

УДК 622.7

**ОЦЕНКА ОСОБЕННОСТЕЙ КИНЕТИКИ ФЛОТАЦИИ КАЛЬЦИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ
ПРИ ВТОРИЧНОМ ОБОГАЩЕНИИ ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Л. А. Киенко, О. В. Воронова

*Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН,
E-mail: kienkola@rambler.ru, ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия*

Изучены особенности флотационного обогащения техногенных отходов карбонатно-флюоритовых руд Ярославской горнорудной компании. Выполнена оценка состава и технологических свойств сырья. Установлено, что содержащийся в них флюорит представлен минеральными сростками и шламовым материалом. Проблемы флотационного обогащения лежальных отходов обусловлены особыми свойствами поверхностей частиц, наличием пленочных покрытий и структурных преобразований. Рассмотрены перспективные способы воздействия на преобразование компонентов флотационной пульпы. Выявлено, что ультразвуковая и электрохимическая обработка технологических компонентов способствуют повышению показателей селективности разделения минералов. Проанализированы показатели обогащения в отдельные фиксированные промежутки времени в условиях специфических воздействий. При флотации по схемам, включающим ультразвуковую и электрохимическую подготовку пульпы, существенно увеличивается степень концентрации флюорита в пенных продуктах, возрастает селективность при разделении его с кальцитом. Извлечение флюорита в концентраты, содержащие более 94 % CaF₂, увеличивается на 2.97–4.58 %. Показана возможность снижения массовой доли двуокиси кремния в концентратах на 0.3–0.5 %.

Техногенное сырье, тонкая вкрапленность, флюорит, кальцит, флотация, газонасыщение, ультразвук, структурные преобразования, тонкое измельчение, электрохимическая обработка

DOI: 10.15372/FTPRPI20240515

EDN: ONVCJB

Изучение особенностей состава и обогатимости отходов переработки руд, накопленных на горнорудных предприятиях, разработка и последующее промышленное использование технологий их вторичной переработки может быть положена в основу решения глобальной проблемы дефицита доступного сырья на предприятиях отрасли.

Объемы накопленных отходов горно-обогатительного производства, в частности хвостов обогащения, исчисляются на ряде предприятий десятками миллионов тонн. Часто такого рода отходы занимают огромные природные территории и представляют собой техногенные месторождения, сопоставимые по запасам полезных компонентов с первичными рудными месторождениями. Особый интерес с точки зрения возможностей использования такого рода сырья представляют собой отходы переработки труднообогатимых руд, а также сырья, содержащего помимо основного компонента комплекс попутных ценных элементов [1].

С 2013 г. остановлена работа Ярославской горнорудной компании, базировавшейся на переработке руд Вознесенского рудного района Приморского края. Основная причина — проблема острого дефицита сырья. Месторождения массива до сих пор располагают большими запасами флюоритовых руд. Однако для доступности к их объемной добыче требуется решение сложнейших задач, в том числе проведение масштабных дорогостоящих вскрышных работ на месторождении и постепенный переход на подземный способ добычи.

В качестве альтернативного источника сырья возможно рассмотрение отходов переработки руд, складировавшихся в хвостохранилище предприятия с 1970 г. Их запасы по предварительным данным составляют не менее 30 млн т. Анализ показал наличие весомых аргументов, определяющих целесообразность такого выбора:

- массовая доля флюорита в имеющемся в хвостохранилище сырье, по данным проведенных опробований, составляет 13–23 %, что сопоставимо по содержанию с перерабатываемыми на момент остановки предприятия рудами;
- отсутствие необходимости выполнения большого объема работ по добыче руд с применением дорогостоящей техники и технологии;
- существенное сокращение комплекса операций, связанных с подготовкой материала по крупности, так как проскладированные в хвостохранилище отходы обогащения уже проходили стадии дробления и измельчения.

Извлечение ценных компонентов из вторичного сырья — довольно сложная задача, являющаяся одной из самых острых научно-технических экономических и экологических проблем [2, 3]. При использовании флотационных методов обогащения необходимо исходить из принципа разделения рудных компонентов, основанного на различиях минералов в адсорбционной активности их поверхностных слоев. Минеральная масса, поступающая на вторичную переработку, состоит из частиц, подвергшихся при первичном обогащении обработке флотореагентами, и далее в процессе хранения длительным контактам с различными компонентами среды хвостохранилищ. Образовавшиеся на минеральных частицах покрытия играют экранирующую роль, делая недоступным взаимодействие структуры минерала с компонентами флотационной пульпы. Кроме того, недоизвлеченный в процессе первичного обогащения флюорит, как показали результаты предварительной оценки отобранных проб сырья, представлен шламообразными частицами либо тонко пророщенными ассоциатами его с другими минералами. Получение флюоритовых концентратов высокой чистоты из такого сырья — непростая задача. Поэтому при разработке технологии флотации большое внимание уделялось достижению максимально возможной дезинтеграции имеющихся сростков и решению задач, связанных с подготовкой поверхностных слоев минеральных частиц, в том числе механической, энергетической и физико-химической десорбции пленочных покрытий [4–6].

Исследовались девять проб из разных зон массива хвостохранилища (табл. 1). Минеральный и структурный анализы отобранных проб и продуктов обогащения выполнялись с помощью оптической спектроскопии, в том числе растрового электронного микроскопа JEOL, оснащенного энергодисперсионным анализатором JCM-6000 PLUS. Содержащийся в пробах флюорит представлен сростками с силикатами и кальцитом, реже свободными зернами с тонкими вкраплениями различных примесей. Большая часть кальцита — различного рода агрегаты, двуокись кремния — полевые шпаты, гранаты, слюдистые компоненты. Во всех образцах присутствует сфалерит (~1 %), что связано с периодической переработкой предприятием цинк-флюоритовых руд. Хвосты их обогащения складировались в общее хвостохранилище.

ТАБЛИЦА 1. Результаты анализов техногенных хвостов на основные компоненты, %

Проба	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Zn	$M_k = \alpha_{\text{CaF}_2} / \alpha_{\text{CaCO}_3}$
ХВФ-1	15.20	13.35	32.20	0.49	1.13
ХВФ-2	20.70	10.20	30.85	0.38	1.98
ХВФ-3	18.19	11.39	33.65	0.45	1.56
ХВФ-4	19.00	12.90	33.98	0.42	1.45
ХВФ-5	18.35	11.67	32.77	0.33	1.57
ХВФ-6	17.25	13.60	33.88	0.50	1.27
ХВФ-7	17.35	10.96	33.20	0.48	1.58
ХШ-1	11.56	12.57	34.95	0.38	0.92
ХШ-2	13.12	10.33	34.60	0.45	1.27

Гранулометрический состав техногенных хвостов подробно изучался с применением лазерного прибора для измерения частиц ANALIZETTE 22 (Fritsch, Германия). Установлено, что в пробах ХВФ-1 – ХВФ-7 основного массива содержится свыше 80 % зерен размером менее 45 мкм. В пробах ХШ-1, ХШ-2, представляющих шламовые участки массива, материал на 80 – 88 % выполнен частицами с размером менее 10 мкм. Наличие больших масс тонких фракций в отобранных пробах является следствием того, что для всех руд Вознесенского рудного района характерная черта — чрезвычайно тонкое взаимное прорастание слагающих минералов. Регламент рудоподготовки на действовавшем предприятии предусматривал измельчение, обеспечивающее содержание частиц размером менее 45 мкм в питании основной флотации до 80 – 90 % [7].

В основу флотационного извлечения флюорита из труднообогатимого вторичного сырья прежде всего должны быть положены операции, направленные на достижение доступности минеральных структур для физико-химических взаимодействий. Лишь после подготовки поверхностей частиц и обеспечения оптимальной насыщенности используемой среды физико-химическими и энергетическими компонентами флотационных фаз может быть достигнуто эффективное разделение компонентов.

С целью раскрытия минеральных сростков, а также частичной десорбции поверхностных покрытий материал проб измельчался в лабораторной шаровой мельнице марки МШЛ 40МЛ в течение 35 – 45 мин, в результате чего достигалась оптимальная крупность помола (95 – 96 % частиц размером менее 44 мкм). Помимо стандартных технологических операций и подбора эффективных композиций реагентов изучались пути повышения эффективности процессов разделения минералов за счет энергетических воздействий на водно-минеральную среду [8 – 10].

Успешной десорбции разнообразных поверхностных соединений способствует ультразвуковое воздействие на минеральную смесь [11, 12]. Кроме того, повышение эффективности флотации тонкодисперсной массы возможно на основе интенсивного насыщения пульпы газовой фазой, обеспечения доступности пузырьков воздуха для всей массы частиц. В частности, решение проблемы происходит благодаря применению газоводной эмульсии, приготовленной электрохимическим методом, позволяющим продуцировать пузырьки размером 1 – 50 мкм [13 – 15]. Включение в схему подготовки сырья дополнительных операций по преобразованию флотационной среды существенно влияет на взаимодействие между ее составляющими компонентами, способствует оптимизации разделительного процесса. Изучены характеристики скорости флотации, интенсивности извлечения минералов в пенный продукт и селективности разделения флюорита и кальцита в условиях стандартного флотационного процесса и в режимах, дополненных ультразвуковыми воздействиями и электрохимической обработкой пульпы.

Исследования по стандартной схеме подготовки осуществлялись на предварительно измельченных навесках проб техногенного сырья. Ультразвуковая обработка проводилась на исходных пробах перед их измельчением с применением установки ИЛ100-6. Далее обработанная пульпа сгущалась. Жидкая фаза, в которой концентрировались десорбированные компоненты минеральных покрытий, сбрасывалась как отвальный продукт. Эксперименты с использованием электрохимической подготовки питания флотации проводились в электролизере с последовательностью операций: измельчение пробы → контактирование с реагентами → электрохимическое воздействие (15–20 мин) → флотация.

С целью оценки особенностей кинетики флотации по каждому из исследуемых вариантов, пенные продукты, полученные в ходе последовательных съемов по фиксированным промежуткам времени, собирались отдельно, взвешивались и анализировались. Затем проводился цифровой и графический анализ полученных результатов.

Данные по распределению флюорита в пенных продуктах (рис. 1 a) представлены в зависимости от времени флотации. Различия в качестве и скорости извлечения флюорита в пенные продукты при использовании обозначенных режимов подготовки материала довольно существенны. Скорость извлечения флюорита (рис. 1 b) при флотации необработанного материала несколько выше на протяжении первых 8–10 мин, соответствующая кривая расположена выше графиков, отражающих показатели по извлечению из проб, прошедших ультразвуковую и электролизную подготовку. Однако к окончанию флотации значения выравниваются. Массовая доля флюорита в пенных продуктах, полученных по технологии флотации с применением ультразвуковых и электрохимических воздействий, намного выше, что демонстрируют соответствующие кривые.

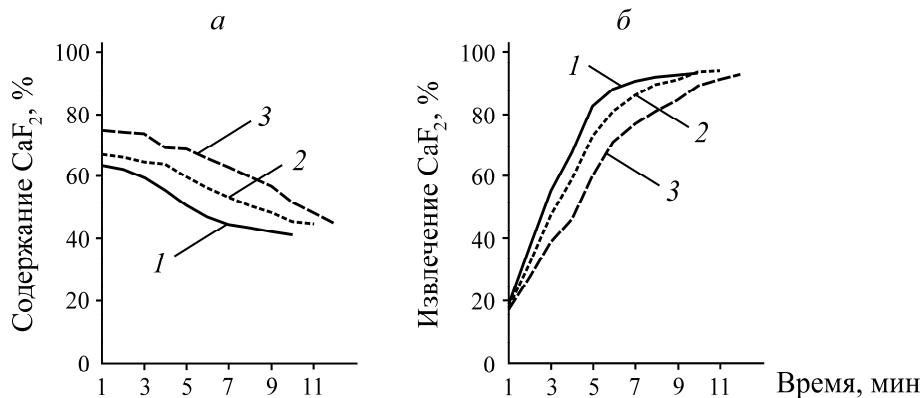


Рис. 1. Результаты исследования кинетики флотации флюорита при различных вариантах подготовки питания флотации: 1 — без предварительной обработки пульпы; 2 — ультразвуковая обработка; 3 — электрохимическая обработка питания флотации

Наиболее высокими значениями по содержанию CaF₂ на всем протяжении флотации отличались пенные продукты, полученные в экспериментах с электрохимической обработкой, подготовленной к флотации пульпы. Одна из вероятных причин повышения селективности концентрации флюорита — значительно возросшее насыщение флотационной среды воздушной фазой. При этом повышается возможность рассредоточения частиц на границе контакта с транспортирующими минерал пузырьками воздуха, снижается степень слипаемости разнородных минералов и механическое разубоживание пенных продуктов.

По результатам экспериментов рассчитаны характеристики концентрации флюорита и кальцита (соотношения содержания компонента в пенном продукте и в питании текущего съема $S = \beta_i / \alpha_i$) по каждому из отдельных анализируемых промежутков времени. На рис. 2 показано изменение степени концентрации по минутам.

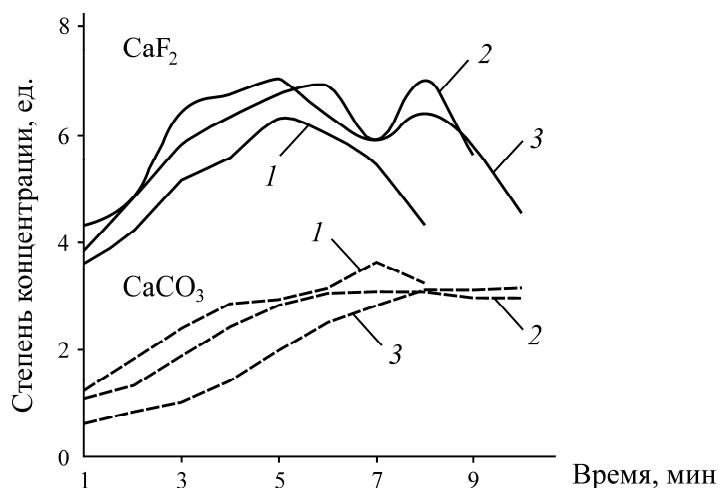


Рис. 2. Результаты изменения степени концентрации флюорита и кальцита во времени при различных режимах: 1 — без предварительной обработки пульпы; 2 — ультразвуковая обработка; 3 — электрохимическая обработка питания флотации

Несмотря на снижение содержания флюорита в питании флотации в каждый последующий период съема пенного продукта, степень его концентрации в первые 5 мин возрастает во всех вариантах технологии. Наиболее высокая концентрация наблюдается в экспериментах с использованием электрохимической обработки пульпы. По истечении 5 мин флотации степень концентрации снижается: на этот момент в питании флотации по разным вариантам технологии подготовки пульпы содержится лишь 3.8–4.9 % CaF₂, что для исследуемого сырья представляет собой довольно бедный, близкий к отвальным хвостам, продукт.

Степень концентрации кальцита в пенном продукте на всем протяжении флотации существенно ниже, но при этом наблюдается стабильное ее возрастание. Очевидная причина — снижение насыщенности пульпы частицами флюорита и резкое смещение соотношений содержания флюорита и кальцита во второй части процесса в сторону последнего. Отметим, что дистанция между кривыми степени концентраций по варианту с применением ультразвука и, особенно, по варианту с электрохимической подготовкой пульпы гораздо больше, что указывает на более высокую селективность разделения флюорита и кальцита.

Применение ультразвуковой и электрохимической обработки на стадии основной флотации при обогащении техногенных флюоритсодержащих хвостов сопровождается заметными преобразованиями процесса, что может явиться основой для достижения более высоких технологических показателей.

Исследования по схеме с извлечением флюорита из техногенных хвостов в качественные концентраты проводились с открытым циклом флотации, предварительным измельчением исходной навески, контактированием с реагентами и 5–8 перечистками пенного продукта основной флотации. В экспериментах с применением ультразвуковой и электрохимической обработки пульпы схемы были дополнены соответствующими операциями (рис. 3).

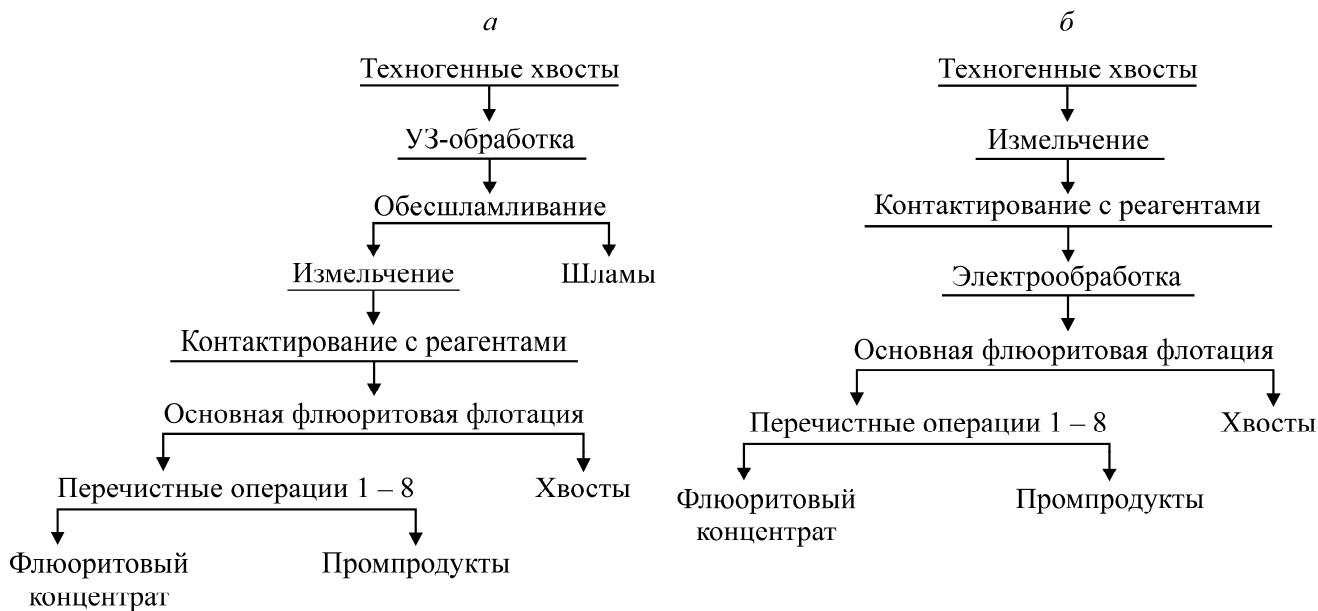


Рис. 3. Схемы флотации техногенных хвостов с использованием предварительной ультразвуковой обработки материала (а) и электролизной обработки питания флотации (б)

Потребители предъявляют высокие требования к качеству флюоритовых концентратов. Большим спросом пользуются концентраты с содержанием CaF_2 выше 95 % при минимальном количестве в них вредных примесей ($< 1\% \text{ SiO}_2$). Их получение даже при обогащении первичных руд Вознесенского рудного района с характерной для них трудной обогатимостью практически нерешаемая задача. Производимые в период работы предприятия концентраты марки ФФ-90 содержали 90–91 % CaF_2 . При обогащении вторичного сырья, обладающего особыми специфическими свойствами, получение высококачественных концентратов с приемлемыми показателями по извлечению невозможно даже при условии значительного совершенствования технологических режимов.

В табл. 2 представлены результаты исследований по флотационному извлечению флюорита из пробы ХВФ-7 техногенных хвостов, содержащей 17.35 % CaF_2 и 10.96 % CaCO_3 , с использованием различных методов подготовки материала. Отражены результаты обогащения с переменным числом перечисток. Концентраты, полученные после восьмикратных перечисток, содержат свыше 94 % CaF_2 . Для оценки возможности повышения извлечения приведены данные по обогащению с сокращенным числом перечисток, за счет чего при определенном снижении качества возможен рост извлечения флюорита 5–7 % и более. Лучшие по качеству концентраты получены с применением в схеме обогащения ультразвуковой обработки: массовая доля CaF_2 в них после 7–8-й перечисток составляет соответственно 94.10–94.82 %, извлечение флюорита 57.10–61.62 %. Включение в схему электролизной обработки пульпы позволяет повысить извлечение более чем на 4–6 %, в сравнении с данными, полученными в схеме с использованием ультразвука при незначительном снижении качества концентратов. Одновременно содержание двуокиси кремния, являющейся строго лимитирующей вредной примесью, снижается до 1.31 %. Полученный результат несколько ниже требований, предъявляемых к высокосортным флюоритовым концентратам, но соответствует специальным условиям, обозначенным потенциальным потребителем в исходных данных для концентратов Ярославской горнорудной компании. С учетом специфических качеств исходного сырья, сложностей

его подготовки, наличия поверхностных покрытий на минеральных частицах и больших объемов тонких шламов в питании флотации полученные результаты можно оценить как вполне удовлетворительные.

ТАБЛИЦА 2. Показатели флотации флюорита из техногенных хвостов с применением разных режимов подготовки пульпы, %

Опыт	Продукт	Выход	Содержание		Извлечение		Условия опыта (содержание SiO ₂ , %)
			CaF ₂	CaCO ₃	CaF ₂	CaCO ₃	
1	Концентрат 8-й перечистки	10.01	94.70	0.49	54.80	0.45	Без обработки пульпы (1.93)
	Концентрат 7-й перечистки	10.78	94.11	0.66	58.65	0.65	
	Концентрат 6-й перечистки	11.61	93.10	1.12	62.53	1.20	
	Концентрат 5-й перечистки	12.68	91.22	2.19	66.91	2.56	
	Черновой концентрат	34.91	45.38	19.79	91.61	63.69	
	Хвосты	65.09	2.23	6.05	8.39	36.31	
2	Концентрат 8-й перечистки	10.38	94.82	0.59	57.10	0.56	Флотация с предварительной ультразвуковой обработкой пульпы (1.52)
	Концентрат 7-й перечистки	11.33	94.10	0.79	61.62	0.81	
	Концентрат 6-й перечистки	12.27	92.73	1.34	66.00	1.50	
	Концентрат 5-й перечистки	13.22	91.14	2.39	69.85	2.88	
	Черновой концентрат	32.40	47.09	20.05	88.47	59.26	
	Хвосты	66.01	2.60	6.50	9.95	39.14	
3	Концентрат 8-й перечистки	11.65	94.08	0.55	63.23	0.58	Электрообработка пульпы (15 мин) после контакта с полным набором реагентов (1.31)
	Концентрат 7-й перечистки	12.16	93.71	0.87	65.74	0.95	
	Концентрат 6-й перечистки	12.80	92.57	1.53	68.36	1.77	
	Концентрат 5-й перечистки	13.83	89.79	3.26	71.64	4.06	
	Черновой концентрат	30.60	50.05	17.70	88.35	48.79	
	Хвосты	69.40	2.91	8.19	11.65	51.21	

П р и м е ч а н и е. Содержание SiO₂ анализировалось в концентрате 8-й перечистки.

ВЫВОДЫ

На основе химических и минералогических анализов девяти проб лежальных хвостов обогатительной фабрики Ярославской горнорудной компании установлено, что содержание флюорита в них составляет 11.6–20.7 %. Более чем на 80 % материал проб представлен тонкими фракциями размером менее 45 мкм. Значительная часть флюорита находится в сростках с силикатными минералами и кальцитом. Характерная черта материала — наличие поверхностных покрытий на минеральных частицах. Выявлено, что помимо измельчения, частично обеспечивающего вскрытие минеральных структур, эффективная подготовка минеральной массы к процессу флотации обеспечивается применением специальных воздействий, направленных на десорбцию покрытий с минеральных поверхностей, и насыщение пульпы воздушной фазой.

Сравнительным анализом кинетики основной флюоритовой флотации с использованием традиционной схемы и вариантов технологий, дополненных операциями ультразвуковой и электрохимической подготовки, установлено, что несмотря на снижение скорости флотации в начальный период, эффективность процесса существенно возрастает. Максимальные различия в степени концентрации флюорита и кальцита в пенных продуктах на стадии основной флотации получены в технологии с применением электрохимической обработки.

При обогащении по схеме, включающей восемь перечисток пенного продукта, получены концентраты с содержанием CaF₂ выше 94 %. Максимальный прирост извлечения флюорита в концентрат достигается с помощью технологии, дополненной операцией электрохимической подготовки пульпы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Рассказов И. Ю.** Перспективные технологии освоения и переработки минерального сырья в дальневосточном регионе // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022). — Владикавказ: ГТУ, 2022. — С. 14–16.
2. **Огурцова Ю. Н., Строкова В. В., Неровная С. В., Губарева Е. Н.** Особенности подготовки природного и техногенного минерального сырья для получения фотокаталитических композиционных материалов // Обогащение руд. — 2023. — № 5. — С. 353–358.
3. **Nevskaya M. A., Seleznev S. G., Masloboev V. A., Klyuchnikova E. M., and Makarov D. V.** Environmental and business challenges presented by mining and mineral processing waste in the Russian Federation, Minerals, 2019, Vol. 9. — 445.
4. **Yinji Song, Li Jin, Guangming Pan, Keying Wang, Lingyun Kong, and Tao Jiang** A comparative study of the tailings from the fluorite mining in three different regions and their leach ability characteristics, J. Cleaner Production, 2020, Vol. 267. — 121697.
5. **Киенко Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А.** Исследование влияния ультразвуковых воздействий на селективность флотации при обогащении отходов переработки Ярославской горнорудной компании // ФТПРПИ. — 2019. — № 4. — С. 174–181.
6. **Секисов А. Г., Лавров А. Ю., Рассказова А. В.** Фотохимические и электрохимические процессы в геотехнологии. — Чита: ЗабГУ, 2019. — 306 с.
7. **Киенко Л. А., Воронова О. В.** К проблеме расширения сырьевой базы для производства флюоритовых концентратов в Приморском крае // Горн. журн. — 2015. — № 2. — С. 69–71.
8. **Киенко Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А.** Пути повышения качественного состава флюоритовых концентратов при вторичном обогащении техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2022. — № 6. — С. 150–160.
9. **Чантурия В. А., Медяник Н. Л., Шадрунова И. В., Мишурина О. А., Муллина Э. Р.** Исследование условий формирования пузырьков газа в процессе электролитической флотации // ФТПРПИ. — 2019. — № 3. — С. 80–86.
10. **Прохоров К. В., Копылова А. Е.** Перспективные способы интенсификации процесса флотации медно-порфировых и золотосеребряных руд путем применения электрохимической обработки // Проблемы недропользования. — 2020. — № 2. — С. 96–106.
11. **Агранат Б. А., Дубровин М. Н., Хавский Н. Н.** Основы физики и техники ультразвука. — М.: Вышш. шк., 1987. — 352 с.
12. **Krupskaya K. V., Davydova M. A., Khayrudinov M. M., Slyntko N. M., Matveev A. A., and Smirnov V. V.** Ultrasound-assisted separation of rare earths from apatite: Achievements and perspectives, Ultrasonics Sonochemistry, 2019, Vol. 54. — P. 370–378.
13. **Поляков А. В.** Электрофлотация и ее применение в обогащении полезных ископаемых // ГИАБ. — 2021. — № S6. — С. 329–342.
14. **Xiaoqiang Cui, Wei Sun, Dongwei Li, and Na Li.** Performance and mechanisms of chrysocolla flotation by electroflotation, Miner. Eng., 2019, Vol. 142. — 105984.
15. **Xiaotong Yang, Wei Sun, Min Wang, and Guohua Gu.** Kinetics modeling and optimization of flotation process of a low-grade graphite ore, Miner. Eng., 2020, Vol. 156. — 106530.

Поступила в редакцию 27/VI 2024

После доработки 15/VII 2024

Принята к публикации 24/IX 2024