

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)  
УДК 622.765.061.22:67.04:67.08  
DOI: 10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ ГРАФИТОВОЙ СПЕЛИ

Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В., Нигматова Н.Н.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

**Аннотация.** Постановка задачи (актуальность работы). Графит – неполярный, неметаллический минерал, играющий важную роль во многих технологических процессах в разных областях промышленности. Альтернативным источником чешуйчатого графита является железографитовая спель металлургического производства (киш-графит). Для разделения графитосодержащего сырья с целью выделения чешуйчатого графита применяют флотацию. Основное направление совершенствования флотационного процесса – это интенсификация поверхностных свойств чешуек графита в процессе измельчения и корректировка режимов флотации с использованием более эффективных реагентов. **Объект исследования.** Железографитовая спель доменного цеха металлургического комбината. **Цель работы.** Изучение возможностей повышения показателей флотационного обогащения графитовой спели на основании установления физико-химических закономерностей флотации с использованием для измельчения центробежно-ударной мельницы и реагентов комплексного действия на основе действующего вещества диметилэтинилкарбинола. **Новизна.** Изучение закономерностей флотации с использованием предварительной механоактивации и новых, ранее не используемых для флотации графита реагентов, наиболее трудного для обогащения вида спели – доменного киш-графита. Изучено влияние способа и продолжительности дезинтеграции спели, содержания твердого в пульпе, вида реагента комплексного действия на показатели флотации. **Результат.** Сухой помол с механоактивацией в центробежно-ударной мельнице обеспечивает селективную дезинтеграцию и увеличение реакционной способности графитовых частиц, что обуславливает повышение массовой доли углерода в объединенном концентрате на 19,77% и уменьшение содержания магнитной фракции на 22,15%. Флотационные реагенты ДК-80 и МИКС проявляют различную флотационную активность по отношению к крупному и мелкому продуктам воздушной классификации. При флотации крупного продукта реагенты проявляют большую селективность к графиту, при флотации мелкого продукта селективность к графиту ниже, но по массовой доле магнитных частиц концентраты чище и извлечение углерода в них выше. Результаты будут использованы при разработке технологии флотации графитовой спели с использованием колонных флотомашин, характеризующихся повышением селективности флотации за счет процессов вторичного обогащения в пенном слое.

**Ключевые слова:** железографитовая спель, киш-графит, флотация, реагенты комплексного действия, диметилэтинилкарбинол, пенообразование, центробежно-ударное измельчение, динамическая классификация

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований в 2022-2023 годах, соглашение номер 22-27-20068.*

© Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В., Нигматова Н.Н., 2022

### Для цитирования

Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В., Нигматова Н.Н. Исследование физико-химических закономерностей процесса флотации графитовой спели // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2022. Т. 20. №4. С. 37-46. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

## STUDY ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL REGULARITIES OF THE KISH GRAPHITE FLOTATION PROCESS

Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Kolodezhnaya E.V., Nigmatova N.N.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

**Abstract. Problem Statement (Relevance).** Graphite is a non-polar, non-metallic mineral that plays an important role in many technological processes in various industries. An alternative source of flake graphite is kish graphite from metallurgical production. Flotation is used to separate graphite-containing raw materials in order to isolate flake graphite. A main area of improving the flotation process is aimed at intensifying surface properties of graphite flakes in the separation process and adjusting flotation modes using more efficient reagents. **A subject of the study** is kish graphite from a blast furnace shop of an iron and steel works. **Objective** of the research is to study the possibilities of increasing the flotation concentration of kish graphite by determining physical and chemical regularities of the flotation using a centrifugal impact mill for grinding and complex reagents based on dimethyl ethynyl carbinol, an active substance. **Originality** lies in the study of the regularities of the flotation using preliminary mechanical activation and new reagents, previously not used for the flotation of graphite, the most difficult type of flake graphite for the concentration, namely blast furnace kish graphite. The authors have studied the influence of the method and duration of kish graphite disintegration, the content of solid particles in the slurry and the type of the complex reagent on the flotation parameters. **Result.** Dry grinding and mechanical activation in a centrifugal impact mill provides a selective disintegration and increases the reactivity of graphite particles. This leads to an increase in the mass fraction of carbon in the combined concentrate by 19.77% and a decrease in the content of the magnetic fraction by 22.15%. Flotation reagents DK-80 and MIKS show different flotation activity in respect of coarse and fine products of an air classification. During the flotation of coarse products, the reagents show a greater selectivity to graphite, while during the flotation of fine products, the selectivity to graphite is lower, but the concentrate is cleaner in terms of the mass fraction of magnetic particles and the carbon extraction is higher. The results obtained will be used to develop the kish graphite flotation technology in column flotation machines, which are characterized by increased flotation selectivity due to secondary concentration processes in the froth layer.

**Keywords:** iron kish, kish graphite, flotation, complex reagents, dimethyl ethynyl carbinol, foaming, centrifugal impact grinding, dynamic classification

*The research was funded by the Russian Science Foundation as part of the grant for basic research and exploratory research in 2022-2023, Agreement No. 22-27-20068.*

### For citation

Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Kolodezhnaya E.V., Nigmatova N.N. Study on the Physical and Chemical Regularities of the Kish Graphite Flotation Process. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2022, vol. 20, no. 4, pp. 37-46. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-4-37-46>

### Введение

Графит – неполярный, неметаллический минерал, играющий важную роль во многих технологических процессах в разных областях промышленности. Основным источником графита являются природные руды аморфного и чешуйчатого графита. Наиболее ценным и востребованным сырьем, особенно для высокотехнологичных областей использования, таких как производство композиционных материалов, литий-ионных аккумуляторных батарей и графена, является графит чешуйчатого строения. В России чешуйчатый графит относится к дефицитному сырью [1]. Альтернативным источником чешуйчатого графита является железографитовая спель металлур-

гического производства. Входящий в состав спели чешуйчатый графит (киш-графит) образуется в результате уменьшения растворимости графита в чугунах при его охлаждении на пути транспортировки до сталелитейных цехов. Географически этот источник будет определяться расположением металлургических центров черной металлургии [2]. Являясь побочным продуктом металлургического производства, ресурс имеет низкую стоимость, но с целью получения из него графита в настоящее время не эксплуатируется, несмотря на активизацию научных работ по данному направлению [3].

Анализ имеющихся публикаций и экспертный опрос показывает, что в технологической цепочке металлургического производства могут быть вы-

делены следующие участки образования железо-графитовой пыли: доменный, кислородно-конвертерный, сталеплавильный цеха. Разные температуры, достигаемые чугуном в соответствующих участках, и особенности ведения технологического процесса будут обуславливать отличия в объеме и качестве образующейся пыли. Анализ имеющихся публикаций и собственные работы [4] показывают, что железографитовая спель доменного производства в полтора-два раза беднее по содержанию углерода/графита по сравнению со спелью сталеплавильного передела. Этим фактом, а также трудностью переработки спели доменного цеха обусловлен выбор железографитовой спели сталеплавильных цехов в качестве объекта исследований в большинстве имеющихся публикаций.

Несмотря на высокие характеристики кристаллического строения киш-графита, условия образования техногенного сырья обуславливают у него наличие особенностей вещественного состава и технологических свойств, отражающихся на его поведении в схемах передела с использованием традиционных технологических процессов, применяемых для графитовых руд.

И в наших исследованиях [4], и в исследованиях китайских ученых [2] показано, что спелый графит, выделяющийся в пределах доменного цеха, является магнитным из-за ассоциации чешуек с железосодержащими микроразмерными частицами сферической формы. Этот факт не позволяет использовать для целей первичного

разделения спели магнитную сепарацию, как, например, предложено в работе [5]. Для очистки поверхности чешуек от металлических включений в работах [2, 5] предложено использовать обработку ультразвуком, а для получения графитового концентрата наиболее высокого качества – выщелачивание кислотой. Однако реализация таких энерго- и материалозатратных процессов будет экономически целесообразна применительно к предварительно селективно и наиболее полно сконцентрированным в промежуточном продукте графитовым чешуйкам. Наиболее распространенным подходом для разделения графитсодержащего сырья природного и техногенного происхождения с целью выделения чешуйчатого графита является пенная флотация, основанная на явном различии в смачиваемости поверхностей неполярного графита и полярных примесей.

### Теория вопроса

Как показывает анализ опубликованных данных, предлагаемые для флотации киш-графита технологии и реагентные режимы соответствуют режимам переработки легкообогатимых природных руд, богатых по содержанию углерода и с частицами графита значительных размеров. Используется измельчение продукта до определенной крупности и флотация с использованием аполярного собирателя, пенообразователя и в некоторых случаях модификатора поверхности (табл. 1).

Таблица 1. Условия флотации киш-графита  
Table 1. Kish graphite flotation conditions

Сырье	Массовая доля углерода, %	Крупность	Содержание твердого в пульпе	Реагенты		Расход, г/т	Массовая доля углерода в концентрате, %
				Назначение*	Наименование		
Киш-графит сталеплавильного передела	40	-80 меш [2]	180 г/л	к	Керосин	20000	75,0
				п	2-октанол	2000	
Киш-графит сталеплавильного передела	45,1	-50+100 меш [5]	Нет данных	к	Мазут	Нет данных	59,6
				п	Метилизобутилкарбинол	Нет данных	
Отходы киш Pakistan Steels, Karachi	65	Нет данных [6]	15%	к	Керосин	50	80,53
				п	Сосновое масло	5	
				д	Силикат натрия	20	
				д	Крахмал	1500	
Киш-графит отделения десульфурации	55, 32,4 и 29,5	-355+180 меш [7]	200 г/л	к	Дизельное масло	По процессу	78,0 80
				п	T-frother	По процессу	

\*к – коллектор, п – пенообразователь, д – модификатор депрессор.

Показатели флотации техногенного сырья оказываются ниже результатов обогащения природного графита и зависят от типа используемых реагентов и их сочетаний с собирателем. Так, в [5] показано, что реагент метилизобутилкарбинол (МИБС) является более селективным пенообразователем, чем традиционное сосновое масло и эффективность его действия увеличивается при добавлении керосина. Однако качество полученных концентратов оказывалось ниже, чем при использовании только МИБС за счет механического выноса загрязняющих веществ с пенным продуктом. В работе [7] отмечается, что киш-графит обладает высокой флотационной активностью и может флотироваться и без реагентов с получением концентрата с содержанием углерода около 45%. В этой же работе флотации подвергали узкие классы крупности с различными расходами пенообразователей и дизельного топлива. Показано, что крупные фракции флотируются с получением более высоких показателей, чем мелкие, а увеличение расходов реагентов приводит к загрязнению концентратов за счет уноса примесей в пену. Таким образом, совершенствование процесса флотации графита из железографитовой спели металлургического производства является актуальной задачей.

Основное направление совершенствования флотационного процесса корректировкой режимов флотации с использованием более эффективных реагентов для флотации киш-графита также актуально, как и для природного. Значительное количество работ, посвященных вопросам флотационного обогащения различных типов графитовых руд и поиску эффективных реагентов для флотации графита, выполнено на кафедре обогащения полезных ископаемых МГТУ им. Г.И. Носова под руководством В.Б. Чижевского. Изучение физико-химических свойств поверхности природного чешуйчатого графита выявило на его поверхности кислородсодержащие функциональные группы кислотного или основного характера: карбонильные, фенольные,

гидроксильные и лактонные. Для увеличения флотируемости такого окисленного графита предложено модифицирование его поверхности содой. Установлен различный характер взаимодействия графита с различными углеводородами и кислородсодержащими органическими соединениями, входящими в состав флотационных реагентов. Показано, что важнейшими параметрами, определяющими адсорбцию углеводородов различных классов на поверхности природного чешуйчатого графита, являются число атомов углерода в радикалах, их состав и строение (наличие двойной и тройной связей), валентное состояние атомов углерода, наличие и свойства функциональных групп [8]. На основании установленных закономерностей были рекомендованы флотационные реагенты из продуктов нефтепереработки и нефтехимических производств. Например, реагент ВКП (высококипящий продукт, являющийся кубовым остатком ректификации продуктов синтеза 2-этилгексанола из масляного альдегида), обладающий собирательными и пенообразующими свойствами, использование которого при флотации графитовых руд Тайгинского и Ботокольского месторождений позволило повысить извлечение углерода в концентратах на 2,5 и 0,71% соответственно.

Исходя из параметров, определяющих адсорбцию углеводородов на поверхности графита, представляют интерес реагенты комплексного действия ДК-80 и МИКС, имеющие в своем составе ацетиленовую связь. Реагенты имеют структурные формулы, представленные на рис. 1. Данные реагенты зарекомендовали себя как эффективные реагенты-собиратели со свойствами пенообразователей при флотации тонкоизмельченных руд цветных и благородных металлов и при флотации угля [9]. Применение диметилэтинилкарбинола позволило проводить флотацию угольной мелочи при повышенной плотности с получением показателей, не уступающих показателям базового режима углеобогатительной фабрики.

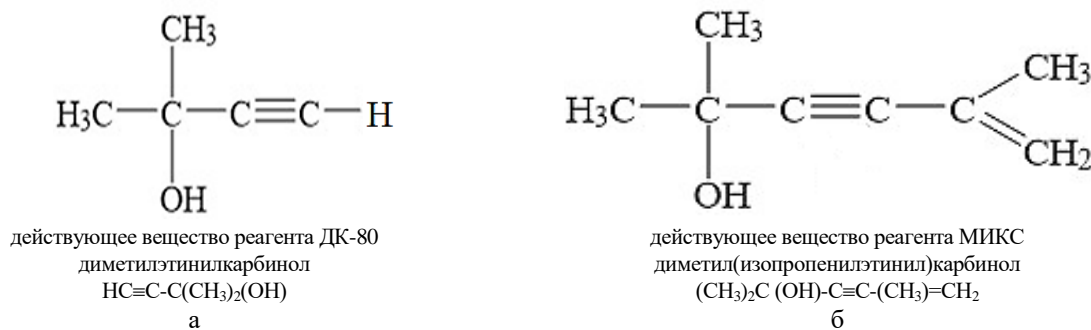


Рис. 1. Структурные схемы молекул веществ реагентов ДК-80 (а) и МИКС (б)  
Fig. 1. Structural diagrams of molecules of substances in reagents DK-80 (a) and MIKS (b)



Важное влияние на эффективность обогащения графита флотацией будут оказывать подготовительные процессы, обуславливающие раскрытие сростков и физико-химическое состояние поверхности частиц. С продолжительностью измельчения связано уменьшение диаметра кристаллитов и увеличение относительного количества краевых атомов углерода, с которыми связано изменение смачиваемости мелких частиц графита [10]. А в работе [11] установлено, что метод измельчения может влиять на шероховатость поверхности частиц графита и тем самым на адсорбционную способность керосина и изменение смачиваемости частиц. В работах по измельчению графитов также отмечается, что при использовании разных способов помола возможно получение материалов одинаковой дисперсности, но разных свойств и наибольшие трудности вызывает агрегация частиц графита при размоле, что, в свою очередь, будет затруднять селективное разделение минералов [12].

Наличие мелкоразмерных загрязняющих примесей на поверхности киш-графита и существенные различия в физико-механических свойствах (твердости и хрупкости) минеральных составляющих графитовой спели обуславливают необходимость использования измельчительного оборудования, обеспечивающего селективное раскрытие зерен. В работе [13] показано, что в аппаратах центробежно-ударного дробления эффективное раскрытие зерен происходит за счет свободного удара частиц о футеровочную поверхность и друг об друга. При этом следует учитывать возможность изменения энергетического состояния поверхности частиц в таких мельницах, что обусловлено их более высокой энергонапряженностью по сравнению с шаровыми.

Таким образом, целью данной работы является изучение возможностей повышения показателей флотационного обогащения доменной графитовой спели на основании изучения физико-химических закономерностей флотации с использованием для измельчения центробежно-ударной мельницы и реагентов комплексного действия на основе действующего вещества диметилэтинилкарбинола.

### Материалы и методы исследования

Исследования закономерностей флотационного обогащения железографитовой спели металлургического производства проводилось на пробе, отобранной в доменном цехе. Проба представляет собой дисперсный материал черного цвета с максимальной крупностью частиц 4 мм и незначительным количеством застывших брызг металла. Невооруженным глазом в пробе опреде-

ляется крупночешуйчатое состояние графита. Минералогический анализ пробы выполнен рентгенографическим количественным фазовым анализом (ПКФА) на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, Cu-анод, графитовый монохроматор. Содержания фаз рассчитаны в программном продукте SIROQUANT V4. Массовая доля углерода определялась с использованием анализатора серы и углерода CS-144DR путем сжигания пробы в атмосфере кислорода до CO<sub>2</sub>. С использованием ручного магнита (H= 42,8 кА/м) определяли содержание магнитных частиц.

Подготовка пробы к флотации осуществлялась на лабораторной мельнице периодического действия со стальными шарами и центробежно-ударной мельницей, входящей в состав измельчительного комплекса КИ-0,36 для тонкого и сверхтонкого сухого измельчения различных по крепости, твердости и абразивности рудных и нерудных материалов, совмещенного с воздушной динамической классификацией (ЗАО «УралОмега», г. Магнитогорск, <https://uralomega.ru>). Измельчение в лабораторной мельнице проводилось при времени измельчения 5, 10, 20 мин, соотношении Т:Ж:Ш, равном 1:0,5:6. Измельчительный комплекс был настроен на получение продукта крупностью -0,074 мм. Флотация выполнялась на флотомашине ФМЛ с объемом камеры 1 дм<sup>3</sup>. Плотность пульпы составляла 5, 7,5, 10 и 20%. Флотация осуществлялась в открытом цикле с последовательной подачей и агитацией с реагентами. При использовании шарового измельчения керосин подавался в мельницу, при сухом измельчении все реагенты подавались в камеру флотомашин. Время агитации составляло 2 мин.

Используемые реагенты: собиратель – осветительный керосин и пенообразователь – ВКП, традиционные реагенты при обогащении графитовой руды Тайгинского месторождения; исследуемые реагенты комплексного действия, проявляющие и собирательную, и пенообразующую способность – индивидуальное соединение ДК-80 (действующее вещество диметилэтинилкарбинол) и реагент МиксДК (смесь реагентов ДМИПЭК+ДК-100 с соотношением 1:1) (действующее вещество диметил(изопропенилэтинил)карбинол), оба реагента производства ООО «БиоХимПром» (г. Москва) [14] получают прямым взаимодействием ацетиленом с ацетоном с последующей дегидратацией продукта реакции на стадии его очистки ректификацией. Основное вещество имеет сопряженную систему π-электронов, состоящую из сочетания ацетиленовой и этиленовой связей.

**Полученные результаты и их обсуждение**

Полуколичественный рентгенофазовый анализ показал, что проба представлена преимущественно магнетитом и гематитом (около 50 и 25% соответственно), графита в пробе содержится 16%, оставшаяся часть пробы приходится на кварц. Массовая доля углерода составила 5,11%. Основные формы выделений графита в пробе – плоские блестящие чешуйки округлой или близкой к гексагональной формы, имеющие на своей поверхности значительное количество от мельчайших до достаточно крупных сферических включений (рис. 2). Сферическую форму имеют частицы, состоящие из железа и кислорода, размер выделений – от микроскопических до крупных. Загрязнение чешуек графита железосодержащими примесями подтверждается данными магнитного анализа по классам крупности (рис. 3).

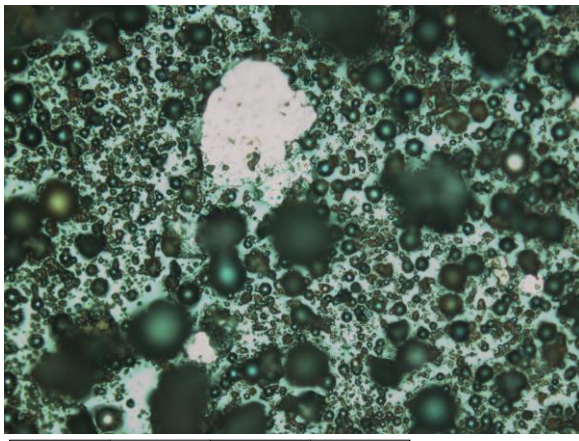


Рис. 2. Вид пробы под микроскопом (в 1-м делении – 100 мкм), выполнено на установке минерал C7 SIAMS Photolab в отраженном свете  
 Fig. 2. Microscope view of the sample (1 division is 100 μm) in Mineral C7 of SIAMS Photolab in reflected light

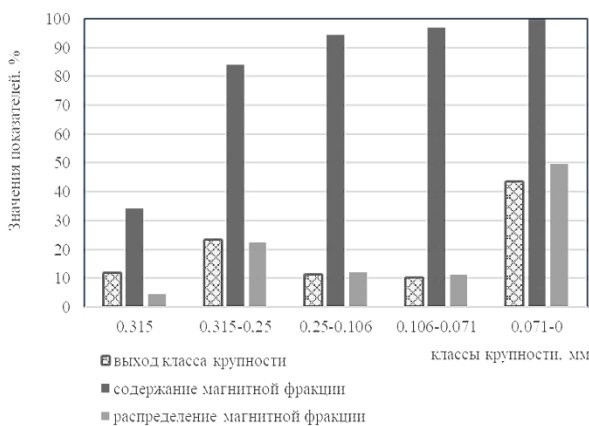


Рис. 3. Распределение магнитных частиц по классам крупности  
 Fig. 3. Distribution of magnetic particles by size classes

Исследование влияния продолжительности измельчения в шаровой мельнице (рис. 4, а) показало, что при содержании твердого во флотации 20 % и повышении тонины помола с 63,5 до 81% класса – 0,074 мм выход концентрата находится в пределах 15,9-17,3%, существенного влияния на массовую долю углерода нет. Извлечение углерода в концентрат увеличивается на 10,5%. При этом наблюдается повышение содержания в пенном продукте магнитных частиц. Больше всего магнитной фракции извлекается в пенный продукт при крупности измельчения 70,88% класса – 0,074 мм.

При использовании более разбавленных пульп, содержащих 70,88% класса -0,074 мм, показатели флотации по углероду становятся выше – до 50% при содержании твердого 5% (рис. 4, б). Однако при этом увеличивается и содержание магнитных частиц. Наилучшие показатели флотации получены при содержании твердого 7,5%: выход концентрата составил 20,7%, массовая доля углерода – 47%, магнитной фракции – 42,8% при извлечении углерода в концентрат – 97%.

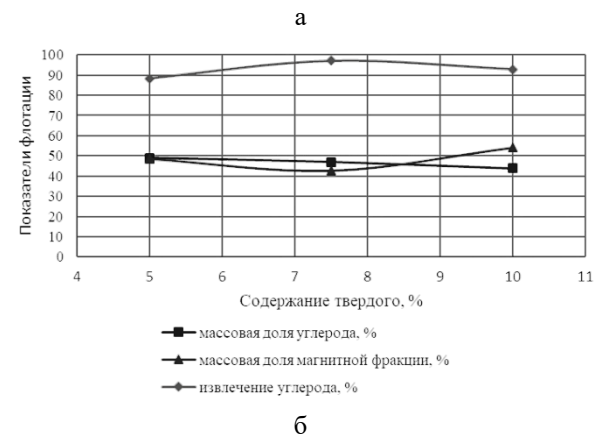
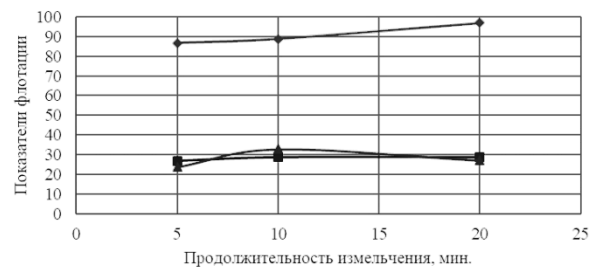


Рис. 4. Зависимость показателей флотации графитовой спели от продолжительности измельчения в шаровой мельнице (а) и содержания твердого во флотации (б)  
 Fig. 4. Dependence of the kish graphite flotation performance on the duration of grinding in a ball mill (а) and the solids content in the flotation (б)

В результате сухого измельчения графитовой спели в центробежно-ударной мельнице измельчительного комплекса КИ-0,36 с последующей динамической классификацией по классу -0,074 мм получены крупный и мелкий продукты, выход которых от исходной пробы составил соответственно 27 и 73%, при обогащении графитом мелкого продукта. Последующая флотация полученных продуктов позволяет получить более качественные графитовые концентраты, особенно из мелкого продукта классификации (табл. 2).

Перераспределение частиц графитовой пыли, измельченной в КИ-0,36, по продуктам динамической классификации происходит не только по крупности, но и по плотности, что обуславливает увеличение доли углерода в мелком продукте по сравнению с крупным. Уменьшение доли магнитной фракции в пенном продукте связано с очищением поверхности чешуек графита от сферических частиц оксидов железа и обусловлено более селективной дезинтеграцией ускоренных частиц, разрушающихся свободным ударом. Увеличение же массовой доли графита может быть связано с получением графитовых частиц более узкого гранулометрического состава. При этом соотношение площадей поверхностей чешуек, по которым графит гидрофобный, и пло-

щадей граней, по которым он гидрофильный, для большинства частиц будет одинаковым. Соответственно, это будет обуславливать одинаковое взаимодействие реагентов с минералом и одинаковую флотируемость всех частиц графита. Возрастание флотационной способности графита из железографитовой спели в результате механической активации его в мельнице центробежно-ударного типа выше в мелком продукте. Более активная флотация графита после измельчения его в центробежно-ударной мельнице наблюдалась и визуальна и проявлялась в образовании минерализованной пены уже в процессе перемешивания пульпы до подачи керосина. В связи с этим реагентный режим флотации был изменен и исключал подачу пенообразователя ВКП. То есть сухое измельчение в центробежной мельнице, характеризующейся более высокой энергонапряженностью [15], обуславливает также изменение физико-химического состояния поверхности частиц графита и повышение их флотационной способности.

Результаты исследования влияния реагентов комплексного действия на флотацию продуктов центробежно-ударного измельчения и динамической классификации железографитовой пыли приведены в табл. 3.

Таблица 2. Влияние механоактивации на показатели флотации графитовой спели  
Table 2. Influence of mechanical activation on the kish graphite flotation performance

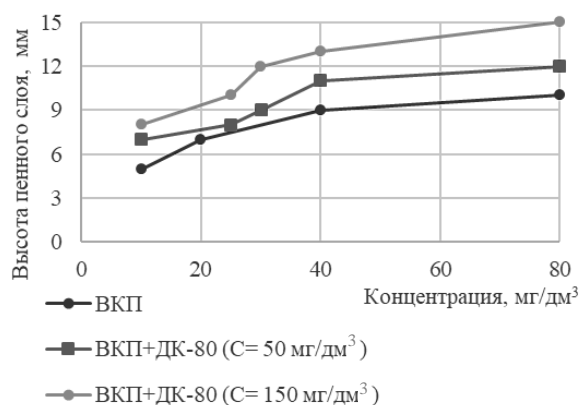
Способ помола	Выход концентрата, %	Массовая доля, %			Извлечение углерода, %
		углерода в измельченной пробе	углерода в концентрате	магнитной фракции	
Металлическими шарами ( $\beta^{-0,074 \text{ мм}} = 81,16\%$ )	17,27	5,11	28,7	27,1	97,02
Крупный продукт КИ-0,36 ( $\beta^{-0,04 \text{ мм}} = 89,35\%$ ) *	7,84	4,09	46,2	5,27	88,61
Мелкий продукт КИ-0,36 ( $\beta^{-0,04 \text{ мм}} = 91,3\%$ ) *	12,43	7,19	51,4	4,71	88,89

\* Показатели флотации крупного и мелкого продукта рассчитаны от операции флотации.

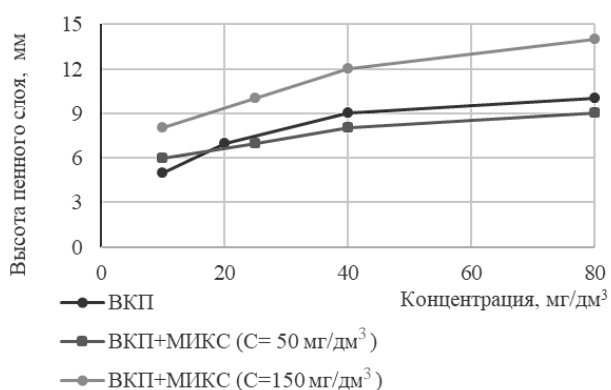
Таблица 3. Влияние реагентов с ацетиленовой связью на показатели флотации продуктов классификации графитовой спели, измельченной в центробежной мельнице  
Table 3. Influence of reagents with an acetylene bond on the flotation performance of the products of the classification of kish graphite crushed in a centrifugal mill

Реагент	Крупный продукт КИ-0,36				Мелкий продукт КИ-0,36			
	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение углерода, %	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение углерода, %
		углерода	магнитной фракции			углерода	магнитной фракции	
Керосин	7,84	46,2	5,27	88,61	12,43	51,4	4,71	88,89
ДК-80	3,77	63,8	12,79	58,88	14,05	43,4	6,03	84,79
МИКС	3,33	71,6	7,49	58,29	16,27	40,7	8,43	92,08

Действие реагентов во флотационном процессе обусловлено многими факторами, одним из которых является процесс пенообразования. При флотации продуктов динамической классификации измельченной в КИ-0,36 графитовой спели в присутствии реагентов ДК-80 и МИКС наблюдалось более интенсивное образование минерализованной пены по сравнению с флотацией керосином. Увеличение пенообразования при контакте аналогичных реагентов с твердой фазой отмечается и в работе [11]. Изучение свойств двухфазных пен показало, что реагенты ДК-80 и МИКС, имеющие в своем составе диметилэтилкарбинол и его производные, несмотря на наличие гидроксильной группы, пенообразующими свойствами в своих растворах не обладают. Однако в их присутствии увеличивается пенообразование растворов ВКП (рис. 5). По мнению производителей реагентов [11], увеличение пенообразования обусловлено удлинением гидрофобной части молекул за счет их сцепления и повышения эластичности воздушных пузырьков.



а



б

Рис. 5. Влияние концентрации реагентов ДК-80 (а) и МИКС (б) на пенообразующую способность растворов высококипящего продукта (ВКП)  
 Fig. 5. Influence of the concentration of reagents DK-80 (а) and MICS (б) on the foaming ability of solutions of high-boiling products (HBP)

Полученные результаты исследования свойств двухфазных пен и влияния реагентов с ацетиленовой связью на показатели флотации продуктов механоактивирующего центробежно-ударного измельчения графитовой спели могут быть положены в основу разработки технологии обогащения графитовой спели с использованием колонных флотомашин, характеризующихся высокой селективностью за счет процессов вторичного обогащения в пенном слое.

### Заключение

Чешуйки графита, входящие в состав железографитовой спели доменного цеха, характеризуются загрязнением их поверхности и межслоевого пространства сферическими частицами оксидов железа. Это придает практически всем частицам пробы магнитные свойства и предопределяет неэффективность магнитного удаления железосодержащих примесей. Селективное выделение графита из графитизированной доменной пыли возможно с использованием флотации.

Увеличение продолжительности мокрого помола стальными шарами в барабанной мельнице не оказывает существенного влияния на результаты флотации железографитовой спели. При этом показатели флотации выше при использовании разбавленных пульп.

Сухой помол с механоактивацией в центробежно-ударной мельнице обеспечивает селективную дезинтеграцию частиц спели и увеличение реакционной способности графитовых частиц, что обуславливает повышение качества объединенных графитовых концентратов флотации крупного и мелкого продуктов по массовой доле углерода на 19,77% и уменьшение содержания магнитной фракции на 22,15% при увеличении потерь углерода с хвостами на 8,31%.

Флотационные реагенты ДК-80 и МИКС с действующим веществом диметилэтилкарбинолом, имеющим в своем составе ацетиленовую связь, проявляют различную флотационную активность по отношению к графиту, перераспределенному в результате динамической классификации в крупный и мелкий продукты. При флотации крупного продукта реагенты проявляют большую селективность к графиту, но и обуславливают загрязнение магнитными частицами и низкое извлечение углерода. При флотации мелкого продукта флотоактивность реагентов к графиту ниже, но по массовой доле магнитных частиц концентраты чище и извлечение углерода выше.



Растворы реагентов с диметилэтинилкарбинолом не обладают пенообразующими свойствами, но способствуют увеличению пенообразования в двухфазной системе с ВКП и при контакте с твердой фазой. Данная способность реагентов может быть использована при разработке технологии флотации графитовой спели с использованием колонных флотомашин, характеризующихся повышением селективности флотации за счет процессов вторичного обогащения в пенном слое.

#### Список источников

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году» / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (Роснедра). Москва: ФГБУ «ВИМС», 2021. 572 с.
2. Combining multiple methods for recycling of Kish graphite from steelmaking slags and oil sorption performance of Kish-based expanded graphite / Li J., Liu R., Ma L., Wei L., Cao L., Shen W., Huang Z.H. // ACS omega. 2021. Т. 6. №. 14. С. 9868-9875.
3. Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Экологические, экономические и ресурсные аспекты переработки графитсодержащей пыли металлургического производства // Современные проблемы и перспективы развития науки, техники и образования: материалы I Национальной научно-практической конференции (30 ноября 2020 г.). Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2020. С. 1229-1232.
4. Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Изучение особенностей вещественного состава и технологических свойств металлургической графитсодержащей пыли для получения чешуйчатого графита // Актуальные проблемы горного дела. №3 (12). 2021. С. 20-27.
5. Laverty P.D., Nicks L.J., Walters L.A. Recovery of Flake Graphite from Steelmaking Kish; RI 9512; Bureau of Mines: United States, 1995, pp. 3-23.
6. Kazmi K.R., Anwar M.S., Bhatti M.A., Mehmood A. Kish beneficiation by flotation. Journal-Chemical Society of Pakistan. 2008, 30(1):11-15.
7. Frost R. The recovery of kish graphite from secondary sources. University of Birmingham, Birmingham, 2015.
8. Чижевский В.Б., Фадеева Н.В., Гмызина Н.В. Флотированность графита углеводородами и кислородсодержащими соединениями // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т. 16. №3. С. 5-16.
9. Влияние ацетиленовых спиртов на флотацию углей / Петухов В.Н., Щелкунов С.А., Мальшев О.А., Кубак Д.А., Юдина С.В. // Кокс и химия. 2020. №11. С. 24-33.
10. Чижевский В.Б., Фадеева Н.В. Изучение действия вспенивателя PAC при флотации графита // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2003. №4. С. 37-41.
11. Tong Z. et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation // Minerals Engineering. 2021. Т. 169. С. 106959.
12. Исследование измельчаемости природных скрытокристаллических графитов / Т.Р. Гильманшина, И.Е. Илларионов, Г.А. Королева, С.И. Лыткина // Обогащение руд. 2018. №4. С. 6-10.
13. Применение механоактивации для получения целевых продуктов при переработке плавленного периклаза и шлаков / М.С. Гаркави, Н.Н. Орехова, О.Е. Горлова, Е.В. Колодежная // Обогащение руд. 2020. №5. С. 35-42.
14. Щелкунов С.А., Мальшев О.А. Диметил(изопропенил-этинил)карбинол – эффективный неионогенный собиратель-вспениватель // Цветная металлургия. 2008. №3. С. 7-12.
15. Федотов К.В., Дмитриев В.И. Энергоемкость и энергонапряженность в процессах дезинтеграции руды // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2010. №2. С. 202-205.

#### References

1. Gosudarstvennyi doklad «O sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syrevykh resursov Rossiiskoy Federatsii v 2020 godu» [State Report “On the State and Use of Mineral Resources of the Russian Federation in 2020”]. The Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation. Federal Agency for Subsoil Use (Rosnedra). Moscow: All-Russian Research Institute of Mineral Resources, 2021, 572 p. (In Russ.)
2. Li J., Liu R., Ma L., Wei L., Cao L., Shen W., Huang Z.H. Combining multiple methods for recycling of kish graphite from steelmaking slags and oil sorption performance of kish-based expanded graphite. ACS Omega, 2021, 6 (14), 9868-9875.
3. Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Gorlova O.E. Environmental, economic and resource aspects of processing graphite-containing dust of metallurgical production. *Sovremennye problemy i perspektivy razvitiya nauki, tekhniki i obrazovaniya: materialy I Natsionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (30 noyabrya 2020 g.)* [Current problems and prospects for development of science, technology and education: Proceedings of the 1st National Scientific and Practical Conference (November 30, 2020)]. Magnitogorsk: Publishing House of Nosov Magnitogorsk State Technical University, 2020, pp. 1229-1232. (In Russ.)
4. Fadeeva N.V., Orekhova N.N., Gorlova O.E. The study on features of the material composition and technological properties of metallurgical graphite-containing dust for producing flake graphite. *Aktualnye problemy gornogo dela* [Current Challenges of Mining], 2021, no. 3 (12), pp. 20-27. (In Russ.)

5. Laverty P. D., Nicks L.J., Walters L.A. Recovery of flake graphite from steelmaking kish. RI 9512; Bureau of Mines: United States, 1995, 3-23.
6. Kazmi K.R., Anwar M.S., Bhatti M.A. Mehmood A. Kish beneficiation by flotation. Journal-Chemical Society of Pakistan, 2008, 30(1), 11-15.
7. Frost R. The recovery of kish graphite from secondary sources. University of Birmingham, Birmingham, 2015.
8. Chizhevskiy V.B., Fadeeva N.V., Gmyzina N.V. Floatability of graphite with hydrocarbons and oxygen-containing compounds. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2018, vol. 16, no. 3, pp. 5-16. (In Russ.)
9. Petukhov V.N., Shchelkunov S.A., Malyshev O.A., Kubak D.A., Yudina S.V. Influence of acetylenic alcohols on coal flotation. *Koks i khimiya* [Coke and Chemistry], 2020, no. 11, pp. 24-33. (In Russ.)
10. Chizhevskiy V.B., Fadeeva N.V. Study of the RAS foaming agent action in graphite flotation. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2003, no. 4, pp. 37-41. (In Russ.)
11. Tong Z. et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation. *Minerals Engineering*, 2021, 169, 106959.
12. Gilmanshina T.R., Illarionov I.E., Koroleva G.A., Lytkina S.I. Study on grindability of natural cryptocrystalline graphite. *Obogashchenie rud* [Ore Beneficiation], 2018, no. 4, pp. 6-10. (In Russ.)
13. Garkavi M.S., Orekhova N.N., Gorlova O.E., Kolodezhnaya E.V. Application of mechanical activation for manufacturing target products in processing of fused periclase and slags. *Obogashchenie rud* [Ore Beneficiation], 2020, no. 5, pp. 35-42. (In Russ.)
14. Shchelkunov S.A., Malyshev O.A. Dimethyl (isopropenyl-ethinyl) carbinol is an efficient non-ionized collector-foaming agent. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-Ferrous Metallurgy], 2008, no. 3, pp. 7-12. (In Russ.)
15. Fedotov K.V., Dmitriev V.I. Energy intensity and power density in the ore disintegration processes. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2010, no. 2, pp. 202-205. (In Russ.)

Поступила 28.11.2022; принята к публикации 05.12.2022; опубликована 22.12.2022  
Submitted 28/11/2022; revised 05/12/2022; published 22/12/2022

**Фадеева Наталья Владимировна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.  
Email: natali\_fadeeva@mail.ru. ORCID 0000-0001-9291-9927

**Орехова Наталья Николаевна** – доктор технических наук, профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.  
Email: n\_orehova@mail.ru. ORCID 0000-0002-3507-5198

**Колодежная Екатерина Владимировна** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИС, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.  
Email: kev@uralomega.ru.

**Нигматова Найля Нуровна** – студентка кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.  
Email: nailya\_nigmatovann@mail.ru.

**Natalia V. Fadeeva** – PhD (Eng.), Senior Lecturer, Department of Geology, Mine Survey and Minerals Dressing, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.  
Email: natali\_fadeeva@mail.ru. ORCID 0000-0001-9291-9927

**Natalia N. Orekhova** – DrSc (Eng.), Professor, Department of Geology, Mine Survey and Minerals Dressing, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.  
Email: n\_orehova@mail.ru. ORCID 0000-0002-3507-5198

**Ekaterina V. Kolodezhnaya** – PhD (Eng.), Senior Researcher, Research and Innovation Sector, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.  
Email: kev@uralomega.ru.

**Nailya N. Nigmatova** – student of the Department of Geology, Mine Survey and Minerals Dressing, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.  
Email: nailya\_nigmatovann@mail.ru.