

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7 + 621.926.47 + 553.87 + 542.22-162.25

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ОЛОВСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Т. С. Юсупов¹, Л. Г. Шумская¹, С. А. Кондратьев², Е. А. Кириллова¹, Ф. Х. Уракаев¹

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,

E-mail: urakaev@igm.nsc.ru, просп. Академика Коптюга, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия

²Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,

E-mail: kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск Россия

Показаны возможности механоактивационного измельчения, реализуемого в планетарной мельнице, применительно к процессам раскрытия минеральных сростков и извлечения олова из техногенного сырья. Установлены режимы кратковременных активационных воздействий в планетарной мельнице с целью получения более качественных продуктов обогащения. Обоснованы варианты повышения содержания олова в концентратах с использованием измельчения в процессах гидрохимической доводки.

Техногенное сырьё, олово, концентраты, центробежно-планетарная мельница, обогащение

DOI: 10.15372/FTPRPI20190513

В условиях истощения минерально-сырьевой базы действующих предприятий вовлечение в переработку техногенного сырья цветных и редких металлов приобретает актуальное значение. В настоящее время значительные объёмы техногенных ресурсов (рудных отвалов прошлых лет, лежалых хвостов обогатительных фабрик, шлаков металлургического производства и т. п.) накоплены во всех отраслях цветной металлургии и постоянно пополняются.

В оловянной промышленности сосредоточено более 146 млн т отвалов забалансовых руд. В хвостах обогащения оловянных руд (>110 млн т) содержится около 148 тыс. т олова со средним содержанием 0.125 %, из них не менее 50 млн т с 0.18 %. Значительная часть техногенных минерально-сырьевых ресурсов сконцентрирована в хвостах обогатительных фабрик ликвидированных оловодобывающих предприятий Республики Саха (Якутия), Читинской и Магаданской областях. В этих хвостах представлено 8730 тыс. т (0.25 % или 21.8 тыс. т олова), из которых можно извлечь более 7.5 тыс. т олова. В оловянной промышленности техногенные минерально-сырьевые ресурсы используются в качестве сырья на всех обогатительных фабри-

ках действующих предприятий, но масштабы незначительны [1]. Вследствие низких содержаний полезных компонентов для рентабельной переработки техногенного сырья необходимо применять прогрессивные технологии, обеспечивающие наиболее полную утилизацию с минимальным ущербом для окружающей среды.

Показательна в этом отношении рациональная политика зарубежных стран, которые ликвидируют отходы производства и разрабатывают технологии переработки. В США доля вторичного сырья в производстве цветных металлов составляет 25.55 %. Подобная тенденция наблюдается в Канаде, Великобритании, ЮАР и Испании. В развитых странах из вскрышных пород производится до 80 % строительных материалов. Например, из отвалов окисленных медных руд и хвостов обогащения бактериальным и кислотным выщелачиванием производится до 20 % меди [2].

Уникальное экономическое значение минерального техногенного сырья очевидно, так как в отвалах и отходах отработанных и разрабатываемых месторождений сосредоточено большое количество запасов металла. На территории ОАО «Новосибирский оловянный комбинат» в условных отвалах центральной доводочной фабрики накоплено около 130 тыс. т хвостов со средним содержанием олова ≈ 1 %. В основном это хвосты гравитационного и флотационного обогащения. Запасы олова в отвалах кварцевых, шламовых и сульфидных хвостов комбината составили более 1500 т.

В [3, 4] показано, что селективное раскрытие минеральных агрегатов техногенных хвостов Новосибирского оловянного комбината, позволяющее обеспечить повышение качества концентратов и извлечение касситерита при последующем флотационном обогащении, достигается в дезинтеграторах, характеризующихся высокоэнергетическим свободным ударом. Его основным преимуществом считается увеличенная сохранность кристаллической структуры и пониженное переизмельчение. Однако этот процесс реализуется в сухих технологиях.

Эффективным устройством для рудоподготовки служат также планетарные мельницы, обладающие истирающе-раздавливающим эффектом. Высокая скорость измельчения и активации обеспечивается центробежными силами, возникающими при вращении барабанов вокруг своей и общей оси. Они в десятки раз превышают силу тяжести и употребляются для тонкого и сверхтонкого измельчения. Использованию этих мельниц для решения задач по подготовке к обогащению минерального сырья посвящено ограниченное число работ [5, 6].

Цель настоящей работы — исследование возможности применения высокоэнергетических воздействий, реализуемых в центробежно-планетарной мельнице М-3 (ЦПМ-3) при ускоряющем факторе 40 g, для процессов обогащения техногенного сырья Новосибирского оловянного комбината.

АКТИВАЦИОННОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КАК СРЕДСТВО РУДОПОДГОТОВКИ

Объект исследований — техногенные отходы Новосибирского оловянного комбината со средним содержанием олова в касситерите 0.25, мышьяка 10–13 и серы 22–30 %. Минералы руды претерпели существенные изменения при флотации структуры и свойств, определяющих их разделимость.

Механообработка проводилась ЦПМ-3 в воздушной и водной средах в стальных барабанах. В качестве мелющих тел брали металлические шары различного диаметра. Эффективность раскрытия минералов оценивалась по результатам флотационного обогащения. Флотация проводилась при pH 4.5, в качестве реагента применялся бутиловый ксантогенат.

При изучении минерального состава и структурных преобразований минералов проб использовались рентгенофазовый анализ (прибор Дрон-4) и электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM 6380LA, Япония), химические анализы выполнялись на атомно-эмиссионном спектрометре JRIS (фирма Thermo Elemental, США).

АКТИВАЦИОННОЕ ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

Известно, что в условиях высокоэнергонапряженного центробежного измельчения наряду с раскрытием сростков при увеличении длительности воздействия происходят и структурно-химические изменения минералов [7]. Вследствие этого нивелируются их сорбционные свойства по отношению к органическим реагентам, уменьшается градиент сепарационных характеристик, ухудшается селективность флотации, но повышается химическая активность.

При переработке труднообогатимых первичных оловянных концентратов, из которых далее невозможно получить высокосортные концентраты методами механического обогащения, применяют специальные технологии, в частности окислительный обжиг и выщелачивание [8]. Особенность проведенных нами исследований — использование механоактивационной обработки продуктов в условиях энергонапряженного измельчения с целью увеличения содержания олова в концентратах.

Исследованный способ переработки включал следующие этапы:

- окислительный обжиг концентрата с целью удаления серы и мышьяка;
- выщелачивание полученного огарка концентрированной соляной кислотой с получением обогащенного по олову нерастворимого остатка;
- механическая активация концентратов перед процессом окислительного обжига или продуктов обжига перед выщелачиванием с целью повышения реакционной способности минералов, входящих в состав продуктов.

В качестве концентрата применен продукт, полученный флотационным обогащением оловосодержащих хвостов Новосибирского оловянного комбината по предложенной схеме [4]. Содержание основных компонентов в концентрате, %: Sn — 2.52; Fe — 21.04; As — 9.28.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты флотационного обогащения лежалых хвостов, предварительно подвергнутых измельчению в ЦПМ-3, представлены в табл. 1. С увеличением времени измельчения в водной среде мелющими телами большего диаметра содержание Sn в камерном продукте возросло с 0.31 %, полученных флотацией исходного образца –0.071 мм, до 2.07 %, что свидетельствует о существенной раскрываемости сульфидно-касситеритовых сростков в процессе измельчения. Извлечение SnO₂ падает при использовании шаров меньшего диаметра и воздушной среды измельчения. Это связано как с увеличением выхода (до 50 %) шламовой необогащаемой фракции (–0.02 мм), которая является одним из негативных факторов, определяющих процесс последующего обогащения, так и с усиливающимся процессом нарушений структуры минералов.

Высокоэнергетическое измельчение с использованием водной среды и мелющих тел большого диаметра позволяет получать более качественные концентраты. При подготовке оловосодержащих хвостов к флотации представляется перспективным применение проточных промышленных мельничных комплексов планетарного и непрерывного действия типа ПМК-1, где тонкоизмельченный материал незамедлительно выводится из рабочей зоны [5].

ТАБЛИЦА 1. Влияние условий предварительной обработки в ЦПМ-3 на извлечение Sn из лежалых хвостов

Условия обработки			Продукты флотации, %		
М (Т : Ж : Ш)	Диаметр мельющих тел, мм	Время измельчения, с	Продукт	Выход	Содержание Sn
Исходный	—	—	Пенный	76.2	0.25
			Камерный	23.8	0.31
1 : 0.5 : 2.5	20	40	Пенный	94.0	0.19
			Камерный	6.0	1.38
1 : 0.5 : 2.5	20	90	Пенный	96.0	0.25
			Камерный	4.0	2.07
1 : 0 : 2.5	20	90	Пенный	93.0	0.28
			Камерный	7.0	1.82
1 : 0 : 2.5	6	90	Пенный	88.0	0.49
			Камерный	12.0	1.50
1 : 0.5 : 2.5	2	90	Пенный	46.1	0.35
			Камерный	53.9	0.24

Примечание. М (Т : Ж : Ш) — отношение масс образца, жидкости и мельющих тел

По данным электронной микроскопии, в концентрате преобладают рентгеноаморфные продукты гипергенного преобразования Fe-сульфидов. Наиболее распространенный сульфид — пирит, представленный свежими и частично измененными обломками. Свежие обломки находятся в тесном срастании с продуктами гипергенного преобразования Fe-сульфидов, а иногда могут быть покрыты слоем этого рентгеноаморфного агрегата (рис. 1а). В частично измененных зернах преобразования наблюдаются по краям (рис. 1б): более светлые каймы вокруг зерна пирита либо по всему объему. Присутствуют обломки зерен частично измененного галенита, кварца, арсенопирита, касситерита, полевых шпатов и алюмосиликатов.

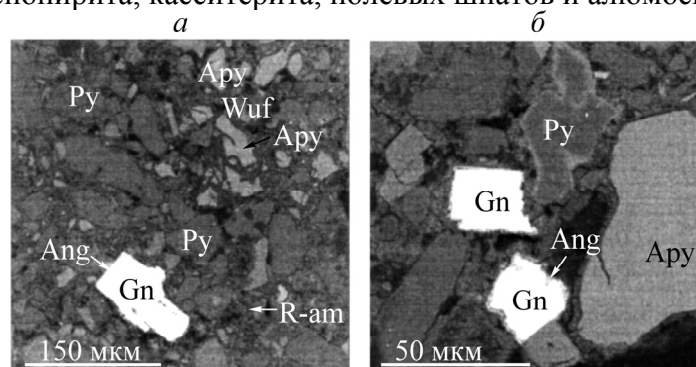
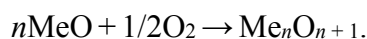
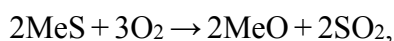


Рис. 1. Морфология и соотношение сульфидов (а) и продуктов их изменения (б) на BSE-снимках для полированных образцов из хвостов Новосибирского оловянного комбината: Ang — англезит; Ару — арсенопирит; Gn — галенит; Py — пирит; R-am — аморфные продукты преобразования Fe-сульфидов; Wuf — вюрцит

Активационное измельчение концентрата осуществлялось в воздушной и водной средах ЦПМ-3 с соотношением масс образца, жидкости и мельющих тел 1 : 2 : 30 в течение 1 мин. Окислительный обжиг материала проводили в муфельной электропечи при $T = 650$ °С.

В общем виде окисление сульфидов протекает по следующим реакциям:



Предварительный окислительный обжиг оловосодержащего материала позволяет перевести примеси (Fe, As, Cu, Pb, Zn) в оксиды, последующее растворение которых в проведенных экспериментах осуществлялось концентрированной соляной кислотой при температурах, близких к 100 °С. Основной минерал олова – касситерит. Он исключительно устойчив к действию водных растворов кислот, щелочей и солей и нерастворим даже в концентрированных горячих растворах сильных кислот.

Предварительное механоактивационное измельчение концентрата с последующим обжигом и выщелачиванием способствует получению продукта с более высоким содержанием олова по сравнению с исходным (без активации) образцом (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Результаты химических анализов продуктов переработки концентратов по схеме: механическая активация → обжиг → выщелачивание, %

Условия обработки концентрата			Содержание элементов			
			Sn	Fe	As	S
Механическая активация: “среда – воздух” “среда – вода”	Обжиг	Выщелачивание	8.40	1.82	0.54	0.61
			10.60	1.66	0.87	0.35
Без активации			3.60	1.89	0.39	0.36

Увеличение содержания олова в конечном продукте связано с повышением реакционной способности минеральных составляющих концентрата, которая обусловлена как изменением их степени дисперсности, сопровождающейся раскрытием даже прочных сростков в условиях высокоэнергетических воздействий, так и начальной стадией структурно-химических изменений. Это подтверждается данными рентгенофазовых исследований. На рентгенограммах активированных образцов фиксируются уменьшение интенсивности основных рефлексов и исчезновение слабых (слюды, ярозита и др.) (рис. 2, кривая 2).

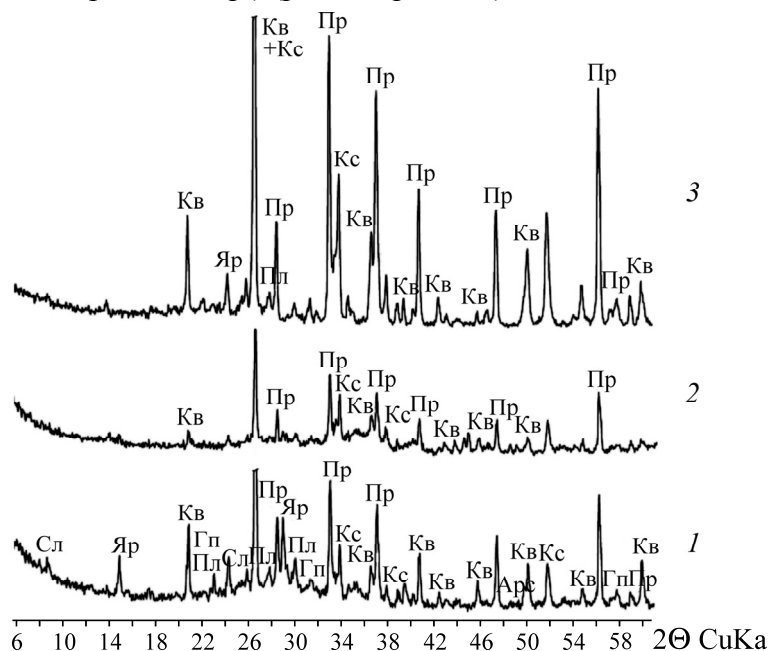


Рис. 2. Рентгенограммы исходной пробы (1), пробы активационной обработки в атмосфере воздуха без обжига и выщелачивания (2), а также с выщелачиванием (3): Кв — кварц; Кс — касситерит; Пр — пирит; Арс — арсенопирит; Яр — ярозит; Гп — гипс; Пл — плагиоклаз; Сл — слюда

Более эффективным методом концентрирования касситерита оказался процесс, при котором механообработке подвергается продукт обжига концентрата, где основные примеси (железо, свинец, цинк и др.) переведены в оксидную форму (табл. 3). Известно, что во время гидрометаллургической переработки сравнительно медленно и менее полно протекают реакции выщелачивания соляной кислотой оксидов алюминия, меди, в меньшей степени — свинца, цинка, железа [9]. Предварительная механическая обработка продуктов обжига, усиливая химическую активность оксидов вследствие структурных нарушений в условиях интенсивных механических воздействий, способствует более полному их растворению в процессах выщелачивания и получению продукта с большим содержанием олова. Явление повышения реакционной способности оксидов металлов в процессе механической активации установлено ранее на примере многих руд [5, 6].

ТАБЛИЦА 3. Результаты химических анализов продуктов переработки концентратов по различным схемам, %

Условия обработки концентрата			Содержание элементов			
			Sn	Fe	As	S
Обжиг	Механическая активация “среда – воздух”	Выщелачивание	13.0	1.70	0.34	1.27
	“среда – вода”		13.4	2.38	0.41	2.30
	При соотношении М (Т : Ж : Ш) = 1 : 2 : 4 “среда – вода”		11.6	2.07	0.27	1.48
Без обжига	Механическая активация “среда – вода”	Выщелачивание	5.44	16.24	5.56	46.55
	“среда – воздух”		6.08	18.68	6.64	48.24

Выщелачивание активированного, но необоженного материала позволяет увеличить содержание олова в нерастворимом остатке (кеке) в меньшей степени, чем в описанных процессах, при этом остается высоким содержание Fe, As и S (табл. 3). На рентгенограммах остаточных продуктов обнаруживается увеличение интенсивности рефлексов пирита, касситерита, кварца (рис. 2, кривая 3). Выщелачиванию подвергаются первоначально существующие рентгеноаморфные агрегаты на поверхности пиритовых частиц, а также измененные в процессе механообработки части зерен пирита. Оставшийся пирит с более совершенной структурой фиксируется в кеке на фоне повышенного содержания касситерита, кварца.

Таким образом, использование механоактивационной обработки оловосодержащего техногенного сырья или продуктов его первичного обогащения (концентрата) в условиях центробежно-планетарной мельницы в процессах гидрохимической доводки позволяет получить кек с содержанием олова в 3–5 раз большим, чем в исходном материале. Такой продукт применяется в основном оловянном производстве на фьюминговании шлаков и др.

Комбинирование физико-химических методов обогащения (гравитационного, флотационного и т. д.) с химико-металлургическими (пиро- и гидрометаллургическими, автоклавным выщелачиванием и т. д.) при переработке техногенного сырья относится к приоритетным направлениям развития научных исследований в данной области [10].

ВЫВОДЫ

Наиболее полное раскрытие сростков в процессе механоактивационного измельчения с получением более качественных концентратов происходит в режимах измельчения, предусматривающих наличие водной среды и мелющих тел большого диаметра. Исследованы возможности повышения содержания олова в концентратах с использованием механоактивационного измельчения в процессах гидрохимической доводки.

Показано, что предварительная механическая обработка продуктов обжига, где основные примеси (железо, свинец, цинк и др.) переведены в оксидную форму, усиливая химическую активность оксидов, способствует более полному растворению в процессах выщелачивания и получению продукта с высоким содержанием олова.

Следствием применения механоактивационного измельчения в процессах обогащения оловосодержащего техногенного сырья в зависимости от условий обработки являются два технологических решения. Первое связано с использованием активационного измельчения как одного из средств рудоподготовки, основная цель которого — раскрытие минеральных сростков перед процессами обогащения с минимальными структурными нарушениями. Второе, наоборот, реализуется в качестве метода повышения реакционной способности минеральных составляющих в процессах гидрохимической доводки концентратов.

Настоящая работа посвящена памяти выдающегося ученого и известного обогатителя минерального сырья Талгата Сунгатуловича Юсупова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Малютин Ю. С.** Техногенные минерально-сырьевые ресурсы цветной металлургии России и перспективы их использования // Маркшейдерия и недропользование. — 2001. — № 1. — С. 21–25.
2. **Ежов А. И.** Оценка техногенного сырья в Российской Федерации (твердые полезные ископаемые) // Горные науки и технологии. — 2016. — № 4. — С. 62–75.
3. **Уракаев Ф. Х., Юсупов Т. С.** Численная оценка кинематических и динамических характеристик обработки минералов в дезинтеграторе // ФТПРПИ. — 2017. — № 1. — С. 135–142.
4. **Юсупов Т. С., Кондратьев С. А., Халимова С. Р., Новикова С. А.** Минералого-технологическая оценка обогатимости олово-сульфидного техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2018. — № 4. — С. 145–151.
5. **Аввакумов Е. Г., Гусев А. А.** Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. — Новосибирск: Гео, 2009. — 155 с.
6. **Baláz P., Achimovicová M., Baláz M., Billik P., Zara C.-Z., Criado J. M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., and Krystyna W.-C.** Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, Chem. Soc. Rev., 2013, Vol. 42, Iss. 18. — P. 7571–7637.
7. **Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Жирнов Е. Н.** Активация минералов при измельчении. — М.: Недра, 1988. — 208 с.
8. **Лебедев И. С., Дьяков В. Е., Теребенев А. Н.** Комплексная металлургия олова. — Новосибирск: Новосибирский писатель, 2004. — 548 с.
9. **Полькин С. И., Лаптев С. Ф.** Обогащение оловянных руд и россыпей. — М.: Недра, 1974. — 477 с.
10. **Чантурия В. А., Козлов А. П.** Развитие физико-химических основ и разработка инновационных технологий глубокой переработки техногенного минерального сырья // Горн. журн. — 2014. — № 7. — С. 79–84.

*Поступила в редакцию 28/VIII 2019
После доработки 28/VIII 2019
Принята к публикации 23/IX 2019*