так і сухі способи збагачення. Проте переважаючим залишається мокрий спосіб збагачення. У більшості випадків збагачення каолінової сировини складається у відділенні методом класифікації в повітряному або водному середовищі тонкодисперсних частинок каолініту і гідролуд розміром менше 0,056 мм від більш великих зерен кварцу, польових шпатів, слюди і інших мінералів, які утримуються в каолінітовій породі [2].

Принципова схема збагачення каолінової сировини включає дезинтеграцію вихідної сировини, грубу класифікацію для видалення зернистих абразивних частинок, а після повторної класифікації (фракціонування) – тонких абразивних частинок. Для відбілювання використовують сильні реагенти-відновники, наприклад гідросульфат цинку, а при наявності анафаза – проводять ультрафлотацію з реагентами, придатними для видалення вапняку (сода, жирні кислоти, аполярне масло). Кінцеві операції включають зневоднення, сушіння і упаковку продукції.

Очищена від піску каолінова суспензія із вмістом води 75-85% (за вагою) після добавки коагулянту (1-2% розчину вапняного молока або хлористого кальцію) зневоднюється на фільтрпресах. Отримані тут так звані каолінові коржі із вмістом вологи 32-35% висушуються в тунельних сушарках або сушильних барабанах.

Суттєвим досягненням в розвиток техніки мокрого збагачення каоліну стало використання стабілізаторів, CaCl_2 розчини дає можливість різко знизити в'язкість каолінової суспензії і успішно працювати з більш концентрованими суспензіями [2].

Повітряне збагачення каоліну здійснюється шляхом виборчого подрібнення каолінової породи. У дробарках і млинах ударного дії і подальшої повітряної класифікації подрібненої породи в сепараторах різного типу

При сухому методі збагачення подрібнений на валковій дробарці сирець

поступає в барабанну сушарку, де висушується до 1-2% вологи, після чого розпушується у відцентровому млині. За допомогою вентилятора в млині створюється повітряний потік, що захоплює каолін і дрібні домішки та направляє їх в спеціальній трубі до повітряного сепаратора. Крупні домішки механічно видаляються з млина. У повітряному сепараторові частинки діаметром більше 0,06 мм осідають і поступають знов у відцентровий млин, а дрібний каолін виноситься повітряним потоком до другого сепаратора, де відбувається виділення дрібних домішок, які ще залишилися. Звільнений від домішок каолін поступає в циклони, де осідає і поступає в мішкотару.

Сухий спосіб збагачення каоліну забезпечує вилучення 80-82% цінних фракцій з сирого каоліну. Його доцільно використовувати при збагаченні каолінів, що містять грубозернисті домішки розміром більше 0,06-0,08 мм. Сухий спосіб збагачення каолінів простіше мокрого, проте якість каоліну, збагаченого цим методом, знижується за рахунок видалення найбільш цінної тонкої фракції, яку не вдається уловити при повітряній класифікації, що погіршує пластичність і здатність каоліну пов'язувати. До недоліків також слід віднести неоднорідність властивостей збагаченого каоліну, що подовжує процес змішування його при приготуванні маси на заводах [3].

Постановка завдання. Для розробки технології збагачення первинного каоліну польово-шпатової сировини України необхідно вивчити речовинний склад сировини одного з найбільш характерних для цього типу родовищ; проаналізувати технологічні властивості каолінових глин; провести лабораторні дослідження.

Викладення матеріалу та результати. Для досягнення поставленої мети були проведені мінералогічний та гранулометричний аналізи вихідної сировини. В результаті проведеного мінералогічного аналізу сировини (рис. 2) встановлено, що проба каоліну одного з родовищ України представлена, %: кварцом – 53,65, мікрокліном – 26,30, опал-каоліновими стяжіннями – 6,44, гематитом – 2,05, глинистими дисперсно-гематитовими стяжіннями – 2,79, глинистими дисперсно-гетитовими стяжіннями – 2,35, оксидами і гідроксидами марганцю – 4,48, залишками графітізованої деревини – 0,02, акцесорними мінералами – 1,91.

Для отримання концентрату каолінових глин було застосовано два різних процеси підготовки сировини до збагачення: відмучування та селективне подрібнення.

Відмучування каолінів і глин, процес очищення їх шляхом дезинтеграції водою від механічних домішок, що складаються переважно з піску, слюди, польового шпату, а також (у глинах) частини вапняку і сірчаного колчедану (піриту). Відмучування засноване на відсортовуванні різних фракцій продукту за величиною зерна і практично ведеться до отримання мінімального залишку на стандартних металевих ситах з довжиною отворів 0,06 мм. При відмучуванні глини застосовують електроліти. Електроліти у відомих концентраціях сприяють пептизації глини і стійкості суспензії. Вибрана щільність суспензії повинна забезпечувати максимальне випадання піску і мінімальну втрату каоліну.

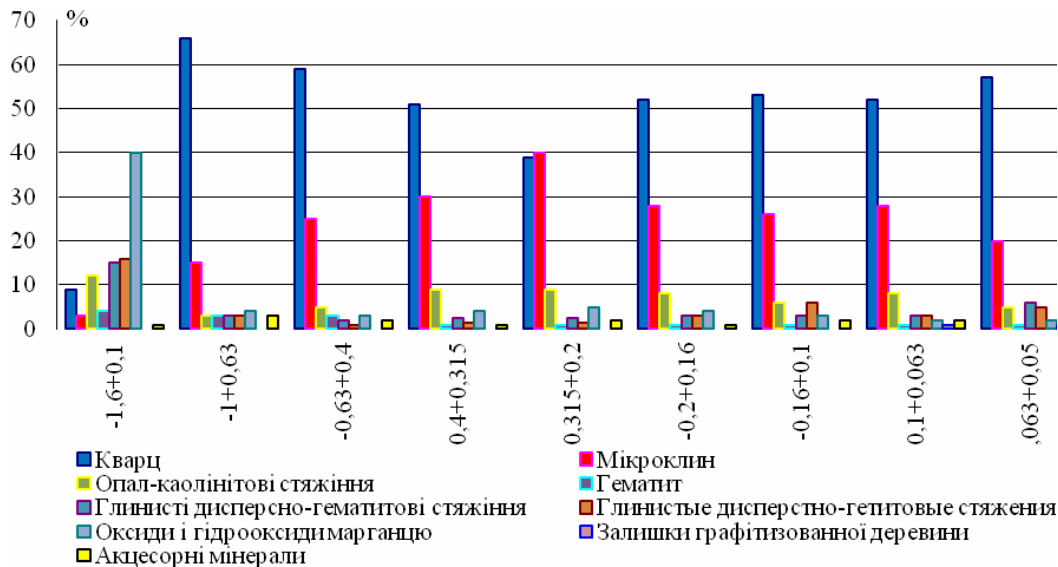


Рис. 2. Розподілення мінералів в гранулометричних фракціях проби

При дослідженнях в лабораторії було застосовано електроліти NaOH та рідке скло. Для відмучування застосовувалась центрифуга, оскільки було встановлено, що при діаметрі центрифуги 20 см яка робить 50 об/сек., у 1000 разів збільшує швидкість відділення піску в порівнянні з осадженням під впливом своєї ваги. Також встановлено, що в крупному класі +0,6 мм накопичується основна маса кварцових, каолінових, глинисто-дисперсногематитових і глинисто-дисперсногематитових стяжінь і агрегатів оксидів і гідрооксидів марганцю.

Використовуючи при класифікації сита з крупністю чарунок 0,6 мм і 0,05 мм, були отримані кварц-польово-шпатовий продукт (фракція -0,315 +0,05) та концентрат бентонітових глин (фракція -0,05мм).

При процесі селективного подрібнення каолінової сировини у повітряному середовищі, каолін подрібнюється та переходить в дрібні фракції, а кварцовий пісок – не подрібнюється та залишається у крупних фракціях. В зв'язку з утвореною різницею в крупності при подальшій повітряній сепарації можливо розділити сировину на каолін і кварцовий пісок.

При виконанні досліджень в лабораторіях кафедри збагачення корисних копалин частина висушеної проби подрібнювалась у млинах з металевими кулями розміром від 5 до 15 мм при їх об'ємному завантаженні 10%. Подрібнення проводилося протягом 10 і 20 хвилин. Подрібнений матеріал далі класифікувався за зерном 0,1 мм.

Вміст кварцу в тонкому продукті визначався відмучуванням і фільтруванням на ситі 0,050 мм. Аналіз результатів мінералогічного складу залишку на ситі 0,050 мм показав, що він представлений пластинчастими кварцовими частками. Вільного кварцу в цьому продукті – 75,0%. В тонкому продукті вміст кварцу склав 11,7%.

В результаті досліджень було отримано з сировини, з масовою часткою

Al_2O_3 – 22% та $SiO_{2в}$ – 48,43%, каоліновий концентрат (тонкий продукт) за виходом 42%, з масовою часткою SiO_2 – 11,7%, Al_2O_3 -34,82% та кварцовий концентрат(грубий продукт) 58% за виходом з масовою часткою $SiO_{2в}$ -75,04%, Al_2O_3 -12,16%. Вилучення Al_2O_3 в каоліновий концентрат склало 66,47%. Вилучення $SiO_{2в}$ в кварцовий концентрат склало 90,6%.

За результатами досліджень було встановлено, що такий метод підготовки руди до збагачення як селективне подрібнення, має значні переваги ніж процес відмучування. Оскільки при використанні цього методу знижується витрата водних ресурсів на 50%, вирішується проблема флокуляції та зменшується за рахунок цього об'єм шламосховища майбутньої фабрики.

За показниками масової частки Al_2O_3 та $SiO_{2в}$ каоліновий концентрат можна використовувати для виробництва керамічних виробів, згідно вимогам ДСТУ 21286-82 "Каолін збагачений для керамічних виробів". Кварцовий концентрат не відповідає вимогам промисловості і тому потребує подальшої переробки.

Подальше перероблення кварцового концентрату який представлений кварц-польовошпатовим продуктом, проводилась у лабораторії таким методом збагачення як флотація. Розділення кварцу та польового шпату здійснювались в режимі прямої флотації польового шпату із застосуванням катіонного колектора [4]. При цьому хвости флотації були представлені кварцовим концентратом. Схема флотації надана на рис. 3

Аналіз показників розділення показав, що на флотацію польового шпату великий вплив робить масова частка твердого в суспензії при контактуванні. Із збільшенням щільності суспензії збільшується ефективність розділення, і кращі показники досягнуті при масовій частці твердого 60% [5].

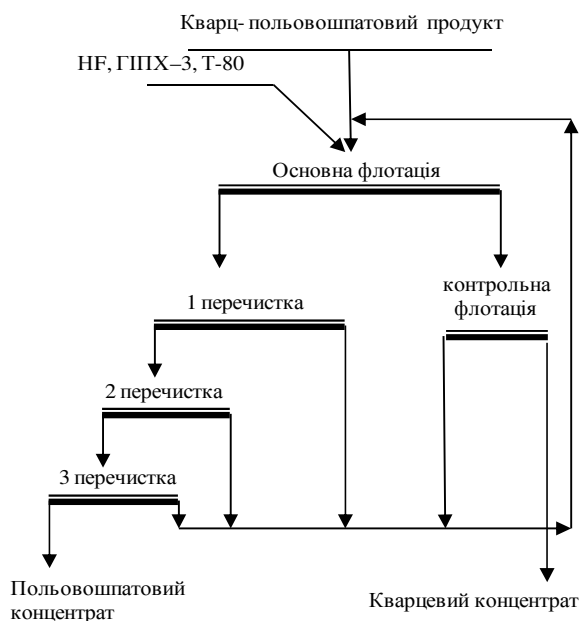


Рис. 3. Схема флотації

Загальні питання технологій збагачення

Проте, як показав гранулометричний склад концентратів, при цьому погіршується флотаційні властивості крупних частинок польового шпату і відбувається флотація тонких класів кварцу. Тому в технологічній схемі передбачається три перемішувальні і контрольна флотації польового шпату при масовій частці твердого близько 20-30%,

Найкращі технологічні показники були досягнуті при реагентному режимі з витратами, г/т: плавикової кислоти – 1500, ГПХ-3 – 150, Т-80 – 45 (основна флотація), HF – 900 і ГПХ-3 – 150 (контрольна флотація).

З аналізу результатів досліджень було виявлено, що із збільшенням концентрації плавикової кислоти підвищується селективність процесу, а також, що при рН 2-3 швидкість флотації польових шпатів найвища, тоді як кварц повністю депресується.

Результати експериментів з флотації наведені в таблиці.

Найменування продукту	Результати флотаційних досліджень				
	Вихід	Показники флотаційного розділення, %			
		Масова частка		Вилучення	
		SiO _{2в}	Al ₂ O ₃	SiO _{2в}	Al ₂ O ₃
Польовошпатовий концентрат	23,33	8,78	47,9	2,73	88,7
Кварцовий концентрат (камерний продукт)	76,67	95	1,86	97,07	11,3
Вихідний продукт	100	75,04	12,16	100	100

У результаті флотаційного збагачення кварц – польовошпатового продукту з застосуванням кислого середовища отримано польовошпатовий концентрат 23,33% за частковим виходом з масовою часткою SiO₂ вільного 8,78%, Al₂O₃ – 47,9% та кварцовий концентрат – 76,67% за виходом з масовою часткою SiO_{2в} – 95% та вилученням SiO_{2в} – 97,07%.

За показниками масової частки Al₂O₃ та SiO_{2в} кварцовий концентрат можна використовувати для виробництва тонкої кераміки, згідно вимогам ДСТУ 7031-75 "Кварцовий пісок для тонкої кераміки". Польовошпатовий концентрат можна використовувати для виробництва художнього та електротехнічного фарфору, згідно вимогам ДСТУ 7030-75 "Матеріали польовошпатові та кварц-польовошпатові для тонкої кераміки. Технічні умови", таких марок як ПШМ 0,30-2 та ПШМ 0,20-2.

Висновки та напрямки наукових досліджень. В результаті аналізу проведення досліджень та синтезу отриманих наукових результатів, була розроблена технологічна схема збагачення первинного каоліну яка складається з двох технологічних циклів: підготовки руди до збагачення та флотаційного збагачення кварцового продукту катіонним колектором. Цикл підготовки руди до збагачення рекомендовано виконувати в повітряному середовищі у вібраційному млині, а класифікацію у відцентровому сепараторі (наприклад, фірми "Ламел" Білорусія). Флотація повинна здійснюватись у пневмомеханічних машинах при

витратах катіонного колектору (лілофлот, флотам – аналоги ГПХ-3) біля 150 г/т у кислому середовищі, що створюється обов'язково плавиковою кислотою.

Список літератури

1. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Том II / Д.С Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін та ін. – Київ-Львів: "Центр Європи", 2006. – 552 с.
2. Неметалічні корисні копалини України / В.А. Михайлов, Г.В. Віноградов, М.В. Курило та ін. // Підручник. Видання 2 виправлене і доповнене. – К.: ВЦ "Київський університет", 2007.
3. Еремін, Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – М.: МГУ, 2004.
4. Губин Г.В., Олейник Т.А. Современные проблемы производства полевошпатовых концентратов и пути их решения // Новые технологии и техника для переработки руд черных металлов: Сб. статей. – Кривой Рог: Механобрчмет, 1998. – Ч. 2 – С. 97-105.
5. Сравнительные испытания катионной и анионной флотации кварц-полевошпатовых хвостов флюоритовой флотации руд Бахтынского месторождения / Т.А. Олейник, Л.С. Воробьева, П.Б. Тасиц и др. // Новые технологии и техника для переработки руд черных металлов: Сб. статей. – Кривой Рог: Механобрчмет, 1998. – Ч. 3 – С. 53-58

© Олійник Т.А., 2016

*Надійшла до редколегії 29.08.2016 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*