

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ  
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЯРОСЛАВСКОЙ ГОРНОРУДНОЙ КОМПАНИИ**

**Л. А. Киенко<sup>1</sup>, О. В. Воронова<sup>1</sup>, С. А. Кондратьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт горного дела ДВО РАН,  
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,  
E-mail: Kondr@misd.ru, Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Представлены результаты изучения обогатимости производственных отходов Ярославской горнорудной компании. Дана оценка особенностей технологических свойств вторичного сырья. Рассмотрены пути устранения отрицательного влияния остатков реагентов первичной переработки и новообразований на минеральных частицах. Показана эффективность применения ультразвуковой обработки пульпы, направленной на обновление поверхности минеральных частиц и десорбцию поверхностных покрытий. Приведены данные экспериментов, указывающие на рост селективности разделения флюорита и кальцита с головных операций технологической схемы. Сравнительный анализ изучения кинетики флотации по стандартной модели и схеме с предварительной обработкой пульпы ультразвуком свидетельствует о возрастании скорости процесса с одновременным ростом селективности. Установлено, что извлечение флюорита в концентраты с 93.48 % CaF<sub>2</sub> и применением ультразвуковой обработки питания флотации достигает 60.27–64.43 %, а с 95.67 % CaF<sub>2</sub> — 49.82 %.

*Техногенное сырье, флюорит, кальцит, ультразвуковая обработка, десорбция, селективность*

DOI: 10.15372/FTPRPI20190419

В связи со значительным снижением запасов руд и ухудшением их качества на горнодобывающих предприятиях России в последние годы все более остро встает проблема вовлечения в переработку бедного труднообогатимого сырья, в том числе техногенного. В доступных для добычи рудах крупнейшего в стране по запасам флюорита Вознесенского рудного района Приморского края, являющихся сырьевой базой Ярославской горнорудной компании, находится не более 26–29 % CaF<sub>2</sub>. Содержание кальцита, значительно осложняющего технологический процесс при флотационном обогащении, составляет 20–25 % и более [1].

Добыча и переработка флюоритовых руд на месторождении начата с 1964 г. Несмотря на его уникальность, в 2013 г. предприятие остановили из-за низкой эффективности переработки доступного рудного сырья и сложности решения проблем дальнейшей разработки месторождения. Содержание CaF<sub>2</sub> в получаемых концентратах составляло на момент прекращения производства не более 90 % с извлечением флюорита 50 % и ниже. Одновременно с отсутстви-

ем подходящего сырья довольно остро поставлен вопрос о повышении качества выпускаемых концентратов, это связано с переводом криолитовых заводов, являющихся основными потребителями флюоритовых концентратов, на новую технологию.

Оценка возможностей решения проблем, связанных с перспективными сырьевыми источниками предприятия, показала, что доступ к качественным рудам, залегающим на более низких горизонтах, можно обеспечить интенсификацией дорогостоящих вскрышных работ на месторождении, а разработка и внедрение технологии вторичного использования лежалых отходов обогатительной фабрики повысит эффективность производства. Содержание флюорита в хвостах, складированных в хвостохранилище, колеблется в пределах 13–23 %, кальцита — не более 12–14 %. Их запасы, по имеющимся данным, составляют не менее 30 млн т.

Обогащение вторичного сырья требует особого подхода и остается одной из самых острых научно-технических, экономических и экологических проблем [2, 3]. Измельченная рудная масса, прошедшая стадию первичного обогащения, обработку флотореагентами и подвергшаяся в процессе хранения длительным контактам с воздушной и водно-солевой средой хвостохранилищ, существенно отличается от традиционного рудного материала как по структурно-текстурным особенностям строения минеральных зерен, так и по характеристикам их поверхностного слоя, что имеет определяющее значение во флотации.

Обозначенная особенность сырья предполагает на стадии подготовки технологических исследований проведение минералогического и гранулометрического изучения материала представленных проб, отобранных из хвостохранилища обогатительной фабрики предприятия. Для всех флюоритовых руд Вознесенского рудного района характерно тонкое взаимное прорастание слагающих минералов. Технологический режим подготовки и последующего флотационного обогащения руды в низкотемпературных условиях, действовавший на фабрике Ярославской горнорудной компании до 2013 г. [4], предусматривал измельчение руды перед флотационным обогащением до содержания класса  $-0.044$  мм 85 % и более. Анализ гранулометрического состава отобранных проб хвостов показал, что в исходном виде количество тонких зерен размером менее 0.044 мм значительно меньше, чем в сбрасываемых обогатительной фабрикой отходах переработки флюоритовых руд (51 % против 70–80 %). Это связано с естественными процессами сегрегации, происходящими в хвостохранилище. Кроме того, необходимость значительно более тонкого помола техногенного сырья, в сравнении с рудным, актуальна [5, 6].

Как известно, гидрофобные покрытия на частицах минералов, оставшиеся после первичного обогащения, в частности соединения, образованные при взаимодействии катиона минералов с карбоксил-анионами используемых собирателей и другими поверхностно-активными веществами, обладают высокой прочностью и способны сохраняться длительное время. Процесс селекции минералов во флотации такого материала может осуществляться только после включения в схему операций кондиционирующего свойства. Доизмельчение с образованием свежих поверхностей дает возможность непосредственного контакта реагентов с минералом в зоне раскола частиц. Одновременно в ходе механического измельчения происходит частичная обдирка с рудных поверхностей пленок и соединений предыдущего этапа обогащения. Дальнейшее кондиционирование исследуемого материала может осуществляться путем связывания негативно влияющих на процесс соединений, присутствующих в пульпе, в малоактивные ассоциаты либо подавлением их действия за счет насыщения жидкой фазы пульпы достаточным количеством ионов регулятора среды и модификаторов [7]. Кроме того, эффективным представляется проведение операций десорбции поверхностных покрытий.

Чтобы оценить технологические свойства техногенных хвостов, исследована обогатимость нескольких проб, представляющих различные участки массива хвостохранилища. В табл. 1 представлены результаты химических анализов четырех проб, показывающие, что разброс в содержании флюорита по пробам довольно значителен: в абсолютных величинах он равен 5.5 %, в относительных  $(\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) / \alpha_{\max}$  — 26.7 %.

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

Проба	Содержание			
	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Zn
1	15.20	13.35	32.20	0.49
2	20.70	10.20	30.85	0.38
3	18.19	11.39	33.65	0.45
4	19.00	12.90	33.98	0.42

В ходе изучения влияния крупности помола техногенных хвостов на показатели обогащения установлено, что флотация доизмельченного в течение лишь 15 мин исходного материала позволяет получить концентраты с содержанием CaF<sub>2</sub> до 91.35 % против 85.55 % в экспериментах без доизмельчения. Индекс селективности разделения флюорита и кальцита  $I_C = \varepsilon_{\text{CaF}_2} / \varepsilon_{\text{CaCO}_3}$  возрастает практически в 4 раза [8]. Лучшие технологические показатели получены в 25–30 мин измельчения в шаровой лабораторной мельнице (40МЛ), что соответствует содержанию класса –0.044 мм не менее 95 %.

В процессе изучения обогатимости каждой из проб хвостов определены оптимальные режимные параметры их флотации, что позволило получить марочные флюоритовые концентраты. В табл. 2 приведены данные экспериментов. Исследования проводились по схеме открытого цикла, состоящей из основной флотации и восьми перечисток черного концентрата. В качестве собирателя использовались жирные кислоты таллового масла, модификатор — комбинация фторида аммония NH<sub>4</sub>F с лигносульфонатами, депрессор силикатов — жидкое стекло. Все полученные концентраты имеют свыше 93 % CaF<sub>2</sub>. Качество флюоритовых концентратов, помимо содержания в них основного компонента, в значительной степени определяется наличием вредных примесей. В частности, негативное влияние на дальнейшую химическую переработку концентратов оказывает двуокись кремния, связывающая при кислотном разложении анионы фтора и значительно понижающая эффективность химического передела. Количество основной вредной примеси SiO<sub>2</sub> в концентратах составляет 2.0–2.5 %, что соответствует требованиям марки ФФ-92.

В последнее время на мировых рынках, в том числе и в России, резко возрос спрос на концентраты высокой чистоты с содержанием 95 % CaF<sub>2</sub> и выше. Лимит содержания SiO<sub>2</sub> в высокосортных концентратах, как правило, довольно жестко регламентирован и составляет не более 1 %.

Сложность проблемы получения концентратов высокой чистоты из первичного сырья месторождений Вознесенского рудного района связана с особенностями руд [9]. В зернах флюорита, даже в тонком помоле, отмечается наличие мельчайших вростков силикатов и кальцита. Чистые зерна практически отсутствуют. В хвосты первичного обогащения уходит в основном наиболее труднофлотируемая часть зерен флюорита, интенсивно пронизанная сеткой различных примесей. Фотография флюоритового концентрата наглядно демонстрирует наличие прожилковых вростков (рис. 1).

ТАБЛИЦА 2. Результаты флотации техногенных хвостов Ярославской горнорудной компании с различным содержанием флюорита, %

Проба	Продукт	Выход	Содержание		Извлечение	
			CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
ХВФ-1	Концентрат	8.35	93.19	0.69	52.53	0.44
	Промпродукт 1–2	17.63	12.04	28.85	14.33	39.11
	Промпродукты 3–8	9.46	40.21	41.94	25.68	30.51
	Хвосты	64.56	1.71	6.03	7.45	29.94
	Питание	100	14.81	13.00	100	100
ХВФ-2	Концентрат	14.93	93.64	1.09	67.42	1.57
	Промпродукт 1–2	15.19	13.09	27.38	9.59	40.12
	Промпродукты 3–8	9.03	39.11	36.94	17.03	32.18
	Хвосты	60.85	2.03	4.45	5.96	26.12
	Питание	100	20.73	10.36	100	100
ХВФ-3	Концентрат	12.25	93.35	1.08	62.83	1.17
	Промпродукт 1–2	15.45	12.21	24.36	10.36	33.16
	Промпродукты 3–8	9.46	39.35	42.93	20.45	35.78
	Хвосты	62.84	1.84	5.40	6.35	29.90
	Питание	100	18.2	11.35	100	100
ХВФ-4	Концентрат	12.33	93.49	1.14	60.07	1.09
	Промпродукт 1–2	15.42	11.51	24.34	9.25	29.07
	Промпродукты 3–8	10.95	41.72	42.95	23.81	36.42
	Хвосты	61.30	2.15	7.04	6.87	33.42
	Питание	100	19.18	12.91	100	100

Эффективность флотации всегда тесно связана с состоянием минеральной поверхности. Влияние поверхностных образований на технологические результаты при обогащении вторичного сырья особо выражено. Как показывают данные, приведенные в табл. 2, селективность разделения флюорита и кальцита в головных операциях схемы довольно низкая: ни в основной флотации, ни в первых перераспределениях не наблюдается переход большей части кальцита в камерный продукт. Конечные результаты в значительной степени зависят от уровня селективности на начальной стадии.

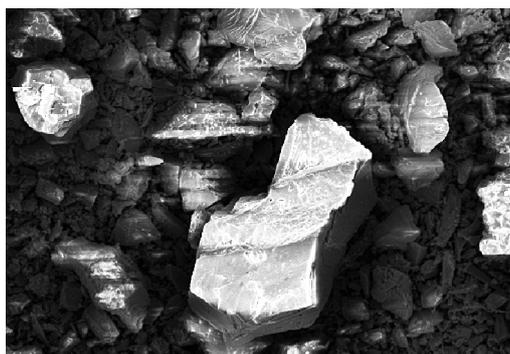


Рис. 1. Фотография флюоритового концентрата, выполненная с помощью растрового электронного микроскопа JEOL, оснащенного анализатором JCM-6000 PLUS

По данным табл. 2, в промпродуктах 3–8 содержится 39.11–42.95 % CaCO<sub>3</sub>, что при их доработке в схемах замкнутого цикла предполагает введение дополнительных операций для предотвращения резкого снижения качества концентрата. Пути решения этой проблемы могут

находиться в области предварительной подготовки пульпы, направленной на очистку минеральных поверхностей, это обеспечит непосредственный контакт с комплексом собирателей и модификаторов. Десорбция поверхностных пленок может осуществляться на основе применения механических, химических, физико-химических методов, а также способов, основанных на использовании сложных энергетических импульсов. Целесообразно выделить в отдельный продукт и вывести из схемы десорбированные химические и механические покрытия во избежание отрицательного влияния на дальнейший ход технологии.

Одним из наиболее эффективных методов воздействий является ультразвуковая обработка. По данным исследований [10, 11], действие ультразвука весьма многогранно и может обеспечить широкий спектр различных преобразований. Изменяются также физико-химические характеристики флотационной пульпы: рН воды, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал. Кроме того, возможно разрушение коллоидных структур карбоксильных соединений, применяемых при флотации большинства кальцийсодержащих минералов. Ультразвук способствует снятию с продуктивных частиц налипших тонких шламов и покрытий различной природы, очистке дефектканалов, разделению агрегатов тонких частиц [12, 13]. Возникающие в результате ультразвукового воздействия и кавитационных процессов дефекты кристаллической решетки с образованием новой структурной шероховатой минеральной поверхности относятся к факторам, обеспечивающим прочность и селективность адсорбции собирателей.

Исследования влияния ультразвуковой обработки суспензии техногенных хвостов проводились на материале пробы 2 по схеме (рис. 2).



Рис. 2. Схема флотации техногенных хвостов с предварительной десорбцией ультразвуком покрытий первичного цикла обогащения

Навеска материала в исходной крупности до измельчения подвергалась обработке ультразвуковой установкой ИЛ100-6 производства Санкт-Петербургской компании «Ультразвуковая техника ИНЛАБ». Рабочая частота ультразвука 22 кГц. Время обработки (7 мин) выбрано вследствие ранее проведенных исследований на рудном материале. В зависимости от расходов основных реагентов (два режима) получены флюоритовые концентраты различного качества. Результаты экспериментов представлены в виде диаграммы на рис. 3. В испытаниях с предварительной ультразвуковой обработкой пульпы перед флотацией получены концентраты с равным либо более высоким содержанием  $\text{CaF}_2$ , чем в опыте, проведенном без применения ультразвука (93.48–95.67% против 93.5–95.03%). Одновременно наблюдается рост извлечения флюорита на 4.16–1.28%.

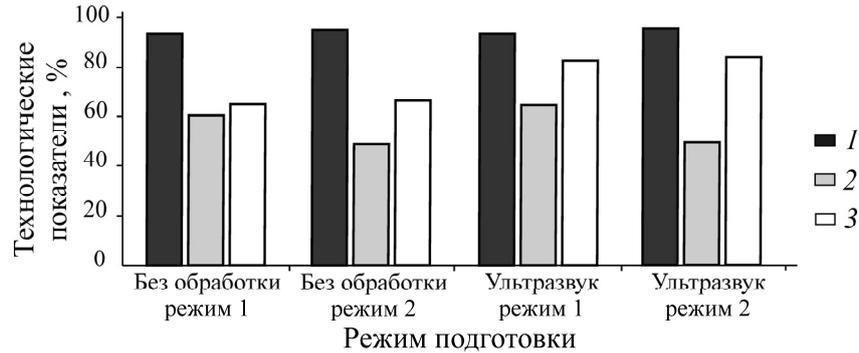


Рис. 3. Сравнительные результаты флотации флюорита из техногенных хвостов в режимах с обработкой и без нее питания флотации ультразвуком: 1 — содержание в концентратах CaF<sub>2</sub>; 2 — извлечение флюорита в концентрат; 3 — утилизация кальцита в начальной стадии технологии

Необходимо также отметить, что концентрация в камерном продукте кальцита на стадии основной флотации в технологии с использованием ультразвуковой обработки пульпы (утилизация кальцита в головной части технологии) проходит более эффективно: в режиме 1 (расход NH<sub>4</sub>F — 450 г/т, лигносульфонатов — 150 г/т) этот показатель возрастает до 82.81 %, в режиме 2 (расход NH<sub>4</sub>F — 600 г/т, лигносульфонатов — 200 г/т) — до 84.16 %. Расход ЖКТМ (400 г/т) и жидкого стекла (500 г/т) оставался неизменным.

Оценка распределения извлечения минеральных компонентов в пенный продукт по времени и изменения скорости флотации под влиянием акустических воздействий может быть дана на основе изучения особенностей кинетики процесса [14]. Сравнительные исследования кинетики основной флотации в экспериментах с ультразвуковой обработкой и без нее проводились методом анализа каждого из девяти собранных на протяжении одной минуты съема пенного продукта. Результаты, представленные графически на рис. 4а, показали, что качество пенных продуктов в первоначальный период основной флотации (1–3 мин) в опытах с ультразвуком существенно выше. Извлечение флюорита в пенный продукт отстает, что объясняется высокой поглощающей способностью очищенных от различных покрытий минеральных поверхностей. После 5 мин флотации достигается извлечение флюорита в пенный продукт на 88.24 % с содержанием в нем CaF<sub>2</sub> 51.65 %. В технологии без ультразвука практически равное извлечение флюорита достигается лишь после 7 мин флотации. Количество в нем CaF<sub>2</sub> значительно ниже — 43.5 %.

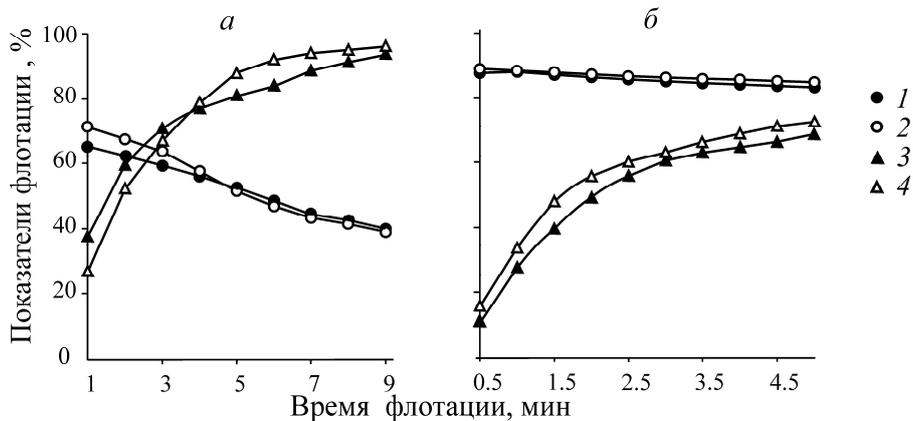


Рис. 4. Сравнительные результаты исследований кинетики флотации флюорита по обычной технологии и с обработкой пульпы ультразвуком на стадии основной флотации (а) и третьей перемычки (б): содержание CaF<sub>2</sub> и извлечение флюорита в пенный продукт по результатам экспериментов без обработки пульпы ультразвуком (1, 3) и с ультразвуком (2, 4)

Кинетика флотации в перечисленных операциях по всем данным, в том числе визуальным, в экспериментах с применением ультразвука также существенно изменяется. Анализ кинетических характеристик процесса доводки черного концентрата проведен на примере третьей перечистки. Результаты демонстрирует рис. 4б. Показана более высокая селективность обогащения на протяжении всего периода в условиях с использованием ультразвука. Поскольку общая продолжительность операции обычно не превышает 5 мин и основной объем пенного продукта снимается на протяжении первых 3 мин, дробный сьем производился с интервалом в 30 с.

В опытах с ультразвуком графики расположены выше соответствующих кривых, полученных на необработанном материале, на всем их протяжении. Пенные продукты, произведенные в экспериментах с ультразвуковой обработкой питания флотации, имеют более высокие показатели как по качеству, так и по извлечению в них флюорита, что указывает на возрастание эффективности процесса.

### ВЫВОДЫ

В результате изучения состава и технологических свойств четырех проб техногенных хвостов Ярославской горнорудной компании установлено, что содержание в них  $\text{CaF}_2$  составляет 14.80–20.74 %,  $\text{CaCO}_3$  — 10.20–13.35 %,  $\text{SiO}_2$  — 30.85–33.98 %. Флюорит представлен зернами, имеющими тончайшие включения кальцита и силикатных минералов.

Показана возможность извлечения флюорита в концентраты методом флотации с использованием композиции жирных кислот таллового масла и модификатора на основе фторида аммония. По схеме флотации с восьмью перечистками пенного продукта в зависимости от наличия флюорита и кальцита в исходной пробе выделены концентраты с 93.19–93.64 %  $\text{CaF}_2$  и извлечением флюорита 52.53–67.42 %. Содержание в них двуокиси кремния составляет 2.0–2.5 %, что отвечает требованиям к концентратам марки ФФ-92.

Ультразвуковая обработка материала перед измельчением позволяет заметно повысить эффективность их флотационного обогащения. Установлена возможность получения флюоритовых концентратов с содержанием  $\text{CaF}_2$  93.48–95.7 % и извлечением 64.43–49.82 %, что на 4.16–1.28 % выше, чем в экспериментах без ультразвуковых воздействий.

Сравнительным анализом графиков кинетики флотации при обогащении техногенных хвостов по обычной технологии и с ультразвуком установлено, что в начальный период флотации извлечение в пенный продукт флюорита в экспериментах с ультразвуковой обработкой материала несколько отстает. Качественный состав существенно выше, чем в эксперименте стандартного режима. На завершающем этапе операции вследствие влияния ультразвуковых волн процесс значительно интенсифицируется, в результате чего достигается опережение извлечения флюорита в пенные продукты по времени с более высоким качеством. В третьей перечистке пенного продукта на протяжении всей операции с ультразвуковой обработкой материала показатели обогащения заметно выше; пенный продукт менее загрязнен кальцитом, что свидетельствует о росте селективности процесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киенко Л. А., Саматова Л. А., Зуев Г. Ю., Шестовец В. З., Плюснина Л. Н. Флотация флюорита из карбонатных руд // Обогащение руд. — 2007. — № 4. — С. 11–14.
2. Грехнев Н. И., Рассказов И. Ю. Геохимическая трансформация отходов обогащения руд в горнопромышленных районах юга Дальнего Востока // Тихоокеан. геология. — 2016. — Т. 35. — № 2. — С. 107–113.

3. **Bian Zhengfu, Miao Xiexing, Shaogang Lei, Chen Shen-en, Wang Wenfeng, and Struthers Sue.** The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes, *Science*, 2012, Vol. 337, No. 6095. — P. 702–703.
4. **Саматова Л. А., Киенко Л. А., Воронова О. В., Плюснина Л. Н.** Разработка теоретических основ селективной флотации кальцийсодержащих минералов, входящих в состав руд Приморских месторождений // ГИАБ. — 2005. — Спец. вып. 3. — С. 276–283.
5. **Газалеева Г. И., Назаренко Л. Н., Шигаева В. Н., Власов И. А.** Особенности переработки оловосодержащих хвостов Солнечного горно-обогатительного комбината // ФТПРПИ. — 2018. — № 3. — С. 150–156.
6. **Jameson G. J.** The effect of surface liberation and particle size on flotation rate constants, *J. Min. Eng.*, 2012, Vol. 36–38. — P. 132–137.
7. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990. — 364 с.
8. **Киенко Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А.** Исследование перспектив вторичной переработки хвостов обогащения карбонатно-флюоритовых руд Ярославской горнорудной компании // ФТПРПИ. — 2017. — № 1. — С. 158–164.
9. **Шестовец В. З., Егоров Н. В., Павлов В. Е., Крылова Л. В.** Развитие технологии обогащения плавикошпатовых руд на Ярославском ГОКе // Горн. журн. — 2000. — № 9. — С. 26–28.
10. **Агранат Б. А., Дубровин М. Н., Хавский Н. Н.** Основы физики и техники ультразвука. — М.: Высш. шк., 1987. — 352 с.
11. **Глембоцкий В. А., Соколов М. А., Якубович И. А., Байшулаков А. А., Кириллов О. Д., Колчманова А. Е.** Ультразвук в обогащении полезных ископаемых. — Алма-Ата: Наука, 1972. — 229 с.
12. **Letmahe C., Benker B., and Gunther L.** Intensification of foam flotation using ultrasound, 2002, Vol. 43, No. 4. — P. 32–40.
13. **Еремин Ю. П., Денисов Г. А., Штерн М. Д.** О перспективах использования воздействия вибрационных и акустических колебаний на процессы // Обогащение руд. — 1981. — № 3. — С. 24–28.
14. **Polat M. and Chander S.** First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants, *J. Min. Proc.*, 2000, Vol. 166, No. 58. — P. 145–166.

*Поступила в редакцию 19/VI 2019  
После доработки 03/VII 2019  
Принята к публикации 03/VII 2019*