

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 легжалых 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 обработки 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 % CaF_2 , 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, складирувавшихся 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 прораствание 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 газовой 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 съёмов 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. 1а) 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. 1б) 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.

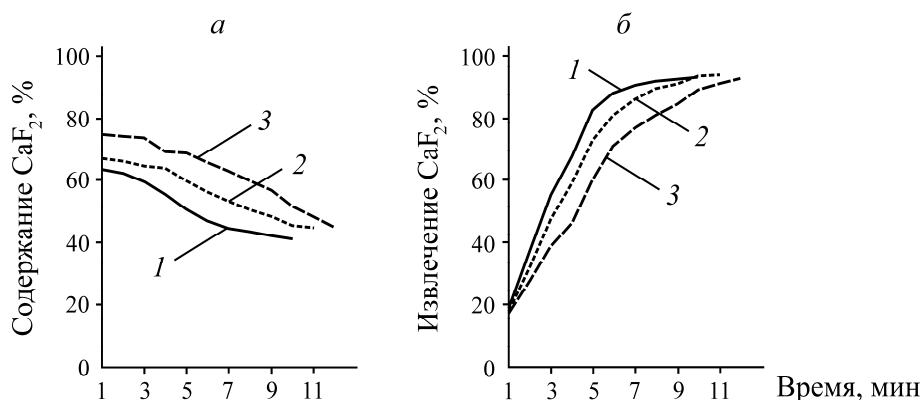


Рис. 1. Результаты исследования кинетики флотации флюорита при различных вариантах подготовки питания флотации: 1 — без предварительной обработки пульпы; 2 — ультразвуковая обработка; 3 — электрохимическая обработка питания флотации

Наиболее высокими значениями по содержанию CaF_2 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.

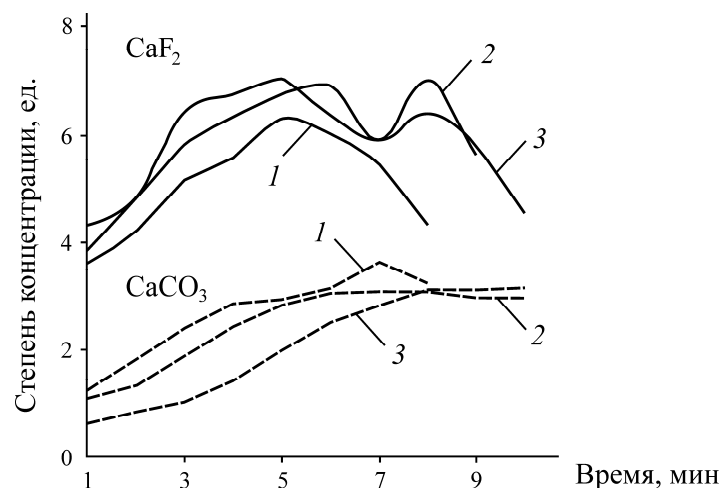


Рис. 2. Результаты изменения степени концентрации флюорита и кальцита во времени при различных режимах: 1 — без предварительной обработки пульпы; 2 — ультразвуковая обработка; 3 — электрохимическая обработка питания флотации

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 % CaF_2 , 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 перемывками пенного продукта основной флотации. В экспериментах с применением ультразвуковой и электрохимической обработки пульпы схемы были дополнены соответствующими операциями (рис. 3).

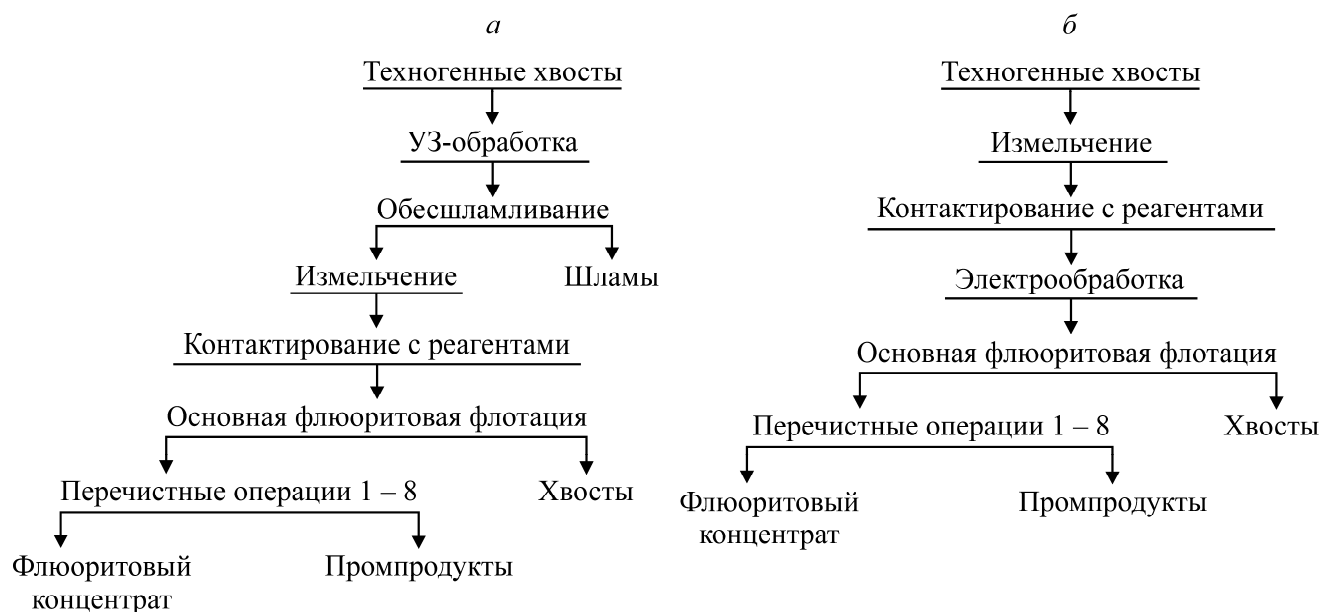


Рис. 3. Схемы флотации техногенных хвостов с использованием предварительной ультразвуковой обработки материала (а) и электролизной обработки питания флотации (б)

Потребители предъявляют высокие требования к качеству флюоритовых концентратов. Большим спросом пользуются концентраты с содержанием CaF_2 свыше 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 лимитируемой 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 объем 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	

Примечание. Содержание SiO₂ анализировалось в концентрате 8-й перечистки.

ВЫВОДЫ

На основе химических и минералогических анализов девяти проб лежалых хвостов обогащательной 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 свыше 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.: Высш. шк., 1987. — 352 с.
12. **Krupskaya K. V., Davydova M. A., Khayrudinov M. M., Slynko 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