

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



Плаксинские чтения – 2020
г. Апатиты, 21-26 сентября 2020 г
МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА



**ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*(Плаксинские чтения – 2020)
г. Апатиты, 21-26 сентября 2020 г*

**МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

**INNOVATIVE PROCESSES OF COMPLEX TREATMENT
OF NATURAL AND MAN- MADE MINERAL RAW MATERIALS**

*(Plaksinsky Readings – 2020)
Apatity, 21-26 September, 2020*

**PROCEEDINGS
OF INTERNATIONAL CONFERENCE**



Издательство Кольского научного центра
2020

DOI:10.37614/978.5.91137.430.3

УДК 622.775

И 66

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям ФИЦ КНЦ РАН

Научные редакторы:
академик РАН В. А. Чантурия, докт. техн. наук Д. В. Макаров,
докт. техн. наук Т. Н. Матвеева

Составитель:
к.т.н., доц. Т. В. Чекушина

И 66 Материалы Международной конференции “Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2020), 21-26 сентября 2020 — Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2020. — 367 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-430-3

Конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-05-22023)

**Совещание проводится в год 90-летия ФИЦ КНЦ РАН
и 60-летия Горного института КНЦ РАН**

УДК 622.775

Научное издание
Издание подготовлено в авторской редакции
Технический редактор В. Ю. Жиганов
Подписано в печать 07.09.2020. Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 42.66. Заказ № 36. Тираж 500 экз.

ISBN 978-5-91137-430-3

© Коллектив авторов, 2020
© Горный институт КНЦ РАН, 2020
© Институт проблем промышленной экологии Севера, 2020
© ФИЦ КНЦ РАН, 2020

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ И ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ СЛОЖНОГО ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА

Чантурия В.А.

*ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр
им. академика Н.В. Мельникова РАН, Москва, Россия, e-mail: vchan@mail.ru*

Abstract. It is shown that the development of mineral resources base of Russia should be based on obtaining new fundamental scientific knowledge to develop innovative processes of extraction of minerals from subsoil and deep environmentally safe processing of mineral raw materials with maximum recovery of all valuable components and production of goods competitive on the world market.

Эффективность функционирования минерально-сырьевого комплекса России во многом предопределяется экономикой горно-металлургической промышленности, т.е. уровнем развития технологий добычи и обогащения полезных ископаемых.

Вводимые в эксплуатацию месторождения в ближайшее время и в будущем характеризуются сложными горно-геологическими условиями разработки и большой глубиной залегания, что требует развития и создания новых методов и средств изучения геодинамических и геомеханических процессов при освоении недр для предотвращения горных ударов и внезапных выбросов горных пород и создания технологически и экологически безопасных технологий.

Вероятность открытия новых крупных и богатых месторождений не велика. Поэтому, расширение минерально-сырьевой базы России возможно, главным образом, за счет вовлечения в разработку труднообогатимых забалансовых руд и нетрадиционного минерального сырья, включая техногенные образования.

Данные типы руд характеризуются сложным вещественным составом, низким содержанием ценных компонентов, тонкой вкрапленностью вплоть до эмульсионной и близкими физико-химическими и технологическими свойствами. Эффективная разработка таких руд возможна только на основе создания инновационных процессов комплексной и глубокой переработки с учетом последних достижений фундаментальных наук и комбинирования процессов обогащения с пиро- и гидрометаллургическими.

Современная концепция эффективной переработки бедных труднообогатимых руд заключается в реализации на первой стадии обогащения радиометрических методов, обеспечивающих выделение от 30% до 50% породной части и перевод бедных руд в рядовые (оптимальный вариант – перевод этой операции в рудник и использование породы в качестве закладки выработанного пространства), выделение коллективного концентрата с максимальным извлечением ценных компонентов и направлением его на гидрометаллургическую переработку с селективным выделением всех соединений.

Для эффективной реализации данных химических процессов и получения готовой продукции, конкурентной на мировом рынке, необходимо проведение фундаментальных исследований процессов растворения, сорбции и экстракции ценных компонентов и на основе получения новых научных знаний разработать новые классы эффективных флотационных реагентов, сорбентов и экстрагентов.

Не менее важна подготовка инженеров и магистров, отвечающих современным вызовам в области развития минерально-сырьевого комплекса, т.е. необходима разработка научно-образовательной программы на основе последних достижений фундаментальных наук и привлечение для чтения лекций ведущих ученых.

Для процессов селективной дезинтеграции последние 25 лет в ряде стран для создания дефектов на границе срастания минералов разрабатываются энергетические методы (СВЧ, мощные наносекундные импульсы и т.д.). В этом направлении мы имеем приоритет, однако, до сих пор эти методы не получили промышленной реализации вследствие отсутствия достаточной инженерной проработки конструкций, адаптированных к промышленным условиям.

Экологические проблемы должны решаться за счет вовлечения в переработку техногенных вод с разработкой процессов их очистки от токсичных веществ с одновременным извлечением ценных компонентов, организацией замкнутого водооборота за счет направленного регулирования ионного состава и физико-химических свойств вод для каждого технологического процесса, разработки научно

обоснованных и экономически целесообразных процессов переработки вскрышных пород горного производства и хвостов обогащения за счет реализации процессов кучного выщелачивания.

На XXIX Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых в пленарном докладе австралийских ученых была убедительно показана экологическая и экономическая целесообразность перехода в ближайшие 15 – 20 лет на подземное выщелачивание при разработке эффективных процессов вскрытия, перевода в раствор и выделения всех ценных компонентов из продуктивных растворов. У нас аналогичные процессы были разработаны и реализованы в СССР при выщелачивании урана и показана возможность выделения целого комплекса редкоземельных элементов. Мы должны использовать этот опыт и создать группу ученых для детальной проработки выбора эффективных объектов и проведения фундаментальных исследований по обоснованию экономической целесообразности процессов подземного выщелачивания;

Таким образом, развитие минерально-сырьевой базы России во многом должно основываться на получении новых фундаментальных научных знаний для разработки инновационных процессов извлечения полезных ископаемых из недр и глубокой экологически безопасной переработки минерального сырья с максимальным извлечением всех ценных компонентов и получении продукции, конкурентной на мировом рынке.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ*

Котова О.Б.¹, Ожогина Е.Г.²

¹ *Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия, e-mail: obkotova14@gmail.com*

² *ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского", Москва, Россия, e-mail: ojogina@vims-geo.ru*

Abstract. It is shown that Technological Mineralogy provides new mineralogical knowledge that allows us to improve the technology of predictive assessment of the quality of non-traditional raw materials, expand the prospects for its use. The instrument and methodological bases determine obtaining reliable mineralogical information.

Технологическая минералогия создает научные и методические предпосылки решения проблем рационального освоения минерального сырья, его комплексного использования с целью расширения и укрепления отечественной минерально-сырьевой базы. Важным элементом интенсивного воспроизводства отечественной минерально-сырьевой базы становится вовлечение в оборот новых и нетрадиционных видов сырья [1, 2]. Нетрадиционные полезные ископаемые (unconventional minerals) - давно известные полезные ископаемые, которые по разным причинам ранее не использовались в народном хозяйстве или новое, ранее неизвестное сырье. Использование нетрадиционного минерального сырья становится рентабельным благодаря современным технологиям его добычи и переработки, поэтому его следует считать альтернативным сырьем по отношению к традиционному. Необходимо подчеркнуть, что многие полезные ископаемые, еще недавно считавшиеся нетрадиционными, сегодня являются вполне обычными и широко используются. Например, бедные шеелитовые руды крупных по масштабам месторождений скарнового, гидротермального штокверкового и стратиформного типов не только конкурентоспособны, но и более перспективны по сравнению с богатыми вольфрамитовыми рудами россыпного и коренного грейзеново-жильного типов.

Сынныриты (псевдолейцитовые сиениты) забайкальских месторождений, еще совсем недавно считавшиеся новым видом полезных ископаемых, сегодня рассматриваются в качестве перспективного сырья для калийных удобрений. Достаточно простой минеральный состав этих пород (лейцит - псевдолейцит, калисилит, калиевый полевой шпат), и кристаллическизернистое строение позволяют говорить о возможности получения требуемых продуктов посредством дробления и ситового анализа. Особое значение имеют отходы добычи и переработки полезных ископаемых (некондиционные руды,

* Работа подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-55-53019

вскрышные породы, металлургические шлаки, шламы и пр.), которые до сих пор принято относить к нетрадиционным видам минерального сырья. Горнопромышленные отходы сегодня широко используются в различных областях хозяйства, благодаря современным технологиям их переработки. С минералогической точки зрения появление нетрадиционных источников минерального сырья не обязательно должно быть связано с открытием нового сырьевого объекта. Это может быть открытие новой минеральной ассоциации, минералов как новых, так и ранее известных только как аксессуарных или весьма редко встречающихся в природе, новых потребительских (технологических) свойств как у конкретных минералов, так и полезного ископаемого в целом. Так для комплексных гетитовых руд с редкометалльной минерализацией Чуктуконского рудного поля, еще считающихся нетрадиционными, сегодня разрабатываются технологии извлечения ниобия и редкоземельных металлов. Якутские куларитовые (монацитовые) россыпи представляют интерес не только с точки зрения благородных металлов (золота), но и как редкоземельное сырье.

В конце прошлого века было открыто более 30 минералов с высоким содержанием полезных компонентов, которые могут использоваться в качестве источника конкретных металлов, например, криолит (Zr, Nb, Ta) в редкометалльно-полевошпатовых рудах метасоматического генезиса или водный карбонат алюминия давсонит в корках выветривания эффузивных пород. Новые свойства таких минералов как волластонит, форстерит, диопсид, энстатит дают развитие керамической отрасли, где они используются в качестве сырья для получения волластонитовой, форстеритовой керамики, отличающейся высокой прочностью и огнеупорностью. Вовлечение в переработку нетрадиционного минерального сырья всегда основывается на детальном изучении его состава, текстурно-структурных характеристик, особенностей минералов, в первую очередь, представляющих промышленный интерес.

Минералогическая информация позволяет прогнозировать поведение руды или горной породы в технологических процессах и нередко качество ожидаемых продуктов. При этом специфические особенности нетрадиционных полезных ископаемых всегда вносят коррективы в процедуру их минералого-технологической оценки.

Примером прогнозной оценки нетрадиционного сегодня сырья могут служить темноцветные титанциркониевые пески одного из подмосковных ГОКов, сформированные преимущественно (порядка 85%) материалом, крупностью менее 0,25 мм, и отличающиеся весьма пестрым минеральным составом.

Получить надежную информацию о минеральном составе песков, а тем более тонкого материала ситового анализа и продуктов его фракционирования по плотности, только методами оптической микроскопии оказалось невозможно. Количественный минеральный состав песков был определен рентгенографическим фазовым методом с учетом результатов оптико-минералогического анализа.

Главным порообразующим минералом является кварц (78%), промышленную ценность могут представлять титановые минералы (рутил, анатаз, ильменит и псевдорутил), на долю которых приходится в исходной руде 8%, и циркон (2%). Главным минералом является кварц (78%). В песках присутствуют кианит (4%) и ставролит (4%). Установлено, что полезные минералы концентрируются в тяжелой фракции плотностью более 2,9 г/см³ материала крупностью -0,14+0,044 мм.

Главный рудный минерал - псевдорутил (24%), нередко тесно ассоциирует с рутилом (15%), содержание анатаза и ильменита составляет 5%. Рентгенотомографическим анализом выявлено, что псевдорутил, являясь вторичным минералом, практически всегда неоднороден. В большинстве случаев он образует каймы различного размера по периферии зерен ильменита, иногда псевдоморфозы по последнему. В то же время практически чистые зерна псевдорутила всегда содержат тонкие механические включения рутила. В этом же материале отмечается значительное количество кианита и ставролита, на долю каждого из которых приходится по 15% и турмалина 17%, содержание циркона не превышает 3,5%.

Минералогические особенности песков, высокое содержание кварца, присутствие нескольких полезных минералов в подчиненном количестве, их гранулярный состав, неоднородность, в первую очередь, псевдорутила, дают основания говорить об экономической нецелесообразности их обогащения. Как один из перспективных вариантов вторичной переработки песков может быть их использование в строительной индустрии как сырья для производства стройматериалов. Значительную роль при вовлечении нетрадиционного минерального сырья в производственные системы горнодобывающей отрасли и их оптимизации играют разработки новых методов и подходов. Например, новые методы и подходы к технологиям глубокого фракционирования высоко железистых бокситов и каолиновых глин с использованием анализатора частиц LS 13 320 XR (на основе метода лазерной дифракции и PIDS технологии) позволяют установить распределение частиц по размерам и соотнести диапазоны размерных фракций с объемными долями указанных минералов (бёмита,

гематита, гётита и кремнеземсодержащих минералов) и, таким образом, способствовать повышению качества сырья и эффективности использования минералов в обогащительных схемах, в индустрии, при создании функциональных материалов.

Такие технологии можно использовать для экспресс-оценки качества добываемых руд на рудниках. Следует отметить, что значительная часть руды представлена тонкодисперсным материалом. Эта фракция боксита и глины используется в качестве сорбента тяжелых металлов, нуклидов и других поллютантов, является сырьем для получения металлов, применяется в строительной индустрии (например, при производстве цемента) [3-5]. Для материала бокситов и каолинов, который находится в тонкодисперсном состоянии, разрабатываются инновационные методы переработки. Например, в работе [6] показано, что в результате радиационно-термической обработки в исследуемых железистых бокситах происходит существенная фазовая гетерогенизация, которая открывает возможность эффективного извлечения из некондиционных бокситов и красных шламов промышленно-ценных компонентов экологически безопасными способами.

Технологическая минералогия дает новые минералогические знания, позволяющие совершенствовать технологии прогнозной оценки качества нетрадиционного сырья, расширять перспективы его использования. Получение достоверной минералогической информации в первую очередь определяется приборной и методической базами, позволяющими анализировать сложные объекты, их доступностью для научно-исследовательских институтов и производственных организаций различной ведомственной принадлежности.

Обозначенные проблемы можно решить только совместными усилиями ученых и инженеров в рамках приоритетной научной задачи по созданию научно-технического задела для разработки инновационных технологий глубокой и комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья природного и техногенного происхождения [7].

Список использованных источников

1. Ожогина Е.Г. Современные проблемы и перспективы развития технологической минералогии // Разведка и охрана недр. 2018. № 10. С.3-6.
2. Ozhogina, E. Kotova, O. (2019): New methods of mineral processing and technology for the progress of sustainability in complex ore treatment. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 32-40.
3. Kotova O. (2019): New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 613, 012042.
4. Kurovics E., Kotova O.B., Gömze L.A. et al. (2019): Preparation of particle-reinforced mullite composite ceramic materials using kaolin and IG-017 bio-origin additives, *Építőanyag – JSBCM*, Vol. 71, No. 4 (2019), pp. 114–119.
5. Kotova O.B., Shushkov D.A., Gömze L.A. et al. (2019). Composite materials based on zeolite-montmorillonite rocks and aluminosilicate waste, *Építőanyag: JSBCM*, V. 71, №4
6. Razmyslov, I.N., Kotova, O.B., Silaev, V.I. et al. (2019): Microphase Heterogenization of High-Iron Vauxite as a Result of Thermal Radiation. *J Min Sci* 55, 811–823.
7. Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения-2019) //Материалы Международного совещания под научным руководством академика В.А. Чантурия. Иркутск: Репроцентр, 2019.

РОЛЬ КОЛЬСКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ СЫРЬЕВОЙ ЭКОНОМИКИ К ИННОВАЦИОННОЙ*

Николаев А.И., Кривовичев С.В.

ФГБУН федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» г. Апатиты, Россия, e-mail: a.nikolaev@ksc.ru

Abstract. Mineral concentrates are the prevailing products in the Kola Peninsula. Many technologies for processing raw materials are being developed at the Kola Science Center. For these reasons, the Kola Chemical Technological Cluster was established to improve and finalize processes and the upcoming development of production of functional materials.

Значительные запасы минерального сырья Мурманской области, их доступность в сочетании с экономико-географическим расположением рассматриваются как естественная база интенсивного хозяйственного развития и широкого внедрения в промышленность достижений научно-технического прогресса.

Доля Мурманской области в общероссийском производстве минеральных концентратов и продуктов их переработки многократно выше занимаемой территории (около 1%), приближаясь к 100% для апатитового, нефелинового, бадделейтового и др. концентратов; до 45% никеля.

Нынешняя сырьевая направленность экономики характерна в целом для России. Сырьевая экономика признана во всем мире экономически малоэффективной.

Предприятия горнопромышленного комплекса (ГПК) Мурманской области продолжают устойчиво работать, наращивая объемы концентратов для продажи. Будущее благополучие ГПК тесно связано с развитием технологий переработки минерального сырья. Важно то, что предлагаемые технологии должны соответствовать требованиям технологической, экологической и экономической эффективности. Высокоэффективная экономика должна опираться на инновационные технологии с полным циклом от месторождения до современных материалов, востребованных на рынке.

На новом этапе становления современной промышленности материалов с высокой добавленной стоимостью сформулирована задача возрождения упущенных производств в России и создания продукции, соответствующей текущим и перспективным требованиям к материалам. Причем, это необходимо делать в условиях внешней конкурентной среды и неразвитости или отсутствия внутреннего рынка [1].

Функциональные материалы нового поколения, прежде всего на основе соединений редких металлов и титана, являются основой прогресса в промышленности. Поэтому для удовлетворения усложняющихся требований потребителей к функциональным материалам необходим постоянный поиск путей синтеза подобных материалов, а также новых областей их применения.

В качестве основного сырья в докладе рассмотрены концентраты из доступных месторождений Мурманской области, из которых в настоящее время разрабатываются только Ловозерское (источник лопаритового и в перспективе эвдиалитового концентратов) и группа Хибинских (источник апатитового и в перспективе сфенового и титаномагнетитового концентратов).

На протяжении 90-летней истории развития ФИЦ КНЦ РАН проводятся систематические химико-технологические исследования по созданию научных основ переработки комплексного сырья региона и получению широкой номенклатуры продуктов. Комплексное сырье должно перерабатываться по более сложным оригинальным технологиям, не имеющим мировых аналогов. Именно при извлечении большей части основных ценных компонентов сырья обеспечивается экономическая целесообразность новых схем и повышается экологическая безопасность производств. Это было подтверждено при промышленной переработке лопаритового концентрата [2], а также по данным, полученным при проведении испытаний схем переработки перовскитового, сфенового и др. концентратов [1].

Систематические исследования, выполненные в ФИЦ КНЦ РАН, явились предпосылкой создания научных основ переработки нетрадиционного минерального сырья Мурманской области и базового пакета технологических схем. Это является первой стадией обеспечения благоприятной бизнес среды при организации инновационных производств новых конкурентоспособных продуктов по наиболее рациональным вариантам переработки с получением продуктов требуемого состава и качества [1].

* Работа подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант Работа подготовлена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-121039) и частично темы госзадания АААА-А17-117020110035

90 лет назад академик А.Е. Ферсман предпринял первую практическую попытку воплотить ноосферные идеи академика В.И. Вернадского в жизнь при освоении природных ресурсов Кольского края [3]. Разработанная под его руководством в 1930-1932 гг. схема комплексного использования сырья была намечена к реализации во второй пятилетке (1933-1937 гг.). С точки зрения сегодняшних представлений о кластерах это можно рассматривать, как самую первую модель крупного горно-химического комплекса или кластера. Идеи, заложенные в данный Кольский горно-химический комплекс, заметно опережали своё время и требовали доработки.

По своей сути Кольский комплекс был ориентирован на производство необходимых стране продуктов. Помимо минеральных концентратов (апатитовый, нефелиновый, сфеновый, магнетитовый, пирротинный) предполагалось производство фосфорных удобрений, фосфорной кислоты, фосфора, глинозема, цемента, медно-никелевого фаянштейна, серной кислоты, жидкого стекла, концентрата редких элементов и др. Масштабы предполагаемого производства концентратов и продуктов составляли тысячи-сотни тысяч тонн в год. Это крупнотоннажные производства даже по современным меркам. К сожалению, реализовать проект не удалось, но перед исследователями были поставлены конкретные задачи.

Идея организации КХТК получила дальнейшее активное развитие в КНЦ РАН под руководством председателя Центра академика Калининкова В.Т. (1985-2015 гг.) [4]. При этом приоритетными объектами кластера стали производства высокотехнологичных продуктов для отечественной промышленности, которые в своей основе являются малотоннажными.

В 1980-х годах в Апатитах был построен крупный по мировым меркам завод по производству ниобата лития и других материалов электронной техники для гражданского сектора экономики и оборонно-промышленного комплекса РФ. При ИХТРЭМС КНЦ РАН было организовано малое предприятие по производству высокоёмких танталовых конденсаторных порошков, на АО «Апатит» при участии КНЦ РАН начали производить коагулянты-флокулянты, взрывчатые вещества из продуктов переработки нефелина, компоненты сварочных материалов специального назначения и др. продукцию.

Создание КХТК как источника стратегических и конструкционных материалов на основе уникальной минеральной базы инициировано распоряжением Правительства РФ от 18.11.2011 № 2074-р. Организационная структура формирующегося КХТК представлена предприятиями ГПК региона, производящими и частично перерабатывающими сырьё. Прежде всего, это АО «Кольская ГМК», АО «Апатит», АО «Ковдорский ГОК», ООО «Ловозерский ГОК», а также институты ФИЦ КНЦ РАН, являющиеся основными разработчиками рекомендуемых к внедрению технологий, опытные базы институтов КНЦ РАН, имеющие установки для опытно-промышленных обогатительных процессов, по выращиванию монокристаллов, сертифицированные аналитические лаборатории, испытательные лаборатории строительных материалов и радиационного контроля.

Составлен перечень требующихся дополнительных установок для переработки комплексного сырья и получения более широкой линейки целевых продуктов, включая строительные материалы из отходов обогащения руд и переработки концентратов, востребованные на рынке.

Приоритетной задачей КХТК является доработка перспективных технологий и организация производств высокотехнологичных продуктов из сырья Кольского полуострова, способных обеспечить основные потребности внутреннего рынка. Прежде всего, это малотоннажные производства неорганических сорбентов, материалов для электроники, герметиков на основе диоксида титана, функциональных редкометалльных соединений, порошков редких металлов для конденсаторной и других отраслей промышленности.

Рост потребности в новых материалах может сопровождаться увеличением масштабов переработки сырья. Малые производства удачно подходят для расширения номенклатуры конечных продуктов. Совпадение интересов КХТК с государственными задачами обеспечения внутреннего рынка перспективной высокотехнологичной продукцией для отраслей, способствующих опережающему развитию промышленности в целом должно дать дополнительные преференции организаторам кластера в виде выделенных по конкурсу грантов Минэкономразвития и Минобрнауки РФ. Это будет способствовать повышению конкурентоспособности как самого кластера, так и конечных производимых продуктов.

На начальном этапе работы этого предприятия создается опытно-промышленное производство новых титансодержащих сорбентов для решения экологических проблем - очистки сточных вод цветной металлургии от тяжелых металлов и переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопленных в Арктической зоне России [5]. Этап создания производственной базы данного малого предприятия пока не завершен. Это не позволяет увеличить выпуск партий продуктов для проведения масштабных испытаний по их применению.

Дополнительные возможности для ускорения развития кластера возникают за счет повышения координации работ институтов в рамках ФИЦ КНЦ РАН, участия его индустриальных партнеров по кластеру - горнопромышленных предприятий региона и муниципальных властей, а также более эффективного использования уже имеющихся опытных производств ниобата лития и других продуктов.

Список использованных источников

1. Калинин В.Т., Николаев А. И. Перспективы развития химических производств на базе сырья Кольского полуострова // Цветные металлы. 2011. №11. – С. 17-24.
2. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. - Апатиты: Кольский научный центр РАН. 1991. – 118 с.
3. Соловьянов Г.Н. Кольский промышленный узел. – Экономгиз, 1932. – 125 с.
4. Николаев А.И. Воплощение идей академика Калиникова В.Т. о создании Кольского химико-технологического кластера // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. №5 (31). С. 27-29.
5. Николаев А. И., Кривовичев С.В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов // Вестн. Том. гос. ун-та. Химия. 2017. № 8. С. 7-20.

ТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ - ПЕРЕДОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Курков А.В., Ануфриева С.И., Рогожин А.А.

*ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», Роснедра, Москва, Россия,
e-mail: kurkov@vims-geo.ru; anufrieva.05@mail.ru; rogojin@df.ru*

Abstract. A review of the application abroad of molecular recognition technology in hydrometallurgy is presented. The features of the synthesis of molecular recognition technology products and the advantages of their use are described. The main technical solutions for the extraction of metals from various types of industrial and natural solutions are considered.

Эффективность гидрометаллургических процессов во многом определяется селективностью извлечения ценных компонентов из растворов сложного состава. На основании мониторинга передовых технологических достижений в области переработки минерального сырья, проводимом в ВИМСе, установлено, что в настоящее время за рубежом на промышленный уровень стремительно выходят технологии извлечения металлов и их соединений из растворов самого различного происхождения, основанные на молекулярном распознавании [1, 2].

Понятие молекулярного распознавания (МР) - базовое положение нового направления современной химии – супрамолекулярной химии, созданное на основе обобщения арсенала традиционной химии, достижений в изучении межмолекулярных сил и создании принципиально новых химических соединений. Это понятие является основным принципом селективного связывания в супрамолекулярной химии, включающее три понятия: фиксацию (связывание), распознавание (стерическое соответствие, геометрическая комплементарность и координация) и притяжение (взаимное сродство рецептора и субстрата). В основе технологии извлечения металлов из растворов с использованием механизма молекулярного распознавания лежит серия разработок трех американских ученых-нобелевских лауреатов. Нобелевская премия по химии 1987 года была присуждена совместно Чарльзу Дж. Педерсену, Жан-Мари Лену и Дональду Краму «за разработку и использование молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности». Следовательно, создание сорбентов с использованием эффекта молекулярного распознавания (молекулярного импринтинга) и их применение относится к высоким технологиям в области сорбционного извлечения металлов из растворов.

Основное отличие технологии МР от традиционных технологий выделения элементов из растворов (экстракция, ионный обмен, осаждение) состоит в том, что иониты молекулярного распознавания (ИМР) селективны по нескольким параметрам одновременно (координационное строение иона, размер и геометрия иона), причем эти параметры уникальны практически для каждого индивидуального иона. Такие иониты создаются адресно для сорбции конкретного иона или химического соединения целевого металла. ИМР

отличаются высокой стереохимической специфичностью и соответственно суперселективностью по отношению к извлекаемому компоненту в растворах любого типа, в том числе в сильноокислых, сильнощелочных растворах, а также в растворах с высоким содержанием солей (рассолы). Для данного процесса характерны практически абсолютная полнота протекания процесса сорбции, возможность концентрирования целевого элемента (иона) на несколько порядков из разбавленных растворов, высокая скорость сорбции и десорбции целевого компонента. Сорбенты с эффектом МР нетоксичны, процесс сорбции протекает при атмосферной температуре и давлении, имеется целый ряд других важных преимуществ.

Основное условие успешного протекания процесса сорбции металлов на ИМР – качественная фильтрация исходных продуктивных растворов, подаваемых на сорбцию, во избежание загрязнения активных полостей полимерной структуры ионитов микрочастицами твердых взвесей. Установки сорбции металлов на ИМР имеют небольшие размеры и могут быть без проблем встроены в действующие технологические цепочки различных гидрометаллургических производств.

Технологии, основанные на использовании метода ионного обмена, применяются в большинстве технологических схем получения благородных, редких и рассеянных элементов для концентрирования, очистки и разделения близких по химическим свойствам металлов в водных растворах. Таким образом, технологии сверхселективной сорбции целевых элементов с использованием ИМР имеют широкую область для модернизации действующих и создания новых гидрометаллургических процессов и представляются особо значимыми направлением и для прорывного развития производства стратегических металлов.

Разработки в области синтеза ионитов молекулярного распознавания и промышленной реализации процесса выполняются почти исключительно двумя американскими компаниями, работающими с самого начала исследований в этой области (1987–1988 гг.) – IBC Advanced Technologies, Inc. и 6th Wave Innovation Corp.

Компания IBC Advanced Technologies Inc. является крупнейшим поставщиком ионитов молекулярного распознавания для горнодобывающей промышленности. Компания IBC Advanced Technologies производит и реализует десятки марок сорбентов серии SuperLig с эффектом молекулярного распознавания для гиперселективного извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из продуктивных растворов выщелачивания, а также элементов-примесей и различных ионов из технологических растворов и сточных вод, в том числе присутствующих в малых концентрациях, токсичных элементов и радионуклидов.

Компания 6th Wave Innovation Corp. является более узкоспециализированной, сосредоточив свою деятельность на производстве ИМР для золотодобывающей промышленности. Линейка гиперселективных сорбентов IXOS для золотодобывающей промышленности запущена в январе 2018 г. Графическое сопоставление основных показателей работы традиционно используемого активированного угля и сорбента IXOS приведено на рисунке 1.



Рисунок 1. Сопоставление основных технологических параметров эксплуатации активированного угля и ионита молекулярного распознавания IXOS в качестве сорбентов для золота [3]

Основой ИМР являются так называемые полимеры с молекулярными отпечатками (полимеры молекулярного импринтинга), изготавливаемые с использованием целевого вещества в качестве шаблона.

Методы синтеза ИМР в общих чертах аналогичны методам синтеза традиционных ионитов. Отличие состоит в том, что процесс синтеза ИМР основан на добавлении небольшого количества целевого иона (форманта матрицы) в исходную смесь реагентов перед полимеризацией. Затем полученный полимер подвергается процедуре удаления ионов целевого металла, причем имеет место «эффект импринтинга»: после удаления исходных комплексных ионов пустоты в структуре полимерной матрицы сохраняют форму и размер, точно соответствующие целевым ионам, и готовы к сорбции таких ионов из продуктивных растворов. Эти пустоты называются структурно-комплементарными. Процесс синтеза ИМР схематически приведен на рисунке 2.

Большой проблемой при синтезе ИМР является весьма высокая стоимость полимера в том случае, если целевым веществом является какой-либо драгоценный металл или высокотоксичный (радиоактивный) элемент.



Рисунок 2. Блок-схема синтеза ионитов молекулярного распознавания с формированием матричной полости с сорбционно-активными группами (чаще всего хелатного действия). Форма полости в точности повторяет пространственную конфигурацию целевого иона (молекулы) [3]

При синтезе крупнотоннажных партий такого ионита затраты на приобретение достаточных количеств целевого элемента (иона)-форманта матрицы (шаблона) могут быть непомерно велики. Компании 6th Wave Innovation Corp. удалось преодолеть эту проблему путем использования более дешевых ионов-заменителей в качестве шаблона для замены. В США разработан специальный программный комплекс для подбора ионов-заменителей ChemBioDraw® Ultra 14.0.

На гидрометаллургических предприятиях различных стран мира (США, Япония, Южная Корея, Уганда, Чили и др.) эксплуатируется свыше 40 установок по извлечению металлов и очистке растворов от примесей с использованием ИМР SuperLig.

Основным проектом компании IBC Advanced Technologies в настоящее время является коммерциализация технологии молекулярного распознавания для извлечения суммы РЗМ из руд уникального месторождения РЗЭ тяжелой подгруппы Vokan Mountain (штат Аляска, США) с разделением их на индивидуальные элементы [4].

Процесс выделения РЗМ из растворов кислотного выщелачивания концентратов состоит из трех стадий: вначале производится отделение двух элементов (Sc и Ce); затем выполняется разделение остальных РЗМ с получением суммарных элюатов десорбции легкой и тяжелой групп, направляемых затем на сорбцию с применением индивидуальных ИМР и получением высокочистых солей всех индивидуальных элементов. В результате опытно-промышленных испытаний предложенного процесса были получены осадки карбонатов индивидуальных РЗМ высокой чистоты (99,0 – 99,9% в пересчете на карбонаты).

Основным промышленным проектом компании 6th Wave Innovation Corp в настоящее время является совместное предприятие Geolithic Corp. по извлечению лития из геотермальных вод с

независимым производителем геотермальной электроэнергии TriLateral Energy, LLC (США), созданное в январе 2017 г.

Для извлечения Li из геотермальных вод компанией синтезирован ИМР, защищенный патентной заявкой США. Емкость сорбента по Li составляет 15–30 г Li/kg при коэффициенте селективности, составляющем 40–100. Ионит устойчив при значении pH 0–13, выдерживает не менее 20 циклов сорбции-десорбции без потери механической прочности при температурах до 100°C [6].

Запланировано сооружение опытно-промышленной установки сорбции лития на одной из геотермальных электростанций США [5]. Работы по освоению геотермального литийсодержащего сырья резко активизировались в США весной 2020 г. На трех сооружаемых предприятиях в районе Salton Sea (США, штат Калифорния) для селективного извлечения лития из геотермальных рассолов будет также использована технология молекулярного распознавания. Отмечено, что эти работы финансируются с участием бизнесменов мирового уровня (У. Баффет, Б. Гейтс, М. Блумберг)

Для извлечения лития предполагается использовать ИМР компании 6th Wave Innovation Corp., защищенные патентной заявкой США. Отмечено, что ввиду весьма небольшого радиуса катиона лития (Li^+) создание гиперселективного сорбента для его извлечения из растворов представляет весьма трудную технологическую задачу. Использование иона-заместителя Li^+ в процессе синтеза такого ионита невозможно по причине уникальности свойств катиона лития и отсутствия катионов-аналогов.

В качестве активной группы хелатного действия использовались сильноосновной 1-(4-винилпиридин-2-ил)метанимин и его производные. Массовая доля активных групп хелатного действия в обычных ИМР не превышает 20–25% от массы ионита, но для эффективной сорбции малоразмерного катиона Li^+ долю активных групп пришлось увеличивать до 90% и более от общей массы ионита.

ИМР для высокоселективной сорбции лития из различных растворов был также синтезирован и испытан в лабораторном масштабе в Иране [7].

Сорбент был синтезирован в форме агрегатов наночастиц со средним размером 50-60 нм каждая (рисунок 3).

Компания SeptraMet (дочерняя фирма компании IBC Advanced Technologies) на производственном объекте в г. Хьюстон (США) с использованием ИМР производит высокочистые соли палладия, поставляемые концерну Tanaka Kikinzo Kogyo, K.K. для производства автомобильных катализаторов. На данном предприятии проводятся также исследования по организации получения индивидуальных МПП (Pt, Pd, Rh) в ходе утилизации отработанных автомобильных катализаторов.

Базовая концепция переработки автомобильных катализаторов, следующая [8]: вначале производится извлечение Pd на ИМР SuperLig 2; далее выполняется одностадийное извлечение Pt из маточных растворов сорбции Pd на ИМР SuperLig 133; затем растворы поступают на сорбционное извлечение Ir (ИМР SuperLig 182); родий (Rh) селективно выделяется в последнюю очередь (ИМР SuperLig 190). Готовые продукты – соли Pd, Pt, Rh, Ir.

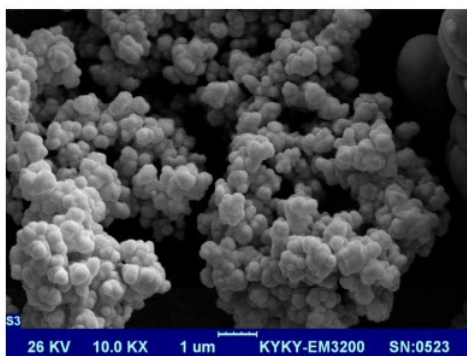


Рисунок 3. Внешний вид наночастиц, образующих гранулы ИМР для сорбции лития (фотография выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа) [7]

Крупнейший производитель МПП Горнорудная компания Impala Platinum (ЮАР) эксплуатирует на своем аффинажном заводе в г. Спрингс (ЮАР) установку селективного выделения палладия из растворов выщелачивания, где используется сорбент молекулярного распознавания SuperLig 2 компании IBC Advanced Technologies.

Установка состоит из 11 каскадов сорбционных колонн, каждый из которых включает 2 последовательно установленных колонны сорбции Pd (всего 22 колонны диаметром 450 мм и высотой 500 мм каждая ($V=80$ л). Суммарное количество используемого ИМР SuperLig 2 невелико (1 760 л). Сорбция Pd осуществляется в форме комплексного аниона $[\text{PdCl}_2]^{2-}$. Использование ИМР SuperLig 2

(селективность по Pd – не менее 99,5%) позволяет минимизировать попутное извлечение Pt в продукт Pd до величины, не превышающей 1% от количества Pt в исходном растворе. При правильном проведении процесса отношение Pd : Pt в насыщенном ионите не менее 200 : 1.

Извлечение молибдена и рения. Примерно 75% мирового объема производства Mo и преобладающая часть Re извлекаются при переработке медно-порфировых руд. Re присутствует в последних в качестве примеси в молибдените (MoS₂). Применение ИМП весьма перспективно для высокоселективной сорбции Mo и Re из оборотных растворов выщелачивания медных руд и концентратов.

Для извлечения молибдена из медьсодержащих растворов, содержащих также вольфрам, был успешно испытан ИМП SuperLig 195. Исходный раствор содержал 270 мг/л Mo и 60 мг/л W. Насыщенный ионит перед десорбцией Mo подвергался отмывке 0,1 М раствором H₂SO₄, для десорбции молибдена использовался 8 М раствор H₂SO₄ при 25 °С. Элюаты десорбции содержали только вольфрам в следовых количествах [9].

Извлечение *рения* из оборотного раствора выщелачивания меди проводилось на ИМП SuperLig 188. Исходный раствор содержал 16 мг/л Re, 2 200 мг/л As и 3 мг/л Se. Насыщенный ионит подвергался предварительной отмывке 0,1 М раствором NaOH и направлялся на десорбцию Re горячей водой при 65°С. Полученный элюат содержал ~ 1 г/л Re, < 10 мг/л As и < 1 мг/л Se. Таким образом, применение технологии ИМП позволяет осуществить быстрое получение концентрированного рениевого продукта высокой чистоты без проведения длительных и высокочрезвычайно затратных операций перемешивания и жидкостной экстракции, применяемых в традиционных технологических процессах извлечения данного металла из медьсодержащего сырья [9].

Таким образом, освоение технологии сверхселективной сорбции целевых элементов с использованием ионитов молекулярного распознавания представляется особо значимым направлением для прорывного экономического развития нашей страны, особенно связанного с освоением высоких технологий. Создание собственной научной школы и отрасли по разработке и производству сорбентов нового типа является неотложной сверхзадачей, требующей принятия принципиальных решений на государственном уровне.

Список использованных источников

1. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Рогожин А.А. Прорывные гидрометаллургические процессы для устойчивого развития технологий переработки минерального сырья. Научное издание ФГБУ «ВИМС», М., 2019, 106 с.
2. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Ануфриева С.И. и др. Иониты молекулярного распознавания — прорывное направление селективного извлечения металлов высоких технологий. Разведка и охрана недр, 2020, №3, С. 35-46
3. 6th Wave Innovation Corp. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.6wic.com/> (дата обращения: 11.01.2019)
4. Izatt Steven R. et al. White Paper on Separation of Rare Earth Elements, February 20, 2016 – Molecular Recognition Technology: A Green chemistry Process for Separation of Individual rare earth Metals [Электронный ресурс]. URL: https://ucore.com/documents/WhitePaper_REE_Separations.pdf (дата обращения: 03.03.2019)
5. 6th Wave Innovations Corp. and TriLateral Energy Form Geolithic Corp., a Geothermal Minerals Extraction Nanotechnology Joint Venture – BOCA RATON, Fla. and Salt lake city, Jan. 25, 2017 /PRNewswire – [Электронный ресурс]. URL: <https://www.prnewswire.com/news-releases/6th-wave-innovations-corp-and-trilateral-energy-form-geolithic-corp-a-geothermal-minerals-extraction-nanotechnology-joint-venture-300396530.html> (дата обращения 18.02.2019)
6. Gluckman J. P., Southard G. E. Molecularly Imprinted Polymer Beads for Extraction of Lithium, Mercury and Scandium: US Patent Application 2018/0117564 A1; Publication Date: May 3, 2018
7. Hashemi B. et al. Synthesis of ion imprinted polymeric nanoparticles for selective pre-concentration and recognition of lithium ions– New Journal of Chemistry (Manuscript ID NJ-ART-11-2015-003366.R2). Date Submitted by the Author: 18-Mar-2016 [Электронный ресурс]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C5NJ03366G&ved=2ahUKEwid0-q32PrkAhUOwcQBHdBkAIY4ChAWMAR6BAgGEAE&usq=AOvVaw14HUI3nM0Kkhf5NfkHTUCC> (дата обращения: 12.09.2019)
8. Lillkung K., Aromaa J. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals (Aalto University publication series SCIENCE + TECHNOLOGY 17/2012) [Электронный ресурс]. URL: www.aalto.fi (дата обращения: 28.02.2019)

9. Izatt Neil E. et al. Molecular Recognition Processes Applicable to the Recovery of Specialty and Toxic Metals in Processing of Base Metal Ores – Proceedings of ALTA 2014 Nickel-Cobalt-Copper Sessions 26 – 28 May 2014, Perth, Australia, ISBN 978-8-9871262-9-0, pp. 217 – 227, [Электронный ресурс]. URL: <http://www.altamet.com.au/conferences/alta-2014> (ALTA Free Library, www.altamet.co.au) (дата обращения: 11.12.2018)

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ АССОРТИМЕНТА
ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ УПОРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Матвеева Т.Н.

*ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика
Н.В. Мельникова РАН, Москва, Россия, e-mail: tmatveyeva@mail.ru*

Abstract. Current state of the assortment of flotation reagents and research carried out in this direction showed the demand for new types of domestic selective reagents that can provide an additional production of non-ferrous and noble metals and reduce their losses with enrichment tailings.

Развитие минерально-сырьевой базы России базируется на широком вовлечении в промышленное освоение труднообогатимых («упорных») руд и техногенных ресурсов с низким содержанием ценных компонентов, тонкой вкрапленностью и близкими технологическими свойствами разделяемых минералов.

Флотация является одним из основных технологических процессов переработки упорных руд. В то же время, отечественные предприятия, перерабатывающие руды благородных металлов, крайне редко используют селективные собиратели и модификаторы, эффективные для извлечения этих металлов, что приводит к значительным (10-15% и более) потерям цветных и благородных металлов с хвостами обогащения. В связи с этим, расширение ассортимента отечественных флотационных реагентов избирательного действия является актуальной задачей, решение которой базируется на фундаментальных исследованиях с использованием современных физических и физико-химических методов анализа с высокой разрешающей способностью, новых методических подходах для изучения состава, структуры и свойств минеральных объектов на микро- и наноуровне, фазовых и химических преобразований минералов при формировании адсорбционного слоя на минеральных частицах.

Анализ современного состояния рынка флотационных реагентов, применяемых при обогащении руд, содержащих цветные и благородные металлы, показал, что в укрупненной структуре потребления флотореагентов доминирующее положение занимают модификаторы (депрессоры, регуляторы и активаторы), суммарная доля которых составляет свыше 70%; примерно 25% - собиратели, остальное – вспениватели.

Основной объем реагентов используется при обогащении медно-никелевых руд – 42%. Свыше 25% флотореагентов применяется при переработке неметаллического и горно-химического сырья, на долю медных и медно-цинковых руд приходится до 20%.

По объему использования реагентов для флотации лидирующие позиции занимает «ГМК «Норильский никель» – свыше 40%. Также высока доля потребления флотореагентов на предприятиях УГМК (Учалинский, Гайский ГОКи и другие комбинаты) – 19%, и «Апатит» (15%). Объем потребления ксантогенатов в России оценивается приблизительно в 14 тыс. т, при этом доля импорта (исключительно китайского) превышает 4%, а доля экспорта составляет порядка 30%. Крупнейший российский производитель ксантогенатов и дитиокарбамата – Волжский Оргсинтез (www.zos-v.ru), дитиофосфатов – Квадрат Плюс (www.kvadratplus.ru), Флотент Кемиклс (<http://www.флотент.рф/>). Широкий спектр собирателей и модификаторов производит Сутес (США), Clariant (Швейцария), Solvay (<https://www.solvay.com>).

В последние 10–15 лет вопросам подбора селективных собирателей и выяснению механизма их действия уделяется все большее внимание. В ИПКОН РАН, НИТУ «МИСиС», «Гинцветмет», ВИМС, АО «Иргиредмет», СФУ, ГоИ КНЦ РАН и др. проводятся целенаправленные исследования по поиску и экспериментальному обоснованию новых селективных собирателей к золоту и сульфидам цветных металлов [1-6]. В ИПКОН РАН в рамках научной школы академика В.А. Чантурия выполнен комплекс

теоретических и экспериментальных исследований по изучению, разработке и апробации новых классов комплексообразующих реагентов–собирателей и модификаторов для флотационного извлечения цветных и благородных металлов из труднообогатимых золотосодержащих руд.

Исследования адсорбционного слоя реагентов на минералах проводятся с применением комплекса современных методов - сканирующей электронной (LEO 1420VP, Carl Zeiss) и лазерной микроскопии (KEYENCE VK- 9700, Shimadzu), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ARL ADVANT'X), ICP –MS (Agilent 725 ICP-OES, Agilent Technologies), рентгеновской дифрактометрия (ДРОН-2.0, XRD 7000, Shimadzu), потенциометрии, титриметрического анализа, методов математической статистики.

Для анализа процессов физико-химического воздействия флотационных реагентов на микро- и наноразмерные включения золота и платины на поверхности сульфидов были впервые разработаны и усовершенствованы методики получения образцов минеральных комплексов, имитирующих природные сульфиды, содержащие «невидимое» или субмикронное золото или платину.

Выполнено изучение комплексообразующих, адсорбционных и флотационных свойств новых видов собирателей - производных дитиокарбаматов на основе алифатических аминов для извлечения халькопирита, арсенопирита и пирита. Впервые методами УФ-спектрофотометрии, лазерной и электронной микроскопии установлена способность реагентов МДТК и ЦЭДЭТК к образованию устойчивых соединений с Au в растворе и формированию адсорбционного слоя на поверхности золотосодержащих сульфидов, что позволяет предложить их в качестве новых селективных собирателей для извлечения золота из упорных руд (рисунок 1) [7].

Методами лазерной и электронной микроскопии определена морфология и элементный состав соединений реагента 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (по ИЮПАК) или триамид циануровой кислоты (ТЦК) на поверхности обогащенного серебром галенита PbS-Ag и пирита FeS₂-Ag (рисунок 2).

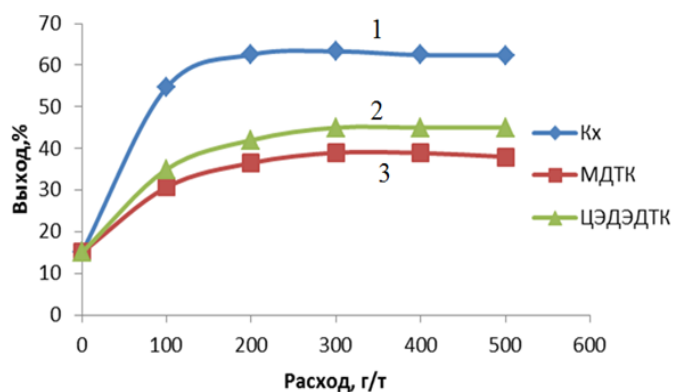


Рисунок 1. Результаты флотации пирита Бут Кх и дитиокарбаматами МДТК и ЦЭДЭТК

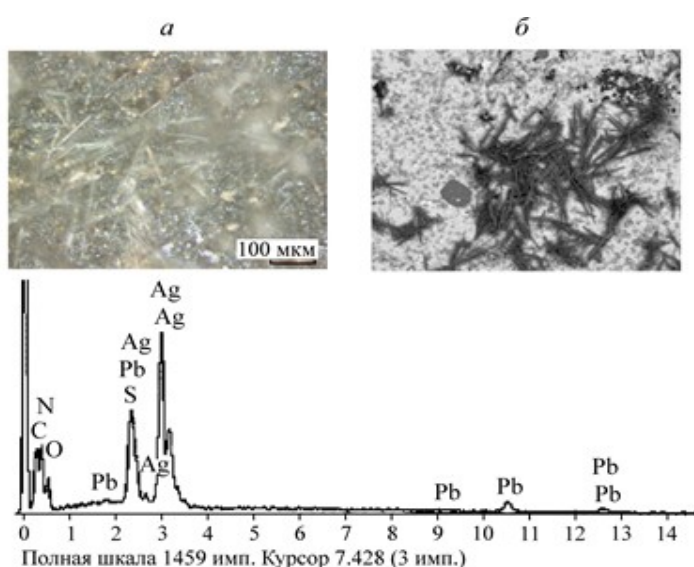


Рисунок 2. LCM-изображения анилифа PbS-Ag после контакта с раствором ТЦК, полученные: а — на микроскопе KEYENCE с VK-9700; б — на растровом электронном микроскопе LEO 1420VP; в — рентгеновский спектр

Совместное введение ТЦК и термоморфного полимера ТМПФ в сульфидную шламовую суспензию приводит к ускорению осаждения шламовой фракции, образованию Ag-минеральных агрегатов и улучшению показателей флотации [8, 9].

Выполнен сравнительный анализ физико-химических свойств аналитических реагентов группы пиразолов (АМД, ДАМ, ДТМ), которые могут применяться в качестве собирателей сульфидных минералов и золота при флотационном обогащении комплексных сульфидных руд. Установлен механизм действия нового реагента дитиопирилметана (ДТМ) на золотосодержащие сульфиды при флотации, заключающийся в адсорбции окисленной формы реагента - дисульфида дитиопирилметана ДСДТМ на золоте, что подтверждается ИК- и ХР-спектрами исследуемых участков пирита (АСЭМ и ЛЭМ), изменением пиков в УФ-спектрах (при 286 нм и появлением нового максимума в области 256-258 нм), и снижением концентрации реагента в суспензии. Применение реагента ДТМ позволило повысить содержание золота в концентрате с 9 до 19,5 г/т при увеличении извлечения золота на 9,3% в условиях флотации руды Олимпиадинского месторождения [10].

Разработана методика количественной оценки адсорбционного слоя реагента на поверхности минералов методом анализа изображений (СЛМ) [11]. Оригинальность и новизна подхода к изучению тонких пленок реагента на поверхности минеральных аншлифов заключается в определении величины неровностей рельефа минерала до и после контакта с реагентами по следующим параметрам изображения: перепадам высот поверхности рельефа, линейным размерам оконтуренных фаз реагента, площади покрытия фазой реагента поверхности аншлифа. Методами кинетической фотометрии и электронной зондовой микроскопии установлена целесообразность применения водорастворимых термочувствительных полимеров поли-N-винилпирролидона (ПВП) и поли-N-винилкапролактама (ПВК) в качестве новых флотационных реагентов для селективной флокуляции и флотации ультратонких минеральных частиц цветных и благородных металлов из малосульфидных руд [12].

В ИПКОН РАН разработаны экологически чистые таннинсодержащие реагенты из доступного растительного сырья (экстракт коры дуба ЭКД и борщевика БО) с целью использования в селективной флотации минералов, содержащих благородные металлы. Установлено, что, изменяя рН и концентрацию реагента ЭКД, порядок введения депрессора и собирателя, можно добиться разделения пирита и арсенопирита с получением золотосодержащего пиритного концентрата с содержанием мышьяка менее 2% (Патент РФ № 2397025). Способ испытан на коллективном золотомышьяковом концентрате Олимпиадинского месторождения.

Таким образом, оценка современного состояния ассортимента флотационных реагентов и выполняемых в этом направлении исследований показала востребованность новых видов отечественных селективных реагентов направленного действия и совершенствования на их основе реагентных режимов, способных обеспечить получение дополнительного объема цветных и благородных металлов и сократить их потери с хвостами обогащения.

Список использованных источников

1. Chanturia V.A., Kondratjev S.A. Contemporary Understanding and Developments in the Flotation Theory of Non-Ferrous Ores // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2019. Vol. 40, № 6. – P.390-401.
2. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд // Цветные металлы. – 2019. – № 4. – С.6-12.
3. Соложенкин П.М. Взаимодействия минералов сурьмы с катионами свинца, сульфгидрильными реагентами на основе молекулярного моделирования // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXV Межд. научно-техн. конф., Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2020. - С.74-77.
4. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Чантурия Е.Л. Основные направления решения проблем комплексной переработки пиритных хвостов флотации медно-цинковых руд // Цветные металлы. — 2011. — № 12. — С. 20–26.
5. Yushina T.I., Purev B., D'Elia Yanes K.S., Malofeeva P.R. Improvement of porphyry copper flotation efficiency with auxiliary collecting agents based on acetylene alcohols // Eurasian Mining. – 2019. - №1
6. Курков А.В. Мамошин М.Ю., Ануфриева С.И. и др. Иониты молекулярного распознавания – прорывное направление селективного извлечения металлов высокими технологиями // Разведка и охрана недр. 2020. № 3. С. 35-45.

7. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Анализ комплексообразующих, адсорбционных и флотационных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации комплексных золотосодержащих руд // ФТПРПИ. -2020.- №3.
8. Матвеева Т.Н., Чантурия В.А., Гапчич А.О. и др. О применении новой композиции реагентов при флотации серебросодержащих оловянных пуд // ФТПРПИ. 2018. №1.
9. Чантурия В.А., Гетман В.В. Экспериментальные исследования взаимодействия модифицированных термоморфных полимеров с золотом и платиной в условиях обогащения труднообогатимых руд благородных металлов //ФТПРПИ. 2015. № 3.
10. Иванова Т.А., Зимбовский И.Г., Гетман В.В. и др. Подготовка и апробация аналитического реагента дитиопирилметана в качестве реагента для флотации минералов // Обогащение руд 2018 г. № 6 С. 38-44.
11. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Минаев В.А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности //Цветные металлы. 2018. №7.
12. Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Иванова Т.А. Целесообразность использования водорастворимых полимеров в качестве новых флотационных реагентов // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения). Иркутск. – 2019. – С 159-162.

СЕЛЕКТИВНАЯ ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ И СЕПАРАЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ: ТЕОРИЯ, МЕТОДЫ, ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ*

Александрова Т.Н.¹, Либервирт Х.²

*¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alexandrovat10@gmail.com*

² Технический университет Фрайбергской горной академии, г. Фрайберг, Германия

Abstract. Theoretical and practical aspects of selective disintegration of rocks were presented in this article. The main factors influencing disintegration are identified and systematized. A set of studies was conducted including the study of the internal structure and pore space using the method of computed tomography. The results of test flotation for various methods of ore preparation are presented.

При освоении новых месторождений и проектировании обогатительных фабрик часто сталкиваются с проблемами переработки сложного и мелкозернистого минерального сырья, что приводит к дополнительным затратам и удлинению схемы дробления и измельчения для достаточного раскрытия сростков. Такая тенденция может привести к увеличению потребления электроэнергии в 4 и более раз к 2030 году по сравнению с сегодняшним днем. Таким образом, снижение удельного расхода электроэнергии в процессах дезинтеграции и обогащения минерального сырья является актуальной и необходимой задачей, учитывая тенденцию на экономию природных ресурсов, а также снижение воздействия на окружающую среду при переработке минерального сырья.

Одним из путей решения этой задачи является применение селективной дезинтеграции и последующей сепарации, что позволило бы не только разрушить горную массу до требуемой крупности, но и провести предконцентрацию на этапе классификации для получения предварительного концентрата и вывода пустой породы в хвосты. Селективное измельчение приводит к оптимальному образованию и распространению трещин в одном или сразу в нескольких компонентах и, следовательно, вызывает различия в распределении ценного компонента по фракциям крупности. Способность материала к селективной дезинтеграции обусловлена различиями в физических, химических, структурных и др. свойствах материала.

Систематизация теоретических данных по селективной дезинтеграции (позволила выявить системный характер селективного измельчения (рисунок 1).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-55-12002/20)

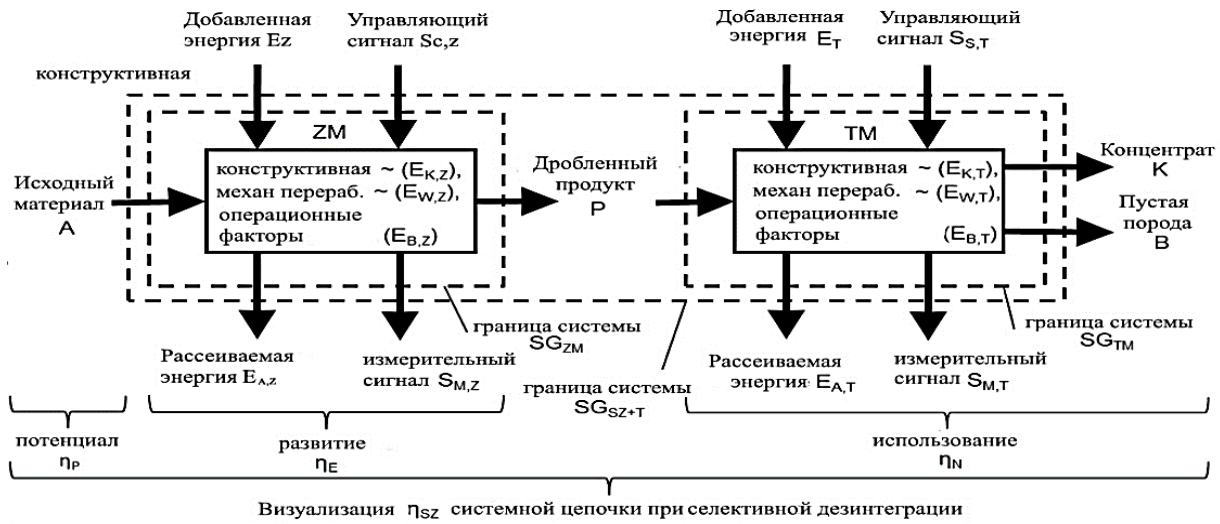


Рисунок 1. Модель для системной цепочки при селективной дезинтеграции

Для того, чтобы качественно оценить возможность селективного разрушения необходимо количественно определить структурно-текстурные параметры руды. Для этой цели успешно используется метод количественного анализа микроструктуры (QMA), разработанный в Институте обогатительных машин ТУ ФГА.

На основании систематизации литературных данных и результатов собственных исследований составлена диаграмма Парето (рисунок 2), показывающая влияние различных параметров на форму и размер частиц в измельчающих аппаратах.

Для использования эффекта селективной дезинтеграции в рудоподготовке необходимо углубленное изучение свойств минеральных компонентов руды. В качестве объектов исследования были выбраны медно-никелевые, кварц-пекораитовые руды (Россия), гранитогнейсы (Саксония). Был проведен комплекс исследований, включающий исследование внутренней структуры и порового пространства с использованием метода компьютерной томографии (КТ).

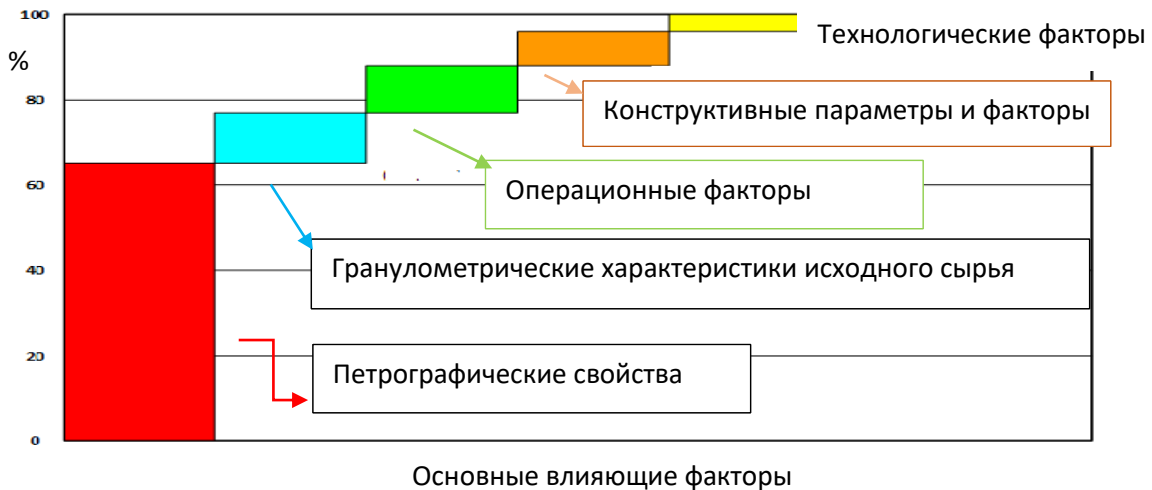


Рисунок 2 Диаграмма Парето

При анализе результатов КТ максимально эффективно на томограммах можно отличить плотные рудные минералы от силикатных минералов матрицы, в то время как последние минералы отличить друг от друга довольно проблематично, ввиду их близкой рентгеновской плотности. С помощью программ СТvox и СТan (Bruker, Бельгия) были детально рассмотрены и проанализированы не только размеры зерен, слагающих горную породу, но и их взаимоотношения друг с другом, что особенно важно для прогностической оценки с позиций селективной дезинтеграции.

Одной из важных для дезинтеграции характеристик горных пород, связывающих прочность породы с дефектностью ее строения, является пористость. Именно она является определяющей при интерпретации прочностных свойств и поведения породы при дезинтеграции. По результатам исследований можно говорить о том, что прочность пород понижается с уменьшением параметров общей и закрытой пористости, а также коэффициента сферичности пор и с повышением общего количества закрытых пор и их плотности.

Таким образом, параметры пористости, полученные методом КТ, коррелируются с различиями в прочности пород, а именно с индексом прочности $Is(50)$, тогда как общая пористость, определяемая по величинам минеральной и объемной плотностей, позволяет лишь косвенно судить о прочности породы и не дает информации о размерах, форме пор, их сообщаемости и пространственной ориентации. Кроме того, несомненным достоинством рентген-томографического метода является возможность 2D- и 3D-визуализации данных при помощи специализированных программ CTvox и CTan, которые помогают проанализировать не только размеры зерен и их агрегатов, но и их распределение в общем объеме породы и взаимоотношения друг с другом.

Проведен комплекс исследований по определению микротвердости образцов пород с использованием прибора Micro-Hardness Tester Shimadzu HNV-G21 как на границах срастания зерен, так и в зоне мономинерализации.

Графическая визуализация для образца гранитогнейса приведена на рисунке 3.

Выявлена корреляционная связь между поверхностной энергией и микротвердостью образцов.

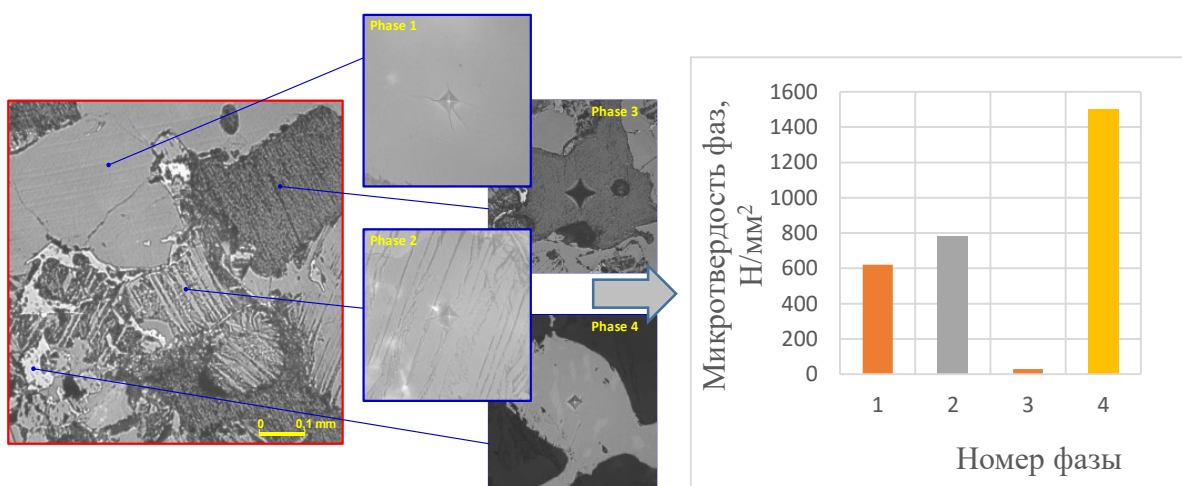


Рисунок 3. Результаты определения микротвердости различных фаз образца

В рамках практической реализации были протестированы укрупненно-лабораторные пробы бедных никелевых руд с применением на стадии рудоподготовки шаровых и валковых мельниц с последующей коллективной флотацией сульфидов.

Анализ результатов флотационных экспериментов показал, что при измельчении материала в валковой мельнице расход собирателя (бутилового ксантогената калия) на 25% ниже, чем при измельчении в шаровой мельнице при достижении той же степени извлечения никеля.

Таким образом, получение более детальной информации о минеральном сырье позволит выявить зависимости между соответствующими параметрами разрушения, характеристиками продукта и присущими им минералого-технологическими и структурно-текстурными особенностями, что также является актуальной задачей при исследовании процессов селективной дезинтеграции и разработке аппаратов для их реализации.

В настоящее время селективная дезинтеграции используется на обогатительных фабриках, но систематические исследования этих процессов до сих пор отсутствуют, также, как и систематические данные о влиянии и взаимосвязи минералого-технологических, структурно-текстурных, физических и физико-химических свойств минералов, горных пород и руд с процессами селективной дезинтеграции, и флотации.

В данной работе сделана попытка развития системного подхода к селективной дезинтеграции и сепарации.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМОГО АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ИННОВАЦИОННЫХ МЕТОДОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ РАЗДЕЛЯЮЩИХ СРЕД И МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Двойченкова Г.П.^{1,2}, Чантурия В.А.¹

¹ *ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: dvoigr@mail.ru*

² *Политехнический институт (филиал) ФГАОУ ВО "Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова", г. Мирный, Россия,*

Abstract. The factors that reduce the efficiency of the processing of refractory diamond-containing raw materials are established. Scientifically and experimentally substantiated innovative methods for modifying the properties of separating media and mineral components for the conditions of the processes of sticky, foam, X-ray luminescent and heavy medium separation.

Алмазодобывающая отрасль, несмотря на уникальность конечной продукции, сталкивается с типичными для горнодобывающей промышленности проблемами: ограниченностью запасов и ухудшением качества алмазосодержащего сырья, что обуславливает необходимость увеличения глубины его переработки, в первую очередь за счет повышения эффективности технологических процессов сепарации.

Основной тенденцией развития современного алмазодобывающего комплекса России, расположенного в районах Западной Якутии, является вовлечение в переработку труднообогатимых кимберлитовых руд, вещественный состав которых предопределяет резкое снижение эффективности следующих технологических процессов:

- липкостная (ЛС) и пенная (ПС) сепарация вследствие гидрофилизации алмазных кристаллов из-за образования на их поверхности минеральных пленок при контакте с измененными кимберлитовыми рудами;
- рентгенолюминесцентная сепарация (РЛС) вследствие наличия алмазных кристаллов с аномальными спектрально-кинетическими характеристиками рентгенолюминесцентного свечения, не позволяющими извлекать их в стандартных режимах настройки сепараторов;
- тяжелосредная сепарация (ТСС) вследствие разрушения утяжелителя суспензии- ферросилиция, в условиях его контакта с минерализованными, коррозионно-активными по отношению к поверхности ферросилициевых гранул, оборотными водами.

Широкий диапазон крупности промышленно извлекаемых алмазов (от 0,2 до 50 мм) и необходимость обеспечения сохранности кристаллов обуславливают применение стадийных схем переработки алмазосодержащего сырья с использованием вышеупомянутых процессов сепарации.

Основные суммарные потери ювелирных и технических алмазов, зафиксированные в операциях рентгенолюминесцентной, липкостной и пенной сепарации алмазосодержащего сырья, представлены кристаллами с измененными технологическими свойствами и составляют около 22% в год. При этом основную часть потерь (20%) составляют алмазы крупностью -5 мм, зафиксированные в процессах липкостной и пенной сепарации, а около 2% составляют потери ювелирных алмазов, зафиксированные в процессах рентгенолюминесцентной сепарации. Основополагающими факторами, снижающими коррозионную устойчивость ферросилиция и, соответственно, повышающими его потери в технологическом процессе, являются как физико-химические характеристики и ионный состав используемой водной системы, так и свойства гранул ферросилиция, обеспечивающие его устойчивость в условиях взаимодействия с коррозионно-активными минерализованными водами ТСС.

Приведенные факты определяют актуальность проблемы повышения эффективности переработки труднообогатимых кимберлитовых руд за счет снижения потерь алмазов в процессах рентгенолюминесцентной, липкостной и пенной сепарации алмазосодержащих продуктов и снижения потерь ферросилиция в процессе их тяжелосредной сепарации.

Таким образом, для интенсификации процессов переработки труднообогатимых кимберлитовых руд требуется разработка новых инновационных методов модифицирования свойств разделяющих сред и минеральных компонентов, позволяющих без экологического ущерба полноценно извлекать алмазные кристаллы в соответствующие концентраты и снизить потери дорогостоящего ферросилиция.

На основании вышеизложенного, в качестве основных направлений повышения эффективности рассматриваемых процессов рентгенолюминесцентной, липкостной, пенной и тяжелосредной

сепарации алмазосодержащего сырья обоснованы и приняты к разработке и промышленной апробации методы целенаправленного модифицирования:

- спектрально-кинетических характеристик кристаллов до значений, определяемых условиями действующих схем рентгенолюминесцентной сепарации;
- гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности алмазных кристаллов до полного восстановления гидрофобных свойств их поверхности в процессах липкостной и пенной сепарации;
- свойств водных систем, ферросилициевых суспензий и гранул ферросилиция до значений, предупреждающих процессы их окисления и разрушения в технологическом процессе ТСС алмазосодержащего материала.

Сравнительным анализом отечественного и зарубежного подхода к решению данной проблемы установлено, что основная цель зарубежных исследователей заключается, в основном, в достижении экономических показателей и обеспечивается максимальным извлечением алмазов класса крупности +5 мм с использованием методов рентгенолюминесцентной и тяжелосредной сепарации.

Основная цель представленных ниже отечественных разработок предусматривает совместное решение двух задач: обеспечение экономических показателей основных процессов сепарации алмазосодержащего материала и обеспечение дополнительного извлечения алмазов из хвостов основного обогащения на основе инновационных методов модифицирования свойств разделяющих сред и минеральных компонентов; при этом обеспечивается полноценное извлечение алмазных кристаллов по классу крупности +0,2 мм.

Таким образом, отечественный подход к достижению поставленной цели делает возможным эффективное рациональное природопользование при обеспечении экологической безопасности технологических процессов.

Коллективом специалистов институтов ИПКОН РАН, МПТИ (ф) СВФУ, «Якутнипроалмаз» и НИГП АК «АЛРОСА» с целью решения поставленных задач научно обоснована и разработана комбинированная технология интенсификации процессов переработки труднообогатимого алмазосодержащего сырья на основе инновационных методов модифицирования свойств разделяющих сред и минеральных компонентов, основные из которых приведены ниже.

1. Методом электронной спектроскопии на поверхности алмазов, не извлекаемых липкостной и пенной сепарацией, диагностированы минеральные образования, характеризующиеся линейными размерами от 0,01 до 5 мм и толщиной от 5 до 350 мкм (рисунок 1). Установлена взаимосвязь между составом метасоматически измененных кимберлитов и структурно-химическими свойствами поверхностных образований на алмазах; впервые создана их классификация на 4 типа в зависимости от состава, свойств и способа закрепления на поверхности кристаллов (таблица 1). Предложены, научно обоснованы и апробированы в опытно-промышленных условиях комбинированные энергетические методы модифицирования гидрофобно-гидрофильного состояния поверхности кристаллов.

Таблица 1 - Классификация минеральных образований на поверхности природных алмазов

Тип поверхностного минерального образования	Толщина, мкм	Линейный размер, мм	Минеральный состав			
			карбонаты	гидроксид железа	слоистые алюмо-силикаты	глины
1. Конгломерат (примазка) породных минералов на гидрофильной поверхности алмаза	<u>20-280</u> 145	<u>0,01-1,5</u> 0,44	<u>4-16</u> 8,8	<u>0,5-1,9</u> 0,91	<u>21-42</u> 29,6	<u>46-75</u> 54,4
2. Конгломерат (примазка) породных минералов на гидрофобной поверхности алмаза	<u>20-280</u> 145	<u>0,01-1,5</u> 0,44	<u>3-14</u> 7,3	<u>0,1-1,5</u> 0,73	<u>42-82</u> 59,6	<u>16-28</u> 21,5
3. Устойчивый сросток алмаза и породных минералов	<u>20-350</u> 198	<u>0,03-3,0</u> 0,88	<u>23-74</u> 47,1	<u>1,5-6,5</u> 3,72	<u>12-22</u> 17,1	<u>6-18</u> 10,8
4. Техногенное пле-ночное образование на поверхности алмаза	<u>5-30</u> 15,8	<u>0,03-5,0</u> 1,74	<u>53-91</u> 77,7	<u>1,5-4,5</u> 2,66	<u>3-12</u> 6,7	<u>3-12</u> 6,8

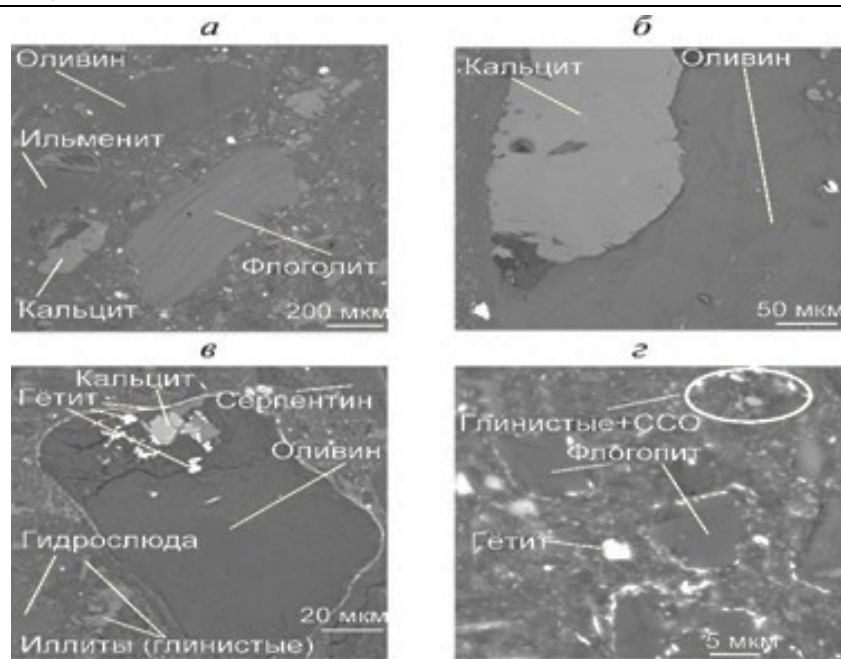


Рисунок 1. Микро- и нанообразования на алмазах, не извлеченных в процессах липкостной (а, б) и пенной (в, г) сепарации алмазосодержащего материала

Таблица 2 - Комбинированные методы модифицирования свойств поверхности алмазов в процессах липкостной и пенной сепарации

Наименование и технологическая операция применения исследуемых. методов	Извлечение алмазов, %	Прирост извлечения, %
<i>совместное применение электрохимически обработанной оборотной воды с оттиркой рудной пульпы</i>		
Пенная сепарация (стандартный режим)	88	-
Применение оттирки	92,6	4,6
Электрохимическая обработка оборотной воды	96,8	8,8
Электрохимическая обработка воды в цикле оттирки	97,3	9,3
<i>совместная электрохимическая и тепловая обработка рудной пульпы</i>		
Пенная сепарация (стандартный режим)	84	-
Тепловая обработка	90,4	6,4
Электрохимическая обработка оборотной воды	92,1	8,1
Совместная тепловая и электрохимическая обработка	96,7	12,7
<i>совместная электрохимическая и ультразвуковая обработка рудной пульпы</i>		
Липкостная сепарация (стандартный режим)	81,7	-
Ультразвуковая обработка рудной пульпы	89	7,3
Электрохимическая обработка оборотной воды	91,2	9,5
Совместная ультразвуковая и электрохимическая обработка	95,7	14,7

Полученные результаты показали высокую технологическую эффективность предложенных методов за счет дополнительного извлечения алмазов, обусловленного синергетическим эффектом усиления гидрофобизации поверхности алмазных кристаллов. Основные результаты, приведенные в таблице 2, подтверждают возможность увеличения дополнительной продукции (алмазных кристаллов) в среднем на 10-15%.

2. В последние годы на обогащательные алмазоизвлекающие фабрики все в большем количестве поступают кимберлитовые руды, содержащие от 5 до 10% несветящихся алмазов, которые теряются с хвостами рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС).

Разработан новый научный подход к решению задачи извлечения слабо- и аномально люминесцирующих алмазов в процессе рентгенолюминесцентной сепарации путем выбора

оптимального компонентного состава органической и водной фазы люминофорсодержащей эмульсии, обеспечивающего селективное закрепление композиции на алмазах и требуемые показатели их спектрально-кинетических характеристик в действующих схемах РЛС.

В лаборатории института «Якутнипроалмаз» проведены опытные испытания по оценке избирательности закрепления композиции (в виде суспензионно-эмульсионной системы) на поверхности anomalно светящихся синтетических алмазов и породных минералов кимберлитов в условиях интенсивного перемешивания. Показано, что при использовании люминофорсодержащей композиции определенного состава в качестве активатора светимости алмазов происходит селективное закрепление активирующей компоненты системы (люминофоров) на поверхности кристаллов. При этом, доля светящихся алмазов превышает долю светящихся рудных минералов в 12 раз, что делает возможным практически полное извлечение anomalно люминесцирующих кристаллов в условиях стандартных режимов работы опытного сепаратора (рисунок 2)

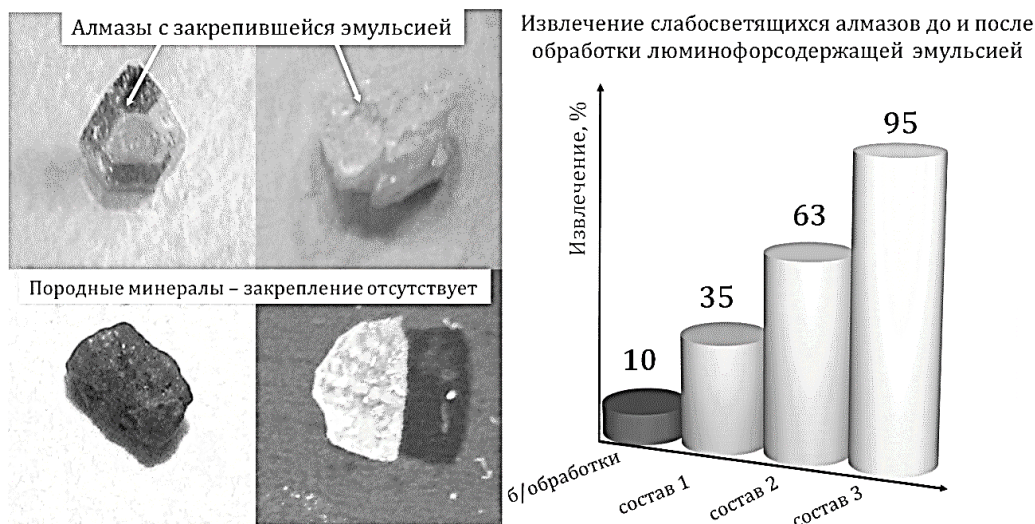


Рисунок 2. Результаты модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов люминофорсодержащими эмульсиями

Разработанный технологический режим подготовки алмазосодержащих продуктов к процессу рентгенолюминесцентной сепарации с применением обработки люминофорсодержащими эмульсиями прошел полупромышленные испытания и рекомендован к промышленному освоению.

3. Научно и экспериментально обоснована необходимость применения физико-электрохимических методов модифицирования технологических свойств ферросилиция для условий тяжелосредной сепарации алмазосодержащего материала. С использованием опытного стенда выполнены испытания по снижению коррозионного разрушения ферросилициевых гранул за счет удаления кислорода воздуха из объема водной фазы ферросилициевой суспензии, что достигается применением инертного газа азота вместо воздуха для перемешивания ферросилициевой суспензии в циклах ее приготовления и хранения. Результатами испытаний установлена возможность снижения потерь ферросилиция в цикле магнитной сепарации (регенерации ферросилициевой суспензии) в 2-2,5 раза.

Однако, в условиях планируемого перехода к широкому использованию процесса тяжелосредного обогащения алмазосодержащего сырья, на первое место ставится вопрос не только регулирования и стабилизации физико-химических свойств водных систем, используемых в процессе, но и модифицирования технологических свойств ферросилиция с целью обеспечения его устойчивости в промышленных условиях.

С использованием опытного стенда выполнены испытания метода повышения коррозионной устойчивости ферросилициевых гранул для условий тяжелосредной сепарации алмазосодержащего материала за счет создания антикоррозионного покрытия на их поверхности, обеспечивающего защиту от коррозионного воздействия водной среды. Из результатов предварительной обработки полученных данных следует, что разработанный метод позволит снизить скорость коррозии поверхности ферросилиция в 5-6 раз и, соответственно, сократить его потери в технологическом процессе ориентировочно на 5-8% (рисунок 3).

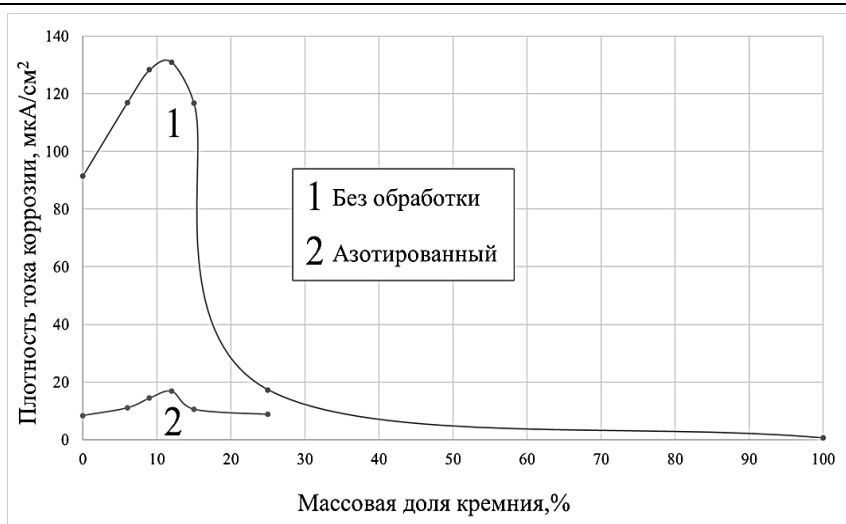


Рисунок 3. Скорость коррозии исходных (1) и азотированных (2) ферросилициевых гранул в условиях контакта с минерализованной водной системой

Таким образом, на основании совокупности полученных результатов в качестве основных направлений интенсификации процессов переработки труднообогатимого алмазосодержащего сырья обоснованы, приняты к разработке и промышленной апробации инновационные методы модифицирования свойств разделяющих сред и минеральных компонентов, позволяющие, в соответствии с требованиями соответствующих технологических процессов, производить:

- корректировку спектрально-кинетических характеристик алмазных кристаллов до значений, определяемых условиями действующих схем РЛС;
- восстановление гидрофобных свойств алмазных кристаллов в процессах липкостной и пенной сепарации;
- повышение коррозионной устойчивости ферросилиция для условий ТСС.

РЕСУРСЫ ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ УРАЛА И СИБИРИ: ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОСВОЕНИЯ

Орехова Н.Н.^{1,4}, Шадрюнова И.В.¹, Зелинская Е.В.², Волкова Н.А.³

¹ ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова, Москва, Россия, e-mail: shadrionova@mail.ru

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, Россия

³ ООО «УГМК-холдинг», и/Верхняя Пышма, Россия

⁴ ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия, e-mail: n_orehova@mail.ru

Abstract. The creation of highly efficient, low-waste technologies that increase the completeness and complexity of the enrichment of technogenic mineral raw materials is of paramount importance for ensuring the environmental and resource security of mining regions. The report assesses the resource potential of mining waste. The main results of research with the participation of the authors on the justification and development of technologies for complex and deep processing of complex technogenic raw materials in the Urals and Siberia are presented.

Мегатренд 21 века – Индустрия 4.0 предполагает рациональное использование природных и технических ресурсов, максимально эффективное энергосбережение, вторичную переработку всех отходов и получение из них новых товаров, сырья или энергии. [1]. Новой парадигмой становится самовосстанавливающаяся по своей природе экономика замкнутого цикла, как способ организации жизни общества, направленного на ресурсо- и энергосбережение, на экологически чистое

производство, не на разработку новых месторождений, а на максимальное использование ресурсного потенциала добываемого минерального сырья и уже накопленных отходов.

Техногенное минерального сырья — это особый вид сырья, образовавшийся в последние столетия в районах горнорудной и металлургической промышленности и формирующий, так называемые, техногенные месторождения.

Техногенные месторождения находятся на поверхности Земли, требуют достаточно простых схем их разведки и последующей разработки, имеют преимущественно дезинтегрированную горную массу, расположены только в промышленно развитых районах. Совокупность описанных факторов вызывает к переработке техногенных месторождений повышенный интерес. Техногенное минеральное сырьё является потенциальным источником строительных материалов (щебень, песок, гравий и т.д.) и разнообразных полезных ископаемых, в частности, цветных, редких и благородных металлов, для извлечения которых требуются технологии отличные от технологий переработки природных руд и основанные на последних достижениях науки и техники. Это объясняется тем, что техногенные образования обычно обладают своеобразным, часто уникальным, минеральным составом, содержат значительно большее количество минеральных форм, чем обычные месторождения. При этом составляющие такое сырьё минеральные фазы, как правило, имеют низкую контрастность технологических свойств.

Техногенное минерального сырья по своей сути - это горно-металлургические отходы, которые в соответствии с происхождением разделяют на два основных типа [2]: отходы добычи полезных ископаемых и отходы, сформировавшиеся в процессах переработки минерального сырья, которые существенно отличаются от природного минерального сырья по вещественному составу, технологическим свойствам, наличию новообразований, возникших в технологических процессах переработки и долговременного хранения. Отходы обогащения и более глубокой переработки в составе учтенных составляют, соответственно, 15–40% и 5–10% [3].

Основные массивы техногенного сырья первого типа, характерные для Урала и Сибири — это отвалы вскрышных, вмещающих пород, бедных, забалансовых, некондиционных руд. Второго типа – хвосты обогащения, шламы очистки сточных вод, металлургические шлаки, золошлаки.

Об огромном ресурсном потенциале техногенных образований Урала можно судить по следующим данным. Горнопромышленные отходы занимают площадь более 15 тыс. га. Накопленные уральскими обогатительными фабриками хвосты обогащения медных и медно-цинковых руд составляют 208 млн т, в которых по разным оценкам [4-6] содержится более 500 -700 тыс. т меди, 620-715 тыс. т цинка и около 40 млн т серы, 74 т учтенного золота при его содержании 0,9-1,3 г/т, 744,7 т серебра, значительное количество кадмия, висмута, селена, теллура, индия. В более 100 млн т скопившихся шлаков медной плавки, содержится не менее 370 тыс. т меди, 2,2 млн т цинка, более 9 т золота, 175 т серебра, 38 т висмута и около 10 тыс. т кадмия [7,8]. В шламохранилище Качканарского ГОКа накоплено более 1 млрд т хвостов магнитного обогащения руд, содержащих помимо железа, титана (0,3%), ванадия (0,03%) редкие металлы: скандий, галлий, германий, стронций [5]. Запасы скандия в хвостохранилище оценены свыше 36 тыс. т. В никелевых шлаках шахтных печей и конвертерной плавки АО «Южуралникель» содержание хрома до 1%, никеля – 0,13-0,15%, кобальта – 0,03-0,06%, железа – 50-60%. [9,10]. В шлаковом отвале Режевского никелевого завода в Свердловской области находится свыше 11 млн т шлаков с высокими валовыми содержаниями вольфрама до 50 г/кг, хрома до 4 г/кг, цинка до 1 г/кг, кадмия до 10 мг/кг [11-13]. Техногенные минеральные образования никелевой отрасли в настоящее время не перерабатываются и не используются, составляя определенный резерв минерально-сырьевой базы никеля и кобальта [10-12].

Сибирь является сырьевым регионом, в котором находятся крупные предприятия по добыче и переработке нефти, газа, угля, железа, золота и каменной соли, огнеупорных глин, известняка, слюды, гипса, талька и др.

Одним из значимых для региона видов минерального сырья, безусловно, является золото. В Иркутской области добывается более 8,5% от общего объема добычи в Российской Федерации и около 0,7% мировой добычи. Основным поставщиком драгоценного металла является Бодайбинский район, в котором располагаются основные рудные предприятия: ОАО «Высочайший», ОАО «Первенец» (входит в Polyus Gold), ООО «Друза». Россыпное золото добывают более 40 предприятий. В процессе переработки золотосодержащих руд на ЗИФ образуются, например, такие виды отходов, как хвосты гравитационного обогащения золотосодержащей руды и шламы газоочистки отходящих газов плавильных отделений ЗИФ, которые в виде пульпы направляются в хвостохранилище. В специальных частях хвостохранилищ временно складировать промпродукты, не являющиеся отвальными. Годовой выход хвостов ЗИФ достигает 98%. Аварийные ситуации, связанные с переполнением емкости

хвостохранилища в результате выпадения осадков, превышающих расчетные, при отказе насосного оборудования насосной станции оборотного водоснабжения, потери устойчивости низового откоса при нарушении целостности противофильтрационного экрана, могут приводить к попаданию на близлежащие территории значительных количеств тяжелых металлов, нефтепродуктов. Таким образом, они представляют собой огромные по запасам техногенные образования, содержащие значительные объемы ценных компонентов и одновременно представляющие опасность для окружающей среды. В связи с этим техногенное золотосодержащее сырье в настоящее время рассматривается как перспективное сырье для извлечения остаточного золота.

Создание высокоэффективных, малоотходных технологий, повышающих полноту и комплексность обогащения техногенного минерального сырья, приобретает первостепенное значение для обеспечения экологической и ресурсной безопасности горнопромышленных регионов, что требует интенсификации действующих и создания новых способов извлечения компонентов из труднообогатимых руд и техногенных образований.

Совместные научные исследования по обоснованию и разработке инновационных, энергосберегающих технологий комплексной и глубокой переработки сложного по вещественному составу техногенного сырья Урала и Сибири проводились в последние годы специалистами Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Магнитогорского технического университета, Иркутского государственного университетов, и включали в себя:

- разработку методологии управления горнопромышленными отходами и адаптации разделительных процессов обогащения к техногенному минеральному сырью;
- квантово-химическое, термодинамическое, математическое моделирование объектов и процессов переработки техногенного минерального сырья;
- применение центробежно-ударного дробления и термохимического вскрытия для повышения селективности дезинтеграции упорного сырья;
- исследование новых флотационных реагентов для извлечения ценных компонентов из гидроминерального сырья и хвостов обогащения;
- применение механоактивации при получении целевых продуктов из техногенных отходов;
- создание ресурсовоспроизводящих технологий для обеспечения полноты извлечения ценных компонентов и комплексной переработки гидротехногенного минерального сырья медно-колчеданных месторождений;
- разработку строительных материалов, на основе подготовленных обогащением производственных отходов глубокой переработки энергетического сырья;
- разработку технологии очистки некондиционного глиноземсодержащего продукта от примесей для возврата в процесс получения первичного алюминия;
- разработку технологии переработки техногенного гидроминерального сырья, в том числе вод рассольной минерализации, попутно вскрывающихся при разработке нефтегазоносных площадей и месторождений твердых полезных ископаемых.

Главный используемый методологический принцип управления горнопромышленными отходами - системный анализ, включающий прогноз изменения качественно-количественных параметров и технологических свойств отходов в результате накопления, сравнение и обобщение, построение классификаций, связывающих свойство техногенного сырья с технологическими процессами обогащения и переработки. Основной стратегией является применение комплексирования методов изучения особенностей минералого-петрографического состава, использование наилучших доступных технологий на всех этапах жизненного цикла отхода во взаимосвязи накопление-хранение-переработка. В качестве инструментов осуществления стратегии разрабатываются критерии вовлечения отходов в переработку, базирующиеся на экономичности, экологичности, комплексности, и социальной значимости такой переработки. Одним из основных подходов к разработке технологических решений и технологий обогащения отходов принят адаптационный подход как поэтапное, многоуровневое продуманное движение от глубокого всестороннего изучения техногенного сырья с учетом его происхождения и выявления его технологических особенностей до качественного изменения технологических решений по рудоподготовке и обогащению, конструктивных параметров обогатительного оборудования и построению оптимальных топологий технологических схем переработки техногенного сырья.

В результате реализации разработанной стратегии и подхода в исследованиях выявлены минералого-петрографические и технологические особенности алюмотермических шлаков Ключевского завода ферросплавов, ванадийсодержащих конвертерных шлаков Чусовского

металлургического завода, клинкеров вельцевания цинковых кеков из отвалов Челябинского цинкового завода и Медногорского медно-серного комбината, мартеновских и доменных шлаков и пылей Магнитогорского металлургического комбината, в том числе графитизированных, медногорских и карабашских медистых шлаков.

Разработана технология переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков и дообогащения некондиционных металлоконцентратов, полученных при переработке отвальных доменных и мартеновских шлаков, с использованием интергранулярного центробежно-ударного способа разрушения и воздушной классификации. При переработке ванадиевого шлака получен обезжелезненный молотый ванадиевый порошок с массовой долей железа 0,57% для производства пентаоксида ванадия и металлоконцентрат для оборотного использования в металлургическом производстве. В результате глубокой переработки некондиционных металлоконцентратов массовая доля железа в них повысилась на 16-37% в зависимости от размера фракции.

Научно обоснована и разработана технология комплексной переработки лежалых хвостов флотации медно-цинковых колчеданных руд с извлечением комплекса металлов (золота, серебра, железа, меди, цинка) в реализуемые металлопродукты. Комбинированная технология основана на двухстадиальном термическом вскрытии хлораммонийными реагентами и гидрохимическом извлечении золота, серебра и сопутствующих компонентов из продуктивных растворов выщелачивания в металлоконцентраты. Технология позволяет извлечь из лежалых хвостов флотации в металлопродукты более 73% золота, 71% серебра, 56% меди и 87% железа, является малоотходной и ресурсовоспроизводящей, обеспечивает снижение экологической нагрузки на промышленный регион.

Подобраны режимы центробежно-ударного измельчения, сопровождающиеся механоактивацией продуктов. Применение механоактивации на последней стадии обогащения низкосортного плавленного периклаза способствовало возрастанию энергии поверхностно активных центров измельченного материала и повышению его электроизоляционных свойств (по сравнению с шаровым измельчением). Удельное объемное сопротивление активированного порошка оксида магния при температуре 1000 °С составило $5,4 \times 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, электрическая прочность - 1,22 кВ/мм, что соответствует требованиям стандарта. Механохимическое активирование ванадиевого шлака способствует формированию однородных хорошо проницаемых гранул, интенсификации протекания окислительно-восстановительных процессов при его выщелачивании и получению целевого продукта – пасты V_2O_5 с содержанием пентаоксида ванадия 84–86%. Повышение реакционной способности отвального сталеплавильного шлака при его механохимической активации позволило получить композиционные цементы с высокой активностью при содержании в них шлака до 20%.

Все больший интерес проявляют предприятия к технологиям очистки техногенных вод от сульфатов с получением дополнительных продуктов. На основании полученных данных о различиях фазового состава алюмотермических шлаков и термодинамического обоснования необходимой и достаточной основности алюминатов кальция для образования предпочтительной формы эттрингита в процессе очистки рудничных вод от сульфат-ионов выбраны определенные типы алюмотермического шлака и получен реагент осадитель. Установлено, что в шлаках производства металлического хрома присутствуют в основном низкоосновные алюминаты кальция, в то время как в шлаках производства ферротитана и феррохрома находится до 35% майенита - $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, наличие которого в осадителе повышает вероятность образования осадка из эттрингита в форме моногидросульфалюмината кальция. Разработана технология снижения сульфатов до ПДК в рудничных водах двухстадиальным осаждением с использованием после известкования в качестве реагента-осадителя механоактивированного шлака производства ферротитана.

Также основными результатами работы по созданию и промышленному освоению техногенного сырья являются теоретическое обоснование и внедрение процесса энергоэффективного межчастичного разрушения материала в роллер-прессах; извлечение щелочных и щелочноземельных металлов из гидроминерального сырья; разработка и внедрение рекуперативной технологии экобетонирования мышьяксодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности; разработка технологии фотометрической сепарации с целью очистки некондиционных продуктов от окислов железа и кремния; развитие производства инновационных материалов на основе минеральных отходов; создание сорбентов на основе бурых углей угольных бассейнов Сибири и их использование для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Проблема комплексного использования горнопромышленных отходов в статусе их потенциальных минерально-сырьевых ресурсов сложна, многоаспектна и в настоящий момент далека от идеального решения. Можно говорить о большом интересе к техногенному сырью со стороны

бизнеса и недостатке инновационных разработок. Но уже сегодня научно обоснованы и разработаны инновационные, энергосберегающие технологии комплексной и глубокой переработки техногенного сырья сложного вещественного состава с получением готовой продукции, соответствующие мировому уровню, а для ряда технологий и превосходящие его. Они в разной степени апробированы, и пока не все из них используются для утилизации и получения продукции из техногенного сырья. Наличие технологического задела является предпосылкой ускорения решения проблем комплексной оценки, капитализации и вовлечения в промышленное использование техногенного сырья Урала и Сибири.

Список использованных источников

1. Новая технологическая революция: вызовы и возможности для России. Экспертно-аналитический доклад. – Москва, 2017. – 136 с.
2. Горлова О.Е. Обоснование комбинированных технологий переработки техногенного металлосодержащего минерального сырья // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019). – Иркутск: Изд-во ООО «Репроцентр А1», 2019. – С. 371-375.
3. Шадрунова И.В. и др. Горнопромышленные отходы: ресурсный потенциал и технологии переработки (на примере Сибири и Урала) // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2017). – 2017. – С. 15-21.
4. Анализ состояния отходов добычи и обогащения твердого минерального сырья. Методы и пути переработки техногенных месторождений / Р.А. Хамитов, А.Л. Чернов, И. И. Девятов, Р.А. Гуфранов // Известия УГГГА. Материалы Уральской горнопромышленной декады. – Екатеринбург: Изд-во «АМБ», 2003. – С.35-41.
5. Луняшин П.Д. Потери, которые можно вернуть / П.Д. Луняшин // Золотодобыча. – 2016. Июнь. – №211. Режим доступа: <https://zolotodb.ru/news/11483>].
6. Авдохин В.М., Губин С.Л. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – №5. – С.324-331.
7. Малютин Ю.С. Техногенные минерально-сырьевые ресурсы России и перспективы их использования / Маркшейдерия и недропользование. – 2001. – №1, июль-сентябрь. – С.21-25. Режим доступа: <http://geomar.ru/articles/mineral-resources/178-technogenic-mineral-resources-of-nonferrous-metallurgy.html>
8. Техногенное минеральное сырье Урала / В.А. Перепелицын, В.М. Рытвин, В.А. Коротеев, А.Б. Макаров и др. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 328 с..
9. Панкратьев П.В. Техногенные объекты Оренбургской области и перспективы их освоения / П.В. Панкратьев, В.П. Лощинин // Изв. вузов. Горный журнал. – 1999. – №5-6. – С.84-87.
10. Макаров А.Б. Техногенно-минеральные месторождения Урала: автореф. дисс. ... д-ра геол.-минералог. наук: 25.00.11. – Екатеринбург: УГГУ, 2007. – 41 с.
11. Макаров А.Б. Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала: условия формирования, особенности состава и направления использования // Известия УГГУ. – 2007. – Вып. 22. – С.61-68.
12. Талалай А.Г. Техногенные месторождения Урала, методы их исследования и перспективы разработки / А.Г. Талалай, А.Б. Макаров, Б.Б. Зобнин // Горный журнал. – 1997. – №11-12. – С. 20-36.
13. Техногенно-минеральные месторождения Урала: особенности состава и методология исследования / А.Б. Макаров, А.Г. Талалай, И.В. Буров и др. – М.: «Геоинформмарк», 1999. – 42 с.

Секция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ»

ТЕХНОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ РУД РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Петров И.М.

*ООО «Исследовательская группа «Инфомайн», Москва, Россия,
e-mail: ipetrov@infomine.ru*

Abstract. The author has analyzed new projects for the development of rare earth deposits in the world. The systematization of the proposed technological schemes for the enrichment and processing of raw materials showed the use of a combination of different methods. The author also made an analysis of the estimated unit costs for individual deposits.

Для снижения зависимости мирового рынка от поставок редкоземельного сырья из Китая разными компаниями заявлено о реализации новых проектов. Они связаны с разработкой свыше 30-ти месторождений РЗМ в ряде стран Африки, в Канаде, США, Австралии, ЮАР и др. Проведенный анализ проектов по разработке месторождений РЗМ в мире показал, что большинство из них предполагают использовать для переработки руд комбинацию гравитационного обогащения, магнитной сепарации и флотации; сочетание магнитной сепарации и флотации и исключительно флотацию.

Небольшое количество проектов предполагают внедрение в технологической схеме только магнитной сепарации; радиометрической сепарации и флотации; радиометрической и магнитной сепарации. Для проектов, связанных с переработкой эвдиалитовых руд (Tanbreeze, Kipawa, Norra Karr), характерно использование высокоинтенсивной магнитной сепарации, что определяется слабомагнитными свойствами эвдиалита.

Для целого ряда проектов не планируется для переработки руд использовать методы механического обогащения. Для ряда из них (Томтор, Агаха) это связано с тем, что богатая по содержанию РЗМ руда может рассматриваться как природный «черновой» концентрат, дальнейшее эффективное разделение которого невозможно без гидрометаллургического вскрытия.

Для других проектов (Dubbo, Round Top, Tantalus) характерно невысокое содержание РЗМ в руде и/или сложный минеральный состав (наличие комплекса минералов-концентраторов РЗМ и других ценных компонентов), тонкая вкрапленность, что также дает основание для отказа от использования методов механического обогащения. Руды этих месторождений характеризуются повышенным уровнем «тяжелой» группы РЗМ, что должно компенсировать высокие затраты на гидрометаллургическую переработку сырья.

Что касается методов гидрометаллургической переработки концентратов РЗМ, что здесь в подавляющем большинстве проектов на первом этапе превалирует сернокислотное выщелачивание.

Также ряд концентратов предполагается обрабатывать соляной кислотой (проекты Nolans Bore, Steenkampskraal, Canakli, Songwe Hill, Wigu Hill, Montviel, Bear Lodge). Для выделения индивидуальных РЗМ планируется использовать экстракционные методы.

Были проанализированы расчетные показатели операционных затрат при добыче и переработке редкоземельных руд ряда заявленных проектов по разработке новых месторождений.

Диапазон удельных затрат на 1 кг оксидов РЗМ находится в довольно широких диапазонах – от 10 до 34 долл/кг РЗМ. Этот показатель определяется целым рядом факторов – содержанием РЗМ в руде, минеральным составом и, соответственно, выбранной технологией добычи и переработки руд, выпуском различной товарной продукции, логистикой.

Немаловажную роль играют климатические условия. В частности, в африканских проектах оценочные операционные затраты находятся на более низком уровне, чем у аналогичных проектов в Канаде и Швеции.

Вместе с тем, подавляющий объем затрат приходится во всех проектах на стадию гидрометаллургической переработки с последующим выделением товарной РЗМ продукции (свыше 50-60%). Основные расходы связаны с закупкой химических реагентов, используемых в процессах переработки концентратов и выделения товарной продукции.

ВОЗМОЖНОСТИ И РЕАЛИИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ АПАТИТА***Нечаев А.В., Поляков Е.Г.***АО «ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: ev-polyakov@mail.ru*

Abstract. Methods of apatite treatment with nitric and sulphuric acids and REE distribution among by-products and final products of both processes are discussed. It is shown that recovery of REE from both wet process acid and phosphogypsum makes possible to avoid large investments for new rare earths projects.

Кроме основного источника фосфора, хибинская группа месторождений апатита является крупнейшим источником РЗЭ в нашей стране, балансовые запасы редких земель в апатит-нефелиновых месторождениях Хибин только по категориям А+В+С₁ оценивались в 9 849,2 тысяч тонн [1].

Состав отдельных редких земель апатитового концентрата (АК) в их сумме несколько варьирует от месторождения к месторождению в пределах хибинской группы, составляя в среднем в концентрате текущего производства, масс. % оксидов: La – 0,30; Ce – 0,45; Pr – 0,045; Nd – 0,15; Sm – 0,02; Eu – 0,006; Gd – 0,025; Tb – 0,002; Dy – 0,01; Ho – 0,001; Er – 0,003; Tm – 0,0003; Yb – 0,001; Lu – 0,0002, Y – 0,04 при среднем содержании суммы РЗЭ равной 1,05 масс. % [2].

Важно отметить и самое низкое среди отечественных источников РЗЭ содержание радионуклидов в апатитовом концентрате, не требующее специальных условий при его переработке.

Текущее производство апатитового концентрата сосредоточено в ПАО «ФосАгро» (около 10,5 млн т/г) [3] и в АО «СЗФК» (около 1,1 млн т/г) [4], откуда следует, что в составе добытой руды ежегодно извлекается не менее 110 тысяч тонн РЗЭ, списываемых с Государственного баланса. При этом мировое производство РЗЭ – около 190 тыс. т, а отечественное ~ 2700 т/год при текущем внутреннем потреблении в стране равном всего 973 т/год. Несопоставимость представленных цифр красноречиво характеризует уровень развития наших высокотехнологичных отраслей промышленности, являющихся главным потребителем редкоземельных металлов и их соединений, и наше отношение к природным ресурсам. Можно добавить, что за восемь лет с хибинским апатитом списывается количество РЗЭ, равное общим запасам категории В участка Буранный Томторского месторождения, для освоения которого сейчас предпринимаются значительные усилия.

Апатитовый концентрат перерабатывается в удобрения двумя методами – азотно-кислотным и сернокислотным (более 80% общего количества). При азотно-кислотном вскрытии концентрата практически все РЗЭ оказываются в удобрениях и теряются безвозвратно за исключением 140-200 т, извлекаемых на ПО «Акрон» для последующего разделения. В случае сернокислотного вскрытия апатитового концентрата (дигидратный и полугидратный варианты) содержащиеся в нём РЗЭ распределяются между двумя продуктами – фосфогипсом (ФГ) и экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК). Параметры процесса оказывают влияние на растворимость РЗЭ и их распределение между раствором кислоты и осадком ФГ – с ростом концентрации H_3PO_4 растворимость возрастает, но снижается с повышением температуры.

РЗЭ, находящиеся в фосфогипсе, рассматриваются как отход производства, в то же время судьба попавших в ЭФК остаётся вне поля зрения. Однако, мы вправе отнести их к безвозвратным потерям, поскольку после внесения с удобрениями в почву они переходят из категории «редких» в категорию «рассеянных» и уже никогда не смогут быть возвращены в хозяйственный оборот. А именно в ЭФК концентрируются наиболее дорогие и востребованные «критические» РЗЭ.

Все производные апатитового концентрата заслуживают внимания, как потенциальные объекты для извлечения РЗЭ с учётом их достоинств и недостатков с точки зрения переработки. К общим достоинствам всех рассматриваемых продуктов относятся значительный объём содержащихся в них редких земель, готовность к переработке, отсутствие радиоактивности, возврат ценной продукции в хозяйственный оборот. К общим недостаткам – невысокая концентрация РЗЭ и значительный объём переработки.

Фосфогипс, независимо от способа производства, с учётом многолетнего периода складирования под открытым небом (уже накоплено более 200 млн т) и текущего ежегодного пополнения на 12-13 млн т, занимает огромные площади часто сельскохозяйственных земель и в силу своего химического состава представляет реальную экологическую опасность для воздушной среды, почвы, поверхностных и подземных вод. Поэтому переработка его, кроме получения полезной продукции, диктуется, в первую очередь, соображениями охраны окружающей среды.

* Исследования при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 8-29-12039

Итоги многолетних исследований в поисках экономически целесообразных способов переработки фосфогипса обобщены в работе [2]. Наиболее перспективным в настоящее время, вероятно, является метод выщелачивания с последующей сорбцией РЗЭ на сильнокислотных катионитах [5,6]. Усовершенствовала его и дальше других в практическом осуществлении метода продвинулась группа сотрудников компании «Скайград» [7], создавшая опытное производство и в настоящее время работающая над созданием промышленного производства мощностью 300 тыс. т/год.

Из всех производных апатитового концентрата наибольший, с нашей точки зрения, интерес представляет неупаренная экстракционная фосфорная кислота. К её преимуществам перед остальными относятся нахождение РЗЭ уже в ионной форме в растворе, тем более, что затраты на приготовление его отнесены на счёт основного производства, наилучший среди остальных производных АК спектр редких земель, отсутствие отходов, расходов на транспортировку к месту переработки и необходимости утилизации побочных продуктов переработки. Более высокая концентрация РЗЭ в неупаренной продукционной ЭФК дигидратного процесса делает её первоочередным объектом переработки.

В работе [8] рассмотрены разнообразные подходы к извлечению РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты методами кристаллизации, осаждения, жидкостной экстракции и сорбции.

По инициативе ФосАгро в АО «ГК «Русредмет» был проведён цикл исследований, лёгший в основу сорбционной технологии извлечения редких земель из ЭФК [9].

Предварительные эксперименты показали, что решение поставленной задачи может быть достигнуто комбинацией сорбции на стадии коллективного извлечения суммы редких земель из ЭФК и жидкостной экстракции для последующей очистки выделенного концентрата и разделения его по линии Nd/Sm. Разработанный процесс включает сорбцию с помощью сильнокислотного макропористого катионита Purolite C-150, осуществляемую в диапазоне температур 40-80°C, соответствующем рабочим параметрам производственного процесса на предприятии, промывку насыщенного суммой редкоземельных элементов сорбента водой, десорбцию раствором нитрата аммония с получением товарного десорбата и последующую экстракционную очистку полученного десорбата 100%-ным трибутилфосфатом.

Испытания технологии проводились на опытно-промышленной установке АО «ФосАгро-Череповец» производительностью 12 т/год по сумме оксидов РЗЭ, всё нестандартное оборудование для которой было разработано и изготовлено в «Русредмете». В результате длительных испытаний по каскаду сорбции-десорбции было достигнуто извлечение суммы РЗЭ из ЭФК 92%, выход готовой продукции в виде товарного регенерата составил 1,98 кг/час по сумме оксидов РЗЭ при проектном значении 2,0 кг/час [10].

В целом испытания с наработкой около 15 т продукции показали возможность осуществления (непосредственно в условиях действующего предприятия) разработанного процесса непрерывного сорбционно-десорбционного выделения РЗЭ с возвращением ЭФК в технологическую цепочку производства фосфорных удобрений. Разработка получила высокую оценку предприятия и руководства ПАО «ФосАгро АГ», рапортовавшего о начале промышленного производства. Но в настоящее время установка, к сожалению, законсервирована, дальнейшая судьба разработки неопределённая.

В нынешних условиях предприятия неохотно делятся подробной информацией о текущих объёмах производства, поэтому мы в состоянии представить лишь оценку величины распределения потоков РЗЭ, возникающих при переработке апатитового концентрата.

Представленные оценки получены расчётным путём на основе открытых официальных данных, относящихся к настоящему периоду [2-4,11], и потому обладают достаточной достоверностью.

При нынешнем уровне извлечения из недр ~115 000 т РЗЭ в составе апатитового концентрата ежегодные безвозвратные потери их в пересчёте на оксиды с учётом экспорта АК и обеих схем его переработки на удобрения составляет около 46 000 т.

При доказанном на практике уровне извлечения из технологических растворов обоих производств можно получать более 15 000 т/г редких земель.

Возвратные потери РЗЭ с фосфогипсом оцениваются как 63 000 т/г, что при извлечении на уровне 50% позволяет получить ещё не менее 30-35 тыс. т/г. При этом, планируемый сегодня рост производства РЗЭ в стране составляет 1 050 т – в 2021 г., 5000 т – в 2025 г. и 18000 т – в 2030 г.

Совершенно очевидно, что рациональное использование потенциала апатита хибинских месторождений позволяет удовлетворить не только кратко- и среднесрочные, но и долгосрочные потребности страны в редкоземельной продукции, не прибегая к затратной разработке новых месторождений.

Безвозвратно и экономически неоправданно теряются РЗЭ в составе экспортируемого апатитового концентрата, объём производства которого должен соответствовать объёму его переработки в удобрения. В интересах государства – продавать за рубеж удобрения, при производстве которых редкие земли были предварительно извлечены.

Список использованных источников

1. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. и др. Редкоземельное и скандиевое сырьё России. Минеральное сырьё, №31. М.: ВИМС, 2016. 217 с.
2. Локшин Э.П., Тареева О.А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при серно-кислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
3. URL: <https://www.phosagro.ru> (дата обращения – 31.12.2020)
4. URL: <https://www.szfk.ru/press/news/1646.php> (дата обращения – 31.12.2020)
5. Патент 2 416 654 РФ, МПК С22В59/00 Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса/ Зоц Н. В., Глущенко Ю. Г., Шестаков С. В. и др.; заявл. 10.11.2009, опубл. 20.04.2011.
6. Патент 2 487 083 РФ, МПК С01F 11/46, С01F 17/00 Способ переработки фосфогипса/ Локшин Э.П., Тареева О.А.; заявл. 16.04.2012, опубл. 10.07.2013.
7. Патент 2689631 РФ МПК С01F 17/00, С22В 59/00, С22В 3/00 Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса/ Галиева Ж. Н., Абрамов А.М., Соболев Ю. Б. и др.; заявл. 30.12.2016, опубл. 28.05.2019.
8. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. – М.: Metallurgizdat, 2018, 732 с.
9. Патент 2528692 РФ МПК С01F 17/00, С22В 59/00 Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов / Ю.Г. Глущенко, С.В. Шестаков, А.В.Нечаев и др.; заявл. 24.11.2011., опубл. 20.09.2014.
10. Сибилев А.С., Шестаков С.В., Козырев А.Б. и др. Процесс извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгро-Череповец»// Химическая технология. 2015. т.16, №4. с.201-205.
11. Производство аммиака, удобрений и неорганических кислот. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НДТ, 2015. URL: <http://burondt.ru/NDT/docs/ndt-2/index.html> (дата обращения 05.02.2020)

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИРКОНОВОГО ПРОМПРОДУКТА ОБУХОВСКОГО ГОКа

*Найманбаев М.А.¹, Шадрунова И.В.², Лохова Н.Г.¹,
Кульдеев Е.И.¹, Балтабекова Ж.А.¹*

*¹ Satpayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы,
Республика Казахстан, e-mail: madali_2011@inbox.ru*

*² ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН»,
Москва, Россия*

Abstract. The optimal conditions for leaching of rare-earth metals from the residue from the chlorination of zirconium by-product are determined - the concentration of hydrochloric acid is 6%, temperature is 60 ° C, duration is 20-30 minutes, the ratio T:L = 1:10. Has been established that Puomet MTS 1600 sulfocathionite is a promising sorbent for sorption of rare-earth metals (REM) from a leach solution. It has a satisfactory capacity of 53.85 mg/g.

Исследования в данной работе направлены на изучение процесса сорбционного извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из продукта хлорирования цирконового промпродукта. Для этого проведены физико-химические исследования РЗМ-содержащего остатка от хлорирования цирконового промпродукта, определены оптимальные условия выщелачивания редкоземельных металлов и выбран перспективный сорбент для сорбции.

Рентгеновские экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 mA. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V.,

Голландия). Электронно-микроскопические снимки получены с использованием электронно-зондового микроанализатора JXA-8230 фирмы JEOL (Япония). Химический анализ выполнен на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV («Perkin Elmer Inc.», США).

Материалом для исследования служили: цирконовый промпродукт месторождения Обуховское, предоставленный ТОО «Тиолайн», состава мас. %: 1,04 P; 6,84 Si; 11,34 Ti; 3,74 Fe; 23,14 Zr; 3,53 ΣРЗМ; карналлит обезвоженный (Израиль) с содержанием основных компонентов, мас. %: 48,6 MgCl₂; 37,9 KCl; 6,0 NaCl; 0,6 MgO; 4,5 H₂O; антрацит состава, мас. %: А 3,5; V 2,1; W 2,5; углерод 90,6; сера 0,28.

Наработку РЗМ-содержащего продукта хлорирования цирконового промпродукта проводили в ранее определенных нами оптимальных условиях: температура 950°C; продолжительность 4 часа; массовое соотношение цирконовый промпродукт : карналлит : антрацит = 1 : 4 : 0,25; скорость подачи воздуха 1,0 дм³/ч.

Полученные остатки от хлорирования объединяли, измельчали и усредняли квартованием. Химический состав усредненного остатка хлорирования цирконового промпродукта приведен в таблице.

Таблица - Состав остатка от хлорирования цирконового промпродукта, мас. %

O	Na	Mg	Si	Cl	K	Ti	Fe	Zr
16,20	6,81	10,71	0,28	37,29	20,05	0,55	0,68	0,92
V	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Gd	Yb	C*
0,13	0,567	1,234	0,356	0,135	0,053	0,097	0,034	3,56

Известно [1], что при нагревании карналлита происходит гидролиз хлорида магния с образованием хлороводорода HCl. При взаимодействии хлороводорода с минералом редкоземельных металлов, например, с моноцитом, возможно образование хлоридов и оксихлоридов лантаноидов. Рентгенофазовым анализом остатков от хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата установлено присутствие редкоземельных металлов в виде хлоридов и оксихлоридов.

Также известно [2], что раствор хлоридов РЗМ устойчив при рН 1,0÷1,26. В связи с этим выщелачивание остатка от хлорирования цирконового промпродукта проводили раствором соляной кислоты. Выщелачивание проводили на лабораторной установке, представляющей собой установленный в термостате стеклянный стакан. Агитацию пульпы осуществляли скоростной мешалкой RW 16 basic. Соляная кислота квалификации хч (РФ, ОАО «Каустик»).

На рисунке представлены кинетические кривые растворимости солей редкоземельных металлов (по сумме РЗМ) в растворах соляной кислоты различной концентрации. Увеличение концентрации кислоты до 6 мас. % привело к снижению рН до 1,1, что сказалось на повышении степени извлечения РЗМ в раствор до 94%.

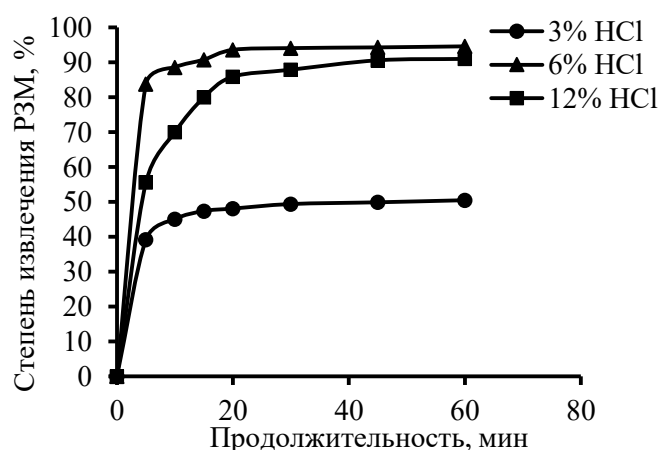


Рисунок. Зависимость степени выщелачивания суммы РЗМ от продолжительности процесса при 60°C

Полученные экспериментальные результаты исследования по выщелачиванию хлоридов суммы РЗМ совпадают с данными по растворимости хлоридов лантана, церия и неодима в водных растворах соляной кислоты [3]. Наилучшие показатели выщелачивания получены при Т:Ж=1:10. При этом соотношении достигается оптимальное значение рН раствора 1,09, высокая степень выщелачивания

РЗМ из остатка от хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата, образующийся осадок достаточно хорошо фильтруется.

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия выщелачивания РЗМ из остатка от хлорирования хвостов обогащения цирконового концентрата – концентрация соляной кислоты 6%, температура 60°C, продолжительность 20-30 мин, соотношение Т:Ж=1:10.

Сорбционные методы выделения РЗМ из бедных растворов являются наиболее перспективными, т.к. они высокопроизводительны, селективны и просты в аппаратном оформлении. Согласно литературным данным [4] РЗМ с хлорид ионами не склонны образовывать комплексы и в разбавленных растворах соляной кислоты находятся в виде аква- и гидроксоформ. По мнению [5] лантаноиды не способны к координации вокруг себя анионов и не образуют отрицательно заряженных комплексов даже в растворе такой сильной кислоты, как соляная. Сорбция редкоземельных металлов из кислых и нейтральных сред возможна только на катионах. Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что для сорбции РЗМ из кислых растворов наиболее эффективны сильнокислотные сульфокатиониты.

Для сорбции редкоземельных металлов из растворов выщелачивания остатков от хлорирования цирконового промпродукта были испытаны следующие катиониты: КУ-2-8, Purolite C150, Cybber CRX 210, Puromet МТС 1600. Исследование сорбции редкоземельных металлов из солянокислого раствора проводили в статическом режиме при соотношении Ж:Т = 50:1 в течение двух часов и температуре 25 °С.

Исследования показали, что сильнокислотный макропористый сульфокатионит Puromet МТС 1600 является перспективным сорбентом для сорбции редкоземельных металлов из кислых растворов выщелачивания остатков от хлорирования цирконового промпродукта. Имеет удовлетворительную емкость – 53,85 мг/г. Катионит обладает высокой селективностью к РЗМ и низкой к вредным примесям – железу и цирконии. Коэффициенты разделения $\alpha_{\Sigma\text{РЗМ}/\text{Fe}} = 8,9$ и $\alpha_{\Sigma\text{РЗМ}/\text{Zr}} = 44,5$. В результате последующей десорбции и нейтрализации раствора получается концентрат РЗЭ в форме гидроксидов. Прокаливанием такого продукта при 600-700°C можно получить концентрат, содержащий до 30% оксидов редкоземельных элементов.

Список использованных источников

1. Берг Л.Г., Николаев А.В., Роде Е.Я. Термография. Кривые нагревания и охлаждения –М.: Издательство АН СССР, 1944. – 175 с.
2. Штуца М.Г., Кардаполов А.В., Филиппов В.Б., Сыгина Н.А. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ // Известия Томского политехнического университета. - 2003. - Т. 306. № 5. – С. 71-74.
3. Осипов П.А., Алыбаев Ж.А., Шаяхметова Р.А. Растворимость хлоридов лантана, церия и неодима в водных и кислых растворах // Вестник КРСУ. 2011. Т. 11. №11.
4. Преображенский Б.К., Калямин А.В., Лилова О.М. Комплексообразование иттрия с хлорид - и нитрат-ионами // Радиохимия. - 1960. – Т. 2. – С. 239
5. Аширов А. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА СХЕМ И РЕЖИМОВ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ КОЛУМБИТОВОЙ РУДЫ ЗАШИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Хохуля М.С.¹, Фомин А.В.¹, Алексеева С.А.¹, Селезнев А.О.² Соколов В.Д.²

¹Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

²ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», Москва, Россия, e-mail:m.hohulya@ksc.ru

Abstract. The paper presents the results of pilot industrial tests of complex separation of rare-metal ore from the Zashikhinskoe deposit. Technology developed earlier and a new combined technology are considered for the production of tantalum-niobium concentrate and zircon concentrate. Effective processing regimes of separation of different products were determined with the use of gravity and magnetic separation devices.

Россия по большому числу редких металлов обладает крупнейшей в мире минерально-сырьевой базой, отличительной особенностью которой является наличие значительных запасов редких металлов в неразрабатываемых месторождениях Восточной Сибири.

В зависимости от особенностей вещественного состава обогащение руд таких месторождений, в частности, комплексных тантал-ниобиевых и цирконовых, осуществляется с применением традиционных процессов рудоподготовки и последующих разветвлённых технологических схем,

сочетающих различные физические (гравитационное обогащение, магнитная сепарация, флотация) и химические методы переработки [1-4]. Однако, при использовании этих процессов наблюдаются высокие потери металлов с хвостами обогащения из-за наличия тонких зерен рудных минералов.

Зашихинское редкометалльное месторождение, относящееся к их числу, по состоянию изученности методов и технологических схем переработки различных проб руды, апробированных в лабораторных и опытно-промышленных условиях, следует рассматривать как одно из самых перспективных и подготовленных к промышленному освоению объектов среди всех комплексных редкометалльных отечественных месторождений. Введение его в промышленную эксплуатацию позволит в значительной мере снизить зависимость страны от импортной танталовой и ниобиевой продукции.

В различные периоды времени с привлечением специализированных организаций и профильных институтов, таких как ФГУП «ВИМС», ОАО «Уралмеханобр», ООО «ИТОМАК», ОАО «ВНИИХТ» и др. было проведено изучение вещественного состава и обогатимости нескольких технологических проб, отобранных с месторождения. В рамках этих исследований были установлены минералогическо-технологические особенности руды, определяющие основные направления ее переработки.

Преобладающая часть руды (порядка 98%) представлена «легкими» нерудными минералами, преимущественно альбитом, микроклином и кварцем. На долю собственно редкометалльных минералов приходится не более 1,2%. К ним относятся колумбит и главный минерал циркония – циркон, а также минералы, содержащие редкоземельные металлы: ксенотим, монацит, бастенезит и др. Целевыми полезными компонентами руды являются $Nb_2O_5 \sim 0.26\%$, $Ta_2O_5 \sim 0.025\%$, $ZrO_2 - 0.45\%$ и сумма редкоземельных металлов $TR_2O_3 - 0,07\%$. Такие особенности вещественного состава руды предопределяют возможность концентрирования колумбита и циркона в тяжелой фракции при осуществлении гравитационного метода обогащения. Существующее различие в магнитной восприимчивости большинства минералов руд редких металлов позволяет использовать высокоинтенсивную магнитную сепарацию как основной метод в доводочных операциях последующих стадий их обогащения. Различия же в электропроводности таких минералов дают возможность их дополнительной очистки с применением электростатических методов обогащения.

В 2014-2015 гг. на опытно-промышленной установке Горного института КНЦ РАН была проверена и оптимизирована схема комплексного обогащения руды, разработанная совместно специалистами этого учреждения и компании ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЬЯНС». Она базируется на результатах проведенных ранее исследований и испытаний, с наработкой опытных партий колумбитового и цирконового концентратов из представительных партий руды в разные этапы отработки месторождения.

Выполненные работы продемонстрировали достижимость с её помощью приемлемых технологических показателей как по качеству получаемых тантал-ниобиевого и цирконового концентратов, так и извлечению ценных компонентов в готовые продукты [5]. Вследствие чего, полученные в ходе этих испытаний данные были использованы как для разработки Технологического регламента проектирования промышленной обогатительной фабрики, так и защиты запасов Зашихинского месторождения в ГКЗ Роснедра РФ. Итоговая качественная схема обогащения руды приведена на рисунке 1.

В ходе исследований было установлено, что максимальный размер зерен рудных минералов не превышает 0,3 мм, а практически полное раскрытие сростков происходит при измельчении руды до крупности 0,1-0,2 мм, что указывает на необходимость измельчения руды перед обогащением до крупности - 0,315 мм.

В соответствии с разработанной схемой, измельченный на шаровой мельнице с циркуляционной нагрузкой продукт поступал на гравитационное обогащение с использованием винтовых сепараторов. Концентрат винтовой сепарации подвергался в дальнейшем доводке на концентрационном столе, где выделялись черновой коллективный концентрат и хвосты. Хвосты винтового сепаратора объединялись с хвостами стола и направлялись на дополнительное измельчение в шаровой мельнице 2 до класса -0,2 мм. Черновой гравитационный концентрат, как и фракция -0,2 мм, подвергались магнитной сепарации на высокоинтенсивном магнитном сепараторе (ВИМС) с предварительным удалением металлического скрапа в слабом магнитном поле. Магнитная сепарация использовалась с целью выделения из концентратов в магнитную фракцию колумбита, танталита, сидерита и др. парамагнитных минералов, а в немагнитный продукт - таких минералов как циркон, пироклор, альбит, микроклин и кварц. При этом, черновой гравитационный концентрат разделялся на колумбитовый и цирконовый концентраты, а класс -0,2 мм делился на 3 продукта. Его немагнитная фракция проходила стадию центробежной концентрации на ИТОМАКах, тяжелые фракции которых дообогащались на концентрационном столе, а магнитная фракция и промпродукт проходили только доводку на столах.

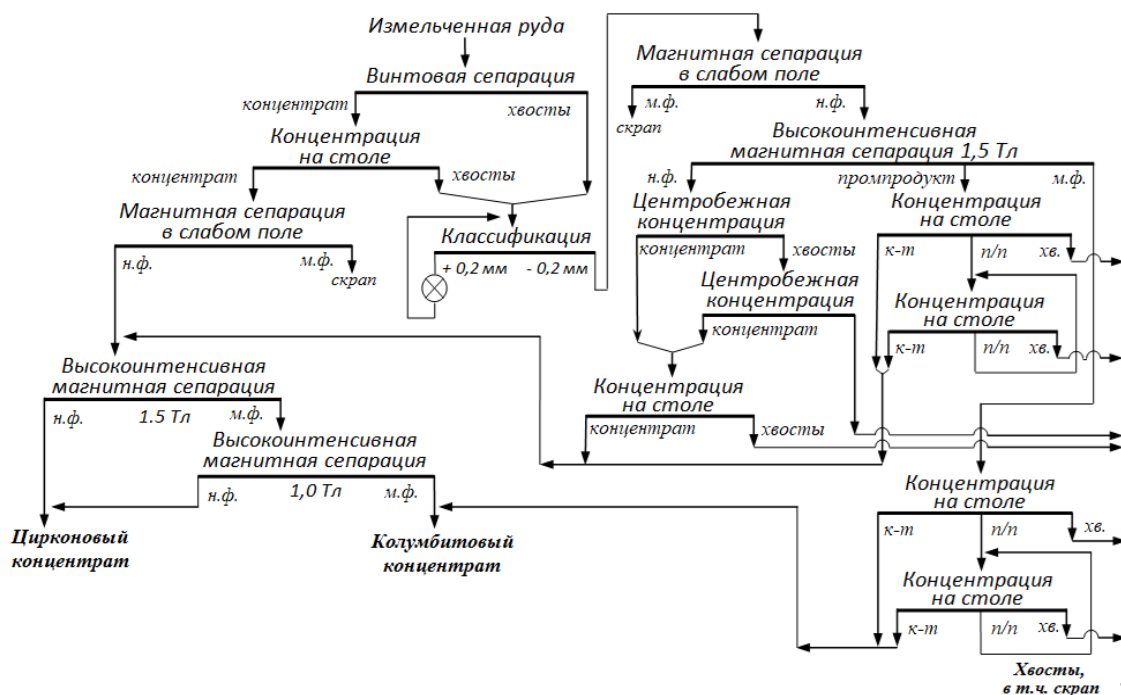


Рисунок 1. Гравитационно-магнитная технологическая схема комплексной переработки колумбитовой руды

Разработанная схема обеспечивала сквозные извлечения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в колумбитовый концентрат на уровне 73,3% и 63,9%, соответственно, при выходе концентрата 0,68%. Извлечение ZrO_2 в цирконовый концентрат составило 63,4% при выходе последнего - 0,83%. Основными недостатками схемы являлись:

- отсутствие в опытном цехе возможности выделения готового класса (-0,315 мм) перед измельчением;
- отсутствие винтовых шлюзов для разделения мелкозернистой измельченной руды, оборудования для обесшламливания материала по классу 10 мкм, гравитационных столов для разделения мелких фракций, грохотов типа «Деррик», позволяющих разделить продукты на узкие классы перед операциями винтовой сепарации и гравитационными столами в целях повышения эффективности этих операций.
- переизмельчение руды на шаровых мельницах, в результате чего на разных этапах технологического процесса увеличивались потери полезных компонентов в отвальные хвосты с фракцией -0,045 мм;
- отсутствие разгрузки технологической цепочки на стадии винтовой сепарации и, в целом, её низкая эффективность;
- отсутствие операций обесшламливания, что приводило к снижению эффективности работы отдельных операций;
- недостаточная эффективность работы ВИМСов, поскольку в магнитную фракцию класса -0,2 мм уходило лишь 45% Nb_2O_5 и 23% Ta_2O_5 .

В 2019 году с целью дополнительной наработки опытно-промышленных партий колумбитового и цирконового концентратов были продолжены опытно-промышленные испытания на пробах руды, отобранных с двух вскрытых опытных карьеров Зашихинского месторождения, с одновременной оптимизацией ранее отработанной комбинированной схемы обогащения. Партии руды с этих приповерхностных опытных карьеров менее упорные по сравнению с партиями руды, отобранными в 2014 г., 2015 г.

Представленная на рисунке 2 технологическая схема позволила частично преодолеть обозначенные выше недостатки схемы 2015 года с учётом приобретения опытным цехом дополнительного обогатительного оборудования.

Во-первых, на винтовую сепарацию поступал объединенный материал подрешетных продуктов барабанного и высокочастотного грохотов крупностью -0,35 и -0,315 мм. Отсутствие циркуляционной

нагрузки на шаровой мельнице 1 и предварительная классификация исходной дробленой руды по классу 0,35 мм, позволили снизить степень переизмельчения руды. Этому также способствовала оптимизация режимов работы шаровых мельниц, гранулометрический анализ сливов которых показал на незначительный выход тонких фракций материала, составивший не более 15-20% на обеих стадиях измельчения против 35-40% в 2015 году, что в дальнейшем благоприятно отразилось на результатах гравитационно-магнитного обогащения руды.

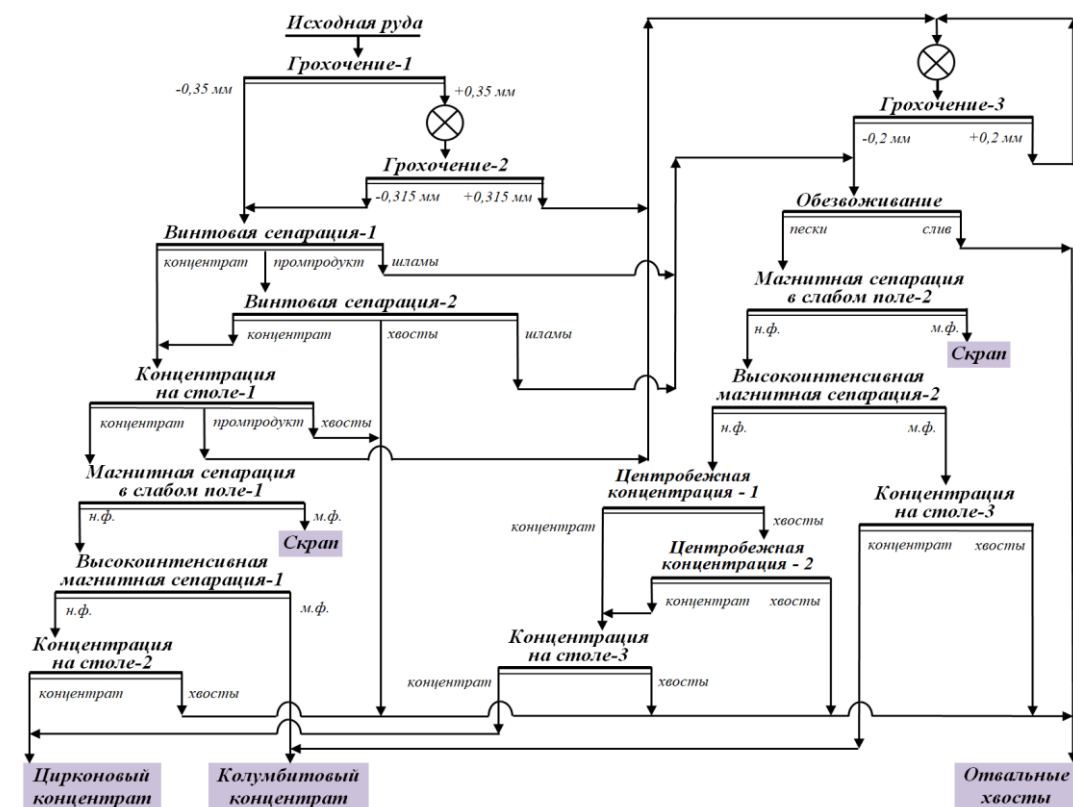


Рисунок 2. Принципиальная гравитационно-магнитная схема комплексного обогащения колумбитовой руды

Во-вторых, винтовая сепарация проводилась с использованием последовательно расположенных спиральных аппаратов, где основная операция проводилась на винтовом сепараторе ВСП-500 с выделением черного концентрата, а хвосты сепарации поступали на контрольную операцию разделения с использованием винтового шлюза ВШ-500. Концентрат винтовой сепарации подвергался в дальнейшем доводке на концентрационном столе с выделением черного коллективного концентрата, промпродуктов и хвостов. Хвосты винтового шлюза и концентрационного стола являлись отвальными (в сумме около 30% потока), что позволило разгрузить технологическую схему, не проводя их дальнейшего измельчения. Шламы двух винтовых сепараторов направлялись на операцию обезвоживания.

В-третьих, все продукты, которые поступали на ВИМСы, подвергались предварительному обесшламливанию: на винтовых сепараторах ВС-1 и ВС-2 на первой стадии обогащения и на пластинчатом сгустителе – на второй. В слив пластинчатого сгустителя ушло около 6% потока.

В-четвертых, установлены высокие показатели разделения при использовании ВИМС на магнитном сепараторе ЭРЛ-20 производства компании ООО "НТЦ "МАГНИС" и приемлемые показатели центробежной концентрации на ИТОМАКах в различных узлах используемой технологии. При величине индукции магнитного поля не более 1,3 Тл в магнитные фракции ВИМС извлекается до 96-98% пятиокисей ниобия и тантала, в которых содержится более 33% Nb₂O₅ и 3,3% Ta₂O₅, при этом в немагнитных продуктах сосредотачивается до 74% материала по извлечению ZrO₂ при концентрации в них от 16 до 24% этого компонента. Доводка магнитной фракции на таком же аналогичном аппарате обеспечила получение колумбитового концентрата с содержанием 37,81% Nb₂O₅ и 3,56% Ta₂O₅ при извлечении на этой стадии 94,5% и 91,6% соответственно.

Включение доводочной операции концентрации на столе для дальнейшего повышения качества магнитных фракций обеспечило получение концентрата стола с содержанием более 30% пятиокиси ниобия и 1,7% пятиокиси тантала при извлечении в него 63,4% и 51%, соответственно. Показана возможность выделения концентрацией на столе цирконового концентрата из немагнитных фракций ЭРЛ-20, содержащего более 45% ZrO_2 при извлечении около 88%.

По результатам проведенного балансового опробования рассчитана качественно-количественная схема получения колумбитового и цирконового концентратов. Общий выход колумбитового концентрата составил 0,7% при содержании в нем 35,0% Nb_2O_5 , 2,35% Ta_2O_5 и 8,31% ZrO_2 при извлечении 76,6%, 68,7% и 9,5% этих компонентов, соответственно. Выход готового цирконового концентрата составил 0,79% с содержанием 47,33% ZrO_2 при извлечении 61,3%.

Результаты дополнительного опробования в опытно-промышленных условиях подтверждают целесообразность дальнейшей отработки процессов схемы комплексного обогащения руды Зашихинского месторождения для повышения показателей извлечения полезных компонентов.

Список использованных источников

1. Польшин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М.: Недра, 1987. - 428 с.
2. Jordens A., Sheridan R.S., Rowson N.A. et al. Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation // Minerals Engineering, 2014, Vol. 62.
3. Kurkov A.V., Bronitskaya E.S., Rogozhin A.A. Application of high intensity magnetic separation for beneficiation of rare metal ores bearing rare earth elements // Proceedings of XVI Balkan mineral processing congress. Vol. 1. - 2015. - PP. 261-268.
4. Alekseeva S.A., Tereshchenko S.V., Pavlishina D.N. et al. On the issue of loparite ore as a source of rare-metal and rare-earth elements and increasing its dressing efficiency // Non ferrous Metals. - 2017. - No.2. – PP. 8-14.
5. Хохуля М.С., Мухина Т.Н., Иванова В.А. и др. Обоснование и разработка комплексной технологии получения редкометалльных концентратов при глубокой переработки руды Зашихинского месторождения // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук и горнодобывающей промышленности. – 2016. - №3.- Т.2. - С. 284-290.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

Опалев А.С.

Горный институт КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: opalevAS@rambler.ru

Abstract. The paper discusses ways to improve the quality of iron ore concentrates using the introduction of traditional technology improvements based on ultrafine grinding and innovative based on the staged withdrawal of concentrate

Эффективная работа железорудных предприятий в условиях мировой конкуренции и растущих требований экологической безопасности требует от производителей необходимости перехода от выпуска рядовых концентратов (ЖРК) с содержанием $Fe_{общ.}$ 66,5-68,5% для доменного производства к производству высококачественных железорудных концентратов (ВКК) с содержанием $Fe_{общ.}$ не менее 70% и более для процессов внедоменного получения стали. При этом повышение качества продукции, необходимое для получения конкурентных преимуществ перерабатывающих компаний, должно осуществляться на фоне общей тенденции снижения качества добываемых руд при существенном повышении себестоимости их добычи.

Основным направлением решения проблемы повышения качества производимых ЖРК из железистых кварцитов является совершенствование и внедрение технологических схем обогащения с использованием мирового опыта эксплуатации современного высокоэффективного технологического оборудования [1, 2].

В России основными горно-обогатительными предприятиями по переработке магнетитовых и магнетит-гематитовых кварцитов являются АО «Сойленский ГОК» (ПАО «НЛМК»), АО «Лебединский ГОК» и АО «Михайловский ГОК» (ООО УК «Металлоинвест»), АО «Комбинат

КМАРуда» (ООО УК «Промышленно-металлургический холдинг»), расположенные в центрально-европейской части страны, и предприятия северо-запада АО «Карельский окатыш» и АО «Олкон» (ПАО «Северсталь») [3]. Существующие на этих предприятиях технологические схемы магнитного обогащения железистых кварцитов построены по принципу стадийного выделения хвостов и получения готового концентрата в последней стадии обогащения, при этом общее количество стадий может достигать значений 4-5.

Главным недостатком таких технологических схем является нерациональное использование энергии измельчающего оборудования, поскольку при данной организации массопотоков магнетитсодержащий промпродукт последовательно проходит через все стадии измельчения, что приводит к переизмельчению магнетита при низкой степени раскрытия его сростков с порообразующими минералами и, следовательно, высоким потерям тонких фракций магнетита с отвальными хвостами. При этом качество ЖРК невысоко и обусловлено присутствием в нем сростковой фракции, удаление которых магнитной сепарацией затруднено по следующим причинам:

- магнитная сепарация не обеспечивает эффективного разделения частиц магнетита и их сростков с порообразующими минералами из-за их низкой контрастности магнитных свойств;
- жесткое магнитное агрегирование частиц магнетита в сильном магнитном поле рабочей зоны сепаратора приводит к механическому захвату бедных сростков и частиц пустой породы;
- высокая физико-механическая активация поверхности частиц кварца после измельчения приводит к адгезионному закреплению их на поверхности частиц магнетита.

Однако в последние годы предприятия активно искали пути повышения качества производимых РЖК с появлением возможности приобретения высокоэффективного импортного оборудования. Мировой опыт показал, что наиболее интересным и перспективным направлением работ по решению указанной выше задачи является применение операции тонкого вибрационного грохочения в циклах измельчения вместо традиционно применяемого гидроциклонирования. Очевидно, что разделение материала по крупности на сите более эффективно, чем разделение в гидроциклонах, поскольку в них распределение частиц по продуктам классификации происходит по крупности и плотности и носит вероятностный характер. Операция же тонкого грохочения позволяет концентрировать в подрешетном продукте преимущественно раскрытый материал, а надрешетный продукт представлен нераскрытой рудной смесью, при измельчении которой в отдельном цикле резко повышается степень раскрытия, что предопределяет уменьшение циркуляционной нагрузки в цикле измельчения-классификации. Такой подход модернизации технологии производства железорудных концентратов уже широко применяется практически на всех основных ГОКах страны. Однако получение ВКК применением только тонкого грохочения и последующей стандартной магнитной сепарации подрешетного продукта весьма затруднительно, поскольку магнитная сепарация, осуществляемая в фабричных условиях на серийных сепараторах, позволяет выделить в хвосты только немагнитные зерна пустой породы, а вся рудная смесь (зерна магнетита, богатые и бедные сростки) переходит в магнитный продукт. Таким образом, ключевым решением проблемы повышения качества ЖРК при обогащении железистых кварцитов является поиск эффективных способов и оборудования для повышения степени раскрытия сростков

На сегодняшний день в практике переработки железистых кварцитов сложились два подхода в решении проблемы получения ВКК:

- традиционное направление – повышение качества на основе применения сверхтонкого измельчения для дораскрытия сростков с использованием высокоэффективного измельчающего оборудования, применения тонкого грохочения с ультрамалыми размерами ячеек просеивающей поверхности, колонной флотации, керамических фильтров в операции обезвоживания. В мировой практике для различных руд применяют дообогащение готового концентрата с использованием мельниц сверхтонкого измельчения (вертикальные мельницы с перемешиваемой мелющей средой Vertimill фирмы Metso Minerals), работающих в замкнутом цикле с классифицирующими аппаратами, тонкого вибрационного грохочения («Stack SizerTM» компании «Derrick Corporation»), обратной катионной флотации кварца с получением высококачественного железного концентрата в виде камерного продукта колонной флотационной машины (Cetco, Outotec) [4,5];
- инновационное направление – повышение технологических показателей обогащения на основе рационального использования энергии измельчающей среды при раскрытии сростковой фракции в отдельном цикле измельчения и стадийного вывода готового концентрата. Реализация принципа стадийного вывода готового концентрата требует применения высокоэффективного технологического оборудования, обеспечивающего разделение раскрытых рудных частиц от их сростков с порообразующими минералами, т.е. частиц с близкими физическими свойствами [6,7].

В России внедрение традиционного направления повышения качества ЖРК осуществляется на АО «Стойленский ГОК», где строится фабрика дообогащения, оснащающаяся вертикальными мельницами с перемешиваемой средой, тонкими вибрационными грохотами и магнитными сепараторами импортного производства, при этом планируется повысить качество ЖРК с 66,5% до 68,5% содержания массовой доли $Fe_{общ}$.

С августа 2019 г. начато строительство корпуса дообогащения на АО «Михайловский ГОК», где с помощью мельниц Metso Minerals Vertimill VTM-4500, грохотов Stack Sizer 8STK, гидроциклонов, магнитных сепараторов, колонных флотомашин Cetco и керамических фильтров к 2022 году планируется освоить выпуск 8,8 млн. т ВКК с содержанием $Fe_{общ}$ 70% и SiO_2 -2,5% [8].

Однако, строительство фабрик дообогащения требует огромных капитальных затрат, при этом производимые ВКК будут характеризоваться высокой себестоимостью из-за значительных эксплуатационных затрат на сверхтонкое измельчение и флотацию, что может лишить предприятия конкурентных преимуществ на рынке железорудной продукции, кроме того переизмельчение магнетита приведет к значительным потерям и создаст проблемы с фильтрацией, что скажется на технологических показателях работы предприятия в целом.

Инновационный путь совершенствования технологических схем получения ВКК за счет стадийного вывода готового концентрата обеспечивает существенное снижение ресурсо- и энергосбережения, за счет рационального использования измельчительных мощностей позволяет уменьшить фронт измельчения и производить более грубый концентрат высоко качества, обеспечивает более высокую эффективность сгущения и фильтрации.

Основная задача данного направления – выбор эффективных способов и оборудования для селективного разделения раскрытых рудных зерен и их сростков. В этом направлении большой интерес вызывают работы по использованию винтовой сепарации для стадийного вывода ВКК [9].

Показано, что применение опытной установки винтовой сепарации (ОУВС-750 производства ООО «Спирит») в условиях АО «Стойленский ГОК» позволяет уже из исходной дробленой руды (после валковой дробилки высокого давления) получать магнетитовый концентрат с содержанием железа общего более 70%. Также данный метод позволяет выводить ВКК после первой стадии обогащения с получением промпродуктов, требующих доизмельчения.

Многолетними исследованиями Горного института КНЦ РАН показано, что применение магнитно-гравитационного разделения в технологии получения магнетитсодержащих концентратов в комбинации с тонким грохочением позволяет уже в начальных стадиях обогащения технологических схем выводить из процесса готовый концентрат требуемого качества [10].

Для реализации данного метода разработана конструкция промышленного МГ-сепаратора модели МГС-2.0, оснащенного системой автоматического управления процессом разделения нового поколения, выполненной на современной элементной базе. Благодаря наличию этой системы в сепараторе поддерживается необходимый гидродинамический режим течения ферромагнитной суспензии, необходимого для оптимизации массопотоков разделяемого материала внутри сепарационного объема аппарата. Ведутся работы по созданию системы управления качеством концентрата, которая позволит стабилизировать качество концентрата при его существенных колебаниях в исходном питании.

В настоящее время сепараторы МГС-2.0 внедрены на АО «Олкон» (20 штук) в схеме стадийного вывода ВКК в первой и второй стадиях обогащения, при этом третья стадия обогащения выведена из технологической схемы, создавая резерв по производительности дробильно-обогатительной фабрики.

Также идет оснащение сепараторами МГС-2.0 ДОФ АО «Карельский окатыш» (48 штук) в цикле получения ВКК (рисунок) [10, 11].

Проведены промышленные испытания опытных партий МГС-2.0 на АО «Стойленский ГОК» и АО «ССГПО» (Казахстан), подтвердившие высокую эффективность работы по повышению качества магнетитовых концентратов.

Таким образом, модернизация существующих технологий обогащения железистых кварцитов с целью повышения качества выпускаемой продукции может быть осуществлена путем вывода магнетитового концентрата требуемого качества в каждой стадии обогащения технологической схемы за счет применения комбинации высокоэффективной операции тонкого вибрационного грохочения и высокоселективного метода магнитно-гравитационной сепарации.



а)



б)

Рисунок. Общий вид стадии МГС-2.0 на: а) АО «Карельский окатыш»; б) АО «Олкон»

Реализация данного подхода позволит не только повысить качество выпускаемых железорудных концентратов до уровня содержания в них железа общего -70% и выше, но и существенно снизить энерго- и ресурсопотребление на их производство.

Список использованных источников

1. Чантурия В.А. Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального природного и техногенного происхождения // Горный журнал. 2015. №7. С. 29-37.
2. Iron Ore Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability Imprint: Woodhead Publishing: Edited by Liming Lu. Published Date: 20th July 2015. Page Count: 666.
3. Юшина Т.И., Петров И.М., Авдеев Г.И. Анализ современного состояния добычи и переработки железных руд и железорудного сырья в Российской Федерации // Горный журнал. 2015. №1. С. 41-48.
4. Патковская Н.А., Тасина Т.И. Модернизация технологии обогащения железосодержащих руд Северо-Запада России // Обогащение руд. 2011. №1.
5. Кусков В. Б., Сицук Ю. М. Совершенствование технологий обогащения железных руд различных типов и вещественного состава // Горный журнал. 2016. № 2.
6. Усачев П.А. Получение высококачественных железных концентратов на обогатительной фабрике ОАО «Лебединский ГОК» // Горный журнал. 2000. № 3.
7. Опалев А.С., Хохуля М.С., Бирюков В.В. Энерго-ресурсосберегающая технология получения магнетит-гематитового концентрата из железистых кварцитов группы месторождений Заимандровского района // Вестник Кольского научного центра РАН. № 2. 2014. С.67-73.
8. Исмагилов Р.И., Голеньков Д.Н., Шелепов Э.В. и др. Современные направления повышения эффективности переработки неокисленных железистых кварцитов // Материалы Международного совещания: Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): Иркутск, 9-14 сентября 2019 г. С.134-136.
9. Иванова К.К., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С. и др. Получение высококачественного железорудного концентрата методом винтовой сепарации // Материалы Международного совещания: Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019): Иркутск, 9-14 сентября 2019 г. С.243-246.
10. Усачев П. А., Опалев А.С. Магнитно-гравитационное обогащение руд, Апатиты: КНЦ РАН. – 1993. – 92 с.
11. Опалев А.С., Хохуля М.С., Фомин А.В. и др. Создание инновационных технологий производства высококачественного железорудного концентрата на предприятиях Северо-Запада России // Горный журнал. 2019. №6. С. 56-61.

ВИНТОВАЯ СЕПАРАЦИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД

**Турецкая Н.Ю., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С., Емельянова К.К.,
Кадесников И.В., Копылов С.А.**

ООО Производственная компания «Спирит» Иркутск, Россия, e-mail: tnu@spirit-irk.ru

Abstract. Spiral separation is one of the most promising methods of gravitational enrichment of iron containing raw materials. Spiral separation is one of the most promising methods of gravitational enrichment of iron-containing raw materials. The use of spiral separation makes it possible to obtain high-quality concentrate in various cycles of magnetite ore enrichment and to recover low-magnetic iron containing minerals from the tailings of the processing plant. The production company "Spirit" has been carrying out laboratory researches and industrial tests of spiral separation for many years and confirms these capabilities with its implementations.

В основе технологии обогащения железосодержащих руд на обогатительных фабриках стран СНГ лежит традиционный метод мокрой магнитной сепарации (ММС). Технология заключается в стадийном обогащении пульпы с последовательным выводом нерудной части в хвосты [1].

Действующая технология имеет целый ряд недостатков. Среди них - большие циркулирующие нагрузки в цикле измельчения, которые связаны с особенностями технологических схем и невозможностью получения готового концентрата методом ММС в «голове» процесса. Помимо магнетита, который обладает сильно выраженными магнитными свойствами, в рудах присутствует гематит – второй по важности минерал железа, мартит и др. обладающие слабой магнитной восприимчивостью. Их потери с отвальными продуктами связаны с невозможностью извлечения данных минералов магнитной сепарацией [3]. В этой связи возникает проблема их выделения после получения магнетитового концентрата.

Внедрение гравитационного метода обогащения в традиционную технологию позволит решить существующие проблемы [2,4].

Винтовая сепарация (ВС) один из наиболее перспективных методов гравитационного обогащения железосодержащего сырья и может быть успешно внедрена в технологические схемы с целью выведения готового качественного концентрата в промежуточных циклах обогащения магнетитовых руд, что позволит повысить как технологические, так и технико-экономические показатели работы обогатительных фабрик.

Одним из способов применения ВС может быть доизвлечение слабомагнитных железосодержащих минералов из текущих хвостов магнитной сепарации, переработка гематитовых руд, повторная переработка лежалых хвостов с целью доизвлечения железа и других попутных компонентов с возможным использованием хвостов данного передела для закладки пустот горных выработок, т.е. организации безотходной технологии переработки сырья.

Для выявления указанных возможностей на обогатительных предприятиях, перерабатывающих железорудное сырьё, ООО ПК «Спирит» проводит лабораторные и промышленные испытания винтовых сепараторов собственного производства.

В 2006 г были проведены лабораторные исследования возможности получения гематитового концентрата из текущих хвостов ММС Михайловского ГОКа. В результате исследований была подтверждена целесообразность использования в качестве обогатительного аппарата винтовых шлюзов. Для проверки полученных результатов были проведены полупромышленные испытания в условиях ОФ, в результате чего получен гематитовый концентрат с выходом 10,76% от исходных хвостов ММС с содержанием в нем $Fe_{общ}$ 63,66% и извлечением - 27,0%. На основании полученных данных было принято решение о проведении промышленных испытаний. В ходе работы опробована технология винтовой сепарации по схемам обогащения в открытом и замкнутом циклах. По всем схемам получены качественные гематитовые концентраты с массовой долей железа в них от 63,0 до 67,0% при выходе 10,8 – 13,8% и извлечении 23,4 – 27,5% от узла обогащения. От текущих хвостов ММС выход концентратов находится в пределах от 3,6 до 4,6%, извлечение – 10,1 – 11,8%.

Тестовые испытания по определению принципиальной возможности применения технологии винтовой сепарации в схеме обогащения железосодержащих кварцитов на Оленегорской обогатительной фабрике были проведены в 2011 г. В результате испытаний из концентрата первой стадии ММС выделен железосодержащий концентрат с содержанием $Fe_{общ}$ 69,05% при выходе продукта 44,52% и извлечении в него железа общего 58,30%. Испытания на хвостах магнитной сепарации показали возможность получения 9,27% железосодержащего концентрата, содержащего

Fe_{общ} 60,47% при извлечении – 52,41%. Из песков гидроциклонирования (ГЦ) получен железосодержащий концентрат с выходом 8,88%, содержанием Fe_{общ} 62,49% и извлечением 46,70%.

В период март-май 2012 г. проведен большой объем исследований в г. Долинская (Украина) на НДУ Опытного-промышленного производства (ОПП) ГП «Дирекция КГОКОР». Полупромышленные испытания проведены по обогащению окисленных кварцитов, а также техногенных отходов по гравитационной технологии на винтовых аппаратах производства ООО «Спирит». Сводные технологические показатели испытаний представлены в таблице 1.

На обогатительной фабрике Стойленского ГОКа в 2017 году были проведены испытания тестового характера. Из дроблёного продукта ВДВД получен магнетит-гематитовый концентрат с содержанием Fe_{общ.} - 66,79% при выходе 5,71% и извлечении от исходной руды - 10,78%. Из слива мельницы МШЦ выделен магнетит-гематитовый концентрат с содержанием Fe_{общ.} 66,51% при извлечении в него железа общего 31,88% и выходе концентрата 17,84% от исходного.

Таблица 1 - Результаты полупромышленных испытаний винтовой сепарации на НДУ Опытного-промышленного производства (ОПП) ГП «Дирекция КГОКОР»

Продукты обогащения	Выход, γ, %	Содержание, β, Fe _{общ.}	Извлечение, ε, %
<i>Проба №1</i>			
Fe концентрат	11,2	63,4	15,5
Общие хвосты	88,8	18,62	84,5
Исходная	100,0	21,2	100,0
<i>Проба №2</i>			
Fe концентрат	11,2	63,4	15,5
Общие хвосты	88,8	18,62	84,5
Исходная	100,0	21,2	100,0
<i>Проба № 3</i>			
Fe концентрат	6,3	64,8	27,28
Общие хвосты	93,7	15,5	72,72
Исходная	100,00	22,87	100,00
<i>Проба № 4</i>			
Fe концентрат	7,1	65,2	27,55
Общие хвосты	92,9	16,7	72,45
Исходная	100,00	22,77	100,00

В результате испытаний на сливе КСН I ст. классификации получен магнетит-гематитовый концентрат с содержанием Fe_{общ.} 66,13% при выходе концентрата 16,43% и извлечении железа общего в него 32,12% от исходного. Из концентрата ММС I стадии получен магнетитовый концентрат с содержанием Fe_{общ.} 67,60% при выходе концентрата 23,12% и извлечении в него железа общего 44,82% от исходного. Испытания на отвальных хвостах ММС I стадии позволили выделить магнетит-гематитовый концентрат с содержанием Fe_{общ.} 65,43% при выходе 0,73% и извлечении 1,37% от исходного. В конце 2019 г. было принято решение о продолжении работ по данному направлению. В настоящий момент проводятся дополнительные исследования и уже есть положительные результаты.

В период с октября по ноябрь 2019 г. на Опытной установке винтовой сепарации (ОУВС-2 ИКС) производства ООО ПК «Спирит», изготовленной на базе промышленных винтовых сепараторов СВШ-10/7,5Б типа «Каскад» и СВШ-2-750, проведены испытания по изучению перспективности применения ВС в технологической схеме фабрики рудоподготовки и обогащения АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (ФРПО АО «ССГПО»). Полученные в ходе проведённых испытаний результаты показали наибольшую перспективность слива I и II стадий измельчения как объекта для обогащения методом ВС.

На сливе I стадии измельчения по простой схеме в одну операцию ВС получен качественный концентрат с содержанием Fe_{общ.} 68-68,4% при выходе 8,05-8,79% и извлечении от исходной руды – 14,58-15,45%; по схеме с двумя операциями ВС (основной и контрольной) получен качественный концентрат с содержанием Fe_{общ.} 67,68% при выходе 12,65% и извлечении от исходной руды – 22,8%.

На сливе II стадии измельчения на винтовом сепараторе СВШ-10/7,5Б типа «Каскад», конструкция которого объединяет операцию основной и пересортичной ВС в одном аппарате, получен концентрат с содержанием Fe_{общ.} 67,8-69% при выходе 26-32,77% и извлечении 30,43-35,91%.

Выведение в «голове» процесса методом ВС кондиционного по качеству концентрата и существующий в настоящее время резерв производительности I стадии измельчения позволят увеличить производительность предприятия по исходной руде не менее, чем на 20-25%, что обеспечит получение дополнительного концентрата. В настоящее время принято решение продолжить работы по данному направлению.

Проведённые испытания в ноябре 2019 г. по определению целесообразности применения винтовых сепараторов в технологии обогащения железной руды Кимкано-Сутарского ГОКа (КС ГОК) дали положительный результат.

В результате испытаний на песках первой стадии ГЦ был получен железосодержащий концентрат с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ 65,78% (выход продукта составляет 8,65%, извлечение 18,15%). Показатели обогащения слива первой стадии ГЦ – железосодержащий концентрат, в котором содержание $Fe_{\text{общ}}$ составило 69,15%, выход продукта – 4,88% при извлечении в него ценного компонента 10,73%.

Результаты технологического опыта на магнитном продукте первой стадии ММС показывают, что при одной стадии обогащения на ВС возможно получить 21,60% кондиционного продукта с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ 65,59% удовлетворяющего ТУ КС ГОКа (качество товарного продукта ГОКа – 65,8%).

Анализ результатов испытаний на сливе второй стадии ГЦ показал возможность выделения готового концентрата с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ 66,08% при его извлечении 19,67% и при выходе 14,46%.

Таким образом, подтверждена перспективность применения винтовых сепараторов в технологии обогащения железной руды КС ГОК.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о целесообразности использования винтовой сепарации в технологии обогащения железорудного сырья. В настоящий момент винтовые сепараторы производства компании «Спирит» уже нашли свое применение на Магнитогорском МК (в новом цехе дообогащения шламов).

Список использованных источников

1. Кармазин В.В., Синельникова Н.Г. Совершенствование технологии обогащения железосодержащих руд КМА //ГИАБ, 2009 г.
2. Патковская Н.А., Тасина Т.П. Модернизация технологии обогащения железосодержащих руд Северо-Запада России //Обогащение руд, 2011, №1.
3. Хогуля М.С., Сытник М.В., Конторина Т.А. Совершенствование технологии гравитационного разделения гематитсодержащих руд //ГИАБ, 2014.
4. Чантурия В.А., Гзогян Т.Н., Прокопьев С.А. и др. Перспективы применения гравитационных методов в схемах обогащения железных руд //Материалы международного совещания «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья», ч. 1, Апатиты, 2007, - С 182-185.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УСТРОЙСТВА ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО СЕПАРАТОРА НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Терещенко С.В., Шibaева Д.Н., Шумилов П.А., Власов Б.А., Булатов В.В.

*Горный институт – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр
Российской академии наук», г. Апатиты, Россия, e-mail: Sertereshchenko@mail.ru*

Abstract. The paper presents the rationale for the optimal channel shape of the vibrofeeder tray of the radiometric separator, providing a uniform supply of pieces to the irradiation and registration zone, and the minimum time they pass along the surface of the tray.

Минерально-сырьевая база России является одним из её основных стратегических потенциалов. Состояние и качество твердых полезных ископаемых постоянно изменяются, и характер этих изменений зачастую носит отрицательную динамику, характеризующуюся увеличением объемов рудной массы с низким содержанием полезного компонента, обусловленным геолого-структурными особенностями месторождений и применяемой технологией отработки запасов, сопровождающейся

включением в добытую рудную массу больших объемов разубоживающих пород. Переработка такой руды требует совершенствования подходов к рудоподготовке - использования процесса предконцентрации посредством радиометрических сепараторов.

Поскольку спрос на продукцию горных предприятий остается на прежнем уровне, то в условиях снижения качества извлекаемых запасов для обеспечения потребностей общества необходимо добывать и перерабатывать большее количество горной массы, важным параметром устройств разделения становится производительность.

Производительность радиометрических сепараторов определяется рядом факторов: во первых свойствами минерального сырья (временем развития физического явления в сепарируемых кусках рудной массы, крупностью разделяемого материала), во вторых конструктивными особенностями сепаратора (шириной зоны облучения и регистрации, определяющей плотность потока кусков, скоростью подачи кусков рудной массы в зону облучения и регистрации, скоростью работы исполнительных механизмов, непосредственно реализующих процесс разделения, скоростью обработки зарегистрированных сигналов).

Система транспортирования кусков рудной массы - один из основных узлов радиометрического сепаратора, направленный на реализацию заданного технологического режима сепарации, обеспечивающий формирование последовательного движения кусков рудной массы друг за другом в зону анализа и определения в них содержания полезного компонента (ПК), и максимальную производительность процесса эффективного разделения горной массы на рудную и породную составляющие.

Сравнительными теоретическими и экспериментальными исследованиями, реализованными посредством имитационного моделирования в среде RockyDEM, показано влияние геометрии лотка вибропитателя радиометрического сепаратора на траектории перемещения кусков от классифицирующего устройства (колосникового грохота, встроенного в транспортирующий вибропитатель) до зоны облучения и регистрации, время их прохождения по поверхности лотка вибропитателя, и соответственно производительность процесса разделения рудной массы на рудную и породную составляющие.

Рассмотрены три формы лотка – прямоугольная, параболическая и треугольная. Установлено, что движение кусков по наклонному лотку прямоугольного профиля является практически прямолинейным и описывается уравнением

$$x = g(\sin\alpha - \mu\cos\alpha) \left(1 - e^{-\left(\frac{z-a}{b}\right)k} + \frac{z-a}{kb}\right),$$

где: g – ускорение свободного падения; μ – коэффициент трения; k – коэффициент пропорциональности; α – угол наклона лотка к оси x .

Распределение кусков рудной массы по ширине канала, определяющее разброс траекторий относительно его центральной оси, зависит от точки схода куска с разгрузочного питателя (рисунок 1). Для описания траектории движения куска по наклонному лотку параболического профиля предложена математическая модель, демонстрирующая криволинейный маятниковый характер движения тела с затухающей амплитудой к концу лотка (рисунок 2):

$$z(t) = H - \frac{\lambda}{2m} t^2 \left[\sin \left\{ a \left(\frac{1}{\gamma} - e^{-\varepsilon t} \frac{1}{\gamma} \left\{ \sin\alpha [\cos(\delta t) \sin\alpha + 1] + \frac{\varepsilon}{\delta} \cos\alpha \cdot \sin(\delta t) \right\} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{g\{\cos\varphi(t) + g[\dot{\varphi}(t)]^2 \sin\varphi(t)\}}{\{[\dot{\varphi}(t)]^4 - [\ddot{\varphi}(t) + 2\varepsilon\dot{\varphi}(t)][1 + 2\varepsilon\dot{\varphi}(t)]\}} \right\}^2 + \cos(\alpha) \right]$$

где H – максимальная высота борта канала; λ – нормальная реакция; m – масса тела; t – время; $\gamma = \mu/m$; μ – коэффициент трения; $\varepsilon = k/2m$; α – угол наклона лотка к оси x ; g – ускорение свободного падения; $\varphi(t)$ – закон изменения угла β ; β – угол между вектором силы тяжести и касательной к профилю канала лотка.

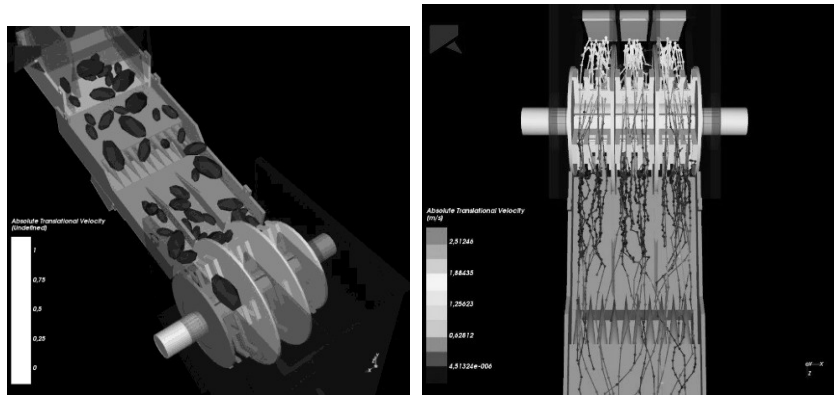


Рисунок 1. Моделирование процесса перемещения кусков рудной массы по лотку с прямоугольной формой канала в среде RockyDEM

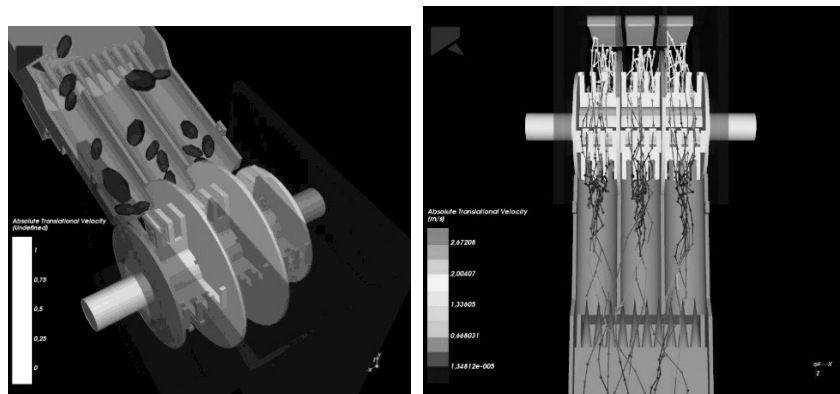


Рисунок 2. Моделирование процесса перемещения кусков рудной массы по лотку вибропитателя с параболическим профилем канала в среде RockyDEM

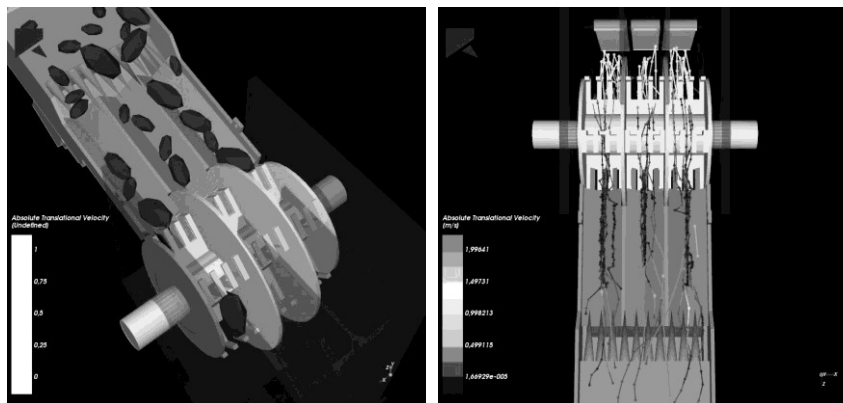


Рисунок 3. Моделирование процесса перемещения кусков рудной массы по лотку вибропитателя с треугольным профилем канала лотка в среде RockyDEM

Движение тела по наклонному лотку с треугольной формой канала, ограничивающей вертикальное перемещение по его бортам, минимизирует разброс траектории относительно центральной оси канала, обеспечивая движение однорядного потока кусков рудной массы по траектории близкой к прямолинейной (рисунок 3).

Отмечено, что такая форма канала способствует повышению скорости перемещения по нему кусков и соответственно росту в 1,5 раза производительности радиометрического сепаратора по сравнению с параболической формой канала лотка при других неизменных условиях работы узлов сепаратора.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТАДИЙНОГО КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗАБАЛАНСОВЫХ И БЕДНЫХ РУД МАЛМЫЖСКОГО МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ*

*Рассказов И.Ю., Рассказова А.В., Конарева Т.Г., Лаврик А.В., Сорокин А.А.
ФГБУН Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: annbot87@mail.ru*

Abstract. Theoretical and experimental research of the multi-stage leaching of gold and copper from low-grade oxidized and refractory primary ores of the Malmyzh deposit are performed. Column leaching of oxidized ores provided 90.75 and 87% recovery of gold and silver. At this stage of the experimental research 35%, recovery of copper and 81% silver recovery from primary refractory ores was achieved by combined non-cyanide activated leaching.

Малмыжское месторождение — это перспективное месторождение меди мирового класса, расположенное в Нанайском районе Хабаровского края. Малмыжское месторождение было открыто в 2006 году. Запасы месторождения составляют 1,3 млрд тонн руды. Балансовые запасы Малмыжского месторождения оцениваются в 5,156 млн тонн меди и 278 тонн золота. Оператор освоения месторождения — ООО «Амур Минералс», входящий в группу «Русская медная компания» (РМК). К 2023 году РМК планирует построить на месторождении современный горно-обогащительный комбинат мощностью переработки 56 млн тонн руды в год. Одним из основных продуктов производства Русской медной компании является медный концентрат, большая часть которого поступает на медеплавильный завод «Карабашмедь», на котором производят черновую медь.

Например, на Михеевском ГОКе флотационный медный концентрат и окисленные руды планируется перерабатывать в автоклавном комплексе. В результате переработки медного концентрата в катодную медь, оптимизируются транспортные издержки и производится продукт с большей добавленной стоимостью. Автоклавное производство обеспечивает извлечение меди до 98,5%, в то время как извлечение при пирометаллургической переработке составляет 94 – 96%. В настоящий момент катодная медь производится РМК в АО «Кыштымский медеэлектролитный завод», в цехе электролиза применяются технологии компании Outotec. Применение автоклавной технологии для переработки медных руд и концентратов в опытно-промышленных и промышленных масштабах началось в 1980-х годах в Австралии и США.

Инновационные технологии добычи и обогащения полезных ископаемых, которые будут внедрены на Малмыжском месторождении, обеспечат максимальную экологическую безопасность производства.

Основной процесс обогащения цветных металлов – флотация. С применением флотации в настоящее время перерабатывают 90% руд цветных металлов. Комбинированные технологии с включением обогащительных и металлургических процессов используют при переработке сложных по составу, труднообогатимых руд цветных металлов. Гидрометаллургические процессы, применяемые в комбинированных схемах, наиболее перспективны при переработке окисленных, смешанных и низкосортных сульфидных руд, бедных концентратов и промпродуктов. Например, применительно к труднообогатимым окисленным медным рудам разработаны и осуществлены в промышленном масштабе различные варианты серноокислотного, хлоридного и аммиачного выщелачивания меди и перевода меди в раствор. Перспективно также применение методов кучного выщелачивания с экстракционным извлечением меди из раствора. Данный подход обеспечит вовлечение в переработку забалансовых руд и замкнутый цикл производства без сточных вод и отходящих газов.

В данной работе обоснована целесообразность стадийного гидрометаллургического извлечения золота и меди из бедных окисленных и упорных первичных руд. Выщелачивание ценных компонентов методом кучного выщелачивания рассматривается в качестве одной из ветвей комбинированной схемы обогащения. Проведены сравнительные испытания стандартной цианидной схемы гидрометаллургического извлечения золота с альтернативными нецианистыми реагентами. Активационные воздействия (электрохимические и фотохимические) применялись для интенсификации процессов выщелачивания. Стандартное серноокислотное извлечение меди методами

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-03196

выщелачивания также тестировалось в активационном варианте. Дополнительно для повышения эффективности процесса в активированные сернокислотные растворы вводились окислители.

Сильное депрессирующее действие на цианирование золота и серебра оказывают минералы меди (халькозин, азурит, малахит и др.), на растворение которых расходуется от 2,3 до 3,4 кг NaCN на 1 кг меди. Большинство медьсодержащих минералов не проявляет восстановительных свойств, в некоторые из них, содержащие Cu^{2+} , являются окислителями и разрушают цианид с выделением дициана $(\text{CN})_2$. Повышенные концентрации меди в растворах могут вызвать образование на поверхности золотин химических пленок, представляющих собой предположительно комплексные цианиды меди с золотом, серебром и простой цианид меди. Пористые или частичные покрытия поверхности золотин тормозят процесс выщелачивания золота, а сплошные или плотные пленки препятствуют его осуществлению.

С целью поиска регламентных схем выщелачивания ценных компонентов из окисленных золотомедных руд были проведены сравнительные исследования по выщелачиванию золота из окисленных руд с применением различных реагентных схем.

Было установлено, что наиболее эффективным является вариант с сернокисотно-пероксидным предокислением и последующим активационным хлоридным выщелачиванием благородных металлов. Разработанный способ выщелачивания золота из упорных руд был запатентован ИГД ДВО РАН (патент на изобретение RU 2647961). На рисунке 1 изображена динамика выщелачивания благородных металлов из бедной руды месторождения Малмыж.

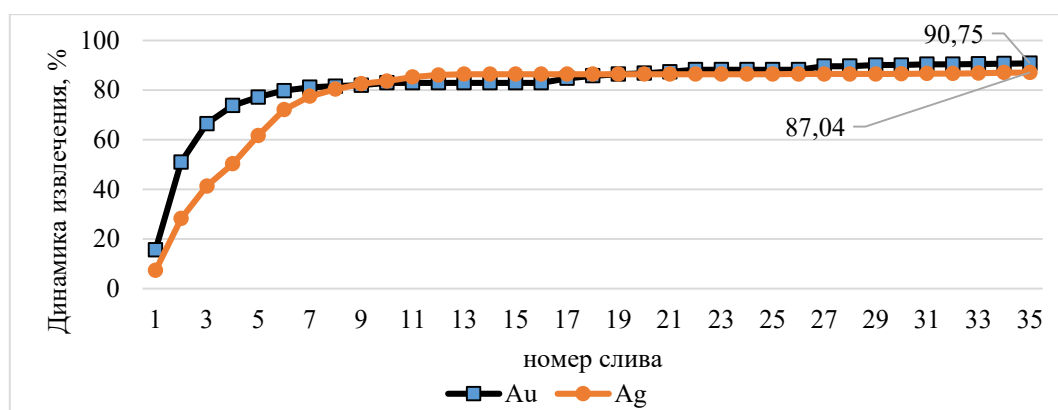


Рисунок 1. Динамика выщелачивания золота и серебра из окисленных руд месторождения Малмыж

Технологические исследования первичной руды выявили ее упорность. Проведена серия экспериментов по выщелачиванию меди и серебра из первичных медно-порфировых руд месторождения Малмыж брекчиевого и диорит-порфиритового типов. Минералогическим анализом в пробах этих руд выявлены халькопирит, пирит, борнит, ковеллин, халькозин, отмечается присутствие магнетита, сфалерита, молибденита. Рудные минералы образуют вкрапления, агрегатные обособления, микро- и тонкие прожилки 0,01-0,2 мм в кварцевых, альбит-кварцевых и хлорит-кварцевых метасоматитах.

Главными рудными минералами являются халькопирит и пирит. Формы выделения этих минералов агрегатные, с тесным взаимным прорастанием и вкрапленные. Основным медным минералом является халькопирит. Динамика выщелачивания золота, меди и серебра из первичных диорит-порфириковых руд месторождения Малмыж представлена на рисунке 2.

Первичное предокисление руды в данном эксперименте проведено электрофотоактивированным азотнокисло-нитритным раствором. На первой стадии проводилось орошение активным хлоридным раствором с целью растворения и перевода благородных металлов в хлоридные комплексы. Последующее сернокислотное выщелачивание было нацелено на извлечение меди.

Для бедных первичных диорит-порфириковых руд с рядовым содержанием меди и серебра и низким (порядка 0,2-0,4 г/т) содержанием золота, экспериментально доказана принципиальная возможность перколяционного выщелачивания этих металлов хлоридно-гипохлоритными электрофотоактивированными растворами. В формируемых при перколяционном выщелачивании продуктивных растворах содержание меди через 14-15 суток достигает пиковых значений. В растворах медь присутствует в форме хлоридных или, возможно, на промежуточной стадии- хлоридно-сульфатных комплексов. Отмечается, что при достижении определенного уровня содержания меди в

продуктивном растворе (конкретно, для исследуемой пробы порядка 530-550 мг/л), вследствие снижения градиента концентраций в поровом и продуктивном растворах, проявляется эффект диффузионного торможения. После возобновления орошения руды в перколяторе активными хлоридно-гипохлоритными растворами, наступает период стабильного выщелачивания меди и планомерный прирост ее извлечения. Установлено, что дальнейшее выщелачивание меди может осуществляться обычным сернокислотным раствором.

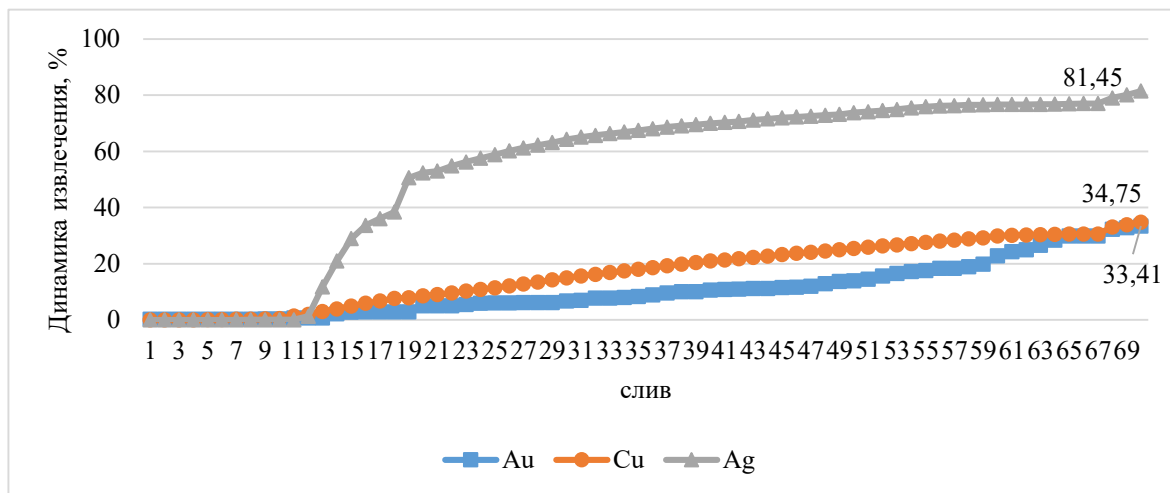


Рисунок 2. Динамика выщелачивания золота, меди и серебра из первичных диорит-порфировых руд месторождения Малмыж

Таким образом, окисленные руды являются благоприятными для процессов кучного выщелачивания. На основе физико-химического моделирования перколяционного выщелачивания золота и меди из забалансовых руд зоны окисления Малмыжского месторождения установлена возможность и экономическая целесообразность стадийного кучного выщелачивания этих металлов (достигнуто извлечение золота на уровне 90-93% и серебра на уровне 70-75% безцианидными растворами из дробленых до крупности -10 мм руд при возможности последующего извлечения меди). На данном этапе исследования достигнуто 35%-е извлечение меди и 81% извлечения серебра из первичных упорных руд.

ОБОСНОВАНИЕ СХЕМЫ ЦИКЛОВОГО ВОДООБОРОТА ПРИ ФЛОТАЦИОННО-БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОМПРОДУКТОВ

Пестряк И.В.¹, Морозов В.В.¹, Жаргалсайхан Э.²

¹ Научно-исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия, e-mail: dchmggu@mail.ru

² Горная корпорация «Эрдэнэт», г. Эрдэнэт, Монголия, e-mail: zul479@mail.ru

Abstract. In inter-cycle flotation it is proposed to conduct conditioning of recycled water with lime additives to pH = 10.4-10.5. It is shown that the increase in pH of the medium in the operation of thickening -declaiming leads to an increase in the density of the condensed product, reduce losses with drain, the reduction of pH in the leaching operations and increase copper recovery.

Принципиальная схема комбинированной переработки промпродуктов схемы коллективной медно-молибденовой флотации включает операции классификации и доизмельчения промпродукта до крупности 72-80% класса -74 мкм, основной, перечистой и контрольной промпродуктовой флотации, сгущения (дешламации) хвостов контрольной промпродуктовой флотации и их биогидрометаллургической переработки, включающей выщелачивание, экстракцию и электролиз обогащенного медью раствора. Для снижения расхода свежей воды была исследована схема с локальным поцикловым водооборотом,

включающим подачу осветленного слива операции сгущения - дешламации в операцию доизмельчения промпродукта.

При проведении укрупненных лабораторных исследований переработки промпродукта цикла коллективной флотации использовалась усредненная проба, полученная при переработке руды текущей добычи и состоящая из хвостов 1-й перечистки коллективного медно-молибденового концентрата и концентрата контрольной коллективной медно-молибденовой флотации.

Для определения рациональных режимов обогащения были поставлены лабораторные опыты по схеме с классификацией, доизмельчением и флотацией промпродукта с последующей бактериально-сернокислотной переработкой хвостов промпродуктовой флотации, рН флотации изменяли в диапазоне 9,8 – 11.

Зависимости извлечения меди в концентрат и хвосты промпродуктовой флотации от рН водной фазы носят схожий характер с аналогичными зависимостями в коллективном цикле. Анализ результатов лабораторных флотационных опытов по критерию селективности разделения, рассчитываемому как разность извлечений меди и пиритного железа, позволяет принять интервал рН от 10,3 до 10,6 при крупности измельчения промпродукта от 73 до 76% класса -74 мкм как граничные условия, обеспечивающие рациональную глубину его обогащения по схеме, предполагающей последующую переработку отходов промпродуктовой флотации биогидрометаллургическим способом.

Дальнейшие исследования промпродуктового цикла флотации проводились по технологической схеме, предусматривающей использование замкнутого водооборота (рисунок 1).

Проведенные исследования показали, что при отстаивании оборотной воды промпродуктового цикла наблюдается ее подкисление и уменьшение рН до 9,8-10,0 (таблица 1). Это ведет к снижению рН в операциях основной, контрольной и перечисточной флотации до 9,8–10,2. В водной фазе пульпы и оборотной воде обнаруживаются небольшие концентрации ионов меди и железа.

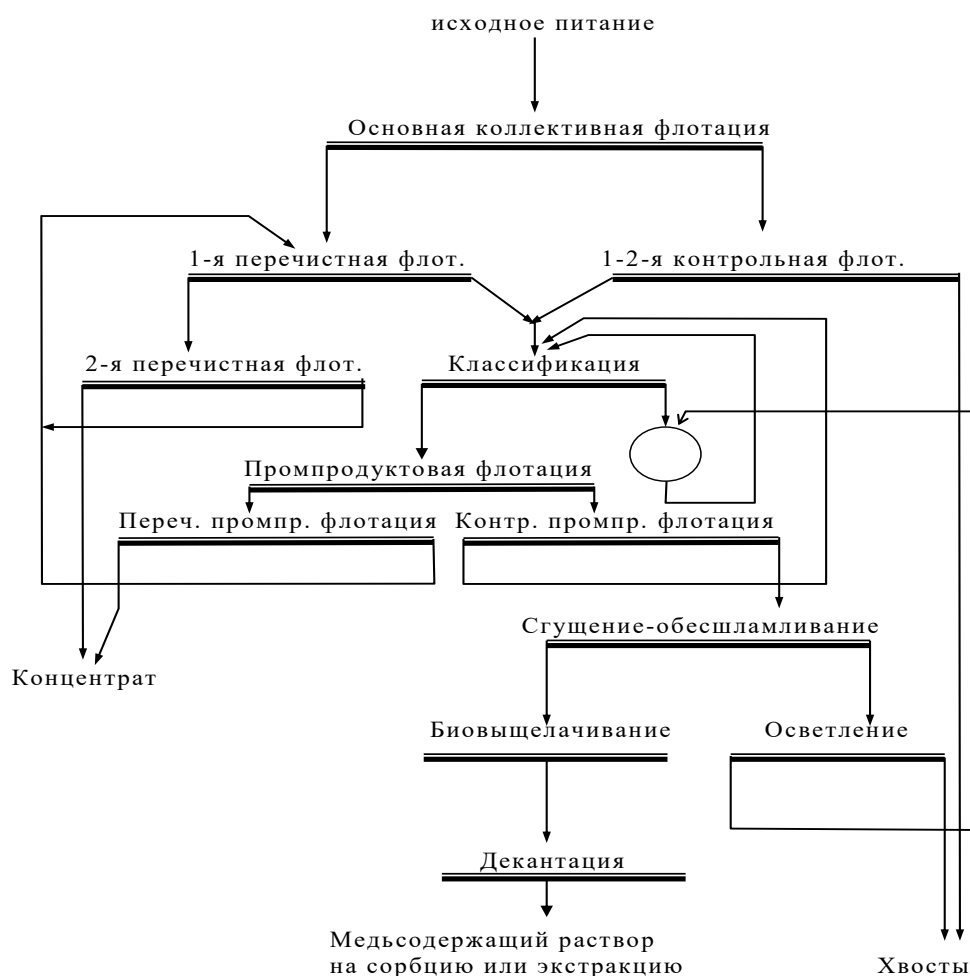


Рисунок 1. Принципиальная схема переработки промпродукта с применением замкнутой схемы локального поциклового водооборота

Как видно из рисунка 2 подкисление жидкой фазы пульпы в операциях измельчения и флотации промпродуктового цикла, как и ее чрезмерное подщелачивание, при использовании поциклового водооборота приводит к снижению селективности флотации. Снижение показателей флотации при колебаниях рН оборотной воды поставило задачу кондиционирования водной фазы поциклового водооборота. Флотацию промпродукта необходимо проводить при рН 10,3-10,4. Для этого в операции доизмельчения щелочность среды должна быть несколько выше и составлять 10,4-10,5. За счет повышения щелочности среды увеличивается скорость окисления пирита и затрудняется активация вновь образованной поверхности минерала ионами меди.

Таблица 1 - Параметры ионного состава в продуктах схемы переработки хвостов промпродуктовой флотации

Операции	Параметры			
	дебит водной фазы, м ³ /ч	рН среды	концентрация ионов меди, мг/л	концентрация ионов железа, мг/л
Сгущение	2500	9,2-10,2	1,3-3,0	1,2-5,0
Осветление	2120	10,3-10,5	Менее 0,1	Менее 0,2
Измельчение	2570	10,3-10,4	Менее 0,1	Менее 0,2
Флотация	2570	10,3-10,4	Менее 0,1	Менее 0,2

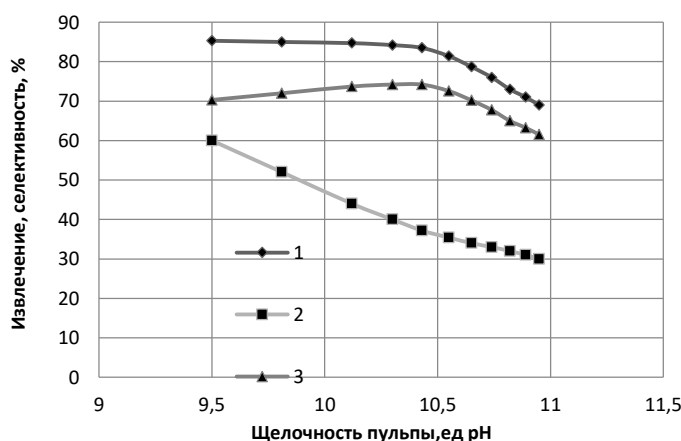


Рисунок 2. Зависимости извлечения металлов в концентрат промпродуктовой флотации от величины рН в доизмельчении: 1 – меди; 2 – пиритного железа; 3 – селективность флотации

Другим важным фактором является рН и плотность продукта, поступающего на выщелачивание. Избыточное содержание влаги ведет к снижению рН среды или увеличению расхода серной кислоты.

Увеличение рН среды в операции сгущения - дешламации ведет к увеличению плотности сгущенного продукта. Несмотря на некоторое увеличение рН водной фазы сгущенного продукта, снижение его плотности вызывает снижение рН водной фазы в операции выщелачивания.

Таблица 2 - Основные технологические параметры промпродуктового цикла флотации

№	Операции	Параметры			
		Содерж. кл. - 74 мкм, %	Расход извести, кг/т	рН пульпы	Плотность пульпы, % тв.
1	Классификация	72-75		10,0-10,2	36-38
2	Доизмельчение песков	68-70	0,1-0,15	10,3-10,4	65
3	Основная промпродуктовая флотация	72-75		10,3-10,4	42-45
4	Контрольная флотация			10,1-10,3	40-44
5	Перечистная флотация		0,1-0,15	10,3-10,4	40-45
6	Сгущение и обесшламливание	-	0,1-0,15	10,4-10,5	56-58

Предложенный режим включает добавление извести как в доизмельчение песков и перечистную флотацию, что было предусмотрено ранее действующим технологическим регламентом, так и в операцию осветления оборотной воды. Выбранный режим операции сгущения - дешламации обеспечил увеличение плотности сгущенного продукта, снижение потерь со сливом и повышение извлечения меди.

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА
АО «АЛМАЛЫКСКИЙ ГМК»**

Холикулов Д.Б.¹, Нормуротов Р.И.², Болтаев О.Н.¹, Муносибов Ш.М.¹

¹Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета,
г. Алмалык, Республика Узбекистан, e-mail: doniyor_xb@mail.ru

²ГП Навоийский горно-металлургический комбинат, г. Навои, Республика Узбекистан

Abstract. The aim of the study is to develop effective and environmentally friendly technologies for the extraction of metals from technological solutions of metallurgical production, providing an increase in the production of non-ferrous metals and solving the problem of environmental protection.

В настоящее время актуальной становится проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, поступление которых имеет как естественное, так и техногенное происхождение.

С целью снижения отрицательного воздействия на окружающую среду многие металлургические предприятия переходят на гидрометаллургическую схему переработки сырья. Однако традиционное выщелачивание различными методами отличается низким извлечением металлов. Кроме того, при использовании традиционных гидрометаллургических методов переработки сырья образуется огромное количество отходов, которые очень сильно загрязняют окружающую среду и ухудшают экологическую обстановку.

Экологический вопрос является основной причиной разработки и внедрения инновационных методов переработки металлосодержащего сырья, которые являются менее энергозатратными и более экологически безопасными. Для повышения экологичности производства необходимо расширять имеющуюся ресурсную базу за счет накопившихся производственных отходов и технологических растворов производства.

Выбор метода обеззараживания сточных вод металлургического производства осуществляют на основании качества очищенных сточных вод, условий поставки, хранения и расхода реагентов. Кроме того, выбор метода обеззараживания определяется не только технико-экономическими показателями, но и экологическими требованиями.

Известны многочисленные методы очистки технологических сточных вод: озонирование, хлорирование, нейтрализация, γ -облучение, УФ-облучение, химические методы.

Обеззараживание технологической сточной воды озоном имеет преимущества перед другими методами. При добавлении озона в воду происходит окисление неорганических и органических веществ, обуславливающих цветность и запах, за счет высокой окислительной способности озона. При этом в воду не вносятся посторонние примеси и не образуются вредные для окружающей среды соединения. В реакциях разрушения органических и неорганических соединений участвуют и свободные радикалы, образующиеся при разложении озона в воде.

Широкое применение озона связано с его потенциально меньшей опасностью для сточных вод: остаточный растворенный в воде озон полностью разлагается за 7-10 мин и не поступает в водоем.

Использование озона для обработки сточных вод имеет двойную цель: обеспечение обеззараживания сточных вод и улучшение качества очищенной воды. Окислительное действие озона основано на выделении атомарного кислорода, который значительно активнее молекулярного кислорода O_2 .

Объектом исследования являются техногенные образования в виде металлосодержащих технологических растворов медного производства, а также растворов и кеков цинкового производства: маточные растворы цеха производства редких металлов (ЦПРМ), кислые стоки купоросного цеха, промывные растворы (после промывки технологических газов) серноокислотного цеха (СКЦ) и Медеплавильного завода (МПЗ), кеки после выщелачивания цинковых огарков и промывные растворы серноокислотного цеха цинкового завода (СКЦ ЦЗ) АО «Алмалыкский ГМК».

До настоящего времени маточные растворы не утилизируются из-за отсутствия эффективной технологии извлечения металлов из растворов с высоким содержанием серной кислоты.

Потери металлов со сбросными маточными растворами достигают, т/год: 4-8 Mo, 140-150 Ni, 40-45 Cu, 30-35 Zn. Объем стоков: промывной раствор СКЦ МПЗ - 100÷120 м³/час; промывной раствор СКЦ ЦЗ - 90÷95 м³/час; маточные растворы ЦПРМ МПЗ - 2÷5 м³/сутки; кислые стоки купоросного цеха МПЗ - 50 м³/сутки.

Реакции взаимодействия озона с компонентами, находящимися в сточных водах мало изучены, исходя, из этого при разработке технологии озонирования сточных вод необходимо провести предварительные технологические исследования.

Разработка и использование технологий с применением озона основаны на высокой реакционной способности озона и его способности быстро разлагаться, не образуя побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду. Единственным недостатком является относительно высокая стоимость озона. Однако с созданием новых энергосберегающих конструкций озонаторов и ужесточением экологических требований по отношению к традиционно применяемым химическим реагентам методы озонирования в настоящее время становятся конкурентоспособными.

Расход озона на разрушение загрязняющих веществ в сточных водах зависит от многих факторов: концентрация озона, рН водной среды, способ смешения, концентрация вредных веществ, продолжительность контакта озono-воздушной смеси с обрабатываемыми сточными водами и др.

При диспергировании озона в воде протекают два основных процесса - окисление и дезинфекция. Кроме того, происходит значительное обогащение воды растворенным кислородом. Ионы металлов после процесса озонирования осаждаются в форме нерастворимых осадков.

Озонирование сточных вод представляет собой процесс абсорбции, сопровождающийся необратимой химической реакцией в жидкой фазе. Вследствие химической реакции движущая сила возрастает, и процесс протекает быстрее, нежели в случае простой физической абсорбции.

Процесс образования озона состоит из нескольких этапов и более 50 реакций, связанных с образованием озона и его разложением, без протекания которых получение озона невозможно.

С целью повышения экономической эффективности процесса озонирования, необходимо осуществить процесс так, чтобы при малом промежутке времени сточные воды максимально абсорбировали смесь озона с воздухом. Полученный осадок после процесса озонирования, подвергается химическому анализу и, исходя из состава осадка, направляется на извлечение металлов по традиционной схеме на цинковый или медеплавильный завод АО «Алмалыкский ГМК». Очищенная вода используется для технологических нужд.

Опыты проводились подачей озонозооной смеси в установку с расходом 2,5 г/л. Начальные значения рН среды в пределах 2-5. Температура технологических растворов поддерживалась на уровне 20°С.

Результаты изменений концентрации ионов металлов в зависимости от рН среды технологического раствора представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты полупромышленных испытаний очистки кислых стоков купоросного цеха

рН р-ра	Содержание в растворе после очистки озонном, мг/дм ³					Выход осадка, г/дм ³	Степень очистки сточных вод, %				
	Ni	Cu	Zn	Fe ⁺²	Fe ⁺³		Ni	Cu	Zn	Fe ⁺²	Fe ⁺³
1	1632	9,2	0,35	8,8	0,32	6,55	86,9	78,6	65	26	96
2	1298	7,5	0,25	8,0	0,08	7,6	89,6	73,7	75	34	99
3	297	1,8	0,06	4,3	сл.	9,4	97,6	94,8	94	64	100
4	290	1,7	0,02	0,96	сл.	9,8	97,7	95,1	98	92	100
5	288	1,6	0,02	0,1	сл.	10,1	97,7	95,4	98	98	100

Из результатов экспериментальных исследований следует, что максимальное извлечение металлов в осадок наблюдается в начальный период процесса. Степень очистки металлов составляет 96-98%.

Также были проведены эксперименты по очистке кислых стоков купоросного цеха МПЗ и промывных растворов СКЦ ЦЗ озонном (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты очистки кислых стоков купоросного цеха и промывных растворов

Содержание в промывных растворах СКЦ ЦЗ, мг/дм ³		рН р-ра	Содержание в растворе после ионной флотации промывных растворов СКЦ ЦЗ, мг/дм ³					Степень очистки сточных вод, %				
			Mo	Cu	Zn	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mo	Cu	Zn	Fe ⁺²	Fe ⁺³
Mo	0,27	1	0,11	2,2	17,2	1,8	0,06	59,26	88,42	64,9	28	96,25
Cu	19,0	2	0,09	0,76	12,2	1,6	0,04	66,67	96,0	75,1	36	97,5
Zn	49,0	3	0,02	0,2	3,0	0,9	0,03	92,59	98,95	93,88	64	98,13
Fe ⁺²	2,5	4	0,01	0,2	0,5	0,2	0,03	96,3	98,95	98,98	92	98,13
Fe ⁺³	1,6	5	0,01	0,2	0,5	0,1	0,03	96,3	98,95	98,98	96	98,13

Таблица 3 - Концентрация металлов в сточной воде до и после процесса озонирования

Металл	Концентрация, мг/л			
	сточные воды	после озонирования	ПДК	2 категория ГОСТ 9.314
Медь, Cu ²⁺	5-30	<0,04	0,004	0,3
Никель, Ni ²⁺	5-30	<0,01	-	1,0
Цинк, Zn ²⁺	5-30	<0,01	0,03	1,5
Хром, Cr ³⁺	5-30	<0,01	0,4	0,5
Железо, Fe ³⁺	5-30	<0,01	0,4	0,1
Алюминий, Al ³⁺	5-30	<0,01	-	(0,5)
Свинец, Pb	5-30	<0,01	0,06	(0,03)
Кадмий, Cd ²⁺	5-30	<0,04	0,003	0,01
Сульфаты, SO ₄ ²⁻	800-1000	<30	100	50
Хлориды, Cl ⁻	100-200	<4	300	35
Нефтепродукты	5-30	<0,01	0,3	0,3

Сточные воды после процесса озонирования по качеству отвечают предъявляемым требованиям ПДК за счет достижения высокой степени очистки воды (до 99%) от металлокатионов меди, цинка, железа, никеля, свинца, кадмия и др. (таблица 3).

Условия проведения опытов: концентрации озона 6 мг/л, его расход 0,1-0,15 г/л, температура растворов 20°C, продолжительность очистки 60 мин.

В результате проведенных исследований установлено, что степень очистки сбросных растворов металлургических производств зависит от значений pH раствора и при значениях pH 3-5 достигается практически полное осаждение ионов металлов в виде осадка. Озонирование может быть использовано для удаления из сточных вод солей ряда тяжелых металлов: сульфатов, карбонатов металлов и др.

Экспериментально установлено, что при обработке сточных вод озоном в течение 60 мин концентрация металлов (Fe, Zn, Cu) уменьшается до уровня <0,01 мг/л, что на порядок ниже ПДК металлов в воде, тем самым снижается экологический ущерб окружающей среде.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ УРАЛА

Корекина М.А., Насыров Р.Ш., Зайнуллина Р.Т.

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук, г. Миасс, Россия, e-mail: maria@mineralogy.ru

Abstract. The paper considers a complex scheme for processing metasomatic quartzites of the East-Ufalei zone. It was found that the values of chemical purity of enriched quartz concentrates from quartzites correspond to the indicators of IOTA (Unimin) quartz and HPQ quartz.

Кварц высокой степени чистоты является сырьем для наукоемких отраслей промышленности, связанных с производством тиглей, линз, зеркал, волоконно-оптических кабелей, труб для ртутных и галогенных ламп, химической посуды т.д. В качестве исходного сырья используется высокочистая кварцевая крупка глубокого обогащения, с суммарным содержанием элементов-примесей менее 50 ppm (марка HPQ) [1]. В последние годы в связи с истощением источников традиционного кварцевого сырья большое внимание уделяется нетрадиционным объектам, к которым относятся месторождения кварцитов, гранитов т.д. Многочисленные успешные исследования в данной области и положительный опыт использования аляскитовых гранитов американской фирмой Unimin позволяют с использованием эффективных схем обогащения получать из нетрадиционных источников концентраты высокой степени чистоты [2-5].

Основной задачей при переработке нетрадиционных объектов является подбор эффективной схемы обогащения, основанный на технологических особенностях кварцсодержащих объектов. К технологическим особенностям относят показатели, определяющие эффективность процесса обогащения, т.е. это наличие минеральных и флюидных включений, сорбированных примесей, также

структурных примесей внедрения и замещения, размеров зерен кварца, формы межзерновых границ, трещиноватости, наличия дислокаций т.д.

В процессе обогащения содержание минеральных и флюидных включений может быть снижено до долей и единиц ppm, однако их присутствие в следовых количествах в обогащенных кварцевых концентратах приводят к снижению их качественных характеристик. Содержание структурных примесей в кварце (таких как Na, Ca, Mg, Al, Ti, Cu, Mn, Fe т.д.), как правило, незначительно и составляет десятые доли ppm, но их удаление большая технологическая проблема, а сами примеси способны значительно изменять свойства конечных изделий.

В работе рассмотрено применение комплексной схемы обогащения, разработанной в Южно-Уральском центре минералогии и геоэкологии для метасоматических кварцитов Восточно-Уфалейской высокобарической зоны [6, 7]. Слюдистые кварциты макроскопически от светлых до темно-серых, сланцеватой и полосчатой текстуры. В шлифе структура лепидогранобластовая, местами гранобластовая с содержанием двух генераций кварца. Кварц первой генерации, с размером зерен 0.3 мм до 1.5 см, с извилистыми и ступенчатыми границами зерен. Содержит включения слюды, граната, турмалина и флюидные включения, размером до 5 мкм, образующие цепочечные и облачные включения. Вторая генерация кварца тонко- мелкозернистая с размером зерен 0.1-0.3 мм, без минеральных и флюидных включений.

Комплексная схема обогащения состоит из нескольких этапов. Первый этап представлен дроблением (истиранием) образцов до рабочей фракции $-0.315+0.2$ мм. Данный этап позволяет удалить часть минеральных и крупных флюидных включений, расположенных в межзерновом пространстве и вдоль трещин. Однако необходимо отметить возможное загрязнение кварцевой крупки, происходящее при механическом измельчении щебня в дисковых мельницах. Последующая трехкратная электромагнитная сепарация, выполненная на сепараторе ЭВС-10/05 производства Механобртехника (Санкт-Петербург), позволяет удалять из объема крупки электромагнитные минералы, такие как магнетит, ильменит, гидроокислы железа, аппаратное железо, появившееся в образцах при дроблении т.д.

Для вскрытия мелких флюидных включений, не удаленных в процессе дробления образцов, применяется этап термической декрепитации. Актуальность данного этапа обусловлена возможностью удаления из кварцитов, преобладающих в них мелких (до 5 мкм) флюидных включений.

Использование термической декрепитации позволяет вскрыть данные включения и удалить их из объема образцов. Для удаления оставшихся минеральных примесей в образцах, иногда образующих сростки с кварцем используются два последующих этапа – это этап агломерационной очистки и кислотное травление.

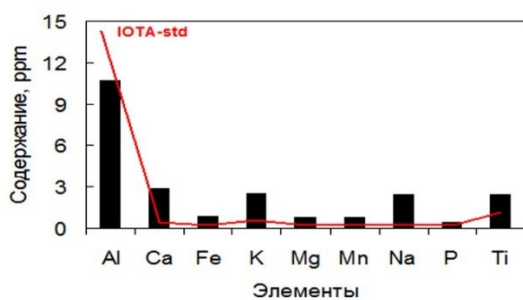


Рисунок 1. Средние содержания элементов-примесей в глубокообогащённой кварцевой крупке (ICP-MS спектроскопия)

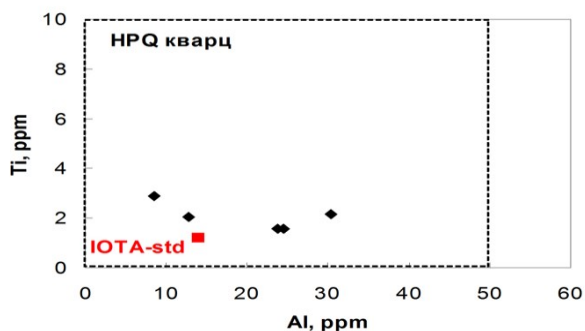


Рисунок 2. Концентрации Ti и Al в глубокообогащённых кварцитах (ICP-MS спектроскопия)

Таким образом, проведенные эксперименты по использованию комплексной схемы обогащения для метасоматических кварцитов позволили получить кварцевые концентраты высокой степени чистоты.

Первоначально был выполнен процесс агломерационной очистки, заключающийся в нагреве кварцевой крупки до температуры 1350°C. При нагреве крупки минеральные включения расплавляются, и образуют слипшиеся зерна, формирующие агломераты с минеральными включениями. В последующим данные агломераты удаляются из крупки ситовым рассевом. Вторым этапом удаления пленочных загрязнений и остаточного количества минеральных включений, является травление крупки в смеси плавиковой и соляной кислот в течение одного часа при температуре 90±10 °С. Данный этап позволяет удалять такие примеси как слюды, гранаты, полевые шпаты, турмалин, апатит т.д. Завершающими являются этапы промывки в дистиллированной воде до pH 6.7 и сушки при температуре 90±10 °С.

По результатам ICP-MS спектроскопических исследований полученной крупки было установлено, что проведенные технологические этапы обогащения позволили значительно снизить содержание примесей в кварце. Установлено, что полученные кварцевые концентраты по содержанию элементов-примесей близки к кварцу марки IOTA-std (рисунок 1).

На рисунке 2 показаны содержания Ti и Al в глубоко обогащённых кварцевых концентратах.

Полученные значения попадают в поле кварца HPQ и расположены близко к значению кварца марки IOTA-std.

Список использованных источников

1. Müller, A., Wanvik, J. E., Ihlen P.M. Petrological and Chemical Characterisation of High-Purity Quartz Deposits with Examples from Norway, in “Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics” J. Götze and R. Möckel Editors, Edirors. Springer Geology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Ch. 4. 2012.
2. IOTA® High Purity Quartz. URL: <http://www.iotaquartz.com>.
3. Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А. и др. Геологическое строение, петрография и минералогия месторождения кварцитов Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Разведка и охрана недр. 2015. № 7. С. 18-23.
4. Игуменцева М.А., Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н. и др. Кварцевые обособления в сланцах и амфиболитах Восточно-Уфалейской зоны как источник кварцевого сырья (Южный Урал) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 4. С. 588-597.
5. Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Игуменцева М.А. Результаты петрографического изучения кварцитов хребта Алабия как возможного источника кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2017. № 1. С. 19-25.
6. Насыров Р.Ш. Влияние отдельных операций технологии очистки природного кварца на качество его концентрата // Обогащение руд. 2012. № 4. С. 16-20.
7. Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V. Technology for Quality Assessment of Quartz Raw Materials. In: Votyakov S., Kiseleva D., Grokhovsky V., Shchapova Y. (eds) Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham, 2019. PP. 195-199.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА И КАЧЕСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА*

Чантурия Е.Л.¹, Миненко В. Г.²

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: elenachan@mail.ru

²ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН, Москва, Россия

Abstract. The results of experimental studies of the use of electrochemical and chemical-electrochemical effects in the processes of flotation and finishing of iron ore concentrates to improve the qualitative and quantitative indicators of iron ore processing are presented. High efficiency of electrochemical treatment of water and solutions of the cationic amine collector for intensification and increase of selectivity of reverse cationic flotation of ferruginous quartzites, as well as chemical-electrochemical leaching of the magnetite concentrate, which reduces the sulfur content in the concentrate to the requirements of the world market (less than 0.08%), has been established.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №11-05-00373-а

В настоящее время при обогащении железных руд актуальными задачами являются увеличение полноты извлечения железа и повышение качества железорудных концентратов, т. е. снижение содержания в них вредных примесей, таких как двуокись кремния, сера, фосфор и др. Это обусловлено как требованиями промышленности к производству экологически чистого металла без примесей серы и фосфора, пригодного для удовлетворения самых высоких требований, так и необходимостью существенного повышения конкурентоспособности конечной продукции горно-обогатительных комбинатов и металлургических предприятий РФ на мировом рынке.

Известно, что для повышения эффективности обогащения минерального сырья могут быть успешно использованы нетрадиционные методы, такие как энергетические и комбинированные воздействия на твердую и жидкую фазу пульпы. Минералы, имеющие в своей кристаллической решетке или на поверхности катионы железа, обладающего переменной валентностью, являются одним из самых перспективных объектов для применения электрохимических воздействий с целью направленного изменения поверхностных свойств и повышения контрастности этих свойств по отношению к порообразующим минералам. В связи с этим, для повышения эффективности флотационного обогащения железистых кварцитов и качества железорудных концентратов могут рассматриваться технологии электрохимической водоподготовки, электрохимической обработки реагентов и химико-электрохимического выщелачивания.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по оценке возможности использования электрохимического и химико-электрохимического воздействий в процессе флотации и химико-электрохимической доводки железорудных концентратов с целью повышения качественно-количественных показателей переработки железных руд.

Исследования проводились с использованием комплекса современных методов: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической микроскопии, аналитической электронной микроскопии, туннельной микроскопии, химического фазового анализа, ИК и УФ спектроскопии, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализа, потенциометрии, флотации и др.

Электрохимическую обработку оборотной воды (рН 9) проводили в бездиафрагменном электролизере объемом 0,4 л в режимах ($A \cdot \text{ч/л}$): 0,2; 0,4; 0,8, а также в диафрагменном электролизере (катодит). Флотировали 6 мин при рН 9,5 в лабораторной флотационной машине механического типа объемом 750 мл. В качестве реагентов использовали NaOH для создания щелочности, щелочной крахмал для депрессии минералов железа и амин как собиратель кварца. Электрохимически обработанная вода в соотношении оборотная вода: электрохимически обработанная вода = 0,6 : 1 подавалась во флотомашину перед подачей собирателя.

Электрохимическую обработку 0,1 % - го раствора собирателя проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке с нерастворимыми титановыми электродами с окисно-рутениевым покрытием.

Исследования по интенсификации обратной катионной флотации железистых кварцитов КМА с использованием электрохимических воздействий (ЭХО) проводились на существенно обогащенных фракциях магнетита и кварца, магнетитовом концентрате магнитного обогащения и пенном продукте основной флотации (хвостах).

По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание железа в исследованном магнетите составило 61,17 %, а SiO_2 в кварце – 90,79 %. Основные примеси в составе кварца – CaO (до 4,5 %), Fe_2O_3 (до 2 %) и Al_2O_3 (до 1 %). Основные примеси в составе магнетита – MgO (до 11 %), SiO_2 (до 2,5 %), Al_2O_3 (до 5 %), CaO (до 1,5 %). Для кварца характерны механические включения карбонатов, алюмосиликатов и минералов железа, а также железистые пленки и примазками на поверхности. Примеси в магнетите обусловлены преимущественно механическими включениями карбонатов, алюмосиликатов и кварца. При этом карбонаты и алюмосиликаты с одинаковой вероятностью присутствуют как в минералах железа, так и в кварце. При этом отмечается весьма высокое содержание алюмосиликатов, кварца и карбонатов в самом магнетите, что является причиной недостаточно высокого извлечения и относительно низкого качества магнетитового концентрата при переработке железистых кварцитов. Тончайшая вкрапленность минералов железа в кварц, а также загрязнение поверхности кварца пленками, корками и примазками гидроксидов железа снижает контрастность магнитных и поверхностных физико-химических и флотационных свойств кварца по отношению к магнетиту. Размер минеральных зерен магнетита и гематита колеблется от 5 до 60 мкм, что предопределяет необходимость тонкого измельчения для их наиболее полного раскрытия. Однако, получение магнетитового концентрата высокого качества, в том числе и методом флотации, затруднительно даже при измельчении до крупности 90 % – 0,044 мм.

Электрохимическая технология водоподготовки в бездиафрагменном электролизере позволяет получать для использования в технологическом процессе воду с заданными значениями pH и окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от режимов и условий обработки. Полученная после обработки вода является более реакционно-активной по сравнению с водой, аналогичные параметры которой созданы химическим путем, содержит в себе растворенные (кислород) и тонкодисперсные (водород) электролизные газы. При изменении pH водных систем от 3,63 до 10,6 при использовании химических реагентов окислительно-восстановительный потенциал (Eh) изменяется незначительно от 180 до 447 мВ. При изменении значений pH исследуемых вод в том же диапазоне методом их электрохимической обработки величина Eh изменяется от -362 мВ до + 460 мВ, что дает возможность получить восстановительную среду $Eh = -74 \div -362$ мВ при значениях pH пульпы в области 8,5 – 10,5, повысить адсорбцию положительно заряженных ионов катионного собирателя амина на поверхности кварца, и, соответственно, усилить гидрофобизацию и флотиримость кварца.

Экспериментально определено, что в воде, прошедшей бездиафрагменную электрохимическую обработку (ЭХО) электродный потенциал поверхности магнетита и гематита снижается на 20–40 мВ, что может быть связано с адсорбцией на минералах групп OH^- и частичным восстановлением поверхности минералов. Флотационными экспериментами установлено, что кварц в результате предварительных электрохимических воздействий на используемую в процессе воду более активно переходит в пенный продукт обратной флотации амином. Если выход пенного продукта без использования ЭХО воды составил 62%, то электрохимическая обработка воды, поступающей на флотацию, позволяет повысить выход кварца в пенный продукт на 4,7%.

При обратной флотации магнетита в тех же условиях также наблюдается снижение выхода камерного продукта, что связано с насыщением жидкой фазы пульпы тончайшими пузырьками электролизного водорода, способствующими активному переходу тонких минеральных частиц в пенный продукт.

Результаты лабораторных испытаний на пенном продукте крупностью 80 % -0,044 мм основной обратной катионной флотации магнетитового концентрата с использованием оборотной воды фабрики подтвердили сделанные выводы и предположения. Кроме магнетита в пробе присутствовал гематит, кварц, карбонаты железа, слюды, амфиболы, сростки кварца с минералами железа. Общее содержание железа в пробе $45,37 \div 45,81$ %.

Экспериментально установлено, что электрохимическая обработка оборотной воды, используемой в процессе обратной контрольной катионной флотации, оказывает влияние на выход, качество продуктов флотации и извлечение в них железа. Воздействие осуществляется посредством окислительно-восстановительных процессов в жидкой фазе пульпы и на поверхности минералов под влиянием восстановительных свойств электрохимически обработанной в бездиафрагменном аппарате воды.

Выход кварца в пенный продукт повышается в сильно восстановительной среде за счет увеличения отрицательного потенциала его поверхности и, соответственно, увеличения адсорбции катионного собирателя в ионной форме. Кроме того, процесс флотации интенсифицируется мельчайшими пузырьками водорода, выделяющимися из насыщенной ими жидкой фазы.

Электрохимическую обработку оборотных вод рекомендуется вести при расходе электроэнергии $0,2 \div 0,4$ А*ч/л. Дальнейшее увеличение расхода электроэнергии приводит к снижению эффекта: уменьшению выхода пенного продукта и нарушению селективности. В рекомендованных условиях могут быть получены магнетитовые концентраты контрольной флотации, содержащие: - 53,69% Fe при выходе 52,05% и извлечении 61,07% (0,2 А*ч/л); - 50,22% Fe при выходе 69,95% и извлечении 77,09 % (0,4 А*ч/л). Результаты флотации кварца электрохимически обработанным первичным амином показали, что при напряжении на электродах ниже потенциала разложения воды (<1,2 В), активность реагента по отношению к кварцу повышается, способствуя увеличению его извлечения в пенный продукт на 6–7 %.

Анализ полученных данных позволил предположить, что в результате электрохимической обработки изменяется соотношение форм амина в растворе и, соответственно форм его сорбции. Под влиянием ЭХО амин гидролизует с образованием, наряду с ионами, нейтральных молекул, которые, сорбируясь в двойном электрическом слое кварца в виде ион-молекулярных комплексов, способствуют ослаблению электростатического отталкивания одинаково заряженных катионов реагента, повышению его адсорбции и собирательной активности

Особенностью магнетитовых концентратов, получаемых из комплексных железных руд методом магнитной сепарации, является относительно низкое содержание железа (64,0 - 64,2 %) и наличие широкого спектра элементов-примесей, снижающих их металлургическую ценность. Если примеси магния, титана,

цинка и алюминия связаны с геохимическими особенностями магнетита в рудах различных месторождений, то наличие серы обусловлено присутствием пирита, арсенопирита и пирротина, как в виде отдельных самостоятельных минеральных фаз, так и в виде тонких механических включений в магнетит. Согласно требованиям мирового рынка, содержание серы в магнетитовом концентрате не должно превышать 0,05 - 0,08%. Однако, магнетитовые концентраты, получаемые на горно-обогатительных комбинатах России, часто содержат от 0,1 % до 0,4% серы, то есть в 5 - 8 раз выше допустимого.

В настоящее время для получения низкосернистых магнетитовых концентратов рекомендуется (КНЦ РАН, 1992-1993гг., Механобр, 1993г.) флотационный метод их переработки, имеющий, однако, ряд существенных недостатков: высокая стоимость процессов оттирки и флотации; применение реагентов, что снижает экологическую безопасность производства; невозможность использования данной технологии для руд, характеризующихся тесными структурными срастаниями сульфидных минералов с магнетитом [1].

Авторами проведены теоретические и экспериментальные исследования возможности использования электрохимического выщелачивания для снижения содержания серы в магнетитовом концентрате. Экспериментально установлено, что наиболее эффективное растворение пирита происходит в растворе, полученном из модельной воды электрохимическим путем растворения гипохлорита с концентрацией активного хлора около 2,9 г/л и в растворе азотной кислоты с концентрацией HNO_3 - 1 моль/л. Магнетит оказался инертным по отношению к исследуемым водным системам. В процессе растворения пирита продуктом электролиза модельной воды с концентрацией активного хлора $2,6 \div 2,9$ г/л при изменении соотношения Т:Ж от 1:10 до 1:200 происходит увеличение массы растворившегося пирита (в % от массы исходной его навески) с 5 до 22,8%.

В растворе азотной кислоты растворения пирита практически не происходит: степень растворения составила 8%, однако использование смеси одномолярной азотной кислоты с раствором активного хлора позволяет интенсифицировать процесс растворения пирита в сравнении с использованием раствора активного хлора без азотной кислоты: так, степень растворения пирита возрастает на 15,2 %, с 22,8 до 38%

Дальнейшими исследованиями показана возможность интенсификации процесса растворения пирита в динамических условиях. Так, после пяти часов перемешивания (300 об/мин) пирита и раствора активного хлора степень его растворения составила 38%, удельная поверхностная растворимость 31,4 г/м² против 22,8% и 18,83 г/м² при растворении пирита в статических условиях в том же растворителе за 24 часа. Магнетит в условиях проведения экспериментов оказался инертным по отношению к исследуемым водным системам, что подтверждает возможность использования продуктов электролиза водных систем для удаления серы из магнетитового концентрата. Полученные результаты подтвердились испытаниями на стендовом бездиафрагменном электролизере в статическом и динамическом (5 часов) режиме выщелачивания магнетита. В качестве жидкой фазы использовали электрохимически обработанный раствор поваренной соли с концентрацией активного хлора 2,9 г/л и продукт его смешения с одномолярным раствором азотной кислоты (5:1).

В статических условиях взаимодействия измельченного магнетита с раствором активного хлора в течение 24 часов, концентрация серы в магнетите снизилась с 0,1 % до 0,05 %, тогда как использование для этой цели продукта смешения раствора гипохлорита с одномолярной азотной кислотой (5:1) в тех же условиях позволило снизить содержание серы в минеральной навеске с 0,1% до 0,071 %. Контакт раствора активного хлора в статических условиях с навеской магнетита в течение 48-ми и 72-х часов обеспечивает снижение содержания в ней серы с 0,1 % до 0,033% и 0,026 %, т. е. удаление из магнетита 67% и 74 % серы, соответственно.

В условиях перемешивания (300 об/мин, 5 часов) измельченного магнетита в растворе гипохлорита с одномолярной азотной кислотой (5:1) происходит снижение в нем концентрации серы с 0,1 % до 0,051 %, т. е. количество удаленной серы из минерала составило 49 % от исходной ее массы.

Повторная электрохимическая обработка раствора активного хлора после 2,5 часов его взаимодействия с минеральной навеской в динамических условиях позволяет интенсифицировать процесс выщелачивания серы из магнетитового концентрата: в условиях взаимодействия магнетита с раствором активного хлора, прошедшим повторную электрохимическую обработку (через 2,5 часа), за 5 часов доля серы, перешедшей в раствор, составила 89 % от исходной ее массы, что обеспечило содержание серы в магнетите 0,011 %.

В условиях взаимодействия минеральной навески с раствором гипохлорита без повторной его обработки количество удаленной серы из магнетита составило только 30%, при остаточной ее концентрации 0,07 %.

Выводы:

- электрохимическая обработка вод и катионного собирателя амина может быть рекомендована для интенсификации и повышения селективности обратной катионной флотации железистых кварцитов;
- химико-электрохимическое выщелачивание является перспективным способом получения кондиционных магнетитовых концентратов с содержанием серы (0,011 ÷ 0,07 %), удовлетворяющих
- требованиям мирового рынка (0,05 ÷ 0,08%).

Список использованных источников

1. Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р. Особенности сульфидной минерализации железистых кварцитов. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, №5, 2009. - С. 98-101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ ПОЛЕВОГО ШПАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЕДРОВОЕ

Шигаева В.Н., Бузунова Т.А., Назаренко Л.Н.

ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия, e-mail: umbr@umbr.ru

Abstract. Feldspar occupies one of the leading places in the non-metallic mineral processing industry. Modern trends in feldspar beneficiation processes include the replacement of hydro cyclones with wet polyfrequency screens for fine screening, the use of high-gradient wet magnetic separation and the use of waste-free technology.

Полевой шпат является распространенным минералом земной коры и занимает около 50% ее состава. В промышленности переработки нерудного минерального сырья он занимает одно из ведущих мест. Обогащение полевых шпатов отличается специфическими особенностями как с точки зрения технологии, так и по аппаратурному оформлению, причем каждая отрасль промышленности предъявляет свои специфические требования к качеству полевого шпата.

Основные генетические типы полевошпатовых пород – это пегматиты, граниты, измененные пегматиты и граниты, полевошпатовые пески и нефелиновые сиениты. Технологические схемы обогащения полевых шпатов предусматривают дробление и мокрое измельчение, а также различные сочетания операций гравитационного, флотационного и магнитного обогащения. Основной вредной примесью в полевошпатовых материалах является железо. Другой нежелательной примесью является кварц. Наиболее распространено получение полевошпатовых концентратов из пегматитов.

В ОАО «Уралмеханобр» в 2019–2020 гг. были проведены исследования по разработке технологической схемы обогащения полевошпатовой руды месторождения «Кедровое». Эта технология предназначена для переработки пегматитов.

На основании результатов проведенных исследований рекомендуется предусмотреть замену операции основного и контрольного обесшламливании перед темноцветной флотацией в гидроциклонах типа ГЦП-360/20 и ГЦП-250/10 на поличастотные грохоты тонкого грохочения типа Derrick с использованием сит с размером ячейки 44 мкм. На обогатительной фабрике ОАО «Вишневогорский ГОК» эти грохоты уже показали высокую эффективность.

Преимуществом схемы с использованием тонкого грохочения для месторождения Кедровое является получение в полном объеме полевошпатового концентрата высшей марки ПШС-0,10-17 без использования сухой электромагнитной сепарации. При этом выход полевошпатового концентрата по предлагаемой схеме меньше фабричного и составляет 38,69% против 43,29%.

Извлечение полевого шпата в концентрат ниже фабричного и составляет 60,25%. Это происходит за счет увеличения выхода тонкого подрешетного продукта (шлама) с 13,25% до 26,07%.

Преимуществом данной схемы является возможность снижения расхода реагентов и общее увеличение стоимости товарной продукции за счет повышения ее качества. Для установки в схему предлагается по два грохота типа Derrick Stack Sizer модели 2SG48-60W-5STK (пятидечный) на каждую секцию с установкой полиуретановых сит с прямоугольной ячейкой 44x100 мкм.

На обогатительной фабрике АО «Малышевское рудоуправление» после сушки установлены сухие электромагнитные сепараторы типа ЭВС, которые снижают содержание Fe₂O₃ в конечном полевошпатовом концентрате всего на 0,04%. В ОАО «Уралмеханобр» были проведены исследования

по изучению возможности применения высокоградиентной мокрой магнитной сепарации взамен темноцветной флотации применительно к обогатительной фабрике АО «Мальшевское рудоуправление». Исследования проводились на полупромышленном высокоградиентном мокром магнитном сепараторе типа «LONGI» LGS-EX» при напряженности магнитного поля 18 тыс Э.

Для испытаний по магнитной сепарации в «LONGI» LGS-EX» продукт прошел предварительную подготовку: обесшламливание на сите по классу 40 мкм; мокрую магнитную сепарацию ММС обесшламленного продукта крупностью более 40 мкм в барабанном магнитном сепараторе ПБМ-П 400x150 в слабом магнитном поле.

Схема испытаний по магнитной сепарации в «LONGI» LGS-EX приведена на рисунке 1. Магнитная сепарация проведена с пересортировкой промпродукта. Распределение полевого шпата в хвостах обогащения приведено в таблице 1.

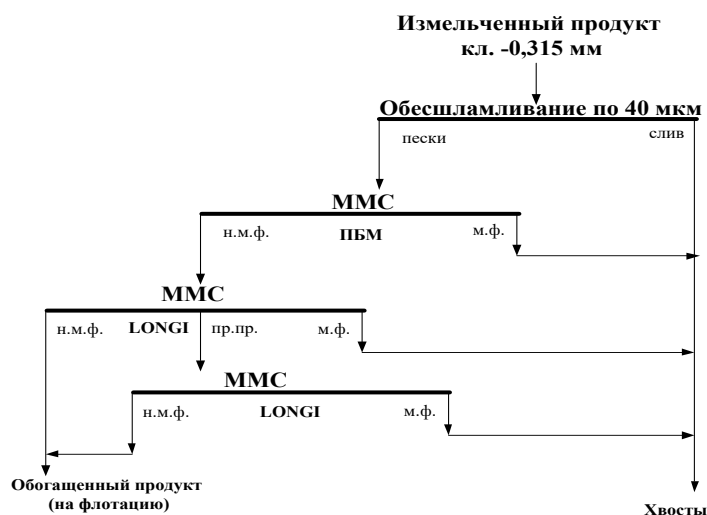


Рисунок 1. Схема испытаний магнитной сепарации в сепараторе «Longi»

Таблица 1 - Распределение полевого шпата в хвостах обогащения

Продукт	Выход, %	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	Извлечение Fe ₂ O ₃ , %	Массовая доля полевого шпата, %	Извлечение полевого шпата, %
Слив частиц -40 мкм	26,07	1,52	47,95	60,0	25,85
Магнитная фракция:					
• после ММС в слабом поле	0,03	58,61	2,13	23,0	0,01
• 1 после ММС в сильном поле	1,33	4,69	7,57	19,0	0,42
• 2 после ММС в сильном поле	0,19	18,50	4,27	24,0	0,07
Итого хвосты:	27,62	1,85	61,92	57,74	26,35

Таблица 2 - Результаты сравнения магнитного и флотационного методов обогащения

Продукт	Выход, %	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	Извлечение Fe ₂ O ₃ , %
Магнитная схема			
Исходный продукт	100,00	0,82	100,00
Обогащенный продукт (немагнитные фракции)	72,38	0,43	38,08
Общие хвосты (слив и магнитные фракции)	27,62	1,85	61,92
Флотационная схема			
Исходный продукт	100,00	0,82	100,00
Обогащенный продукт (камерный)	69,86	0,37	31,52
Общие хвосты (слив и пенный продукт)	30,14	1,86	68,48

Исследования показали, что в результате проведения ВГММС по предлагаемой схеме извлечение полевого шпата в хвосты минимально. Основная масса хвостов схемы с ВГММС – это слив обесшламливания.

Сравнительные результаты испытаний двух методов обогащения – магнитного и флотационного для полевошпатового сырья месторождения Кедровое приведены в таблице 2. Данные показывают перспективность применения ВГММС вместо темноцветной флотации.

Переработка пегматитов, содержащих слюду и кварц, предполагает получение трех видов концентратов. В таблице 3 приведен баланс продуктов обогащения ОФ АО «МРУ» при переработке пегматитов месторождения Кедровое. Общий выход хвостов обогащения составляет 26,3%. Выход концентратов составил 73,7%. Для увеличения комплексности использования сырья возможно доизвлекать слюду методом ВГММС и тонкого грохочения.

Таблица 3 - Баланс продуктов обогащения по схеме

Наименование продуктов	Выход, %	Q, т/ч	Массовая доля, %				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Суммарные хвосты	26,30	31,89	63,88	18,40	6,74	6,08	2,57
Слюдяной концентрат	1,88	2,28	45,40	31,59	9,48	1,98	4,05
Кварцевый концентрат	28,53	34,61	95,58	2,04	0,43	0,74	0,12
ПШ концентрат 1	17,28	20,96	65,13	19,43	6,56	6,85	0,09
ПШ концентрат 2	26,01	31,55	65,84	19,32	6,28	7,00	0,19
ИТОГО	100,00	121,30	73,30	14,40	4,84	4,85	0,85
Наименование продуктов	Выход, %	Q, т/ч	Извлечение, %				
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Суммарные хвосты	26,30	31,89	22,92	33,61	36,61	32,95	79,38
Слюдяной концентрат	1,88	2,28	1,16	4,12	3,68	0,77	8,96
Кварцевый концентрат	28,53	34,61	37,20	4,05	2,53	4,35	4,02
ПШ концентрат 1	17,28	20,96	15,35	23,31	23,42	24,41	1,83
ПШ концентрат 2	26,01	31,55	23,36	34,90	33,75	37,52	5,81
ИТОГО	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Секция «ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ. ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ И РУДОПОДГОТОВКА»

ВЛИЯНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА КАЧЕСТВО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

Якушина О.А., Ожогина Е.Г.

*ФГБУ «Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»,
Москва, Россия, e-mail: yak_oa@mail.ru, ojhogina@vims-geo.ru*

Abstract. X-ray powder phase analysis is a reliable method for detecting crystalline minerals and calculating their content, but the normalizing X-ray intensity coefficients strongly depend on the particle size. The larger the size, the higher the absorption, which affects the set mineral content value, inducing an error. This should be taken into account in quantitative calculations.

Принимая во внимание современные проблемы недропользования, связанные с истощением минерально-сырьевой базы многих полезных ископаемых, и, следовательно, вовлечением в переработку бедных, труднообогатимых руд, в том числе горнопромышленных отходов, необходимо устранить экологических последствий освоения минеральных сырьевых объектов, постоянно возникает необходимость повышения качества минералогических работ. Достоверность минералогических исследований, имеющих юридическую силу, востребованных на всех стадиях геологического изучения и освоения месторождений становится одним из главных факторов минералого-аналитических работ в целом [1,2,3].

Экономическая целесообразность добычи и переработки полезных ископаемых и экологические вызовы делают необходимым получать количественные характеристики о минеральном (вещественном), гранулярном составах сырья. Широкое использование количественных методов в значительной степени повышает уровень минералогических исследований, которые всегда являются основой создания технологий переработки минерального сырья: данные о минеральном составе, морфологии и размерах зерен минералов и их агрегатов, определяют, какие методы переработки возможны и целесообразны для извлечения полезных минералов, их технологические параметры, в том числе крупность измельчения, особенности раскрытия минералов потенциальные потери и др. [4]. Полученная информация о составе и строении руд железа, марганца, хрома, титана, редких и благородных металлов вновь открываемых и изученных ранее объектов, отличается большей полнотой и достоверностью.

Количественные методы минералогического анализа – оптико-минералогический (шлиховой), оптико-геометрический и рентгенографический фазовый (РФА) становятся наиболее востребованными в практике лабораторных работ. Ведущий минералогический метод РФА является прямым и достоверным методом диагностики и определения содержания кристаллических минеральных фаз (количественный анализ, РКФА). Он достаточно давно используется в комплексе физических методов исследования минерального сырья и заслуженно считается надежным методом анализа многих природных и техногенных объектов, изучение которых невозможно традиционными минералогическими методами. Значение и важность применения метода РФА можно наглядно показать на примере титано-циркониевых россыпных руд. Основной трудностью их изучения оптическими методами является сложность полиминерального состава, до 15-20 рудообразующих минералов, и крупность слагающих руду минералов. Основные рудные минералы сосредоточены в классе крупности менее 0,05 мм. Значительно затруднена их визуальная диагностика, а, следовательно, и количественное определение содержания хромшпинелидов, кианита и анатаза. Диагностировать в какой минеральной форме присутствует диоксид титана – рутил или анатаз, которые имеют разные технологические свойства, можно только методом РФА. Оптическими методами невозможно определить степень изменения (лейкоксенизацию) ильменита, его реальный состав, а также количество кварца в тонкодисперсном лейкоксеновом агрегате.

Методом РКФА можно определять содержание любых кристаллических природных (минералов) и искусственных фаз в твердом агрегатном состоянии, присутствующих в пробе в количестве более 0,5-1,0%, включая плохо окристаллизованные, тонкодисперсные с размером зерен до 0,02 мкм, а при

благоприятных обстоятельствах $\sim 0,02 \pm 0,01$ мкм. Отметим, что для тонкодисперсного материала минерального и техногенного происхождения с размером индивидов менее 1 мкм этот метод является единственным для качественной и количественной оценки фазового (минерального) состава. Содержание аморфной составляющей оценивается по остаточному принципу.

Известно несколько методик РКФА анализа порошковых полиминеральных образцов, в том числе внутреннего стандарта и Ритвельда, но для выполнения количественных расчетов необходимо знать нормировочные коэффициенты Reference Intensity Ratio (RIR), которые индивидуальны для конкретных минералов. Теоретические RIR приведены в картотеке PDF, они рассчитаны для дифракционного пика минерала с максимальной 100% интенсивностью при заданном размере частиц порошка 1 мкм. Нормировочные коэффициенты могут быть установлены экспериментальным путем, это эффективные корундовые числа, КЧ. В последние годы в количественном анализе активно используют метод Ритвельда – моделирование параметров рентгеновского дифракционного спектра (дифрактограммы) заданного состава смеси, стремясь, чтобы профиль расчетной дифрактограммы был максимально близким к экспериментально установленному. Однако в случае тонкодисперсных минералов, как показывают исследования, следует оперировать интегральной интенсивностью рентгеновских лучей, полученной по площади дифракционных максимумов аналитических линий. Только для фаз с совершенной кристаллической структурой и размером областей когерентного рассеяния (микроблоков) не более 0,15 мкм приемлемым является измерение высоты пика. Нарушения регулярности кристаллической структуры минерала, часто имеющие место у реальных минералов (в руде, горной породе), вызывают расширение дифракционных линий, при этом высота дифракционного максимума уменьшается, но его площадь остается неизменной. В этом случае использование в количественных расчетах значений эффективных корундовых чисел рентгеновских дифракционных линий минерала, установленных по площади, позволяет более точно определять количество минерала в исследуемых образцах, что позволяет корректно давать оценку качества минеральному сырью при выполнении технологических работ.

Методом внутреннего стандарта, в качестве которого обычно используют аттестованный порошок корунда, получают данные о содержании минеральных фаз в конкретном испытуемом образце для значений КЧ минералов с учетом размера частиц в поступившем на анализ минеральном сырье.

Надо понимать, что в полиминеральном образце имеет место наложение дифракционных линий, суперпозиция интенсивностей, когда нет возможности отдельно выделить максимумы и определить интенсивность. Вариации значений корундовых чисел того или иного минерала часто относят к его природным особенностям, однако, гораздо чаще это следствие изменения гранулярного состава порошка.

Важное значение имеет подготовка образца к анализу: он должен быть истерт до крупности менее 44 мкм, в случае сильно поглощающих минералов – менее 10 мкм. Это жесткое ограничение, связанное с флуктуациями числа отражающих кристаллитов, не распространяется на руды, в которых рудные минералы содержатся в виде тонких и тонкодисперсных выделений, так как число отражающих кристаллитов (размером 1 мкм) определяется размером зерен, образующих эти агрегаты, а не размером зерен агрегатов. Укрупнение размера частиц порошка сопровождается возрастанием влияния эффектов экстинкции и микропоглощения на интенсивность рентгеновских линий кристаллических фаз, особенно сильно поглощающих (таблица).

В таблице приведены примеры различия значений величины измеренного корундового числа для одной и той же аналитической линии d (hkl) при разной крупности частиц порошка некоторых минералов с разной поглощающей способностью. Разница в значении КЧ для одной и той же аналитической линии может достигать 20-40%, вследствие чего возникает некоторая неопределенность результатов анализа, вносящая вклад в ошибку содержания минерала, установленного в испытуемом образце, если размер частиц его порошка точно не известен.

Основными источниками погрешностей результатов РКФА являются фазовая и гранулярная неоднородность, наличие эффекта предпочтительной ориентации (текстурирование), недостаточная степень измельчения вещества, влияние которой может приводить к некоторой вариации значений нормировочных коэффициентов, прежде всего у тяжелых минералов.

Погрешность определения экспериментальных КЧ связана главным образом с невозпроизводимостью степени измельчения порошка. Недочет указанных явлений приводит к неконтролируемой погрешности расчета количественных соотношений минеральных фаз в анализируемой пробе. Применение виброистирателей позволяет получить порошки необходимой крупности. Гранулярный состав порошка, подготовленного для анализа, следует контролировать ситовым или оптико-геометрическими методами. Порошки считают однородными, когда распределение частиц по размеру соответствует распределению Гаусса [6].

Таблица - Влияние размера частиц порошка на величину измеренного корундового числа в минералах с разной поглощающей способностью [5]

Минерал	μ , см ⁻¹	Аналитическая линия, d, Å	Средний размер частиц в порошке, мкм	Измеренное корундовое число
Магнетит	1238	2,54	18	2,94
			30	2,10
			10	1,69
Гематит	1199	2,70	1	2,50
			15	1,71
			22	1,40
Сидерит	638	2,79	5	2,53
			10	1,78

Корректные результаты рентгенографического фазового анализа в значительной степени определяют качество минералогических работ, сопровождающих технологические испытания твердых полезных ископаемых, включая создание технологий переработки и в целом способствуют комплексному использованию минерального сырья.

Список использованных источников

1. Ожогина Е.Г., Котова О.Б., Якушина О.А. и др. Оценка возможности вторичного использования горнопромышленных отходов // Геоэкология. 2020. № 2. С. 58-63
2. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов / Под ред. В.А. Чантурия, И.В. Шадруновой. М.: Изд-во Спутник, 2018. 200 с.
3. Yakushina O., Gorbatova E., Ozhogina E. et al. Quality Assurance Support (QA/QC System) of Mineralogical Analysis 14th International congress for applied mineralogy - Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. 2019. PP. 167–171.
4. Якушина О.А., Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия: прогнозирование обогатимости полезных ископаемых // Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья: Материалы междунар. науч.-практ. конф. Екатеринбург: «Уралмеханобр». 2019. С. 23–26.
5. Методические рекомендации МР НСОММИ № 161. Количественный минералогический анализ рентгенографическим методом тонкодисперсных полиминеральных руд черных, легирующих и редких металлов, содержащих аморфные фазы М.: ВИМС, 2012.
6. Методические рекомендации НСОММИ № 191 Рентгенографический количественный фазовый анализ с использованием метода внутреннего стандарта. М.: ВИМС, 2017.

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ МЕТОДОВ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕЛЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД

Дмитрак Ю.В.

ФГБУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), г. Владикавказ, Россия, e-mail: dmitrak@yandex.ru

Abstract. The theoretical investigations of charge motion are required the experimental verification. In this paper the method and the apparatus for ball collision impulses measurement is considered. The results of experimental investigations are given as verification of charge motion theoretical model.

В настоящее время в развитых странах на механические способы обогащения полезных ископаемых тратится 5-8% всей производимой электроэнергии. 80% от этой величины составляют энергозатраты на измельчение. На современных горно-обогатительных комбинатах в основном используются мельницы больших типоразмеров. Масса мелющих тел в таких машинах соизмерима, а иногда и превосходит массу остальных частей мельницы. На движение мелющих тел тратится 95% всей подводимой к мельнице энергии. Динамика мелющих тел тесно связана с потреблением энергии мельницей. В связи с этим точное измерение и задание строго определенных величин динамических

параметров мелющих тел позволяет вести процесс в оптимальном с точки зрения энергоемкости режиме.

В начале XXI века в Московском государственном горном университете на кафедре теоретической и прикладной механики, а сегодня в Северо-Кавказском горно-металлургическом институте (государственном технологическом университете), далее - СКГМИ (ГТУ) ведутся работы по созданию методов измерения параметров ударных импульсов, возникающих при движении мелющей загрузки в мельницах различных типов, и устройств, позволяющих определять динамические параметры мелющих тел непосредственно в помольной камере мельницы и обеспечивающих передачу информации с помощью радиосигнала к приемному устройству.

Для того чтобы измерить непосредственно ударный импульс, возникающий в момент соударения мелющих тел (шаров), нужно было решить две задачи. Первая заключалась в том, чтобы для отражения реального процесса измельчения сохранить объем и форму соударяющихся тел. В связи с этим один из шаров был превращен в измерительное устройство. На первом этапе исследований шар был выполнен полым, а внутрь него был помещен акселерометр германской фирмы "VebRobotronMessrElektronik". Следует отметить, что измерительная аппаратура, использованная на данной стадии эксперимента, была также произведена этой фирмой.

В корпусе измерительного шара было сделано отверстие для вывода провода, а сам шар был помещен в выделенный в загрузке столбик шаров. При этом для того, чтобы не произошло быстрого перетирания провода, необходимо было устранить вращение шара, для чего на его поверхности были отфрезерованы параллельные грани, а сам столбик шаров был помещен в вертикальный канал с металлическими боковыми стенками.

Таким образом, измерительное устройство имело возможность перемещаться только в вертикальном направлении, что естественно искажало реальный процесс, но позволило впервые измерить центральный прямой удар между шарами.

Сигнал с датчика вибраций KD-35 через провод передавался на виброметр, который после обработки сигнала выдавал средние за время измерения значения ударных ускорений и скоростей. Сигналы, поступающие от датчика вибраций после их обработки на виброметре, записывались на самописец и анализатор спектра. Таким образом, была сделана первая попытка измерения реальной величины ударного импульса в помольной камере мельницы. Однако, в силу вышеперечисленных причин, точность эксперимента не позволяла определить истинные значения динамических параметров мелющих тел.

В связи с этим необходимо было разработать устройство для бесконтактной передачи информации (измеренного сигнала) от шарика на приемное устройство. На основе анализа существующих способов передачи информации было решено передавать сигнал по радио, идея воплотилась в пьезоэлектрическом вибропреобразователе, корпусом послужило стандартное мелющее тело – шар.

В результате проведенных работ по исследованию и созданию пьезоэлектрического вибропреобразователя удалось значительно улучшить "чистоту" эксперимента и получить ряд выводов, которые в дальнейшем были использованы при проектировании машин для тонкого измельчения горных пород. Однако пьезоэлектрический вибропреобразователь имеет два существенных недостатка. Первый из них состоит в том, что данное измерительное устройство не учитывает вращения шарика во время работы мельницы. Следовательно, не учитывается снижение интенсивности излучения радиоволн по отношению к приемной антенне и, кроме того, не может быть зафиксирован кривой удар шаров или одновременный удар нескольких шаров, произведенных в трех направлениях, т.к. эллипс чувствительности кварцевой пластины, являющейся основным элементом кварцевого генератора, построен на полуосях, отношение которых близко к 6.

Таким образом, если удар с одинаковой амплитудой ударного импульса будет произведен перпендикулярно и параллельно кварцевой пластине, то в первом случае датчик зафиксирует реальную величину, а во втором - только одну шестую реальной величины. Естественно предполагать, что число прямых ударов шаров в мельнице незначительно, а значит, только на небольшом промежутке времени пьезоэлектрический вибропреобразователь будет отражать реальную картину взаимодействия мелющих тел.

Второй недостаток этого устройства заключается в том, что кварцевая пластина не может выдерживать перегрузки большие **50 g**. Если для вибрационной мельницы (для "мягких" режимов работы) кварцевый генератор выполнял свои функции, то при сильных ударах в шаровой мельнице и высоком статическом напряжении в планетарной мельнице кварцевая пластина не выдерживала.

Было принято решение разработать и создать устройство, которое лишено указанных недостатков, позволяющее получать истинные величины ударных импульсов при исследовании процессов измельчения в измельчителях различных типов. Такое устройство было создано на базе емкостных акселерометров,

разработанных на основе передовых технологий с использованием микросварки золотосодержащих компонентов. Конструкция акселерометра представляет собой герметичный блок, в котором расположены чувствительный элемент, усилитель-преобразователь и элементы выводного монтажа.

Наиболее ответственным узлом конструкции акселерометра является чувствительный элемент (ЧЭ). Особенностью исполнения чувствительных элементов является наличие между пластинами демпфирующего газа, закачанного в корпус устройства под большим давлением. Принцип действия данного ЧЭ основан на свойстве перемещения инерционной массы под действием измеряемого ускорения, вследствие чего изменяется емкость между пластинами акселерометра.

В зависимости от постановки задачи в экспериментальных исследованиях применяются чувствительные элементы маятникового или осевого типа.

Данные акселерометры выдерживают ударные ускорения до 5000 g и позволяют измерять практически любые ударные ускорения, возникающие в помольных камерах всех существующих на сегодняшний день мельниц, использующих принцип измельчения шарами. Данное устройство мы назвали трехкомпонентным радиоакселерометром (ТРА). ТРА представляет собой мелкое тело - шар, выполненный в виде двух частей: корпуса 1 и крышки 2. Внутри корпуса 2 жестко вмонтированы три одинаковых виброизмерительных блока 3, расположенных в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Каждый блок состоит из емкостного акселерометра 4, выполненного в виде двух пластин и микросхемы 5, собранной в виде усилителя сигнала. В корпусе 1 выполнена канавка, в которую уложены три передающие антенны 6, каждая из которых соединена со своим виброизмерительным блоком 3 через канавки 7 в корпусе 1. Энергоснабжение ТРА осуществляется от трех элементов питания 8 (рисунок 1).

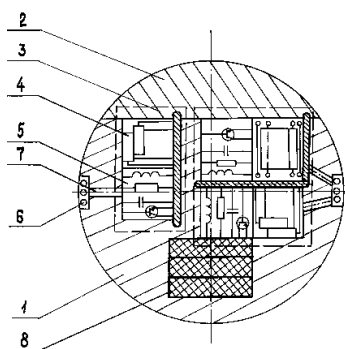


Рисунок 1. Трёхкомпонентный радиоакселерометр (ТРА)

При завинчивании крышки 2 происходит включение питания блоков 3. Затем ТРА помещается в помольную камеру мельницы. При статическом положении помольной камеры, а значит и ТРА, расстояние между пластинами емкостных акселерометров 4 остается незначительным, при этом сигнал, проходящий через акселерометры 4 и включенные в цепь параллельно катушки индуктивности, усиливается на микросхемах 5 и передается через антенны 6 в эфир. На торце помольной камеры закреплены три приемные антенны, каждая из которых связана с селективными микровольтметрами SMV-11А, которые принимают сигнал от ТРА. Далее через АЦП сигнал передается на запоминающее устройство. Технические характеристики ТРА и виброизмерительной аппаратуры представлены в таблице 1.

Изучение движения отдельных мелющих тел шаровой загрузки обуславливает обязательное исследование влияния её фрикционных свойств на движение системы шаров в целом.

Мелющая загрузка состоит из шаров и измельчаемого материала, в котором содержится широкий спектр фракций. Большое значение в правильном выборе метода расчёта такой системы имеет определение коэффициента трения покоя f между слоями шаров в помольной камере. Для решения данной задачи было разработано устройство для измерения нормальной составляющей силы давления шаров друг на друга и стенку помольной камеры. Оно было названо однокомпонентным радиодинамометром (ОРД).

С созданием трёхкомпонентного радиоакселерометра был сделан решающий шаг на пути получения достоверной информации о движении отдельных мелющих тел в помольных камерах мельниц любого типа. Однако данное устройство фиксировало только динамические составляющие ударных импульсов (измельчение ударом) и не могло отражать действие статической нагрузки (измельчение истиранием) на материал. Следующим этапом исследований являлось установление вида воздействия мелющих тел на измельчаемый материал и оценка степени влияния ударного и истирающего действия мелющих тел на процесс измельчения и его энергоёмкость. Для этого необходимо было создать принципиально новое

устройство, позволяющее регистрировать статические и динамические составляющие импульсов взаимодействия мелющих тел с измельчаемым. Описанные выше требования нашли своё отражение в устройстве, названном нами трёхкомпонентным радиодинамометром (ТРД). Основу данного устройства составляют принципиально новые по техническому исполнению измерительные модули, фиксирующие как динамические, так и статические составляющие ударных импульсов.

Таблица 1 - Технические характеристики ТРА и виброизмерительной аппаратуры

<i>Трёхкомпонентный радиоакселерометр (ТРА)</i>	
Диаметр корпуса, м	0,04-0,125
Количество каналов для передачи сигналов, шт.	3
Диапазон частот передаваемых сигналов	FM
Рабочее напряжение, В	6
Количество элементов питания, шт.	4
Время работы без подзарядки, с	90
Количество передающих антенн, шт.	3
Диапазон воспринимаемых ударных ускорений, g	1-1000
Количество акселерометров, шт.	3
Тип акселерометров	Емкостной
Тип чувствительных элементов	Осевой
Взаимное расположение акселерометров	Ортогональное
Дальность радиопередачи сигнала, м	5
Количество одновременно используемых ТРА, шт.	1-3
Масса ТРА, кг	0,1-7
<i>Приёмно-регистрирующее устройство</i>	
Тип селективного микровольтметра	SMV-11A
Количество каналов для приёма радиосигналов, шт.	3
Диапазон частот принимаемых сигналов	AM, FM
Количество селективных микровольтметров, шт.	3
Масса селективного микровольтметра, кг	20
<i>Блок обработки информации</i>	
Тип конвертора	АЦПУ
Тип процессора	Pentium-III
Тип персонального компьютера	Notebook
Количество независимых каналов, шт.	3
Масса блока, кг	5

ТРД представляет собой корпус 1 в виде тела вращения, по меньшей мере, с тремя закрытыми крышками 2 полостями, в каждой из которых размещен виброизмерительный блок. Каждая крышка имеет возможность перемещения относительно корпуса по втулке 3, выполненной из материала с низкими фрикционными свойствами и связана упругой связью 4 с виброизмерительным блоком (рисунок 2).

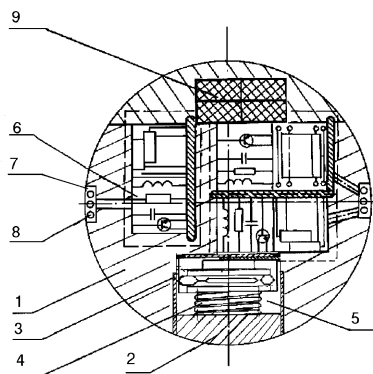


Рисунок 2. Трёхкомпонентный радиодинамометр (ТРД)

Каждый виброизмерительный блок состоит из емкостного акселерометра 5, выполненного из двух пластин и усилителя сигнала в виде микросхемы 6. На внешней поверхности корпуса выполнена

канавка 7, в которую уложены три передающие антенны, соединенные с виброизмерительными блоками через канавку в корпусе 1. Упругая связь крышки с виброизмерительным блоком выполнена в виде пружины. Энергоснабжение мелющего тела осуществляется от автономных элементов питания.

ТРД работает следующим образом. В результате удара крышка ТРД перемещается относительно корпуса вовнутрь устройства, происходит включение питания виброизмерительных блоков. При работе мельницы шары приходят в движение, при этом шары и материал верхнего слоя давят на нижние шары и материал. Это давление воспринимается поверхностью каждой крышки 2, которая, перемещаясь в полости корпуса 1 по втулке 3, через пружину передает давление пластинам акселерометра 5. При этом, в зависимости от интенсивности давления на пластины акселерометров, их ёмкость меняется, что приводит к изменению несущей частоты сигнала, передаваемого в эфир, что, в конечном счете, позволяет определить величину силы давления со стороны верхнего шара на нижний, или, со стороны шара, находящегося в нижнем слое на поверхность помольной камеры.

Размещение трех виброизмерительных блоков, позволяет более точно и объективно определить истинную величину сил давления в помольной камере.

Разработка указанных выше методов и оборудования для определения динамических параметров мелющей загрузки позволила нам провести ряд экспериментальных исследований параметров и форм ударных импульсов, возникающих при соударении мелющих тел в мельницах различных типов (эти исследования показаны на предыдущих рисунках) и на основании этого получить зависимости между основными параметрами мельниц, а также определить рациональные режимные параметры, при которых процесс измельчения идёт с максимальной производительностью или минимальной энергоёмкостью.

Измельчение хрупких материалов, в частности горных пород, связано с потреблением значительного количества энергии. Кинетика измельчения различных видов горных пород свидетельствует о том, что при снижении средней величины частиц материала резко возрастает время измельчения. Возрастание времени измельчения при уменьшении среднего размера частиц измельчаемого материала связано с проявлением демпфирующих свойств материала.

Нами установлено, что декремент затухания амплитуды ударного импульса D играет исключительно важную роль в процессе измельчения материалов. Дело в том, что от величины D зависит площадь под кривой, описывающей форму ударного импульса. Так как амплитуда ударного импульса пропорциональна ударному ускорению, то площадь под кривой, описывающей форму ударного импульса, эквивалентна скорости распространения ударной волны, которая, в свою очередь, напрямую связана с энергией ударного импульса. Таким образом, по величине D можно судить об энергии ударного импульса и его способности разрушать частицы материала заданного размера.

На рисунке 3 представлен пример определения декремента затухания амплитуды ударного импульса D . Как следует из этого рисунка, чем больше величина D , тем меньше площадь под кривой, описывающей форму ударного импульса, а, значит, меньше энергия ударного импульса. На рисунке 4 показаны зависимости декремента затухания амплитуды ударного импульса от величины среднего диаметра частиц измельчаемого материала.

Анализ зависимостей, показанных на данном рисунке, свидетельствует о том, что коэффициент демпфирования для хрупких материалов в значительной степени зависит от грансостава измельчаемого материала: чем мельче частицы, тем больше материал проявляет демпфирующие свойства и тем быстрее шар теряет энергию.

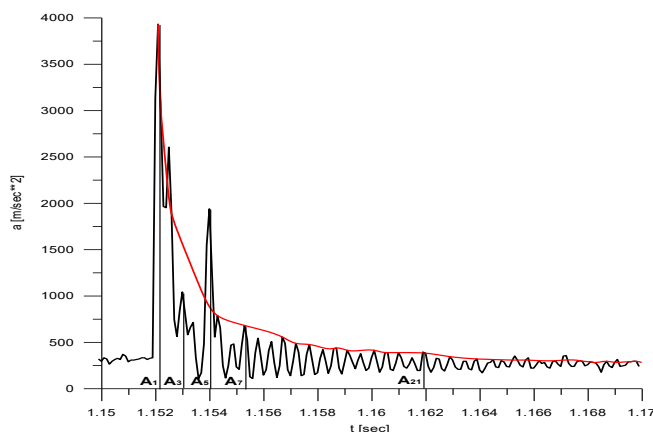


Рисунок 3. К определению декремента затухания амплитуды ударного импульса

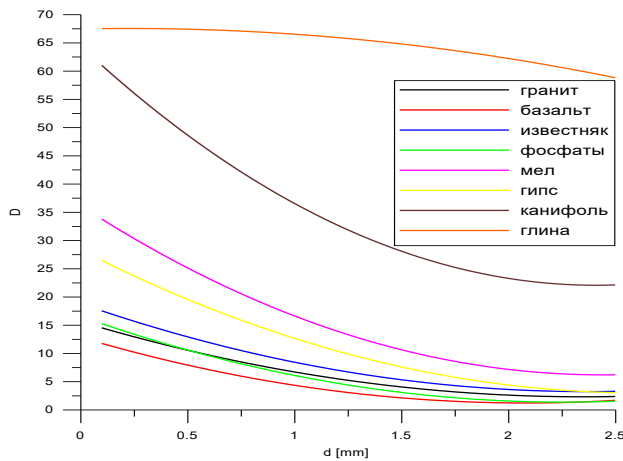


Рисунок 4. Зависимости коэффициента демпфирования амплитуды ударного импульса от среднего диаметра частиц измельчаемого материала

При сверхтонком помоле не имеет смысла измельчать материал в мельницах, использующих принцип ударного разрушения: практически вся энергия шара тратится на преодоление демпфирующих свойств материала, а не на его разрушение. Проведённые исследования подтверждают важный вывод о том, что для каждого вида и заданного исходного и конечного грансоставов горной породы существует оптимальный с точки зрения энергоёмкости вид воздействия на неё, определяемый параметрами и формой ударных импульсов. Отсюда следует, что оптимальным с точки зрения обеспечения минимальной удельной энергоёмкости процесса является поэтапное измельчение в мельницах различных типов.

В качестве примера на рисунке 5 показана опытно-промышленная установка для получения известняковой муки, состоящая из последовательно установленных в технологическую линию барабанной и вибрационной мельниц.



Рисунок 5. Общий вид промышленной установки для получения известняковой муки (фирма “Fuller”, г.Катасакуа, штат Пенсильвания, США)

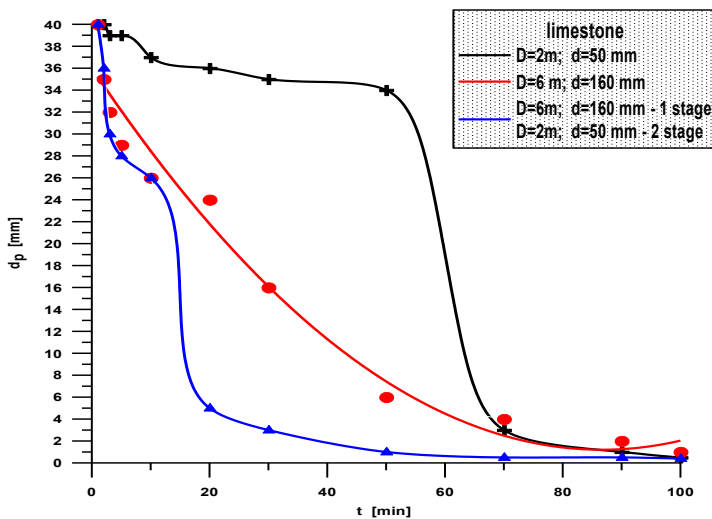


Рисунок 6. Кинетика измельчения известняка при различных режимах работы мельниц.

Сравнение кривых кинетики измельчения при различных вариантах использования измельчительного оборудования (рисунок 6) показывает явное преимущество поэтапного измельчения известняка.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕСКОВ БАРУН-НАРЫНСКОГО ТЕХНОГЕННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

*Чижишева Т.А.^{1,2,3}, Прокопьев С.А.^{2,3}, Прокопьев Е.С.^{1,2}, Кондратьева М.А.³, Карнова А.Г.^{1,3},
Тукусев В.И.^{1,3}*

¹ООО ПК «Спирит», e-mail: cta@spirit-irk.ru

²Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия

³Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия,

Abstract. The article contains data on the study of the mineral composition of the sands of the Barun-Naryn technogenic tungsten deposit. The authors studied the mineralogical and technological characteristics, determined the content of tungsten minerals, the types of their intergrowths with other minerals, and the distribution by size classes.

Барун-Нарынское техногенное месторождение расположено в Закаменском районе Республики Бурятия, в 2 км от районного центра г. Закаменск в долине ручья Барун-Нарын - правого притока р. Модон-Куль бассейна р. Джиды и представляет собой крупный отвал (всего складировано около 35 млн. т переработанной руды) хвостов обогащения Джидинского вольфрамомолибденового комбината.

В настоящее время техногенное месторождение обрабатывается АО «Закаменск». Основным минералом-концентратором вольфрама в песках является гюбнерит, второстепенным - шеелит. Минеральный состав пробы техногенных песков представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Минеральный состав песков

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Гюбнерит	0,13	Апатит	0,76
Пирит	1,05	Циркон	ед.зн.
Шеелит	ед.зн.	Флюорит	2,96
Биотит	1,17	Кварц	43,32
Мусковит	2,09	Карбонаты	0,12
Сростки гюбнерита	0,15	Калиевые полевые шпаты	4,15
Сфалерит	ед.зн.	Магнетит	ед.зн.
Хлорит	0,02	Амфиболы	1,10
Полевошпат-кварцевые агрегаты	42,11	Эпидот	0,86
		Итого:	99,99

Основную массу пробы (89,58%) составляют кварц, калиевые полевые шпаты и полевошпат-кварцевые агрегаты. На долю гюбнерита приходится 0,13%. Сростки гюбнерита с минералами пустой породы обнаружены в количестве 0,15%. Основная масса гюбнерита (87,5%) распределяется в диапазон крупности от 0,071 до 0,0 мм (таблица 2). В материале крупностью от 2 до 0,071 мм сосредоточено 12,5% гюбнерита.

Таблица 2 - Распределение гюбнерита по классам крупности

Класс крупности, мм	Содержание гюбнерита с учётом сростков, %	Распределение, % отн.
-2+1	0,001	0,66
-1+0,5	0,007	4,61
-0,5+0,25	0,006	3,95
-0,25+0,125	0,002	1,32
-0,125+0,071	0,003	1,97
-0,071+0,040	0,013	8,55
-0,040+0,0	0,120	78,95
Итого:	0,152	100,00

В основном гюбнерит в этом диапазоне крупности находится в сростании с породообразующими минералами, чаще всего с кварцем. По качеству преобладают рядовые и бедные сростки (рисунок 1).

В результате проведённых исследований было установлено, что в крупности менее 0,071 мм гюбнерит находится преимущественно в виде свободных зёрен, представляющих собой тонкие пластинки и сколы по плоскостям спайности. Зёрна такой формы при проведении гравитационного обогащения часто распределяются в хвостовую часть и их извлечение представляет собой сложную задачу, требующую соблюдения технологических параметров эффективной работы оборудования.

Предполагаемые потери вольфрама также могут быть связаны с бедными сростками гюбнерита с минералами пустой породы и его включениями в кварце, которые за счёт низкой плотности распределяются в хвосты гравитационного обогащения. Для извлечения гюбнерита из сростков потребуется проведение доизмельчения материала промпродуктов.

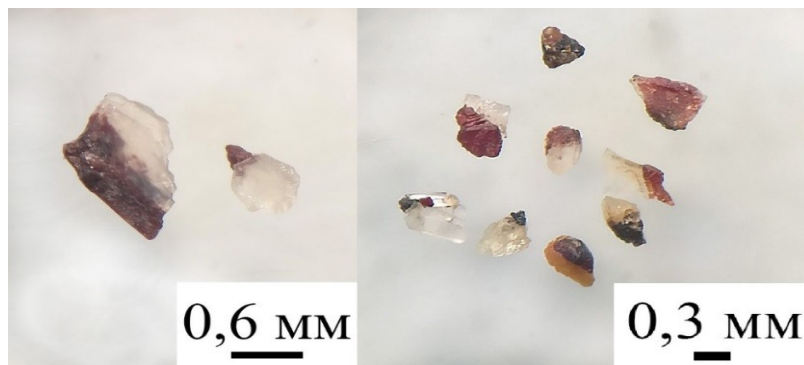


Рисунок 1. Сростки гюбнерита

Таким образом, полученные в результате минералогического анализа данные, позволяют более эффективно извлекать ценный компонент, за счёт чего достигается снижение его потерь на всех участках схемы обогащения.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ХИБИНСКОГО ФТОРАПАТИТА: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Нерадовский Ю.Н.¹, Компанченко А.А.¹, Базай А.В.¹, Байбикова Ю.Б.², Тележкин А.А.²

¹ Геологический институт федерального исследовательского центра «Кольский научный центр»
Российской академии наук, г. Апатиты, Россия;

² Кировский филиал АО «Апатит», Фосагро, г. Апатиты, Россия
e-mail.ru: nerad@geoksc.apatity.ru; YuBaibikova@phosagro.ru

Abstract. In apatite-nepheline ores of the Khibiny deposits, the presence of fluorapatite with a P₂O₅ content below the standard according to GOST was established. Low-phosphorus apatite differs from normal fluorapatite in a decrease in grain size, large unit cell sizes and specific gravity. It is assumed that low phosphorus fluorapatite should be characterized by increased flotation properties.

Главная задача обогащения – сохранение качества концентрата при изменении содержания полезного компонента. За длительный срок эксплуатации Хибинских месторождений содержание апатита в добываемой руде значительно снизилось, в этих условиях проводятся постоянные экспериментальные и теоретические исследования, направленные на решение главной задачи [1-5 и др.].

В данной работе мы хотели обратить внимание на изменчивость химического состава апатита, которая не учитывается в должной мере. Известно, что теоретическое содержание P₂O₅ во фторапатите составляет 42,3%. При этом содержании P₂O₅ в минерале достаточно извлечь 95%, для того чтобы получить кондиционный концентрат 39,0% [6]. Однако, среднее содержание P₂O₅ во фторапатите из апатит-нефелиновых руд Хибин в настоящее время - 40,66%, поэтому, чтобы получить кондиционный концентрат нужно извлечь не менее 97%, а не 95% по регламенту. Таким образом, в связи с изменением химического состава минерала становится невозможным получение стандартного концентрата по P₂O₅. Снижение содержания P₂O₅ в апатите происходит закономерно в связи с обеднением руды апатитом и увеличением примеси вмещающих пород. Современные электронные исследования химического состава фторапатита показывают, что содержание P₂O₅ в минерале не постоянное.

По данным 350 анализов фторапатита среднее содержание P_2O_5 варьирует от 40,66 до 38,55% (апатито-нефелиновые руды - 40,66; уртиты - 40,17; ийолиты - 40,06; рисчорриты - 39,96; малиньиты - 39,82 и фойяиты - 38,55%). При этом, в рудах от 4,1 до 7% проб имеют содержание P_2O_5 ниже требуемого по ГОСТу, в уртитях доля низкофосфорного фторапатита возрастает до 13-27%, а в фойяитах до 57%. Параллельно с уменьшением содержания P_2O_5 во фторапатите растёт содержание стронция и редких земель $\sum(SrO+TR_2O_3)$: (апатито-нефелиновые руды - 4,42; уртиты - 7,66; ийолиты - 8,72; рисчорриты - 7,41; малиньиты - 11,01 и фойяиты - 14,36%).

По данным статистического анализа химического состава фторапатита между содержанием CaO и P_2O_5 и $\sum(SrO+TR_2O_3)$ существует прямая корреляционная связь. Наблюдается закономерное снижение содержания P_2O_5 от 42 до 30% при увеличении $\sum(SrO+TR_2O_3)$ от 2 до 55%. Критически важное снижение содержания P_2O_5 до 39% происходит при содержаниях 10-15% $\sum(SrO+TR_2O_3)$.

Таким образом, очевидно, что состав фторапатита в Хибинских месторождениях в основном не соответствует по содержанию P_2O_5 теоретическому и наблюдается тенденция снижения содержания ниже стандарта. Это грозит возникновением крупных проблем для сохранения качества концентрата стандартного состава.

В настоящее время о формах и распространенности низкофосфорного апатита информации практически нет, поэтому необходимо прежде всего установить его ареал распространения. В литературе описано несколько генераций апатита, которые могут стать основной для характеристики низкофосфорной разновидности [7-10]. Наши исследования химического состава показали, что низкофосфорный апатит характеризуется снижением содержания P_2O_5 до 38,51%, поэтому увеличение его доли в массе апатита может привести к резкому снижению качества концентрата.

Изменение химического состава фторапатита связано с изоморфизмом между основными элементами и элементами-примесями. Для технологических свойств апатита наиболее важным считается изовалентный механизм замещения $Ca^{2+} \leftarrow Sr^{2+}$, при котором кальций замещается на стронций. Экспериментально установлены многочисленные изоморфные ряды твердых растворов [11-15]. Более сложный механизм замещения кальция реализуется при гетеровалентном изоморфизме с участием редких земель: $3Sr^{2+} + LTR^{3+} + Na^+ \rightarrow 5Ca^{2+}$, когда в позицию Ca^{2+} встраиваются однозарядные катионы Na^+ .

Важнейшим для состава фторапатита является механизм замещения PO_4^{3-} . Тетраэдры PO_4^{3-} могут замещаться в структуре фторапатита, как трех-, так и двух- и четырехвалентными ионами различных элементов, в том числе - HPO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $(OH)_4^{4-}$, MnO_4^{3-} и другими [16], но в основном содержание фосфора определяется гетеровалентным изоморфизмом по схеме $Si^{4+} + TR^{3+} \rightarrow P^{5+} + Ca^{2+}$. При этом вхождение TR^{3+} компенсируется за счет замещения PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} и Ca^{2+} на Na^+ и при значительном замещении PO_4^{3-} на SiO_4^{4-} образуется структурный аналог апатита - бритолит $(TR,Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(F,OH)$ [13,17]. К сожалению, SiO_2 не всегда определялось химическим анализом и поэтому невозможно оценить его роль во всем диапазоне изменения содержания фосфора, но в синтетических фторапатитах содержание P_2O_5 снижается до 37,58% при содержании SiO_2 1,63% [18].

Таким образом, фторапатит представляет сложное химическое соединение с различными вариантами положения атомов в кристаллической структуре. Учитывая закономерную связь между вмещающими породами и составом фторапатита, а также теоретическое направление изменения состава [10], можно прогнозировать изменение его химического состава, параметров элементарной ячейки, удельного веса и технологических свойств. Особенно важно для флотации количество и позиции кальция в структуре фторапатита, поскольку «в адсорбционном процессе участвуют преимущественно ионы с меньшим координационным числом $Ca^{2+}(1)$, совокупность которых определяет адсорбционную активность анионного собирателя» [19]. В обычном фторапатите кальций занимает две позиции: часть ионов $Ca^{2+}(1)$ находится в семерной координации (6O+F), а часть $Ca^{2+}(2)$ в девятикратной координации (6O+3O), соответствующие радиусы Ca^{2+} при семи- и девятикратной координации составляют 1,06 Å и 1,18 Å [20,21]. Ионы с меньшим координационным числом $Ca^{2+}(1)$ находятся преимущественно на поверхности кристаллической решетки. Это обстоятельство определяет поведение апатита в технологических процессах. Замещение кальция стронцием и редкими землями приводит к уменьшению количества кальция на поверхности кристаллической решетки и увеличению здесь количества стронция, редких земель и натрия. Количество стронция может составлять от 6 до 20%. При замещении Ca^{2+} на Sr^{2+} увеличивается ионный радиус соответственно с 1,04 до 1,20 Å и уменьшается потенциал ионизации с 127,9 до 106,0 эВ.

Изоморфные замещения влияют на размеры элементарной ячейки и физические свойства фторапатита. Согласно экспериментальным данным имеется прямая зависимость параметров

элементарной ячейки от содержания стронция, а также, что при высоком содержании стронция (отношение Sr/Sr+Ca более 80%) кроме апатита образуется фаза $Sr_3(PO_4)_2$ [12,22]. Прямолинейная зависимость параметров решетки от содержания стронция и редких земель подтверждена на природных фторапатитах из хибинских пород [23]. Установлено, что при изовалентном замещении кальция стронцием параметры элементарной ячейки апатита a и c «меняются прямолинейно и пропорционально и кристаллическая структура минерала не испытывает заметных искажений ($c/a = \text{const}$)». Однако гетеровалентное замещение кальция лантаноидами «ведет к искажению его кристаллической решетки». Показано, что увеличение содержания примеси SrO сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки, а увеличение содержания $\Sigma(SrO+TR_2O_3)$ - увеличением плотности апатита. Эти выводы имеют важное значение для прогнозирования технологических свойств фторапатита при изменении его химического состава. Существует взаимосвязь изоморфизма в катионной группе и флотуемости апатита [19, 24].

Таким образом, данные геолого-минералогического анализа показали, что в апатито-нефелиновых рудах хибинских месторождений присутствует фторапатит с содержанием P_2O_5 ниже стандарта по ГОСТу. Вероятной причиной этого процесса является увеличение в рудах примеси ийолит-уртитов и других пород, в которых концентрируется низкофосфорный фторапатит. Последний отличается от нормального фторапатита уменьшением размеров зерна и усложнением взаимоотношений с темноцветными минералами, что понижает его раскрытие и извлечение. Теоретически низкофосфорный фторапатит имеет более крупную элементарную ячейку и повышенную плотность. Предполагается, что низкофосфорный фторапатит должен характеризоваться повышенными флотационными свойствами, вследствие увеличения количества флотоактивных ионов на поверхности кристаллической решетки.

Список использованных источников

1. Голованов Г.А. Флотация Кольских апатит содержащих руд. М, Химия, 1976.
2. Калугин А.И. Исследование и обоснование оптимальных условий селективной флотации апатита из апатито-нефелиновых руд: дисс. к.т.н.: 25.00.13 – М., 2002.
3. Митрофанова Г.В. Повышение эффективности флотации апатитсодержащих руд на основе использования алкилдикарбоновых кислот и их монопроизводных: ВАК РФ 25.00.13.-Москва, 2003 дисс. танд. тех.наук.
4. Брыляков Ю.Е. Развитие теории и практики комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений. 25.00.13. Москва, 2004, дисс. д.т.н.
5. Мухина Т.Н. Повышение эффективности обратной флотации нефелина при использовании высокомолекулярных алкилбензолсульфонатов. ВАК РФ 25.00.13. –Москва, 2004, дисс. канд. тех. наук.
6. ГОСТ 22275-90 Концентрат апатитовый. Технические условия (на 01.06.2019).
7. Дудкин О.Б., Померанцева Н.Г. Акцессорные апатит и сфен из ийолит-уртитов Хибинского массива //В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. М.-Л., Наука, 1965, вып.4, с. 132-142.
8. Дудкин О.Б. Новые данные по минералогии хибинского апатита. Материалы по минералогии и металлогении Кольского полуострова. Вып. 1, Апатиты, изд. Кольского филиала АН СССР, 1970. С.267-272.
9. Романчев Б.П., Когарко Л.Н., Каменев Е.А. и др. Генетические типы апатита Коашвинского месторождения /Труды минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, вып. 24. 1975. С. 207-211.
10. Коноплева Н.Г., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А. и др. Типоморфизм фторапатита в Хибинском щелочном массиве (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2013. № 3.
11. Collin R. L. Strontium-calcium hydroxyapatite solid solutions precipitated from basic aqueous solutions // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol.82. P. 5067–5069.
12. Heijligers H.J.M., Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and strontium hydroxyapatite // Calcif.Tiss.Int. 1979. Vol. 29. P. 127 – 131.
13. Rakovan J.F., Hughes J.M. // «Strontium in the apatite structure: strontian fluorapatite and belovite-(Ce)». Canadian Mineralogist Vol. 38 (4), p.839-845, 2000.
14. Terra J., Dourado E. R., Eon J.-G., Ellis D. E., Gonzalez G. and Rossi A.M. The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol.11. P. 568–577
15. Пеков В.И. Минералогия литофильных редких элементов. Барий и стронций. 2012.

16. Корокин В.Ж. Получение, строение и свойства апатитов с тетраэдрическими анионами АО₄ (А–Si, P, V, Cr, S). Дисс. канд. хим. наук. Н.Новгород – 2016. 147с.
17. Николаев А. М. Изоморфизм, условия образования и свойства биогенного апатита и ассоциирующих с ним ортофосфатов. Дисс. к.г.-м.н. С.-Пб. Гос. ун-т 2017. 141с.
18. Michael E. F., Yuanming P. Site preference of rare earth elements in fluorapatite/ American Mineralogist, Volume 80, pages 329-335, 1995.
19. Каменева Е.Е. Флотационная минералогия апатита / Основы минералургии. Теория и практика разделения минералов, – М., Наука, 1983. – С.245-249.
20. Sha M.C., Li Z., Bradt R.C. Single-crystal elastic constants of fluorapatite, Ca₅F(PO₄)₃. J. Appl. Phys. Vol. 75, p.7784–7787, 1994
21. Yuanming P., Michael E. F. Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. January 2002 Reviews in Mineralogy and Geochemistry 48(1):13-49.
22. O'Donnell M.D., Fredholm Y., de Rouffignac A., Hill R.G. Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites./Elsevier. Acta Biomaterialia 4 (2008) 1455–1464
23. Денисов А.П., Дудкин О.Б., Елина Н.А. и др. О зависимости физических свойств апатита от примеси редких земель и стронция. Геохимия, №8, 1961, с. 666-676.
24. Бобрышев Г.И. Геолого-технологические основы эффективной эксплуатации апатит-нефелиновых руд месторождений Хибин. – Автореферат дисс. канд. геол.-минер. наук. – Л., 1982. – 23с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ РОССЫПНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Подкаменный Ю.А.^{1,2}, Двойченкова Г.П.^{1,2}

¹ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова
Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: mirniy.yuriy@mail.ru

²Политехнический институт (филиал) ФГАОУ ВО "Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова", г. Мирный, Россия

Abstract. A complex of analytical studies on diamonds of placer and man-made deposits diagnosed mineral formations, causing hydrophilization of their surface and the need to restore the natural hydrophobic properties of the recovered crystals in the technological schemes of enrichment.

Одним из источников алмазосодержащего сырья, поступающего на переработку в схему обогатительных фабрик Западной Якутии, являются россыпные месторождения и техногенные твердые отходы горно-обогатительных комбинатов в виде отвалных хвостов алмазоизвлекающей фабрики, хранящихся в специальных гидротехнических сооружениях – хвостохранилищах.

Россыпные месторождения Западной Якутии являются дополнительным источником алмазосодержащего сырья, актуальность переработки которого возрастает с уменьшением запасов кимберлитовых руд основных месторождений. Отвалы хвостов обогатительных фабрик представляют собой своего рода техногенные месторождения алмазов, так как в них содержится достаточное количество не извлеченных по разным причинам кристаллов, что классифицирует их как техногенные сохранные отвалы, не подлежащие обычным методам утилизации.

На основе опыта работы обогатительных фабрик, перерабатывающих кимберлитовые руды, установлено, что основные потери алмазов рассматриваемого сырья представлены кристаллами класса -5 мм, которые составляют основную массу россыпных месторождений и концентрируются в песковых и шламовых фракциях хвостов сепарационных процессов, складываемых в виде хвостовых отвалов алмазоизвлекающих фабрик и образующих своеобразные техногенные месторождения.

Анализом работы обогатительных алмазоизвлекающих фабрик установлено, что данные классы крупности алмазосодержащего материала обогащаются такими методами обогащения, как липкостная и пенная сепарация, эффективность которых определяется степенью гидрофобности поверхности извлекаемых кристаллов.

Выявлены типы алмазов, поверхность которых загрязнена минеральными образованиями в виде тонкого слоя тонкодисперсных глинистых минералов, снижающих эффективность извлечения кристаллов методами липкостной и пенной сепараций. Исследование вещества на поверхности алмазов

проводилось путем сравнения эталонных инфракрасных спектров пропускания слоистых минералов с полосами примазок на алмазах.

Химический состав примазок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора JXA-8800R в ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА». Исследования алмазосодержащих продуктов выполнены в лабораториях НИГП АК «АЛРОСА» при участии и методическом сопровождении Ковальчука О.Е.

На поверхности исследуемых алмазов россыпных и техногенных месторождений (отвальных хвостов обогащения кимберлитовых руд) методом оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа зафиксированы зерна кальцита (редкие единичные зерна или дисперсные массы совместно с силикатными примазками), кварца (единичные зерна), диопсида (единичные зерна в трещинах). Минеральные примазки визуально наблюдаются оптической микроскопией или на JXA-8800R в режиме электронного микроскопа (**Ошибка! Источник ссылки не найден.1**).

В ходе минералогических исследований с использованием растрового электронного микроскопа на алмазах россыпных месторождений выявлено значительное ожелезнение в виде плёнок различной площади и толщины. На поверхности отдельных кристаллов вещество вторичных минеральных фаз сконцентрировано в трещинах в виде плотного, реже рыхлого материала.

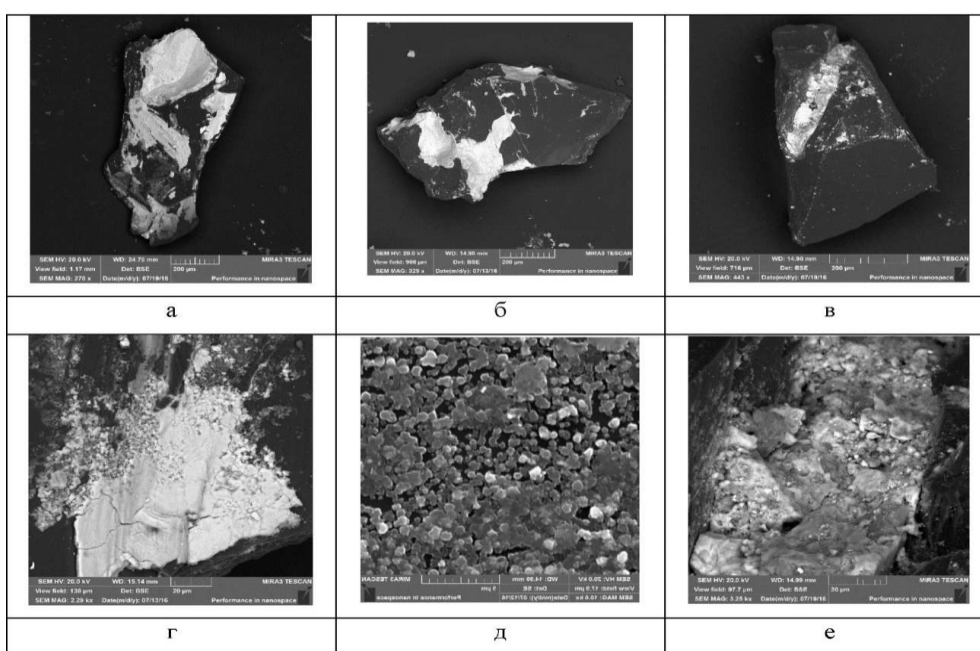


Рисунок 1. Минеральные примеси на исследуемых алмазах, где: а, б – рельефные сrostки; в – рельефное образование в трещине; г - сплошная пленка; д – отдельные зерна; е – комбинированное поверхностное образование (размер зерен ~2 мкм)

Как и на поверхности природных алмазов из кимберлитовых руд количество, размер, условия и прочность закрепления диагностируемых минеральных образований достаточно различны и обусловлены как степенью изменения перерабатываемых кимберлитовых руд, так и условиями их нахождения в хвостовых продуктах обогатительной фабрики либо в сырье россыпных месторождений, вносящими дополнительные факторы, повышающие степень гидрофилизации поверхности алмазных кристаллов. Линейный размер диагностированных минеральных образований изменяется от 1 до 120 мкм, что отвечает диапазону изменения размеров гидрофильных минеральных образований на поверхности ранее исследованных природных алмазах из кимберлитовых руд (16 мкм до 120 мкм).

В среднем составе примесей установлены Fe, Si, Al, Na, Mg, P, S, Cl, O, Ca, Ti, Mn, Ba, K. Основные компоненты состава вещества: FeO, SiO₂, Al₂O₃, MgO (таблица 1).

Сопоставление результатов элементного анализа поверхностных образований на россыпных и «хвостовых» алмазах показал, что в обоих случаях обнаруживаются смешанные силикатно–карбонатно–гидроксидные структуры. Поверхностные образования на россыпных алмазах в значительно меньшей

мере представлены характерными для коренных месторождений силикатами и карбонатами кальция, алюминия и магния, и в значительно большей мере - кремнеземом и соединениями железа.

Таблица 1 – Средний химический состав примесей на алмазах

Оксид элемента (массовая доля, %)	Формула	Параметр, %			
		min	max	среднее	ст. отклон.
	FeO	2,32	71,21	36,02	18,5
	SiO ₂	3,11	89,46	29,87	25,37
	AlO ₃	3,50	26,44	12,40	6,73
	MgO	0,00	14,51	2,35	4,33
	Na ₂ O	0,00	9,71	1,56	3,47
	TiO ₂	0,00	7,25	1,23	1,61
	P ₂ O ₅	0,00	2,95	1,23	1,04
	SO ₃	0,00	5,88	1,14	2,15
	CaO	0,25	1,93	0,89	0,52
	MnO	0,00	1,52	0,35	0,48
	BaO	0,00	1,90	0,05	0,32
	K ₂ O	0,00	0,85	0,23	0,29
	Сумма	75,11	98,33	87,31	7,92

Таким образом, комплексом аналитических исследований показано, что алмазные кристаллы, извлеченные из техногенных (отвальных хвостов обогащения) и россыпных месторождений в общем случае имеют неоднородную поверхность с минеральными гидрофильными образованиями, аналогичными по составу минеральным образованиям на поверхности природных алмазов из кимберлитовых руд, и представленными магниевыми силикатами, карбонатами кальция, магния и железа.

С учетом ранее полученных результатов и данных комплекса выполненных исследований в схемах обогащения россыпных месторождений и хвостовых продуктов переработки кимберлитовых руд в качестве метода восстановления природных гидрофобных свойств алмазов в технологических процессах липкостной и пенной сепараций предложено применение продуктов бездиафрагменного электролиза минерализованных вод в сочетании с тепловыми и ультразвуковыми воздействиями.

ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ПЕРВИЧНОЙ ЗОЛОТО-МЕДНО-ПОРФИРОВОЙ РУДЕ МАЛМЫЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ*

Гурман М.А., Щербак Л.И.

*ФГБУН «Институт горного дела Дальневосточного отделения РАН»,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: mgurman@yandex.ru*

Abstract Visual representation of gold manifestation forms in Malmyzh deposit primary porphyry copper–gold ore is obtained. Gold was identified as: liberate grains 5-20 мμ in size; intergrowths with chalcopyrite (7-12 мμ), inclusions in chalcopyrite and pyrite (1-18 мμ) by electron microscopy. Gold mineralization of chalcopyrite and pyrite has been identified.

Исследуемая нами первичная золото-медно-порфировая руда Малмыжского месторождения характеризуется низким содержанием меди и ее попутных компонентов золота и серебра. Массовая доля меди составляет 0,44-0,5%, золота – 0,39-0,44 г/т, серебра – 1,13-1,64 г/т. Основным минералом меди является халькопирит, его содержание в руде ~ 1,5%. Из других сульфидных минералов наиболее распространен пирит ~ 3%.

Изучение минералогии золота (серебра) осложняется его низким содержанием, неравномерностью распределения в исходной руде. Золото распознается только при больших

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума ДВО РАН №18-2-015 «Золото-медно-порфировое оруденение Дальнего Востока: индикаторы геодинамических обстановок, рудоносного магматизма и минералого-геохимические особенности рудно-магматических систем в связи с решением проблем прогноза, поиска, оценки и технологий разработки месторождений данного типа»

увеличениях после предварительного флотационного концентрирования тонкоизмельченной руды (87% класса минус 0,071 мм).

В результате флотации диалкилдитиофосфатом в нейтральной среде получены медные концентраты с содержанием меди 22,3-23%, обогащенные золотом – 11,6-11,7 г/т и серебром – 31,4-32,7 г/т. Основным компонентом флотоконцентрата является халькопирит, его содержание (по расчетным данным) составляет ~ 65%, при этом содержание пирита ~25% и кварца ~10%.

Результаты минералогических исследований подтверждают золотоносность концентратов медной флотации. Использование метода сканирующей электронной микроскопии позволило получить визуальное представление о формах проявления золота и его связи с сульфидными минералами.

В концентратах золото выявлено в виде: свободных зерен; сростаний с халькопиритом (7-12 мкм), включений (преимущественно) в халькопирите; выявлено включение золота в пирите, который образует сростание с халькопиритом.

Размеры включений золота в халькопирите и пирите составляют 1-18 мкм (рисунки 1 и 2).

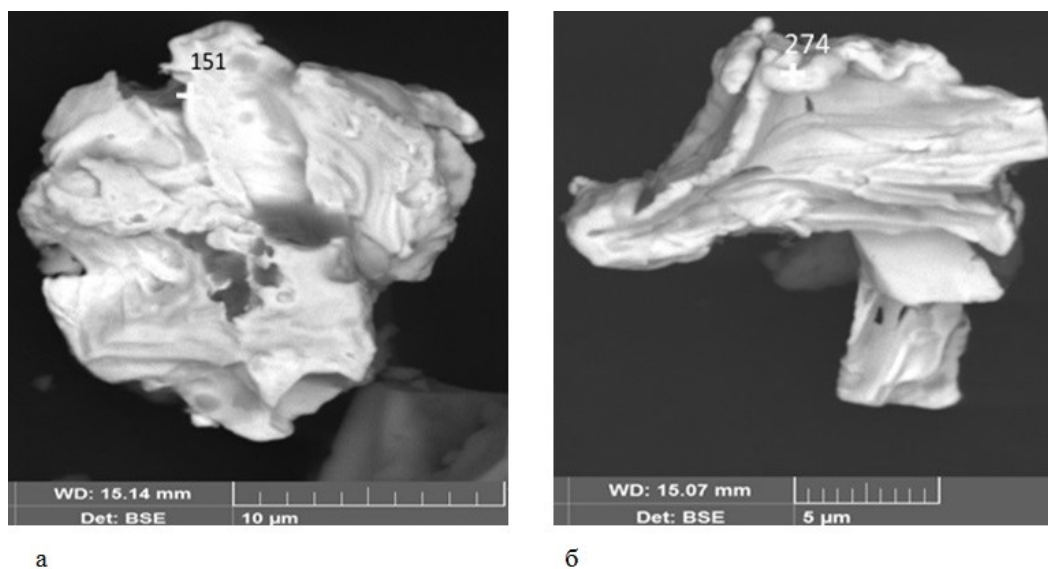


Рисунок 1. ЭМ изображение свободного золота:

(а) – изометричный сросток ромбоэдрических кристаллов размером 15-20 мкм (сп. 151: $Au_{74,5}Ag_{12,4}Cu_{1,4}Fe_{0,9}C_{7,3}O_{3,2}$); (б) – сросток уплощенных ромбоэдрических и кубических кристаллов золота (сп. 274: $Au_{58,8}Ag_{29}Cu_{1,8}Fe_{0,9}C_{7,6}O_{1,9}$). Электронный сканирующий микроскоп VEGA, TESCAN с ЭДС X-Max 80, ИГиГ ДВО РАН

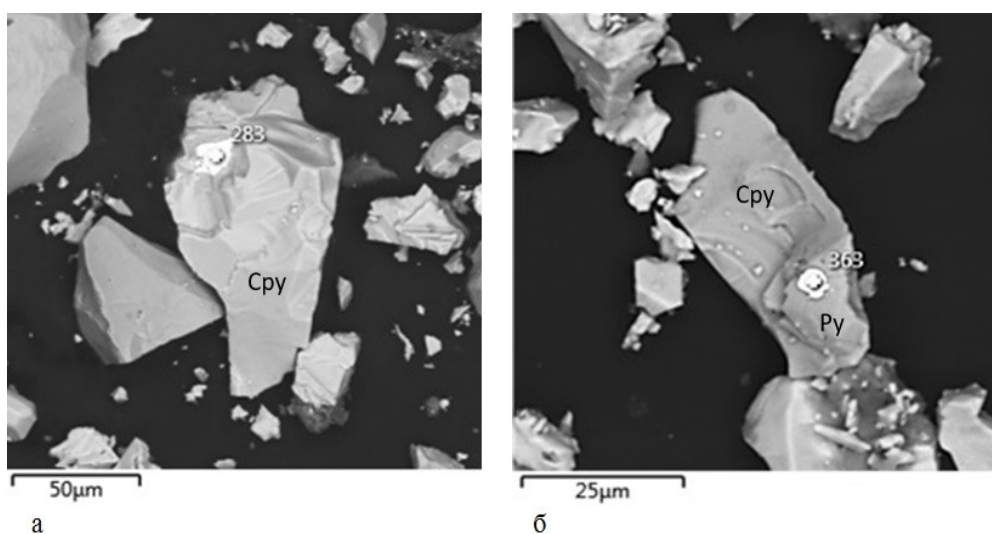


Рисунок 2. ЭМ изображение включений золота в сульфидах:

(а) – в халькопирите (сп. 283: $Au_{60,9}Ag_{21,5}Cu_{1,3}Fe_{1,1}Al_{0,6}C_{7,3}O_{7,3}$); (б) – в пирите (сп. 363: $Au_{59,6}Ag_{29}Cu_{1,3}Fe_{2,3}C_{6,6}O_{1,2}$), пирит в сростании с халькопиритом

Полученные данные подтверждают флотуруемость свободного золота и золота в сростках с халькопиритом при использовании в качестве собирателя диалкилдитиофосфата. Выявлена золотоносность халькопирита и пирита. Извлечение тонковкрапленного золота в медный концентрат и пиритовый продукт определяется извлечением в соответствующие продукты золотосодержащего халькопирита и пирита.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛОТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЕЛЬКЕН (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

Лаврик А.В., Лаврик Н.А., Рассказова А.В., Литвинова Н.М., Конарева Т.Г.
ФГБУН Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: alexalavrikxx@gmail.com

Abstract. The first stage of research on the precious metal mineralization of the Delken gold ore deposit is presented in the article. The results of studies of gold in quartz-feldspar metasomatites on diorites, which showed the highest gold content according to chemical analysis, are presented.

Современное состояние науки, производства и среды обитания человека требует комплексного подхода к освоению месторождений полезных ископаемых и извлечению ценных компонентов. Концепция комплексного освоения месторождений полезных ископаемых базируется на многообразии и экономической ценности георесурсов и значимости самих недр с их природоорганизующими функциями как фактора жизнеобеспечения общества.

Последовательное изучение месторождений полезных ископаемых Хабаровского края показывает, что большинство золоторудных объектов зачастую содержат платиноиды, серебро, висмут, сурьму, медь и другие ценные элементы. Например, месторождение Дяппе помимо золота содержит сурьму; Учаминское – золото-колчеданное с редкими землями; Хаканджинское – золотосеребряное с марганцем; сростки киновари с золотом встречаются в рудах месторождения Белая Гора. Но большая часть комплексных месторождений недостаточно изучена даже на предмет основного металла. Примером перспективного комплексного месторождения может служить золоторудное месторождение Делькен, недостаточно изученное к настоящему моменту. В ассоциации с золотом в минерализованных зонах в пределах Делькенской рудоносной структуры отмечаются мышьяк, сурьма, вольфрам и свинец, для которых требуется количественная оценка и определение минералов-носителей.

На начальном этапе исследований работа посвящена изучению золотой минерализации в различных гидротермально и метасоматически измененных породах месторождения с целью проведения дальнейших технологических исследований.

Золоторудное месторождение Делькен расположено в Хабаровском крае на территории Нижнеамурского рудного района в пределах Лимурчанской золотоносной площади, охватывающей бассейны рек Пильда и Лимури, левых притоков реки Амур. Геологическая характеристика месторождения дана в работах В.Г. Крюкова.

Рудоносная структура Делькенская прослеживается на 8 километров в северо-восточном направлении до Лимурчанского массива на северо-западе. С восточной и юго-восточной стороны контролируется Лимурчанским разломом регионального значения.

Площадь месторождения сложена триасовыми и юрскими осадочными породами, представленными кремнистыми и кремнисто-глинистыми породами, алевролитами, переслаиваемыми алевролитами и песчаниками, с прослоями и линзами гравелитов, конгломератов.

Осадочные отложения прорываются многочисленными разнообразными по составу дайкообразными телами и дайками среднего и кислого состава мелового возраста, и пересечены зонами прожилкового и метасоматического окварцевания, содержащими золотую минерализацию. Прожилковое окварцевание по характеру проявления представлено двумя разновидностями: тонкопрожилковым окварцеванием площадного типа и интенсивным, более локальным прожилковым, прожилково-сетчатым окварцеванием. Предварительные запасы золота на месторождении Делькен составляют 12 т. Распределение золота неравномерное, его содержание колеблется от 0,006 г/т до 3 г/т.

Фактический материал и методы исследований. На начальном этапе исследований был отобран керновый материал (инженерно-геологическая скважина № 3, интервал 120-140 м) из кварц-полевошпатовых метасоматитов по диоритам месторождения Делькен, показавших наибольшее содержание золота по результатам химического анализа. Материал дробился на классы: -0,1+0,5; -0,5+0,2; -0,2+0,1; -0,1+0,071; -0,071+0,04; -0,04+0,0. Далее классы (-0,1+0,5; -0,5+0,2; -0,2+0,1; -0,1+0,071) на концентрационном столе подвергались гравитационному обогащению. Шлих был получен путем фракционирования головок стола в бромформе. Далее проводился сокращенный минералогический анализ шлихов на монофракции благородных металлов, химический анализ и детальное изучение выделенных зерен золота на сканирующем электронном микроскопе. Был выполнен расчет распределения золота в руде по крупности.

Результаты исследований. В настоящей работе отражены результаты одного из этапов исследований – выявление золота в кварц-полевошпатовых метасоматитах по диоритам месторождения Делькен.

При выполнении исследований по выявлению благороднометалльной минерализации сокращенным минералогическим анализом шлихов гравитационного обогащения во всех исследуемых классах крупности (-0,1+0,5; -0,5+0,2; -0,2+0,1; -0,1+0,071) выявлены видимые зерна золота, определены размерность и формы зерен. Во всех классах крупности преобладает золото в тесном сростании с кварцем, единично встречаются отдельные зерна золота с включением кварца.

Золото имеет различные неправильные формы: в виде стружек, изогнутых пластин с рваными краями, в виде хлопьев, выгнутые, дендритовидные. Выделенные зерна золота имеют размерность от нескольких микрометров до 1,5 мм. С использованием электронного сканирующего микроскопа установлен состав зерен золота. На рисунке представлена микрофотография сростка кварца с золотом сложного состава.

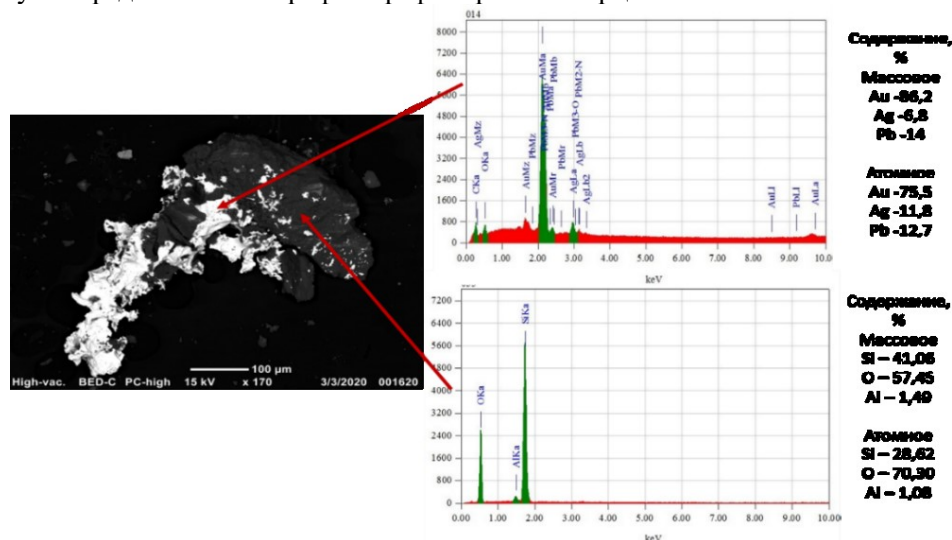


Рисунок. Фотография с электронного микроскопа - сросток кварца с золотом (содержание элементов в золоте представлено в пересчете на металлы)

Все золото с примесью серебра (до 10% по массе), чистое золото не встречается. Большая часть также с примесью свинца (до 15% по массе). Содержание серебра и свинца вариативно, но в пределах 2-3%. Встречается золото сложного состава – с примесью аргентита, серебра, алюминия, кадмия (до 5%). В таблице представлены результаты распределения содержания золота по классам. В результате расчета распределения золота по классам крупности установлено, что 74% золота с точки зрения технологических операций является крупным (свыше 70 мкм).

Таблица - Распределение содержания золота по классам.

№	Класс крупности, мм	Выход класса, %	Au, г/т	Распределение Au, %
1	Делькен (-1+0,5)	42,39	19,4	31,0
2	Делькен (-0,5+0,2)	30,06	23,8	26,9
3	Делькен (-0,2+0,1)	8,29	36,3	11,3
4	Делькен (-0,1+0,071)	2,99	43,5	4,9
5	Делькен (-0,071+0,04)	16,26	42,2	25,9

При измельчении крупное золото освобождается от связи с минералами, легко улавливается при гравитационном обогащении, при этом плохо флотируется и требует продолжительного цианирования.

Почти треть ценного компонента в исследуемой руде (25,8%) представляет собой мелкое и тонкодисперсное золото. Наличие тонкодисперсного золота выявлено при электронно-микроскопических исследованиях; также предполагается наличие химически связанного золота. Мелкое золото в измельченной руде частично находится в свободном состоянии, частично в сростках. Свободное мелкое золото хорошо флотируется, быстро растворяется при цианировании, но с трудом обогащается гравитационными методами. Мелкое золото в сростках также успешно растворяется при цианировании, а флотация его определяется флотационной способностью связанного с ним минерала. Золото в сростках с несulfидными минералами флотируется только при определенном соотношении между вскрытой поверхностью золота и поверхностью связанного с ним минерала.

Выводы. Золото в кварц-полевошпатовых метасоматитах по диоритам характеризуется тонким сростанием с кварцем. Размерность зёрен золота до 1,5 мм, присутствует тонкодисперсное золото, морфология выделений – сложная. Все выделенные зёрна золота содержат примеси серебра, в меньшей степени свинца, редко кадмия. Свинец затрудняет процесс цианирования вследствие образования нерастворимых плёнок ($Pb(CN)_2$). В частности, по этой причине рационально проведение исследований по нецианистому выщелачиванию золота, в том числе растворителями на хлоридной основе.

Учитывая распределение золота по содержанию, в классах крупности с точки зрения технологической операций присутствует золото разных типов, в соответствии которым наиболее эффективными для извлечения будут различные методы обогащения. Для максимального извлечения ценного компонента рациональным представляется классификация руды на узкие классы крупности и их параллельное гравитационное обогащение. Тонкие классы крупностью меньше 0,1 мм рационально обогащать методом выщелачивания, причем необходимо провести сравнительные технологические исследования методом цианидного выщелачивания и активационного нецианистого выщелачивания благородных металлов.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ЛЕЖАЛЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТАХ*

Усманова Н.Ф.^{1,2}, Брагин В.И.^{2,1}, Самородский П.Н.², Борисов Р. В.^{1,2}

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, Россия*

² *ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, e-mail: usman@icct.ru*

Abstract. The paper the results of mineralogical studies of gold-containing tailings are presented.

Традиционно разработка технологии обогащения минерального сырья начинается с изучения вещественного состава.

Техногенное сырье хвостохранилищ является в этом случае уникальным объектом. В отличие от природных месторождений рудного сырья в техногенно сформированных хвостохранилищах нарушаются закономерности распределения химических элементов по минеральным формам, происходит их миграция, образуется новая геохимическая система.

Каждое хвостохранилище в этом случае индивидуально. В зависимости от минерального состава хвостов обогащения, наличия остаточной концентрации реагентов в пульпе, поступающей в хвостохранилище, времени их накопления, региона расположения объекта процессы разрушения минеральных форм и новообразований протекают по-разному.

Объектом для исследований послужило техногенное сырье действующего предприятия, в которое за годы эксплуатации последовательно складировались хвосты обогащения окисленных, смешанных, сульфидных золотосодержащих руд.

Литофильная часть в изучаемом материале представлена, в основном, кварцем и слюдами (мусковит, биотит). В хвостах переработки первичных и смешанных руд также в значимых количествах присутствуют кальцит, хлорит, доломит. Гипс, для материала хвостохранилища является

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-45-242001

новообразованной минеральной составляющей, не встречающейся в исходных перерабатываемых рудах. Большая его часть отмечена в техногенном сырье переработки смешанных и первичных сульфидных руд. Электронно-микроскопическим изучением установлено, что гипс образует рыхлые и сплошные каймы и налеты на поверхности различных минеральных фаз, особенно обогащенных кальцием.

Рудная минерализация в техногенном сырье представлена магнетитом, пиритом, пирротинном, арсенопиритом, антимонитом.

Из новообразованных минеральных форм обнаружены вторичные минералы сурьмы, железа, возникшие в результате техногенных преобразований. Из гипергенных минералов железа, в сырье хвостохранилища, широко распространен лимонит.

По результатам электронно-микроскопического изучения состав лимонита существенно отличается от состава гетита.

Отмечены примеси фосфора, хлора, сурьмы и ряда других микроэлементов, очевидно, как сорбируемых активной поверхностью гидроокислов железа, так и образующих микроворстки собственных фаз.

Вторичная минерализация сурьмяных минералов представлена валентинитом (Sb_2O_3) и трипугитом ($FeSbO_4$) в виде тонких налетов и корочек, пористых агрегатов. Часто вторичные минералы сурьмы образуют корочки на агрегатах лимонита (рисунок 1), что, очевидно, отражает миграцию Sb уже в хвостохранилище.

В результате окисления арсенопирита на поверхности зерен, реже внутри них образуются пленки и скопления скородита, гетита, валентинита и других вторичных минералов (рисунок 2). Характерно практически полное отсутствие серы в продуктах гипергенного минералообразования по арсенопириту.

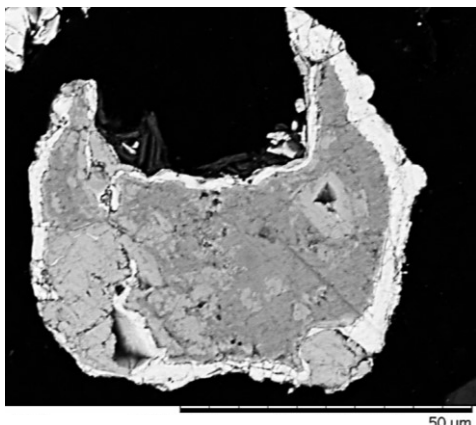


Рисунок 1. Агрегат лимонита, обрастающий каймой вторичных оксидов сурьмы и железа (валентинит и трипугит)

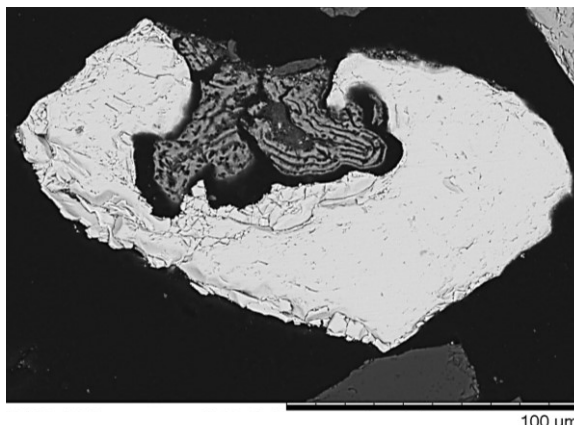


Рисунок 2. Агрегат вторичных минералов железа, сурьмы и мышьяка, замещающих арсенопирит

В результате электронно-микроскопического изучения вещественного состава хвостов установлен ряд особенностей по формам нахождения золота. Для Au свободная форма нахождения нехарактерна.

В большинстве случаев золото образует тонковкрапленные вроски в арсенопирите, замещаемом пирротинном. Размер частиц Au варьируется от 1 до 15 мкм. Помимо этого, обнаружено повышенное содержание золота в тонких фракциях (- 20 мкм), обогащенных рентгеноаморфными гидроксидами железа.

Данный факт указывает на то, что вторичные минералы железа, в частности лимонит, способны осаждать на своей поверхности растворенное в объеме хвостохранилища золото.

Косвенным подтверждением наличия растворенного золота в объеме хвостохранилища являются результаты проведенного геохимического анализа.

По результатам геохимических исследований в обменных, карбонатно-сульфатных формах в материале хвостов сульфидного и смешанного состава находится до 25% золота.

В хвостах обогащения окисленных руд на эту долю приходится не более 10%. Золото, находящееся в этих формах, является хорошо мигрирующим элементом, который в зависимости от pH

и условий водной среды хвостохранилища может находиться в растворенном состоянии, либо осажаться на различных минеральных формах в объеме хвостохранилища. В частности, сорбентами растворенного золота может являться лимонит.

Для обнаружения относительно легкоподвижных и дисперсных форм золота, связанных с железосодержащими фазами, проведена серия экспериментов по обработке исходных проб хвостов слабощелочным раствором. При обработке материала хвостов сульфидного состава 0,1 М раствором гидроксида натрия в течение суток при комнатных условиях, происходит выщелачивание в раствор некоторых элементов: кальция (до 190 мг/л), калия (до 150 мг/л), мышьяка (до 73 мг/л), железа (до 22 мг/л), меди (до 0,5 мг/л), золота (до 0,09 мг/л). Раствор выщелачивания имеет слегка желтоватую окраску и рН 12. В кеке выщелачивания, по результатам пробирного анализа, содержание золота снизилось с 0,64 до 0,56 г/т.

Согласно литературным данным, растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде составляет 0,5 мг/л и 0,0002 мг/л соответственно. Следовательно, железо присутствует в растворе не в виде гидроксида, а в виде комплексного иона, предположительно гексацианоферрата $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Образование и переход данного комплексного иона в раствор при подщелачивании проб хвостов вполне вероятно, ввиду наличия остаточных количеств циан-иона в хвостохранилище, поскольку в технологической схеме на гидрометаллургическом переделе ЗИФ применяют процессы цианирования.

Остаточные формы цианидов в объеме хвостохранилища могут сорбироваться на фазах, обладающих развитой удельной поверхностью, таких как гидраты окиси железа (гётит, лимонит), коллоидных веществах, вторичных илах и впоследствии участвовать в процессах растворения тонкого золота в хвостохранилище.

Для проб хвостов переработки окисленных руд образование аналогичных осадков гексацианоферратов железа практически не наблюдается, что может быть связано с более низкой концентрацией циан-иона и другим химическим составом материала в нижних слоях хвостохранилища, например, с течением времени железо присутствует только в окисленной малорастворимой трехвалентной оксидной форме.

Таким образом, в результате комплекса исследований на материале хвостов обогащения золотосодержащих руд обнаружены вторичные минеральные формы минералов сурьмы, железа.

Обнаружены растворимые формы золота, способные осажаться на новообразованных минеральных поверхностях.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ПРИ ОКОНТУРИВАНИИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ БЛОКОВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Никитенко Е.М.¹, Евтушенко М.Б.², Юшина Т.И.³

¹ «Рудник имени Матросова» (АО «Полюс»), г. Магадан, Россия

² ООО «Научно-Технический Центр «Магнитные жидкости», г. Наро-Фоминск, Россия

³ Научно-исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия, e-mail: elena_mih-na@mail.ru; evtmb@mail.ru; yuti62@mail.ru

Abstract. The authors showed that the use of gravity enrichment of geological samples when contouring production blocks in gold deposits containing free gold and without clear geological boundaries can reduce gold loss in the bowels, reduce dilution, and improve ore quality.

О применении гравитационного обогащения материала золотосодержащих проб при валовом опробовании и на стадии пробоподготовки известно из научных исследований и практики проведения геологоразведочных работ.

Результатами исследований [1-3] доказано, что гравитационное обогащение материала золотосодержащих проб со свободным золотом при подготовке их к анализам, позволяет существенно повысить правильность определения содержаний, минимизировать влияние на результаты анализа свободного золота, исключить «эффект самородка» и получить достоверные данные о содержании золота в пробах.

На гравитационном обогащении материала геологических проб основан также способ определения контуров промышленного оруденения золоторудного месторождения на стадии геологоразведки [4]. Предварительное обогащение проб, особенно бедных, с присутствующим свободным золотом, позволяет получать более достоверные результаты по содержанию, чем при

прямом пробирном анализе, благодаря чему, появляется возможность уточнения контуров промышленного оруденения, поскольку часть забалансовых руд переводится в разряд балансовых [5].

Авторы настоящей работы предположили, что указанный способ можно использовать не только при определении контуров на этапе геологического изучения недр, но и во время отработки золоторудных месторождений при оконтуривании эксплуатационных блоков.

Проверка данного предположения проводилась на Наталкинском золоторудном месторождении, не имеющем четких геологических границ, и содержащем основную массу золота (до 80%) в свободном самородном виде [6]. Оконтуривание геологических блоков этого месторождения и подсчёт запасов проводились по результатам пробирного анализа с использованием гравитационной пробоподготовки, как более точного метода определения содержаний золота, по сравнению с прямым пробирным анализом [7].

Промышленная отработка месторождения связана с разделением геологических блоков на эксплуатационные с разным качеством руды. Поэтому, на стадии эксплуатации весьма актуально как можно точнее и правильнее оконтурить участки руды с разным содержанием золота.

Задача настоящей работы заключалась в оценке влияния точности определений содержания золота на оконтуривание блоков при эксплуатационной разведке. Для решения поставленной задачи были проведены опытно-методические работы на стадии сопровождающей эксплуатационной разведки при опробовании эксплуатационных блоков Наталкинского месторождения.

Отработка месторождения ведется открытым способом по горизонтам при высоте уступа 7 метров с применением буровзрывной отбойки. Выемка горной массы производится по блокам, оконтуривание которых проводится по результатам опробования с учетом данных о содержаниях золота вышележащих горизонтов. Опробование ведется по сети бурения, пробы отбираются из шламового материала буровых скважин, содержание золота определяется прямым пробирным анализом при стандартной пробоподготовке.

Согласно принятой на предприятии классификации руды по качеству, в зависимости от содержаний золота, выделяется несколько сортов руды и геологами составляются, так называемые, сортовые планы. На сортовые планы наносятся контуры эксплуатационных блоков с соответствующими содержаниями. Выделяются следующие сорта руд: пустая порода, так называемая, «вскрыша», с содержанием менее 0,4 г/т (ниже бортового); бедная руда с содержанием от 0,4 г/т до 0,8 г/т; средняя руда при содержании от 0,8 г/т до 1,5 г/т; богатая руда при содержании более 1,5 г/т.

Опытно-методические работы проводили на горизонте 825м по эксплуатационным блокам текущей отработки с разным качеством руды при рядовом опробовании. По принятой на предприятии методике опробования на каждом блоке отобрали определённое количество шламовых проб массой ~16 кг. При этом, на пробы, которые отобрали по краям каждого опытного блока вблизи контуров, нанесли специальную маркировку, выделив номера этих проб на планах опробования.

По схеме пробоподготовки, принятой на предприятии, из каждой пробы после двухстадиального измельчения и параллельного сокращения получили ~2 кг материала крупностью 1 мм, измельчили до крупности – 0,1 мм, отделили представительную аналитическую навеску массой 50 г и проанализировали прямым пробирным анализом. Измельченный материал, оставшийся от проб со специальной маркировкой, обогатили на центробежно-вибрационном концентраторе ЦВК-100-2М, выделив свободное золото из массы ~2 кг в отдельный концентрат массой ~50 г. От «хвостов» гравитационного обогащения отобрали представительную навеску. Пробирным анализом определили содержание золота в концентрате и «хвостах» и по балансу рассчитали его содержание в пробах, отобранных по краям опытных блоков вблизи контуров.

Таким образом, материал геологических проб, находящихся на краях опытных блоков около контуров, был проанализирован двумя методами: прямым пробирным анализом со стандартной методикой пробоподготовки, и пробирным анализом с применением гравитационного обогащения на стадии пробоподготовки. Результаты определения содержаний золота вынесли на планы, оконтурили опытные блоки. По данным определения содержаний золота, полученным прямым пробирным анализом, получили базовые контуры, по данным пробирного анализа с применением гравитационного обогащения проб, отобранных по краям блоков, получили экспериментальные контуры.

Сравнение экспериментальных контуров, построенных на основе более точных и достоверных данных, с базовыми контурами показало, что:

- часть блока «вскрыши» оказалась бедной рудой, содержащей около 40 кг золота, что позволяет отправить эту руду на ЗИФ, сократить потери золота с пустой породой и получить прирост запасов;

- часть блока бедной руды оказалась пустой породой, что позволяет эту часть отнести к «вскрыше», не оправлять пустую породу на ЗИФ и тем самым уменьшить разубоживание руды;
- часть блока со средней рудой можно перевести в категорию богатой руды и, за счёт этого, повысить качество руды с этого блока;
- контуры блока богатой руды по данным анализа с применением гравитационного обогащения проб, отобранных по краям блока, оказались близкими к базовым контурам, то есть, при содержании золота выше 1,5 г/т данные опробования с применением прямого пробирного анализа являются корректными, объёмы рудной массы и запасы золота остались неизменными.

Таким образом, в результате выполненных опытно-методических работ было установлено, что точность определений содержания золота влияет на оконтуривание эксплуатационных блоков с разным сортом руды. Применение гравитационного обогащения геологических проб при оконтуривании эксплуатационных блоков позволяет скорректировать границы блоков и эксплуатационные параметры для разного сорта руды и пустых пород, включая объёмы, содержание и запасы золота, и в итоге, сократить потери золота в недрах, уменьшить разубоживание, повысить качество руды, поставляемой на ЗИФ.

Список использованных источников

1. Остапенко Л.А., Стружков С.Ф., Рыжов Л.Б. и др. Оценка достоверности опробования руд на крупнообъёмных золоторудных месторождениях в терригенных толщах на примере Дегдеканского месторождения // Руды и металлы, 2004, № 2. с. 42-55.
2. Романчук А.И., Богомоллов В.А., Жарков В.В. и др. Методика определения содержания золота с предварительным гравитационным концентрированием свободного золота // Сборник материалов 8-го Конгресса обогатителей стран СНГ. Том 1. Москва. МИСиС, 2011, с. 153-157.
3. Романчук А.И., Жарков В.В., Богомоллов В.А. Определение содержания благородных металлов в рудах и продуктах обогащения руд с крупным золотом. Москва. Золото и технологии, № 2(20), июнь 2013
4. Никитенко Е.М., Евтушенко М.Б. Патент 2523766 РФ: Способ определения контуров промышленного оруденения золоторудного месторождения, 2014 г.
5. Евтушенко М.Б., Никитенко Е.М. О способе достоверного определения контуров промышленного оруденения золоторудного месторождения // Сборник материалов 9-го Конгресса обогатителей стран СНГ. Т.1. Москва. МИСиС, 2013, с. 237-239.
6. Никитенко Е.М. «Крупнейшее золоторудное месторождение Дальнего Востока – Наталкинское» // Глобус №1 (35) февраль 2015, с.34-41.
7. Токарев В.Н., Никитенко Е.М., Лукиных В.Е. и др. Применение гравитационного метода пробоподготовки при оценке и разведке золоторудных объектов, локализованных в черносланцевых отложениях Северо-Востока России // Тезисы докладов Международного горно-геологического форума. Магадан. СВКНИИ. 2008. с.135-136.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАТЫРКУЛЬ СУХИМИ ГРАВИТАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ ОБОГАЩЕНИЯ

Завьялов С. С., Морозов Ю. П.

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г.Екатеринбург, Россия,
e-mail: Doker_777@bk.ru*

Abstract. The law of material separation by pneumatic separation has been studied. Possibility of obtaining conditioned copper concentrate and tailings with waste content was investigated.

Медная руда месторождения Шатыркуль перерабатывается на Балхашской обогатительной фабрике. Основными рудными минералами в руде является халькопирит и пирит. Пустая порода представлена кварцем, кальцитом, гранитами. Руда перерабатывается по флотационной схеме с получением медного концентрата. В зависимости от содержания меди в руде извлечение её в кондиционный концентрат составляет 82-87% [1].

В настоящее время рентгенорадиометрическая сепарация (PPC) применяется для предварительного обогащения бедных и забалансовых руд. PPC эффективна для разделения кусков крупностью +30 мм.

Присоединение необогащаемых мелких классов к концентрату PPC приводит к его разубоживанию, а направление их в отвал приводит к потерям ценных компонентов. Вовлечение в переработку необогащаемых методом PPC мелких классов крупности является актуальным и экономически оправданным направлением повышения эффективности предварительного обогащения руд.

Нами начаты исследования возможностей предварительного обогащения мелких классов крупности медной руды месторождения Шатыркуль сухими гравитационными методами. Химический состав руды представлен в таблице 1.

Проба руды месторождения Шатыркуль для исследования представлена классом крупности минус 30 мм с массовой долей меди 3,64%.

Классы крупности менее 30 мм обогащали методом разделения по скоростям витания в сепараторе восходящего потока (СВП), и методом стеснённого динамического расслоения (СДР). Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Химический состав руды месторождения Шатыркуль

Элементы	Массовая доля, %	Элементы	Массовая доля, %
Cu _{общ}	от 2,10 до 3,6	SiO ₂	52,54
Mo	0,015	Au	0,4 г/т
S	2,11	Ag	2,7 г/т
Pb	0,07	Zn	0,18
As	0,020	Al ₂ O ₃	5,10
Fe	11,75		

Таблица 2 – Результаты разделения сульфидной руды класса крупности менее 30 мм

Наименование продукта	Показатели, %		
	Выход, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
Концентрат	5,3	23,99	32,67
Промпродукт на обогащение	74,7	3,21	65,96
Хвосты	20,0	0,25	1,37
Итого:	100	3,64	100

Установлено, что на классах крупности менее 30 мм возможно получение тяжелой фракции с выходом 5,3% массовой долей меди в ней 23,99% при извлечении меди 32,67%, промежуточного продукта с выходом 74,7% массовой долей меди в ней 3,21% при извлечении меди 65,96% и легкой фракции с выходом 20,0% массовой долей меди в нее 0,25% при потерях меди 1,37%.

Список использованных источников

1. Морозов Ю.П., Завьялов С.С., Волков П.С., Джураев Х.Р. Исследование сухого гравитационного обогащения сульфидной руды месторождения Шатыркуль // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: матер. XXII Междунар. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2017.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОГЛИНИСТЫХ ГЕТИТ-ГИДРОГЕТИТОВЫХ РУД

Сычева Н.А.¹, Чуркин Н.С.², Ожогина Е.Г.¹, Мирошкин В.Н.²

¹ФГБУ «ВИМС», ²ООО «ВЭБ Инжиниринг», Москва, Россия,

e-mail: nel-nadya@mail.ru, cns@vebeng.ru, vims-ozhogina@mail.ru, mvn@vebeng.ru

Abstract. The article demonstrates how, on the basis of a comprehensive study of the material composition of highly clay natural-alloyed iron ores, it is possible to obtain an effective technology for their processing.

Значительная доля отечественной минерально-сырьевой базы железных руд представлена рудами с содержанием железа 24-36%, которые, как правило, являются комплексными, отличаются высоким содержанием глинистого материала и нередко относятся к природным легированным рудам (месторождения Оренбургской, Свердловской областей, республики Башкортан и др.). Промышленное освоение таких объектов возможно при создании эффективных технологий переработки руд, позволяющих максимально полно извлекать железо, никель, хром в концентрат, получать хвосты с содержанием железа ниже кондиционного и обеспечивать утилизацию отходов добычи и переработки.

Специфическими особенностями месторождений являются: зональное строение рудных залежей, состоящих, как правило, из руд нескольких минеральных типов, их сложный минеральный состав и высокая дисперсность, низкая степень кристалличности минералов, и неравномерное распределение в них металлов. Поэтому основой создания современных эффективных технологий переработки комплексных железных руд является достоверная всесторонняя информация об их вещественном составе и технологических свойствах как конкретных минералов, так и руд в целом. В частности, на одном из железорудных месторождений Восточного Оренбуржья, по условиям залегания, минеральному составу и морфоструктурным особенностям выделено семь природных типов руд (охристо-глинистые, кусковато-щебнистые, конгломерато-оолитовые, галечные, гидрогетит-сидеритовые глинистые, оолито-брекчиевые сидерит-гетитовые и оолито-брекчиевые гидрогетитовые), связанных между собой частыми взаимными переходами и локализованными без определенной закономерности.

Исследованию подвергалась руда, на 90% сформированная гипергенными минералами (гетитом, гидрогетитом, гематитом, каолинитом, минералами группы монтмориллонита, галлуазитом, слюдой, асболоном, криптомеланом, псиломеланом и пиролюзитом). На долю первичных минералов (магнетит, хромшпинелид и кварц) приходится всего 10% (таблица 1).

Таблица 1 - Минеральный состав руды

Минерал	Содержание, масс. %	Минерал	Содержание, масс. %
Гетит, гидрогетит	48	Кварц	7
Гематит	4	Кальцит, доломит, гипс, хлорит	1
Каолинит	14		
Магнетит	2	Асболоан, криптомелан, псиломелан, пиролюзит	1
Хромшпинелид	1		
Галлуазит	9		
Монтмориллонит	11		
Слюда	2	Сумма	100

Таблица 2 - Гранулярный состав рудных минералов (по данным минераграфического и электронно-микроскопического анализов)

Минерал	Класс крупности, мм						Примечание
	-2+1	-1+0,5	-0,5+0,25	-0,25+0,1	-0,1+0,08	-0,08+0,044	
	Размеры, мм						
Гетит, гидрогетит	менее 0,005						тонкодисперсные агрегаты
Гематит	менее 0,005						скрыто-кристаллический
Магнетит	0,005-0,4	0,005-0,3	0,005-0,085	0,005-0,075	0,005-0,075	0,005-0,06	зерна, обломки
	0,9-1,3	0,55-0,6	0,2-0,45	0,1-0,2	0,05-0,085	0,05-0,075	бобовины
Хром-шпинелид	0,005-0,65	0,005-0,65	0,05-0,45	0,005-0,175	0,005-0,135	0,005-0,075	зерна, обломки
Асболоан	менее 0,005						скрыто кристаллический
Криптомелан							
Псиломелан							
Пиролюзит							

Руда имеет землистую текстуру и обломочную структуру, сформирована рыхлым материалом глинисто-железистого состава, содержащим зерна и обломки минералов, рудные бобовины и их фрагменты, полиминеральные агрегаты переменного состава. Природная крупность основной части руды (более 50%) менее 0,044 мм. Гранулярный состав рудных минералов приведен в таблице 2. Руда

содержит 52,5% Fe₂O₃, 24,4% SiO₂, 17,4% Al₂O₃, 1,8% Cr₂O₃, 0,6% NiO, 0,1% Co₃O₄. Главными минералами железа являются гетит и гидрогетит, присутствующие практически всегда в тесной ассоциации. В резко подчиненном количестве встречаются гематит и магнетит. Собственных минералов никеля и кобальта не обнаружено. Установлено, что никель и кобальт присутствуют в переменном количестве в большинстве рудообразующих минералов марганца (асболоан, криптомелан, псиломелан), железа (гетит, гидрогетит, магнетит) и минералов группы монтмориллонита (монтмориллонит, волконскоит). Главные породообразующие минералы - слоистые алюмосиликаты, на долю которых приходится 36%.

Главной задачей технологических испытаний, учитывая минералогические особенности руды, являлось максимально возможное извлечение минералов железа, а также никеля и хрома в железорудный концентрат.

Исследования по стадийному извлечению минералов железа с разной магнитной восприимчивостью из исходного материала, обесшламленного по крупности 0,02 мм, позволило решить задачу получения высококачественного концентрата с содержанием железа порядка 60% и сконцентрировать в нем никель и хром (таблица 3).

Таблица 3 - Содержание железа, никеля, хрома в концентратах (классифицированный материал)

Металл	Крупность, мм /содержание, %		
	+2	-2+1	-1+0,1
Железо (Fe)	65,22	59,66	59,99
Никель (Ni)	0,57	0,50	0,44
Хром (Cr)	1,35	1,11	2,17

Полученный концентрат сформирован минералами железа, хромшпинелидом и оксидами марганца. При этом оксиды и гидроксиды железа и марганца являются ответственными за никель, так как он изоморфно входит в кристаллическую структуру этих минералов. В подчиненном количестве присутствуют полиминеральные сростки, отличающиеся весьма тесным срастанием минералов.

В магнитных фракциях тонкого материала крупностью -0,1+0,044 и -0,044+0 мм соответственно содержание железа 45,62% и 39,84%, никеля 0,56% и 0,44% и хрома 2,79% и 2,91%. Это объясняется присутствием значительного количества полиминеральных агрегатов с переменным содержанием рудных и глинистых минералов. Повышение содержания хрома связано с раскрытием в тонких классах хромшпинелида. В шламовом материале (-0,02 мм) содержание железа составляет 34,81%, сосредоточено оно исключительно в полиминеральных агрегатах.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К НАХОЖДЕНИЮ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ РЕДКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ – ФОСФАТОВ – АРСЕНАТОВ МЕДИ*

Антонов А.А.

ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: a.antonov@ksc.ru

Abstract. The paper describes some synthetic analogues of lavendulan group minerals obtaining: sampleite, lavendulan, epifanovite and andyrobotersite. The conditions of their formation were first calculated using thermodynamic formalism. The technique proposed can be used for obtaining other lavendulan group minerals.

Получение синтетических аналогов многоядерных комплексов d-элементов, в частности, меди (II) и кадмия (II), представляет интерес с точки зрения химической технологии ввиду наличия у них интересных магнитных свойств [1, 2] и ионной проводимости. Ряд представителей этого класса обнаружен в виде устойчивых минеральных форм [3-5] – прототипов функциональных материалов. К сожалению, все они – редкие минералы: не образуют залежей, что полностью исключает возможность

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, грант №19-33-90028

их промышленной добычи. По этой причине поиск путей получения их аналогов представляется актуальной и непростой задачей. Подход, о котором далее пойдёт речь, основан на предварительной оценке стандартных значений термодинамических потенциалов и энтропии рассматриваемых соединений по колебательным спектрам (главным образом, по спектрам комбинационного рассеяния) с последующей оценкой условий их формирования на основе аппарата феноменологической термодинамики. С его помощью были успешно получены аналоги следующих минеральных видов:

$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – самплеит;
 $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – лавендулан;
 $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епифановит.
 $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4(\text{H}_2\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – андибертсит.

Реализация этой цели потребовала решения следующих задач:

- анализ спектров комбинационного рассеяния минеральных форм и оценка значений термодинамических потенциалов и энтропии;
- анализ условий образования рассматриваемых соединений по рассчитанным стандартным значениям функций состояния;
- выбор оптимальной схемы и синтез соответствующих соединений.

Анализ колебательных спектров частично описан автором в [6] и включает в себя следующие этапы:

1. Представление колебательных спектров, заданных в табличной форме, рядом Фурье при фиксированном значении коэффициента детерминации (которое в идеальном случае должно соответствовать точности записи спектра);
2. Нахождение функции распределения колебаний по частоте путём применения к полученному ряду условия нормировки;
3. Нахождение суммы по состояниям рассматриваемой системы в гармоническом приближении;
4. Нахождение среднего изменения энергии, наблюдаемого при возбуждении колебаний из распределения Гиббса, которое по своему смыслу и есть термодинамический потенциал – энергия Гельмгольца;
5. Нахождение энтропии по формуле Больцмана: разложение в тригонометрический ряд при заданном значении коэффициента детерминации даёт нам интересную возможность определить число гармонических колебаний, необходимое для точного представления сложных колебаний, наблюдаемых в твёрдом теле.

Необходимые для расчётов спектры комбинационного рассеяния и параметры элементарных ячеек заимствованы из открытых источников [7,8]; рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре ДРФ-2 (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Кузнецов В.Я.); рентгенфлуоресцентный - на рентгенфлуоресцентном спектрометре Спектроскан МАКС-GV (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Щур Т.Е.). Отсутствие органического остатка в составе синтетических образцов контролировалось с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 с приставкой, расширяющей спектральный диапазон до 50 см^{-1} (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Залкинд О.А.). При постановке экспериментов, требующих предотвращения контакта реакционной смеси с атмосферой, применялись стальные автоклавы с фторопластовым вкладышем собственного изготовления. Во всех опытах использовался водный раствор глицерина с массовой долей последнего не менее 60%.

В ходе термодинамического анализа, принцип которого детально описан автором в [9], ряда гипотетических процессов найден общий для рассматриваемых соединений способ получения (рисунок 1).

Как видно из рисунка 2, реакция образования аналога самплеита протекала бы лишь на 10% в случае значительной растворимости целевого продукта в глицерине. То обстоятельство, что продукт практически не растворим ни в воде, ни в глицерине позволяет использовать избыток водно-глицеринового раствора и стехиометрическое соотношение остальных реагентов в составе исходной композиции.

Синтез можно разделить на следующие этапы:

1. Растворение смеси сухих солей в избытке глицерина: а – CuCl_2 и CaCl_2 ; б – NaH_2PO_4 и Na_3AsO_4 (в случае епифановита, при получении лавендулана и самплеита б представляет собой раствор одной из указанных солей).
2. Смешение растворов а и б между собой при непрерывном перемешивании.

3. Гидролиз интермедиатов.
4. Состаривание выпавшего осадка (процессы оляции-оксоляции) при комнатной температуре на воздухе – для аналогов самплеита и лавендулана; при нагревании до 60°C без доступа воздуха (чтобы предотвратить окисление глицерина) – для аналога епифановита.
5. Фильтрация.
6. Сушка.

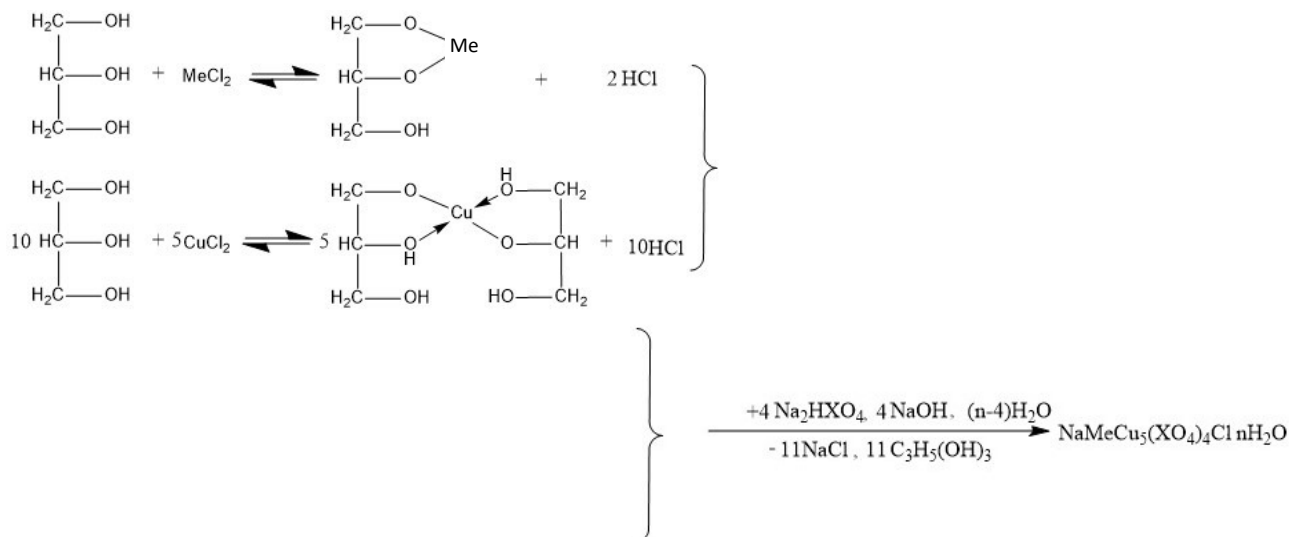


Рисунок 1. Общая схема получения аналогов самплеита и лавендулана
 $\text{Me}=\text{Ca}^{+2}, \text{Cd}^{+2}; \text{X}=\text{P}^{+5}, \text{As}^{+5}$

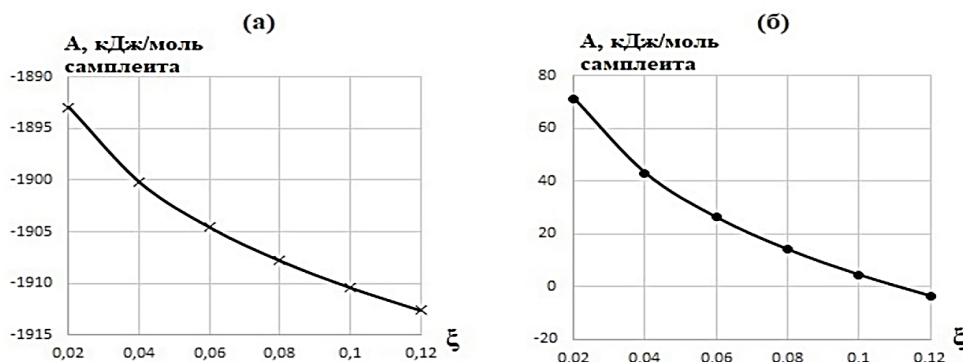
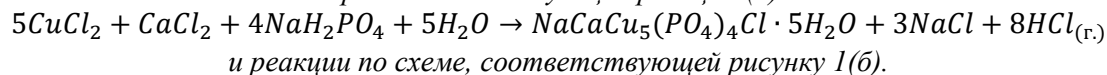


Рисунок 2. Расчётные значения химического сродства при протекании до $\xi=0,12$ при $T=298\text{ K}$ следующей реакции (а):



Список используемых источников

1. Hong-Lin Zhu, Ling Jin, De-Yi Cheng, Yue-Qing Zheng Synthesis, structure and magnetic properties of phosphate-bridged polynuclear copper (II) complexes // Inorganica Chimica Acta. Vol. 388, 2012. P. 37-45.
2. J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, L.Lezama, T.Rojo, G.Villeneuve Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co (II) and Ni (II) related to minerals: magnetic properties // Solid State Ionics. Vol. 63-65, 1993. P. 71-77.
3. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г. и др. Епифановит $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // Записки Российского минералогического общества. Т. 146, № 3, 2017. С. 30–39

4. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konopleva N.G. et al. Batagayite, $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new phosphate mineral from Kester tin deposit (Yakutia, Russia): occurrence and crystal structure. doi: 10.1007/s00710-017-0551-x
5. Giester, G., Kolitsch, U., Leverett, P., Turner, P., & Williams, P. A. (2007). The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. *European Journal of Mineralogy*, 19(1), 75-93.
6. Антонов А. А. Гармонический анализ колебательных спектров твёрдых тел и его применение при расчёте функций состояния минералов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – Апатиты, 2019. - С. 643-647.
7. RRUFF. Database of Raman spectroscopy [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rruff.info>. Загл. с экрана.
8. American Mineralogist Crystal Structure Database [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Загл. с экрана.
9. Antonov, A. A. (2019). Obtaining of synthetic analogues of mineral species - phosphates - arsenates of copper: sampleite, lavendulane, epifanovite. Thermodynamic approach. 16(1), 78-83.

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕСКОВ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РОССЫПЕЙ

Лаврик Н.А., Богомяков Р.В., Литвинова Н.М., Лаврик А.В., Конарева Т.Г.
ФГБУН «Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук»,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: nauka22@yandex.ru

Abstract. The material composition of tailings of processing of gold-bearing placer of the Listvennichnyi-Troika Deposit was studied. The presence of fine-grained ilmenite, magnetite and chromite in graphite-quartz-amphibole shales was found. TiO_2 are concentrated in the size class of -0.5 to +0.1 mm. Using gravitational methods of enrichment of classified man-made material a concentrate with a content of TiO_2 from 30 to 40% was obtained.

В золото-россыпных месторождениях Дальнего Востока нередко отмечается присутствие различных полезных минеральных компонентов, однако специальные поисково-оценочные или ревизионные работы с определением масштабов комплексного россыпеобразования не производились. Так, например, в концентратах шлихов месторождений Криничного золотоносного района Приморья отмечается высокое содержание ильменита и циркона, а также TR. В концентратах шлихов из россыпей Херпучинского золотоносного района (Хабаровский край) обнаружено значительное количество ильменита, циркона, висмута. Шлихи промприборов из месторождений Тумнинского золотоносного района, россыпей Охотского района в отдельных фракциях имеют значительное количество циркона и ильменита, могут содержать шеелит, селен и теллур [1, 2].

Разработка технологических решений по комплексной переработке золотосодержащих россыпей с получением дополнительных товарных продуктов является актуальной задачей. Усложнение вещественного состава материалов, требование комплексности использования сырья требует все в большей степени индивидуального подхода к исследуемым объектам, обработка которых становится более рентабельной при условии получения дополнительных черновых концентратов с разработкой технологических решений по их доводке [3-6].

В ИГД ДВО РАН (Хабаровский Федеральный исследовательский центр) были выполнены пионерные исследования вещественного состава хвостов переработки (проба весом 2,3 кг) золотосодержащей россыпи месторождения Лиственичный-Тройка с целью изучения возможности получения ильменитового и магнетитового концентратов из техногенного материала.

В процессе исследований использовалось аналитическое и лабораторное оборудование FRITSCH, ZEISS, SHIMADZU, JEOL, ГРАНТ, ROCKLAB, ГЕОТЕХНИКА. Качественный минералогический анализ выполнялся с применением микроскопов Stemi 2000, Stereo Discovery V8 фирмы ZEISS.

Сканирующее электронно-микроскопическое исследование состава зерен проводилось на микроскопе «JEOL» (Япония), оснащённом энергодисперсионным рентгеновским анализатором «JCM-6000 PLUS».

В таблице показаны результаты определения гранулометрического состава пробы и химического анализа расклассифицированного исходного материала. Содержание оксида железа в пробах

определялось по методике НСАМ, инструкция № 5-Х «Фотоколориметрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой» с использованием спектрофотометра UV-2600 (SHIMADZU). Определение алюминия, титана осуществлялось по методике НСАМ, инструкция № 138-Х. Определение кремния – по методике НСАМ, инструкция № 104-Х.

Исходя из результатов, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что основная доля техногенного материала пробы представлена верхними классами крупности (-2+0,5 мм) и составляет 80,8%. Между тем, по результатам химического анализа – основные продуктивные на TiO_2 и Fe_2O_3 классы крупности -0,5+0,2 мм и -0,2+0,1 мм (18,95%). Содержание оксидов алюминия и кремния относительно равномерное по всем классам.

Таблица – Результаты определения гранулометрического состава пробы (хвосты переработки) и химического анализа расклассифицированного исходного материала

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание, %			
		TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
+2	16,0	0,71	5,36	10,61	66,28
-2+1	33,6	0,88	5,26	10,71	69,03
-1+0,5	31,2	1,38	6,76	10,57	69,91
-0,5+0,2	17,5	11,07	12,50	8,22	58,33
-0,2+0,1	1,45	19,21	18,06	7,14	48,81
-0,1+0,05	0,15	3,50	9,81	10,34	59,64
-0,05+0,0	0,1	3,62	8,01	10,49	58,74
Общая проба	100	3,23	7,64	9,91	66,80

Минералого-петрографический состав техногенной пробы достаточно сложный: присутствуют обломки черных графит-кварц-амфиболовых сланцев, глинисто-кремнистых сланцев, аргиллитов, слюдисто-кварцевых и кварц-амфиболовых метасоматитов, габбро, пироксенитов, диоритов, диабазов. Во всех классах крупности преобладают обломки чёрных графит-кварц-амфиболовых сланцев (от 45% – в крупных до 19% – в тонких классах). Разнообразие минерального состава увеличивается от верхних классов к нижним. В пробе обычны отдельные зерна или сростки различных минералов: кремний и кварц, калиевые полевые шпаты и плагиоклазы, гематит, магнетит, ильменит, роговая обманка, амфиболы и пироксены (часто – субщелочного ряда). Реже отмечаются отдельные зерна таких минералов как шеелит, монацит, сфен, перовскит, циркон, куприт, самородная медь, стильномелан, цинкит, дельфоссит. Все обломки угловатые или окатанные. Графит-кварц-амфиболовые сланцы содержат тонкую (до 20 микрометров) неравномерную рассеянную вкрапленность ильменита, магнетита, хромита (по результатам электронно-микроскопических исследований). На поверхности обломков, в большинстве случаев, отмечается желтовато-бурая и белесая пленка вторичных минералов (лейкоксен, лимонит).

Из всего разнообразия минералов в техногенной пробе значительный интерес может представлять ильменит. Свободные зерна ильменита в верхних классах отмечаются единично. Начиная с класса крупности -1+0,5 мм выявлены свободные зерна ильменита с увеличением их количества к нижним классам от 1 до 5%. В ильмените в качестве включений вариативно отмечаются: циркон, слюдистые минералы, углеродистые образования, хромит, роговая обманка. Встречаются сростки ильменита с другими минералами: со сфеном, амфиболами, пироксенами и полевыми шпатами.

Магнетит в виде свободных зерен отмечается единично в верхних классах крупности, и – гематит и магнетит в лимонитовой «рубашке» – до 4%. В классе крупности -1+0,5 мм – зерна магнетита в лимонитовой корочке и сростки магнетита с полевыми шпатами и пироксенами. В нижних классах крупности -0,5+0,05 мм выявлены магнетит и титаномагнетит (от 0,8 до 1%).

Для детального изучения минералогического состава с использованием электронного микроскопа были отобраны отдельные зерна ильменита из различных классов крупности.

На рисунке показано зерно ильменита в сростании с роговой обманкой, обнаруженное при исследовании класса крупности -0,5+0,2 мм.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что техногенный материал является сложным по составу для получения качественных ильменит- и магнетитсодержащих концентратов, ввиду изначально низкого содержания в общей пробе TiO_2 (3,23%) и Fe_2O_3 (7,64%). Кроме того, упорность материала обусловлена тонкой вкрапленностью ценного компонента в чёрных графит-кварц-амфиболовых сланцах. Использование гравитационных методов обогащения классифицированного материала хвостов

переработки золотосодержащей руды месторождения Лиственничный-Тройка позволило получить шлиховой концентрат с содержанием TiO_2 от 30,17 до 40% и Fe_2O_3 от 26,65 до 32,7%.

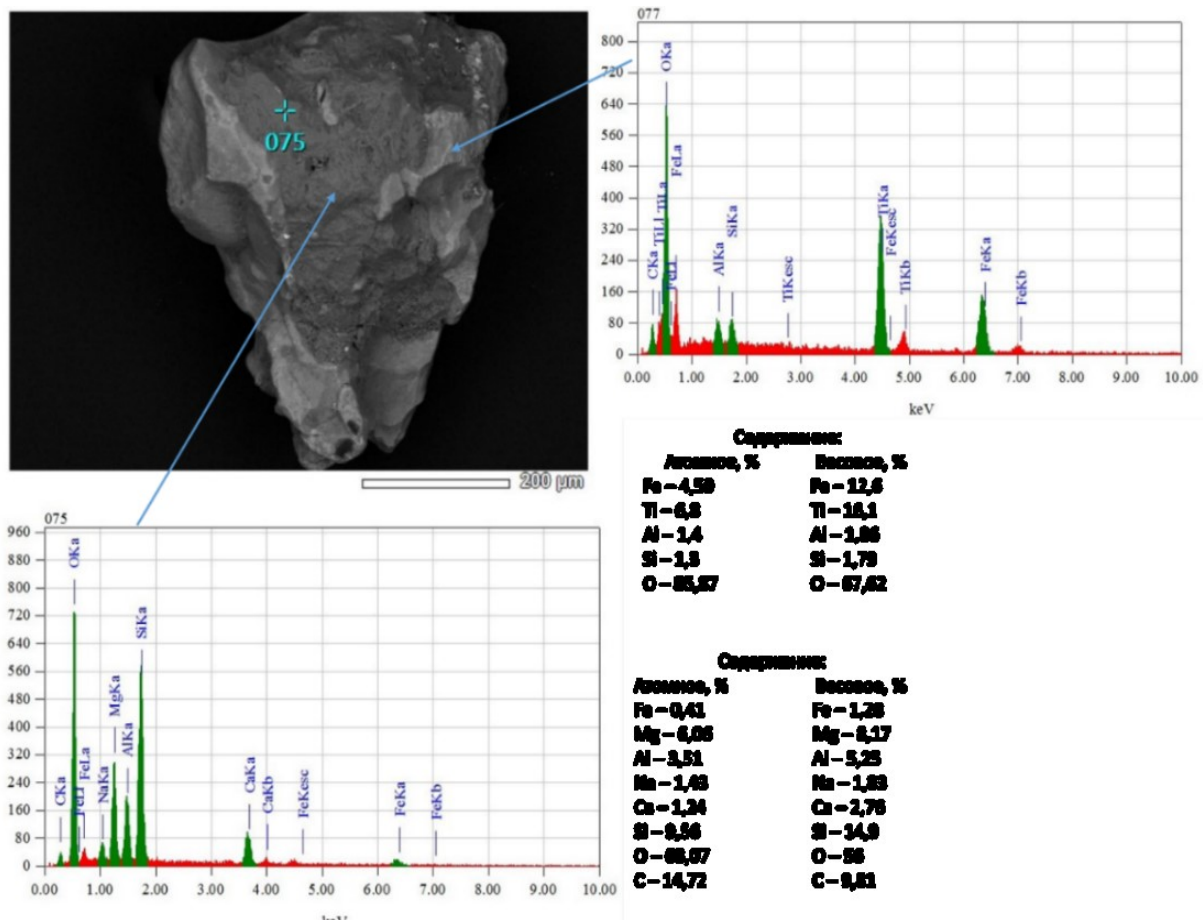


Рисунок. Зерно ильменита в сростании с роговой обманкой, класс крупности -0,5+0,2 мм

Необходимо проведение дальнейших работ по доводке гравитационных концентратов с применением комбинированных методов обогащения.

Список использованных источников

1. Ван-Ван-Е А.П. Ресурсная база природно-техногенных золотороссыпных месторождений. – М.: «Горная книга», Издательство МГГУ. – 2010. – 268 с.
2. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Стратегическая оценка возможностей освоения. – Хабаровск: Институт горного дела ДВО РАН, 2017. – 820 с.
3. Кустов А.Д., Кенова Т.А., Закиров Р.А. и др. Комплексная переработка труднообогатимых титансодержащих руд // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. Вып. 8. С. 974-979.
4. Патент РФ № 2333039, МПК В03В 7/00 (2006.01) Способ извлечения ильменита из хвостов обогащения / Кычкин А.К., Степанов В.Е., Округин А.В. № 2006116752/03; заявл. 15.05.2006; опубл. 10.12.2007, Бюл. № 25
5. Kun Xiong, Shuming Wen, Jiushuai Deng, Jiaozhong Cai, Mengyang Lv Function and mechanism of sodium silicate in the cleaning process of ilmenite rough concentrate // Physicochem. Probl. Miner. Process., 5(55), 2019, 1099-1107.
6. Yong-qiang Zhao, Ti-chang Sun, Hong-yu Zhao, Chao Chen, and Xiao-ping Wang Effect of reductant type on the embedding direct reduction of beach titanomagnetite concentrate // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials Vol.26, N2, February 2019.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КИРПИЧЕЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Жукова В.Е., Сычева Н.Н., Ожогина Е.Г., Якушина О.А., Шувалова Ю.Н.
ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
им. Н.М. Федоровского», Москва, Россия, e-mail: vims-rentgen@mail.ru*

Abstract. Application of mineralogical analysis at bricks production for managing and forecasting product quality, and monitoring the technological processes is discussed. Differences in mineral composition of the charge and the temperature regime of the process can have a significant impact on the quality of ceramic bricks and require adjustments in the technology.

В качестве строительного материала керамический кирпич известен уже не одну тысячу лет. Основные технологии изготовления кирпича не претерпели существенных изменений, однако появляются новые методические подходы и решения, позволяющие добиваться заданных характеристик готовой продукции. Так, введение разных добавок в состав шихты в значительной степени расширяет цветовую гамму керамических кирпичей и усиливает их прочностные характеристики.

Широкое использование кирпичей в хозяйстве страны, прежде всего в строительной индустрии, требует контроля их качества, осуществляемого на всех этапах производственного цикла (от исходного сырья до готовой продукции).

На заводах-производителях керамических кирпичей осуществляется контроль качества по прочности, морозостойкости, влагопоглощению и т.д. Популярны методы неразрушающего контроля прочности, однако существенным их недостатком является достаточно большая погрешность определения. Это вызвано, в частности, тем, что прочностные характеристики определяются по результатам анализа поверхностного слоя, подверженного размораживанию, эрозии и увлажнению. При таких исследованиях не учитываются дефекты в теле кирпича [1].

Сегодня в практике изготовления кирпичей достаточно широко используются методы минералогического анализа, позволяющие прогнозировать качество конечной продукции уже на стадии изучения исходного минерального сырья и контролировать ход технологических процессов [2]. Одной из актуальных задач при производстве кирпича является прогнозирование состава массы и режимов обжига для получения изделия с заданными параметрами. Как правило, заводы-производители керамического кирпича работают на базе месторождений местного глинистого сырья, которое по-разному ведет себя в процессе изготовления продукции.

В последнее время Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГБУ «ВИМС») активно работает с организациями, производящими керамический кирпич, выполняет полный объем исследований, начиная с изучения исходного минерального сырья до контроля качества на разных стадиях процесса изготовления керамического кирпича.

Для прогнозирования физико-механических показателей (цвет, огнеупорность, морозостойкость, водопоглощение, прочность и др.), которые начинают формироваться уже на стадии сушки изделия и продолжаются при обжиге и охлаждении, необходима максимально полная информация о вещественном составе исходного сырья и конкретных добавок, используемых при производстве кирпичей. Следует учитывать, что на свойства изделий в значительной степени влияют характер фазовых превращений и последовательность образования кристаллических фаз.

Комплексное минералогическое изучение, осуществляемое оптическими, рентгенографическим, рентгеномографическим и электронно-микроскопическими методами, сочетание которых может быть различным в зависимости от задач исследования, позволяет проследить изменение фазового состава изделия и его морфоструктурные характеристики в процессе обжига. Вероятно, именно эти признаки, зависящие от природных особенностей сырья, оказывают значительное влияние на образование трещин в готовых изделиях. При обжиге продукции протекают сложные физико-химические процессы, на которые влияют малейшие изменения. Так, в зависимости от минерального состава исходной шихты при обжиге образуются различные минералы: монтмориллонит может преобразовываться как в энстатит, так и в кордиерит и периклаз. От степени совершенства структуры исходного каолинита зависит количество муллита в готовой продукции. Скорость нагрева при обжиге влияет на количество образованной аморфной фазы, следовательно, и на характер пористости. Например, исходная шихта на одном из отечественных заводов сформирована каолинитом, монтмориллонитом, кварцем, кальцитом, мусковитом, калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, доломитом, иллитом и клинохлором.

При повышении температуры обжига происходит изменение фазового состава. Полностью исчезают карбонаты и аморфизуются глинистые минералы, полевой шпат в различной степени оплавляется. Появляются новые фазы: диопсид, энстатит, волластонит, мелилит, муллит, которые имеют мелкокристаллическое строение и обязательно элементы "оплавления". Кварц становится трещиноватым и образовывается кристобаллит. При повышении температуры происходит изменение характера пористости основной массы – мелкие поры сегрегируются, становятся округлыми, что свидетельствует о спекании и аморфизации основной массы и появлении стеклофазы. Иногда на стенках пор формируются кристаллы муллита идиоморфной формы.

Таким образом, даже незначительные отличия исходных минералов оказывают существенное влияние на качество керамических кирпичей. С помощью методов минералогического анализа возможно определить фазовый состав кирпичей по минеральному составу исходного сырья, подобрать необходимый режим обжига и подсказать необходимые добавки в шихту для получения качественной продукции с заданными параметрами. А главное, контролировать качество кирпичей на всех стадиях их изготовления, что позволяет своевременно вносить определенные поправки в технологию.

Список использованных источников

1. Улыбин А.В., Зубков С.В. О методах контроля керамического кирпича при обследовании зданий и сооружений //Инженерно-строительный журнал. 2012. № 3.
2. Минералогическое материаловедение (производство керамических изделий) / В.Е. Жукова, Е.Г. Ожогина, И.Б. Бондарчук и др. // Минералого-технологическая оценка новых видов минерального сырья. Сборник статей по материалам докладов XII Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Кар НЦ РАН. 2019. С. 60-63.

ПЕРОВСКИТ И ТИТАНИТ – ВОЗМОЖНЫЕ НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ТИТАНА (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АФРИКАНДА)

Соколов С.В.

*ФГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
им. Н.М. Федоровского (Роснедра), Москва, Россия, e-mail: vims-sokol@mail.ru*

Abstract. Titanium deficiency requires the development of unconventional ores with perovskite and titanite. During ore sample dressing from the Afrikanda deposit, a titanite-containing perovskite concentrate was obtained, the processing of which by the nitrogen-acid method led to the dissolution of these minerals and to the formation of titanium dioxides.

Титан, относящийся к стратегическим металлам, широко используется в разных сферах промышленности: для производства из ильменитовых, лейкоксеновых, рутиловых концентратов титановых белил и губчатого титана, из которого получают металлический Ti и его сплавы, обладающие повышенной механической устойчивостью, жаропрочностью и антикоррозионными свойствами; помимо того, он применяется в гражданском и военном авиастроении, энергетике, химической промышленности, медицине [2, 10, 12].

В Российской Федерации крупные месторождения промышленных типов титановых руд с учтёнными запасами (коренные – ильменит-титаномагнетитовые ± апатит, титаномагнетитовые, лейкоксен-кварцевые и россыпные – с цирконом, рутилом и ильменитом) пока не достигли стадии промышленного освоения. Добычу титана осуществляет только Ловозёрский ГОК, который производит лопаритовый концентрат, содержащий 38-44 мас. % TiO₂. Для его химико-металлургической переработки на Соликамском заводе применяется хлорная технология [9]. В результате, дефицит титанового сырья в нашей стране ликвидируется за счёт импорта из Украины, Австралии, Канады и других государств. С целью решения проблемы титана предлагалось использовать нетрадиционные источники титанового сырья – перовскитовые и титанитовые (сфеновые) руды [12].

Запасы диоксида титана, связанные с титанитом, известны в Хибинском и Ловозёрском массивах, где выявлены значительные скопления апатит-титанитовой руды [6]. Кроме того, титанит входит в состав добываемых на нескольких участках Хибинского месторождения нефелин-апатитовых руд, в процессе переработки которых из хвостов апатитовой флотации получают титанитовый концентрат [3]. Однако, несмотря на хорошие результаты по извлечению титанита и получению

разнообразных востребованных на рынке титансодержащих материалов, работы по внедрению новых технологий были приостановлены в 2016 г. из-за реорганизации АО «Апатит» [7]. Перовскит-титаномагнетитовые руды (\pm ильменит и/или апатит) известны на массивах Кольского полуострова и Северной Карелии (Африканда, Вуори-Ярви, Себлявр, Лесная Варака, Салмагорское), Полярной Сибири (Кугда, Бор-Урях) и Восточного Саяна (Задойское, Белозиминское). Все они представляют формацию ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов, в рудах которой сосредоточены значительные запасы титана, сопровождаемые редкими (Nb, Ta) и редкоземельными металлами. Из них к наиболее крупным по ресурсам титана в нашей стране относится месторождение Африканда [7].

На некоторых вышеупомянутых месторождениях Кольского региона выделяются пироксеновые, нефелин-пироксеновые и кальцит-амфибол-пироксеновые минеральные типы железо-титановых руд, в некоторых из которых в ассоциации с перовскитом установлены повышенные содержания титанита [4]. Например, в полевошпатовых и амфиболовых пироксенитах, занимающих большие площади на массиве Африканда, средние содержания титанита составляют, соответственно, 6,3 и 11,3 об.%, а полевошпатовые пироксениты массива Лесная Варака содержат от 6,5 до 20,3 об.% этого минерала.

В ВИМСе был изучен вещественный состав пробы титаномагнетит-перовскитовой руды массой 332 кг, отобранной на месторождении Африканда из кальцит-амфибол-пироксеновых пород [11]. Для получения перовскитового концентрата переработка пробы происходила по стандартным схемам обогащения (С.И. Иванков). Посредством флотации концентрата были получены два продукта – 16/10, содержащий 81 мас.% перовскита и 5,5 мас.% титанита, и 15/6, в котором после отделения кальцита количество перовскита несколько возросло до 83 мас.% при сохранении 5 мас.% титанита. В продукте 15/6 было определено (в мас.%) 51,10 TiO_2 , 1,92 $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 1,40 Nb_2O_5 , 0,064 Ta_2O_5 , 5,98 REE_2O_3 цериевой группы, 0,086 Th и 0,014 U. Примечательно, что в продуктах 16/10 и 15/6 были установлены близкие значения отношения перовскита к титаниту (14,7 и 16,6, соответственно), которые, по-видимому, свидетельствуют об отсутствии контрастных свойств у этих минералов, что является положительным моментом, позволяющим совместно использовать обе титановые фазы в едином технологическом процессе. Для передела содержащего титанит перовскитового концентрата использовалась технологическая схема, основная операция которой состояла в автоклавном азотнокислотном вскрытии перовскита, обогащённых Nb, Ta и REE минералов его группы (дизаналит, лопарит) и титанита [5]. При варьирующих параметрах эксперимента ($T = 140\text{-}160^\circ\text{C}$, длительность выщелачивания от одного до четырёх часов, концентрация азотной кислоты 40-57%) в четырёх проведённых опытах растворялось от 53 до 97% перовскитовых фаз и весь титанит. Применённая технология обеспечивала селективное разделение образующихся компонентов: диоксиды титана (превалирующий рутил, а также анатаз и брукит), ниобий, тантал и железо фиксировались в нерастворимом остатке, а редкоземельные элементы, кальций и радионуклиды (торий, уран) концентрировались в жидкой фазе. Извлечение титана из концентрата в конечную продукцию при выходе ~61-62% составило более 98%. Необходимо сказать, что в промышленных условиях эффективная дезактивация остаточных растворов осуществляется 100%-ным трибутилфосфатом.

Таким образом, показанные в лабораторных экспериментах результаты по совместному переделу перовскита и титанита, дают обоснование для проведения на месторождении Африканда укрупнённых технологических испытаний по обогатимости руд. Для этого представляется целесообразным использовать комплексную пробу, составленную из крупнозернистых пироксенитов с повышенными содержаниями перовскита и титаномагнетита, в которую добавлен титанит из обогащённых им полевошпатовых и амфиболовых пироксенитов. Положительные результаты послужат основанием рассматривать месторождение Африканда как перспективный источник нетрадиционных титанит-перовскитовых руд. Такое предположение тем более правомерно, что на месторождении имеется ряд факторов, которые могут ускорить его ввод в эксплуатацию. К ним относятся крупные запасы сырья, возможность открытой отработки, сравнительно простые схемы обогащения, наличие обогатительной фабрики, дробильного цеха, подъездных железнодорожных путей и недалеко расположенный посёлок [1]. Не следует, однако, забывать, что на Африканде необходима ревизия и переоценка запасов всех полезных ископаемых – Ti, Fe, Nb, Ta, REE [8].

Список использованных источников

1. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щёлочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров», 2011, 224 с.
2. Блинов В.А., Короленко Н.В. Минеральное сырьё. Титан. Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998, 49 с.

3. Быховский Л.З., Лапшин А.М., Спорыхина Л.В. и др. Реальные, потенциальные и перспективные источники титанового сырья // Титан. 2016. № 3. С. 4-9.
4. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.: Недра, 1965, 550 с.
5. Лихникевич Е.Г., Соколов С.В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела //Сб.: Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений. Петрозаводск, 2015, с. 85-90.
6. Найфонов Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титансодержащих руд. Л.: Наука, 1979, 165 с.
7. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Лухтон М.М. Проблемы комплексной переоценки и освоения Африкандского месторождения перовскито-титаномагнетитовых руд // Горный журнал. 2003. № 11, С. 10-14.
8. Николаев А.И., Самбуров Г.О., Киселев Ю.Г. и др. Сфенитовые руды – сырье для реализации технологии титановых соединений. Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск, 2018, с. 83-86.
9. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2010 году. Титан. М.: 2011, 418 с.;
10. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2008, 279 с.
11. Соколов С.В. О новом нетрадиционном типе титановых руд. Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования. Материалы Всероссийской конференции, посвященной 85-летию ИГЕМ РАН. М.: ИГЕМ, 2015, с. 243-244.
12. Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. Минеральное сырьё. Серия геолого-экономическая, № 17. М: Изд-во ВИМС, 2005, 104 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА «ЭНТРОПИЯ-СЛОЖНОСТЬ»*

Пашичев Б.Н., Докучаева А.И., Ульянова Е.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика

Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: borisnik-pa@yandex.ru

Abstract. The study showed that the analysis of fossil coals using the "entropy-complexity" method allows us to distinguish them in relation to the danger of gas-dynamic phenomena, depending on the identified features of the microstructure.

Проблемы безопасности ведения горных работ, особенно с учётом увеличения объёмов добычи угля и ростом глубины ведения очистных работ в шахтах, имеют всё большее значение.

Установлено, что большинство внезапных выбросов, происходящих в горных выработках, привязано к местам мелкоамплитудных тектонических нарушений, но при этом только 5÷7% геологических нарушений опасны по выбросам. Для решения этих проблем следует, помимо горного и газового давления, определяющих потенциальную выбросоопасность угольных пластов, учитывать влияние таких факторов как микроструктура угольного вещества [1, 2].

В нашем исследовании анализировались цифровые изображения поверхности образцов ископаемого угля, отобранных на различных угольных месторождениях Кузбасса, Восточного Донбасса и республики Коми. Изображения были взяты из банка данных ИПКОН, который содержит сотни изображений поверхностей образцов углей.

Исследуемые в нашей работе снимки получены на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV работавшим в режиме регистрации вторичных электронов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №19-05-00-824_a

Все анализируемые цифровые сканерные изображения получены с тысячекратным увеличением, т.к. согласно ранее проведённым исследованиям, такое увеличение является наиболее информативным и позволяет обнаруживать различия в структуре углей выбросоопасных и невыбросоопасных пластов.

Выбранные для исследования образцы углей были разделены на группы: по самовозгоранию – склонные и несклонные, по предрасположенности к газодинамическим явлениям – из выбросоопасных и невыбросоопасных пластов, а также из зоны выброса. В исследовании применялся метод расчёта информационной энтропии и статистической сложности характеризующих степень упорядоченности пространственной ориентации текстурных элементов цифровых изображений поверхности угольных образцов.

Низкие энтропия и сложность соответствуют высокой упорядоченности системы, и напротив, максимальная энтропия и низкая сложность заданной системы, соответствуют случайному пространственному шуму, то есть наибольшей неупорядоченности [3-6].

Методика оценки пространственной сложности и энтропии двумерных цифровых изображений включает два этапа.

На первом этапе проводится разложение изображения на коэффициенты, характеризующие локальную анизотропию и ориентацию основных структур, при помощи дискретного шеарлет-разложения. После чего проводится нормализация квадратов коэффициентов разложения, и интерпретация полученных значений как функции плотности распределения структур различного масштаба и ориентации в обрабатываемом распределении.

На следующем этапе для полученного распределения квадратов шеарлет-коэффициентов определяется относительная энтропия Шеннона $S[P]$:

$$S[P] = -\sum P_i \log_2 P_i ,$$

где P_i вероятность нахождения структуры с индексом i в исследуемом паттерне, $i = 1, \dots, N$ – разные масштабы и ориентации в соответствии с разными коэффициентами шеарлет-преобразования. Наблюдаемое распределение сравнивается с равновероятным, на основании чего и вводится понятие статистической сложности C , как произведения энтропии на расхождение между наблюдаемым P и равновероятным распределением P_e :

$$C = J[P, P_e] \cdot S[P] / S[P_e] ,$$

где $J[P, P_e]$ расстояние между двумя распределениями, P – наблюдаемое и P_e : $\{P_i = 1/N \mid \forall i = 1, \dots, N\}$ – равновероятное распределения.

Для описания расстояния между двумя распределениями, в работе использовалось симметризованное расстояние Кульбака-Лейблера, известное также как расхождение Йенсена-Шеннона [3, 6]:

$$J[P, P_e] = S\left[\frac{P + P_e}{2}\right] - \frac{1}{2}(S[P] + S[P_e]) .$$

Расчёты проводились с использованием стандартных библиотек языка Python для научных расчётов и визуализации (scipy, matplotlib), библиотеки для шеарлет-разложения в PyShearlets, а также программного обеспечения собственной разработки на языке Python [4].

С помощью программы «Shearlexity» (© 2015-2016, abraazhe) согласно вышеописанной методике, для каждого снимка выполнялся расчёт значений энтропии и сложности в каждом пикселе изображения, и затем средних по всему снимку. Эти значения в координатах «энтропия-сложность» приведены на рисунке.

По рассчитанным значениям средних энтропии и сложности, для каждой выделенной группы углей были найдены величины диапазона разброса энтропии и сложности. Из полученных зависимостей «энтропия – сложность» для образцов из группы углей из невыбросоопасной области пласта видно, что они характеризуются узким диапазоном разброса значений – около 0,1 отн. ед. и расположенном в области невысокой энтропии 0,58–0,68 отн. ед, что соответствует высокой степени упорядоченности элементов микроструктуры.

Зависимости «энтропия – сложность» образцов из группы углей из выбросоопасных зон пласта характеризуются более широким диапазоном разброса значений – около 0,2 отн. ед., располагающимся в области от невысоких значений энтропии, свойственным невыбросоопасным пластам, до более высоких - 0,58–0,78 отн. ед. Микроструктура этих углей совмещает упорядоченные и хаотичные области.

Зависимости «энтропия – сложность» образцов из группы углей из зоны выброса характеризуются самым широким диапазоном разброса значений энтропии – около 0,4 отн. ед.,

покрывающим области и невысокой энтропии, и область высоких значений энтропии 0,49–0,85 отн. ед., это можно объяснить присутствием в выброшенном угле участков с разной структурой, более упорядоченных – близких к неопасным, а также участков близких к абсолютному хаосу.

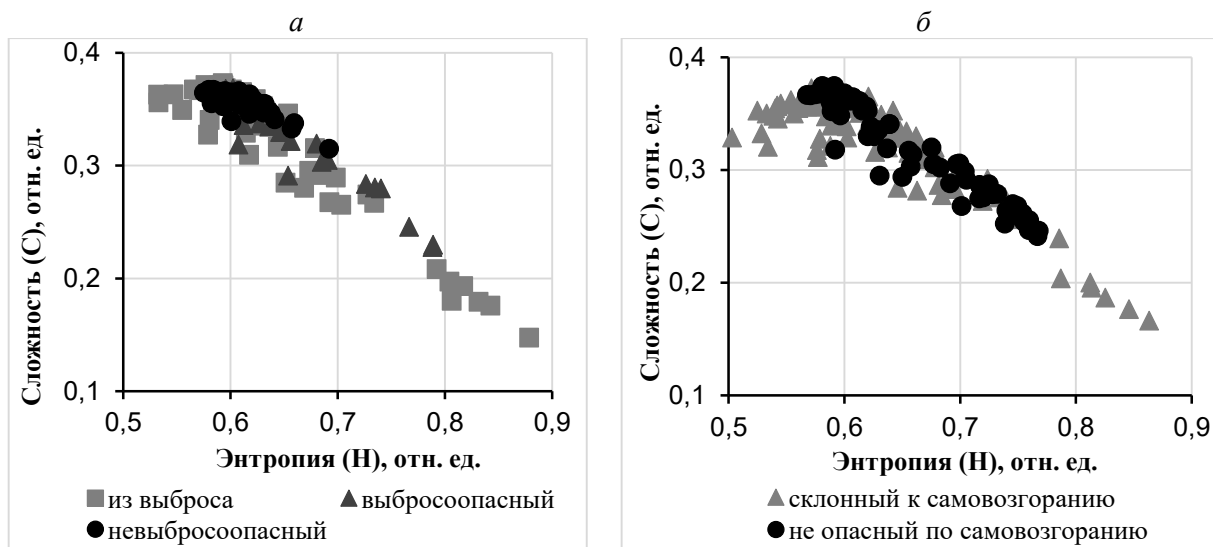


Рисунок. Графики значений энтропии-сложности для групп углей: невыбросоопасных, выбросоопасных и из выброса (а); не склонных к самовозгоранию и склонных к самовозгоранию (б)

Оценка степени неоднородности структуры в системе координат «энтропия – сложность» цифровых изображений поверхности углей не склонных – диапазон 0,56–0,76 отн. ед. и склонных – диапазон 0,48–0,86 отн. ед. к самовозгоранию также показала их значительную разделимость.

По результатам расчёта значений информационной энтропии и статистической сложности для всех анализируемых угольных образцов было установлено, что неоднородность поверхностной структуры образцов может быть охарактеризована величиной значения информационной энтропии и диапазоном разброса значений энтропии-сложности. Согласно полученным в результате проведённых исследований данным возможно определить следующие интервалы значений энтропии-сложности для разных групп углей, приведённые в таблице.

Таблица - Интервалы значений энтропии-сложности для разных групп углей

Группы углей	Интервалы значений			
	энтропия		сложность	
невыбросоопасные	0,55	0,70	0,30	0,36
выбросоопасные	0,55	0,80	0,20	0,36
из выброса	0,50	0,90	0,15	0,37
не опасные по самовозгоранию	0,55	0,75	0,25	0,37
склонные к самовозгоранию	0,50	0,90	0,15	0,37

Исследование неоднородности строения микроструктуры углей с использованием метода «энтропия-сложность» позволяет связать количественные оценки неоднородности строения углей на микроуровне с их склонностью к выбросоопасности или к самовозгоранию.

Список использованных источников

1. Малинникова О.Н., Ульянова Е.В., Долгова М.О. и др. Изменение микроструктуры ископаемых углей в результате внезапных выбросов угля и газа // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 27–32.
2. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Васильковский В.А. и др. Особенности структуры угля выбросоопасных зон // ГИАБ. – 2010. – № 8. – С. 164–179.

3. Bandt C., Pompe B. Permutation entropy: a natural complexity measure for time series, *Physical Review Letters*, 2002, 88(17). – P. 174102.
4. Brazhe A. Shearlet-based measures of entropy and complexity for two-dimensional patterns, *Physical Review E* 97, 2018. – P. 061301(7).
5. Zunino L., Ribeiro H.V. Discriminating image textures with the multiscale two-dimensional complexity-entropy causality plane, *Chaos, Solitons and Fractals*, 2016, V. 91. – P. 679–688.
6. Lamberti P.W., Martin M.T., Plastino A., Rosso O.A. Intensive entropic non-triviality measure, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2004, V. 334(1–2).

О ВЛИЯНИИ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИКРОГАЛЬВАНОПАР В ПРОЦЕССЕ КОНТАКТА ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ*

Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Абрютин Д.В., Каюмов А.А., Корж В.Р.

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия, e-mail: woda@mail.ru*

Abstract. The results of studying the patterns of the formation of contrasting electrochemical properties of sulfides are presented under the conditions of the development of redox processes during grinding in the presence of a microgalvanic pair of pyrite-iron grinding medium with monitoring and regulation of electrode processes

Многофазные взаимные превращения пирита являются следствием электрохимического взаимодействия контактирующих микрогальванопар: пирит-пирротин; марказит-пирротин; пирит-железо; пирротин-железо, сульфиды железа-сульфиды меди и другие системы. В исследованиях [1, 2] отмечается возможность замещения модификаций пирротина, марказита, магнетита пиритом. Модификации пирита, пирротина с разной структурой имеют отличные физико-химические и флотационные свойства. Регулируя процесс окисления сульфидов, можно создавать условия флотуемости или депрессии сульфидов железа. Пирит и другие сульфиды железа близки по химическому составу, являются основными рудообразующими минералами колчеданных медных, медно-цинковых и полиметаллических свинецсодержащих руд.

В зависимости от вещественного состава сульфидных руд в большей степени факторы, затрудняющие получение требуемых технологических показателей флотации заключаются в проращении целевых минералов в сульфидах железа, высокой долей пирита и присутствие его разных модификаций. Проблема снижения флотоактивности пирита, пирротина когда фазовый состав представлен, в том числе разновидностями сульфидов железа является актуальной задачей. В электрохимических процессах при подготовке и флотации сульфидных руд роль железа и его соединений исследована не полно. Изучения электрохимических процессов позволяют идентифицировать продукты окисления сульфидов и их влияние на взаимодействие флотационных реагентов с минералами, что является основной целью работы.

В исследованиях [3, 4] отмечается кинетика окисления сульфидов в присутствии железа и его солей. Как известно, в процессе измельчения сульфидных руд в шаровых мельницах натирается более 2 кг/т металлического железа, которое интенсивно окисляется в слабокислых и слабощелочных средах [5], что приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала во флотации. Коррозия железа подтверждается наличием катодных и анодных участков на поверхности пирита с ферроксильным индикатором [6].

В исследованиях И.Н. Плаксина и его школы [7] отмечается, что важное значение при взаимодействии реагентов с минералами, обладающими полупроводниковыми свойствами имеет состояние поверхности частиц минералов. Модификаторы флотации влияют на снижение содержания железа. Изучены сернистый натрий, сульфосоли при $\text{pH} < 10$. Умеренные расходы модификаторов способствуют снижению окисления поверхности натирающего железа. Тонкодисперсное металлическое железо и двухвалентное железо являются восстановителями, могут способствовать повышению селективности флотации, тем самым определяют значимость точек подачи модификаторов в схеме флотации.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-05-00157

В циклах работ исследователей [8, 9] рассмотрено взаимодействие собирателя с поверхностью минералов с контролем потенциалов, заключающееся в анодном окислении собирателей с образованием гидрофобных соединений и катодном восстановлении кислорода, что объясняет необходимость присутствия кислорода при флотации сульфидных минералов.

Проведены исследования по изучению поглощения кислорода сульфидами в процессе их измельчения, которые определяют изменения поверхностных свойств минералов с образованием на поверхности пассивированных пленок гидроксида железа. Для определения роли железа во взаимодействии с сульфидными минералами проведены экспериментальные измерения электродных потенциалов пирита и стального электродов, которые позволяют изучить закономерности электрохимического состояния поверхности минералов. Электродный потенциал пирита изучен в диапазоне pH 7-11, как в отсутствие, так и при наложении поляризационного тока. Показано, что изменения электродных потенциалов подчиняется уравнению Нернста $E = E^0 - 0,059 \text{ pH}$. Концентрация модификатора и величина pH влияют на сдвиг электродного потенциала. При наложении тока поляризации потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Точки перегиба соответствуют одной и той же плотности тока, а величина потенциалов отличается на десятки и сотни милливольт и зависит от pH. Бисульфит натрия выравнивает потенциал стального и пиритного электродов, потенциалы согласуются как при поляризации, так и при ее отсутствии. Потенциал пирита без поляризации (в дистиллированной воде) отличается на 0,3 В, а с поляризацией на 0,9 В. При всех равных условиях потенциал стального электрода при отсутствии поляризации становится равным потенциалу в дистиллированной воде, с поляризацией отличается на 0,9 В.

Таким образом, выравнивание потенциалов пиритного и стального электродов уменьшает процесс окисления. Кривые катодных поляризаций получены на установке для снятия потенциалов контактирующих электродов - пиритного и стального.

Экспериментальные измерения потенциалов в присутствии модификаторов при разных концентрациях и pH проводились отдельно и в контакте со стальным электродом, с поляризацией и при ее отсутствии. При pH = 7, 9 в присутствии модификаторов с повышением их концентрации сдвиг потенциала пиритного электрода при контакте со стальным наибольший. При высоких значениях pH = 11 уменьшение потенциалов происходит в меньшей степени, а в присутствии модификаторов при концентрации 10^{-2} г-экв/л разница величин потенциалов становится наибольшей и составляет 0,6 В.

Тестовыми флотационными исследованиями показана взаимосвязь извлечения пирита и значений потенциалов электрода контактной микрогальванопары.

При возрастании электродного потенциала пиритного электрода в отрицательную область происходит снижение извлечения пирита, что можно объяснить образованием на поверхности пирита пассивирующих пленок, препятствующих сорбции собирателя.

Таким образом, разница потенциалов при pH 7, 9 с ростом концентрации модификаторов наименьшая, а в высокощелочных средах (pH 11) наибольшая, что определяет условия подавления пирита и его влияния на процесс селективной флотации.

Список использованных источников

1. Изюитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997.
2. Абрамов А.А. Собрание сочинений. Т.8. Флотация. Сульфидные минералы. Издание: Горная книга, Москва, 2013 г., 704 с.
3. Weizhi Lv., Dunxi Yu., Jianqun Wu. et al. A kinetic study on oxidation of ferrous sulfide (FeS) in mixtures of CO₂ and H₂O // Proceedings of the Combustion Institute. Vol. 36, Issue 2, 2017, pp. 2173-2180.
4. Thomas J.E., Smart R.St.C., Skinner W.M. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides // Minerals Engineering. V. 13, Iss.10-11, 2000.
5. Сорокин М.М. Флотация. Модификаторы. Физические основы. Практика. М.: МИСиС, 2016. 372 с.
6. Вигдергауз В.Е., Теплякова М.В., Чантурия В.А., Редокс-потенциалы при флотации сульфидов медно-цинково-пиритных руд // КИМС. 1986. № 7, С. 24-29.
7. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и Металлы. 2008, 272 с.
8. Tolley W., Kotlyar D., Wagoner R.Van. Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation // Minerals Engineering. Vol. 9, Issue 6, 1996, pp. 603-637.
9. Ahmed S.M. Electrochemical studies of sulphides, I. The electrocatalytic activity of galena, pyrite and cobalt sulphide for oxygen reduction in relation to xanthate adsorption and flotation // International Journal of Mineral Processing. V. 5, Iss.2, 1978.

ОБОСНОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ОЦЕНКЕ ПРОЧНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД*

Николаева Н.В.¹, Александрова Т.Н.¹, Попов О.², Кличовик М.²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург Россия,
e-mail: nadegdaspb@mail.ru

² Технический университет Фрайбергская горная академия, г. Фрайберг, Германия

Abstract. Results of various methods for studying the structural and texture characteristics and physical and mechanical properties that determine the disclosure of ore minerals are presented in the article. They allow to evaluate the content of ore minerals in them, to analyze the particle size distribution and spatial distribution of their grains, etc. These data provide more detailed information about the strength properties of the ore and the possibility of applying selective comminution at the stage of studying and designing ore preparation cycles.

Одной из главных проблем на обогатительных фабриках при массовом вовлечении в эксплуатацию месторождений труднообогатимого и сложного по составу минерального сырья помимо значительных энергетических затрат на рудоподготовку является переизмельчение рудных минералов, как и неполное раскрытие минеральных сростков. Отличительной чертой такого вида сырья является сложный минералого-геохимический состав, комплексность оруденения, субмикроскопические размеры зерен, исключительно неоднородные текстуры и разнообразие генетических процессов рудообразования.

Основная целевая задача при рудоподготовке - это разрушение многокомпонентных материалов на составляющие элементы, пригодные для промышленного использования с минимальными затратами, главным образом, энергетическими. В связи с этим технологами постоянно предпринимаются попытки найти варианты рациональной организации процессов дробления и измельчения в рамках существующих и новых технологий рудоподготовки, позволяющие снизить потери за счет более полного раскрытия сростков зерен.

Анализ статистических и экспериментальных данных показал, что основное влияние на эффективность процессов разрушения (особенно селективного) в рудоподготовительных аппаратах оказывают структурно-текстурные особенности и физико-механические свойства горных пород и руд.



Рисунок 1. Алгоритм исследования руды для обоснования эффективной схемы рудоподготовки с использованием селективной дезинтеграции

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, проект № 20-55-12002

В настоящее время для построения эффективных схем рудоподготовки на основании определения и прогнозирования прочностных характеристик руды и степени раскрытия сростков используются методы технологической минералогии на основе минералого-петрографического анализа и тесты для оценки дробимости и измельчаемости минерального сырья. Но по отдельности каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Основной целью данной работы было обоснование комплексного подхода к оценке степени дезинтеграции, что в сложившихся условиях является весьма актуальной задачей.

В качестве объекта исследования была выбрана проба медно-никелевой руды Норильской группы месторождений. Подготовка проб и экспериментальные исследования структурно-текстурных особенностей и физико-механических свойств проводились с использованием сертифицированного оборудования (установка падающего груза JK drop weight tester, шаровая и стержневая мельницы Бонда, щековая дробилка, валковая дробилка, установка для определения индекса абразивности в соответствии со стандартом Ф.С. Бонда LM-BAT1000, ультразвуковой прибор «Пульсар 2.1», микротомограф «SkyScan-1173», энергетически-дисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр (EDX-7000) и др.

Для комплексного изучения структурно-текстурных особенностей и физико-механических свойств, а также сбора информации работы проводились в соответствии с алгоритмом (рисунок 1). Результаты макро- и микроскопического исследования образцов руды, а также результаты РФА представлены на рисунке 2.

Результаты проведенных исследований показали, что метод компьютерной рентгеновской микротомографии позволяет быстро и достаточно точно охарактеризовать морфометрические параметры, влияющие на физико-механические свойства пород, а также изучить параметры порового пространства.

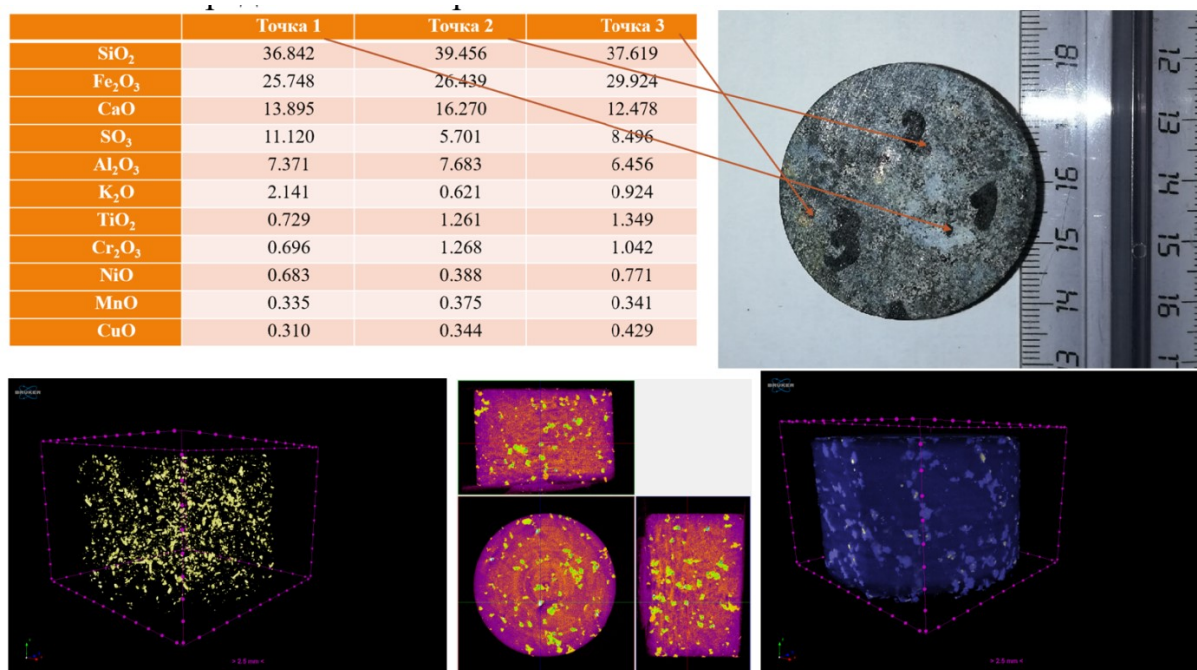


Рисунок 2. Макро- и микроскопическое изображение исследованных образцов медно-никелевой руды

Для интерпретации прочностных характеристик и то, как поведет себя порода в процессе дезинтеграции, фактор пористости может стать определяющим, так как разрушение происходит по наиболее ослабленным зонам – границам срастаний отдельных минеральных фаз, трещинам и т.д. При этом для проведения анализа и выявления математических зависимостей была собрана база данных лабораторных тестовых исследований дробимости и измельчаемости: тест падающего груза, тест по определению индекса абразивности, тест ультразвукового прозвучивания и пр. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Результаты комплексного исследования физико-механические свойства

Показатель Номер серии	Коэффициент абразивности Бонда (AI), г	Индекс ударного дробления Бонда (CWI), (кВт·ч)/т	Параметр (ta)	Звуковой индекс (C)	Модуль упругости (E), ГПа	Прочность, мкс
I	0,0536	12,98	0,51	41,77	75,2	14,48
II	0,0879	5,93	0,31	61	19,7	9,85
III	0,1410	7,40	0,46	54	48,8	11,33

Проведенные исследования свидетельствуют о широких возможностях рассмотренного комплекса исследований для изучения механизмов разрушения, построения моделей раскрытия, оценки содержания рудных минералов в сростках, анализа гранулометрического состава и пространственного распределения их зерен и пр. В свою очередь, эти данные позволят на этапе изучения и проектирования разрабатывать рациональные схемы рудоподготовки.

ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ВНОВЬ ОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Маляров П.В.¹, Ковалёв П.А.², Сысоев Н.И.¹, Долгов А.М.³

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет им. Платова, г. Новочеркасск, Россия; ² ООО «Ресурс, г. Ставрополь, Россия

⁴ Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», Украина

Abstract. The proposed method of assessing the kinetics of disintegration of mineral raw materials on the newly formed surface. Some of the obtained experimental dependences of grinding in ball mills. Based on the obtained results the conclusions and tasks for future research.

При дезинтеграции минерального сырья в процессе подготовки руд к обогащению применяют различные типы дробильного и измельчительного оборудования. К дробильному оборудованию, относятся щековые, конусные, инерционные, вибрационные и молотковые дробилки. К широко распространенным типам измельчительного оборудования относятся барабанные мельницы мокрого и сухого полусамоизмельчения, а также шаровые мельницы. При этом изначально предполагалось, что в мельницах полусамоизмельчения операции дробления совмещаются с операциями измельчения.

С развитием новых современных способов обогащения тонкодисперсных материалов широкое распространение получили вертикальные и горизонтальные мельницы тонкого и сверхтонкого помола. В некоторых случаях для сухого измельчения тонкодисперсных материалов применяют струйные мельницы. К отдельному типу перспективных типов дезинтегрирующего оборудования следует отнести измельчающие валки высокого давления (ИВД).

Учитывая, что до 80% энергозатрат при обогащении минерального сырья расходуется на процессы рудоподготовки, важнейшей комплексной задачей при проектировании обогатительных предприятий является выбор дезинтегрирующего оборудования. При этом следует учитывать не только технические и технологические характеристики применяемого оборудования, но и ряд экономических факторов, включая стоимость строительства, объём запасов месторождения и сроки окупаемости проекта в целом. Одним из основных технологических показателей дробильно-измельчительного оборудования является скорость измельчения минерального сырья.

В настоящее время скорость измельчения минерального сырья в качественных показателях разработана для шаровых барабанных мельниц. Кинетику измельчения предложено оценивать по скорости убывания крупного класса. С.Е. Андреев, В.В. Товаров [1], King R. [2] предлагают для этого следующую зависимость:

$$R(t) = R_0 \exp(-kt^m) \quad (1)$$

где: $R(t)$ - масса зёрен крупного фракции после измельчения в течение времени t ; R_0 – масса зёрен крупной фракции в исходном материале; k – параметр, характеризующий относительную скорость измельчения; m – изменение относительной скорости измельчения.

Подобный подход позволяет оценивать скорость измельчения при выборе типоразмеров мельниц для сравнительного анализа и внес значительный вклад в теорию измельчения минерального сырья в барабанных мельницах. Однако недостаток глубоких исследований механизма разрушения и отсутствие достаточного опыта эксплуатации дезинтегрирующего оборудования не позволили довести рассматриваемую выше методику до инженерного уровня. Для создания инженерных методик оценки кинетики дезинтеграции нами предложено за критерий кинетики дезинтеграции минерального сырья использовать суммарную площадь поверхности всех вновь образованных при измельчении классов крупности:

$$dS\Sigma(t) / dt = \vartheta_{от} S_0, \quad (2)$$

где: S_0 – площадь поверхности крупной фракции до измельчения; $S\Sigma$ – суммарная поверхность всех вновь образованных классов; $\vartheta_{от}$ – постоянный коэффициент относительной скорости измельчения.

После элементарных преобразований уравнение кинетики измельчения может быть представлено в следующем виде:

$$S\Sigma(t) = S_0 \exp(-\vartheta_{от} t^m) \quad (3)$$

где: m – коэффициент изменения относительной скорости измельчения.

Чтобы пользоваться уравнением (3) необходимо определить величины коэффициентов $\vartheta_{от}$ и m .

Для этого уравнение (3) дважды логарифмируем, после чего имеем:

$$m = (\ln \ln (S_0/S\Sigma_2) - \ln \ln (S_0/S\Sigma_1)) / (\ln t_2 - \ln t_1). \quad (4)$$

Параметр характеризующий относительную скорость измельчения:

$$\vartheta_{от} = (\ln S_0 - \ln S\Sigma_1) / t_1. \quad (5)$$

Величина m зависит от свойств материала, его однородности и прочности. Величина $\vartheta_{от}$ определяется предельной крупностью измельчения.

В работе [3] нами представлены результаты исследований механизмов дезинтеграции в барабанных мельницах.

Задачей настоящей работы являлось определить влияние на процесс измельчения таких факторов как: наполнение барабана шаровой мельницы измельчаемым материалом; влияние присутствия жидкой фазы; влияние крупности исходного сырья на скорость измельчения. Влияние коэффициента наполнения H на кинетику измельчения. Введено понятие коэффициента наполнения измельчаемого материала [3]:

$$H = V_M / V_{ш},$$

где: V_M – объём измельчаемого материала; $V_{ш}$ – объём шаровой загрузки.

Мокрому измельчению подвергались три материала: кварц, известняк и мрамор, крупность фракции (+0,25-0,5) мм. Время измельчения 10 мин. После измельчения определена суммарная площадь всех вновь образованных фракций $S\Sigma$, а также скорость измельчения $\vartheta_{и} = S\Sigma/t$ ($m^2 c^{-1}$).

Результаты представлены на рисунке 1 а. При сухом и мокрому измельчении измельчаемый материал – известняк. Крупность измельчаемой фракции - (+0,5-1,0) мм, коэффициент наполнения $H=0,35$, время измельчения – 5; 10; 15; 20 мин. Определена площадь поверхности всех вновь образованных классов. На рисунке 1b представлены графики кинетики сухого и мокрого измельчения.

Влияние крупности исходного сырья на кинетику измельчения. Измельчаемый материал – мрамор, коэффициент наполнения $H = 0,35$. Введён коэффициент $R = D_{ш}/d_m$, где $D_{ш}$ и d_m – соответственно размер мелющих тел и измельчаемого материала.

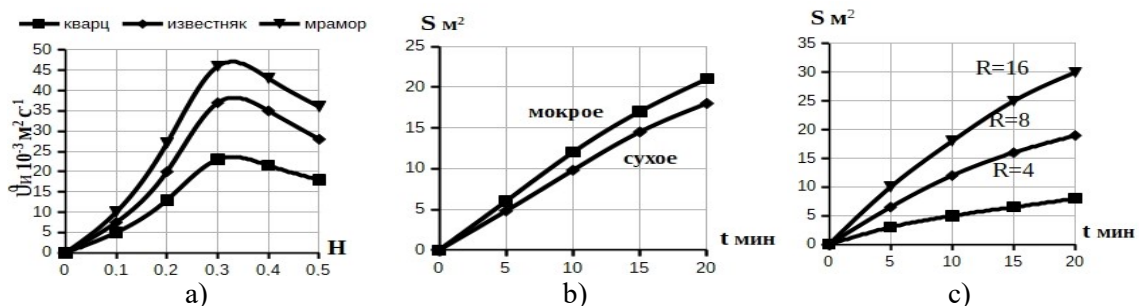


Рисунок 1. Зависимость скорости измельчения от коэффициента наполнения H (а), кинетика сухого и мокрого измельчения (b) и влияние крупности исходного питания на кинетику измельчения (с)

Величина коэффициента крупности: $R = 4; 8; 16$, что соответствует крупности (+0,25-0,5); (+0,5-1,0); (+1,0-2,0). Время измельчения 5; 10; 15; 20 мин. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1с.

Анализ полученных зависимостей показывает, что в условиях экспериментальных исследований: максимальная скорость измельчения, для всех материалов соответствует коэффициенту наполнения $H = 0,35$; кинетика мокрого измельчения выше, чем сухого; увеличение крупности исходного питания снижает скорость измельчения.

Выводы:

- ✓ для сравнительной оценки скорости дезинтеграции минерального сырья в разных типах дробильно-измельчительного оборудования необходимо определить сравнительные коэффициенты энергопотребления для одного и того же типа руды;
- ✓ учитывая большое количество накопленного статистического материала, представляется возможным сравнительные характеристики энергопотребления для разных типов оборудования получить путем обработки данных энергопотребления для отдельных предприятий;
- ✓ задачей дальнейших исследований является разработка комплексных критериев выбора оборудования рудоподготовки для вновь проектируемых и оценки эффективности процессов рудоподготовки для существующих предприятий.

Список использованных источников

1. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы / Под ред. Богданова О.С., Олевского В.А. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Недра. 1982. 366с.
2. King, R. (2012). Modeling and simulation of mineral processing systems. SME.
3. Маляров П.В., Ковалёв П.А., Бочкарёв А.В. и др. Исследование механизма разрушения минерального сырья в шаровых мельницах //Обогащение руд. 2018. №3.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОЙ МОДЕЛИ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫВОДОМ ТЯЖЕЛЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ЗОНЫ РАЗРУШЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОМОЛА ГЕОМАТЕРИАЛОВ*

Лебедев И.Ф., Осипов Д.А., Филиппов В.Е., Гаврильев Д.М.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии науки Институт горного дела Севера
им. Н.В.Черского Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Якутск, Россия, e-mail: ivleb@mail.ru*

Abstract. The main goal of the work is to develop a new design of a ball mill based on studies of the mechanism of deformation of gold particles.

Подготовка руд к обогащению является одним из самых энергоемких и затратных процессов в технологии переработки полезных ископаемых. В этом направлении выполнено ряд исследований, являющихся базовой теорией и практикой подготовки минерального сырья к обогащению.

Экспериментальным путем установлено, что специфика формирования строения золотин в форму тора происходит в результате микроковки (бомбардировки) краев золотин песчинками, влекомыми воздушным потоком. Происходит это в результате существенного отставания золотин в своем перемещении от зерен песка, влекомых воздушным потоком. Например, любая пластина с соразмерными шириной и длиной, в результате изотропной бомбардировки за некоторый промежуток времени стремится принимать форму тора, внутренняя часть которого сохраняет плоскую форму.

На основе проведенных экспериментальных исследований образования тора разработана математическая модель образования тора. По которой можно рассчитать промежуток времени, при котором образуется максимальный размер тора и разгрузить полезный компонент, не переизмельчив в мельнице. Чтобы не было переизмельчения разработаны различные системы мельничных футеровок, которые прошли многочисленные стадии развития и до сих пор совершенствуются [1].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-45-140036 р_а «Экспериментальное и теоретическое исследование процессов трансформации технологических свойств золота в рабочей зоне барабанной шаровой мельницы и повышения их извлекаемости гравитационными способами обогащения»

Нами разработана новая конструкция шаровой мельницы с броней со спиральным углублением для своевременного вывода и сохранности полезного компонента, которая представлена на рисунке 1.

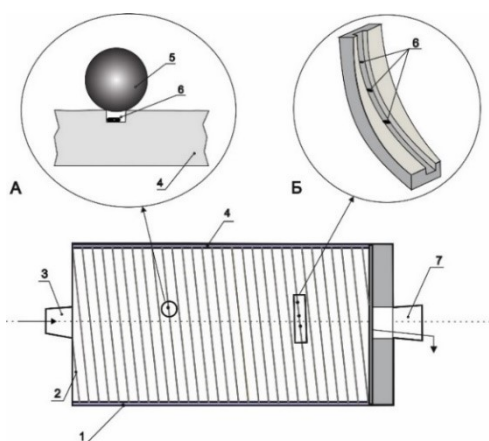


Рисунок 1. Шаровая мельница с постоянной разгрузкой полезного компонента:
1 – барабан; 2 – рифли; 3 – загрузочный патрубков, 4 – броня, 5 – мелющий орган, 6 – полезный компонент, 7 – разгрузочный патрубков. А – фрагмент брони с рифлями и мелющим органом (шар), Б – фрагмент рифли с полезным компонентом

Принцип работы мельницы заключается в следующем. В рабочую полость мельницы, через загрузочный патрубков подаются: вода, рудный материал.

В процессе разрушения рудных обломков, частицы полезных компонентов с высокой плотностью просаживаются на поверхность футеровки и попадают в углубления рифли, выполненные на плитах брони в виде винтовой нарезки. С этого момента тяжелые частицы становятся недостижимы для мелющих органов и не подвергаются деформации.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной шаровой мельнице (рисунок 2) с нанесенными с внутренней стороны рифлями в виде спиральных углублений для сохранения и вывода с зоны разрушения полезных минералов, внутренним диаметром барабана 0,40 и длиной 0,50 м [2].



Рисунок 2. Общий вид лабораторной шаровой мельницы с углублениями в виде спиральных рифлей

При необходимости мельница имеет возможность работать в наклонном положении до 20 градусов уклона. Скорость вращения барабана составляет 20 об/мин, что соответствует каскадному режиму работы мельницы. Объем рабочей полости 0,07 м³. Диаметр рабочих шаров варьирует от 5 до 12 см. Загрузка шаров по объему рабочей камеры составляет 50-55%. В качестве исходной измельчаемой пробы использовалась кварцевая руда с крупностью -3 мм. Объем единичной пробы составлял 15 кг. Загрузка мельницы осуществлялась в режиме как «мокрого», так и «сухого» измельчения проб.

При проведении экспериментальных работ в качестве имитаторов золота использовались свинцовые маркеры, которые обладают достаточно высокой плотностью и ковкостью. Количество маркеров составляло от 200 до 500 частиц. Размеры их по крупности составляли порядка 3-х мм; по толщине 0,5 мм. После каждого цикла работы, маркеры извлекались и изучались их особенности морфологического изменения в процессе работы мельницы. Гранулометрический состав маркеров представлен на рисунке 3.

Установлено, маркеры претерпевают три основных вида деформации: уплощение, сгибание, скручивание. Обособлено отмечают деформация чешуек в виде скручивания их в U формы или в рулон, а также утолщение краев чешуек. Преобразование маркеров в уплощенные формы наблюдаются

в процессе работы мельницы сразу же после 1-х первых часов работы мельницы. Уплотнение маркеров свидетельствует о том, что они, в силу своей высокой плотности, погружаются на днище рабочей полости мельницы и перемещаются по ней плашмя. Шары мельницы перекатываются поверх них и прокатывают их в пластины и чешуйки. В процессе помола маркеры попадали в зону «сальтации» (кувыркания, переворачивания) частиц вокруг своей оси и стремились к приобретению округлой формы. Благодаря спиральным углублениям маркеры не поддавались повторным раскаткам и не разрушались, а приобрета более сферические формы, выводились из процесса измельчения.

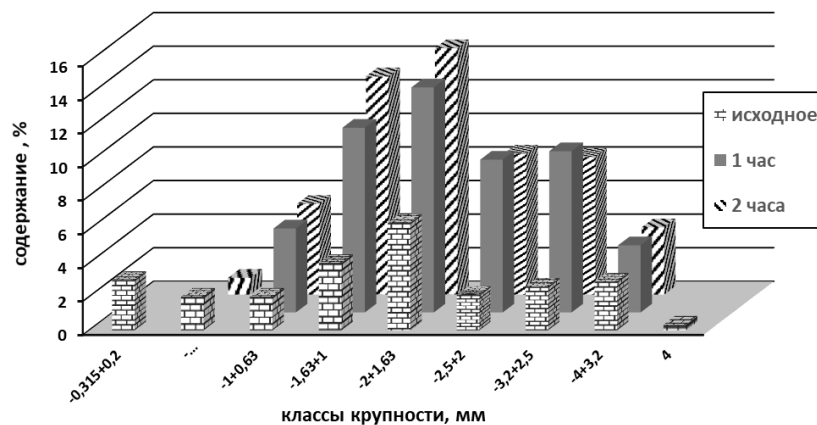


Рисунок 3 - Гранулометрический состав маркеров после определенных промежутков работы мельницы в горизонтальном положении

В конечном счете благодаря новой конструкции мельницы с углублениями в виде спиральных рифлей золотины претерпевают намного меньше контактов с измельчающими телами и пустой породой, и, сохраняясь, выводятся с рабочей зоны разрушения, что дополнительно повышает эффективность обогащения.

Список использованных источников

1. Клас-Горан Эрикссон, Гандер Марклуд, Гребенщиков А.Л. и др. Развитие систем мельничных футеровок // Горная промышленность. - №1 - 2003 г. - С. 24-58
2. Осипов Д.А., Филиппов В.Е. Детализация процесса разрушения геоматериалов в лабораторной шаровой мельнице// ГИАБ. - №11 - 2011 г. - С. 223-228

ПРОБЛЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ТОНКИЕ ШЛАМЫ

Газалеева Г.И.

ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия, e-mail: gazaleeva_gi@umbr.ru

Abstract. Technological schemes for the multicomponent ores beneficiation, including non-metals, in most cases require decontamination operations before flotation. A technique is proposed for determining the optimal fineness of thin sludges for complex feldspar and apatite raw materials

Существует поликомпонентное неметаллическое сырье, из которого получают как концентраты металлов, так и неметаллические продукты, пригодные для дальнейшего использования. К нему можно отнести пегматиты кварц-полевошпатового состава. Неотъемлемым компонентом такого сырья часто является слюда, что позволяет получать слюдяной, кварцевый и полевошпатовый концентраты. Такая технология используется на обогатительной фабрике АО «Мальшевское рудоуправление» (АО «МРУ»). Нефелиновые сиениты кроме полевого шпата содержат такие минералы как циркон и пироксид. Технология переработки нефелиновых сиенитов предполагает выделение также трех концентратов: полевошпатового, циркониевого и ниобиевого, что было характерно для ОАО «Вишневогорский ГОК» (ОАО «ВГОК») ранее. В настоящее время предприятие выпускает только

полевошпатовый концентрат. Очень сложными и комплексными являются руды аномальной зоны Ковдорского месторождения. Они содержат магнетит, апатит, бадделлит, минералы тантала и ниобия.

Особенностью всех технологий является высокая шламуемость минералов неметаллического спектра: полевого шпата, апатита и кальцита, что предполагает стадийное обесшламливание продуктов обогащения в первую очередь перед флотацией. При этом очень важным является определение оптимальных выхода и крупности шламов. Если для рудного сырья в настоящее время крупность шламов значительно снизилась, и составляет 30 – 20 мкм, что позволяет в значительной степени повышать извлечение металлов в концентраты, то неметаллическое сырье в этом плане представляет достаточно сложный объект. Для каждого минерального состава сырья требуется адресный подбор крупности и схемы обесшламливания.

В 2019–2020 гг. ОАО «Уралмеханобр» провел исследования по разработке схемы обогащения пегматитов месторождения «Кедровое» применительно к технологии обогатительной фабрики АО «МРУ». Было проведено сравнение магнитной и флотационной схем. Ключевым вопросом при выборе схем являлось обоснование аппаратов и режимов обесшламливания. Основным качественным параметром для полевошпатового концентрата является содержание Fe_2O_3 .

Было испытано 2 схемы магнитного обогащения с различными вариантами обесшламливания. Схема 2 (рисунок 1) позволяет получить самое низкое содержание Fe_2O_3 в грубом полевошпатовом концентрате, 0,26% против 0,34 % по схеме 1.

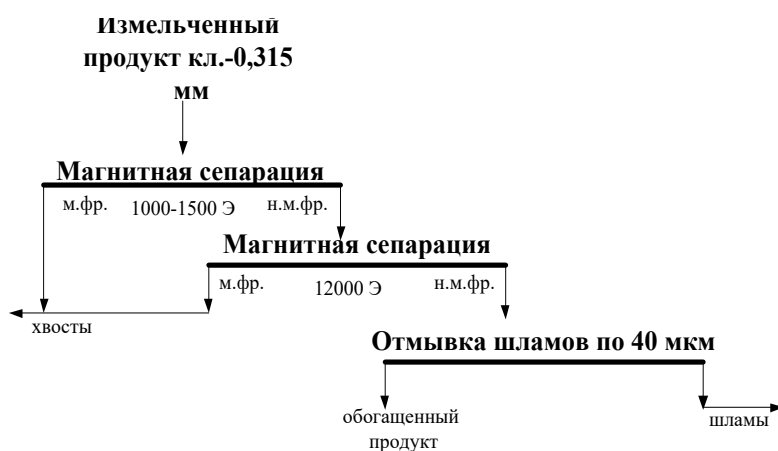


Рисунок 1. Схема 2 с обесшламливанием в конце процесса

Для руд аномальной зоны Ковдорского месторождения выделение шламов из хвостов магнитной схемы является важной и сложной задачей, так как именно из этого продукта получают апатитовый, а затем и бадделлитовый концентраты.

Фабричная схема включает большое количество операций отмывки апатитового продукта в гидроциклонах и поличастотных грохотах перед флотацией.

Целью отмывки является удаление тонких зерен кальцита и доломита, которые обладают одинаковыми флотационными свойствами с апатитом. Соотношение апатита и карбонатов в руде аномальной зоны составляет 1:2,6 против 1:1 для рядовой руды, что и обусловило значительное снижение качества апатитового концентрата по содержанию P_2O_5 - с 36% до 25,5% (таблица 1).

Обесшламливание проводилось по классу 44 мкм. Однако, минерал апатит также подвергается ошламованию и теряется в результате переработки и обесшламливания.

Таблица 1 – Показатели флотационного обогащения хвостов магнитной схемы руд аномальной зоны Ковдорского месторождения

Продукты	Выход, %		Массовая доля P_2O_5 , %	Извлечение P_2O_5 , %	
	от операции	от руды		от операции	от руды
Концентрат	22,45	6,67	25,5	57,60	30,55
Хвосты 1 перечистки	42,53	12,65	7,85	33,59	17,82
Хвосты	35,02	10,41	2,50	8,81	4,67
Итого:	100	29,73	9,94	100,00	53,05

В таблице 2 приведены результаты изучения распределения основных ценных компонентов в классах крупности продукта -44 мкм. При этом содержание этого класса в исходном на апатитовый цикл продукте для руд аномальной зоны составляет 44,63%.

Таблица 2 – Распределение ценных компонентов по классам крупности в исходном продукте минус 44 мкм (апатитовый цикл)

Классы крупности, мм	Выход, %	Массовая доля, %				Распределение, %			
		P ₂ O ₅	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
+0,040	18,95	11,2	0,147	0,055	0	23,89	21,30	23,44	0,00
+0,020	56,68	8,65	0,139	0,046	0	55,19	60,24	58,65	0,00
+0,010	14,18	8,06	0,113	0,036	0,002	12,86	12,25	11,48	63,77
+0,005	5,20	7,45	0,091	0,03	0,003	4,36	3,62	3,51	35,11
-0,005	4,99	6,57	0,068	0,026	0,0001	3,69	2,59	2,92	1,12
Итого	100,0	8,88	0,131	0,044	0,0004	100,0	100,0	100,0	100,0

Из таблицы следует, что порядка 9% апатита, а также циркон и минералы ниобиевой группы теряются со шламами класса –40+20 мкм. На основании представленных данных перед флотацией провели операцию обесшламливания в гидроциклоне по классу 10 мкм. Флотация обесшламленного продукта позволила повысить извлечение пятиоксида фосфора до 40,7%, однако качество концентрата резко упало. Содержание P₂O₅ в апатитовом концентрате составило всего 16,52%.

На рисунке 2 приведены зависимости содержания P₂O₅ апатитовом концентрате и извлечения P₂O₅ от крупности шлама, выделяемого из исходного на флотацию продукта. Пересечение приведенных графиков дает возможность определить оптимальную крупность шлама с точки зрения содержания и извлечения P₂O₅ в апатитовый концентрат. Такая методика может быть распространена и на выбор крупности обесшламливания для любого другого неметаллического сырья.

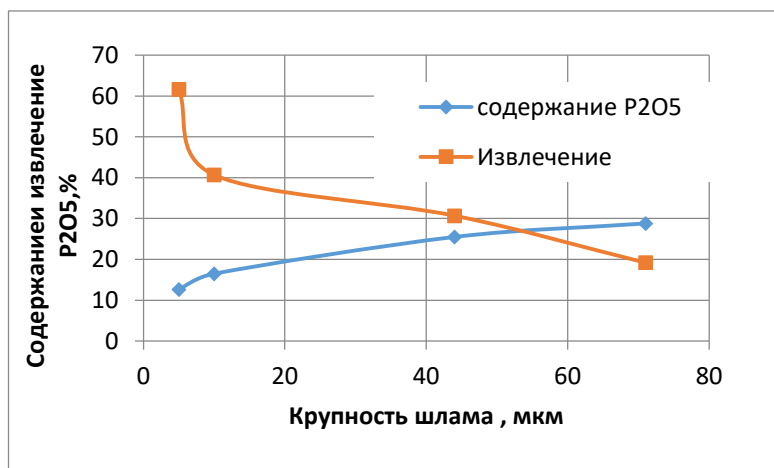


Рисунок 2 - Зависимости содержания и извлечения P₂O₅ в апатитовом концентрате от крупности шлама

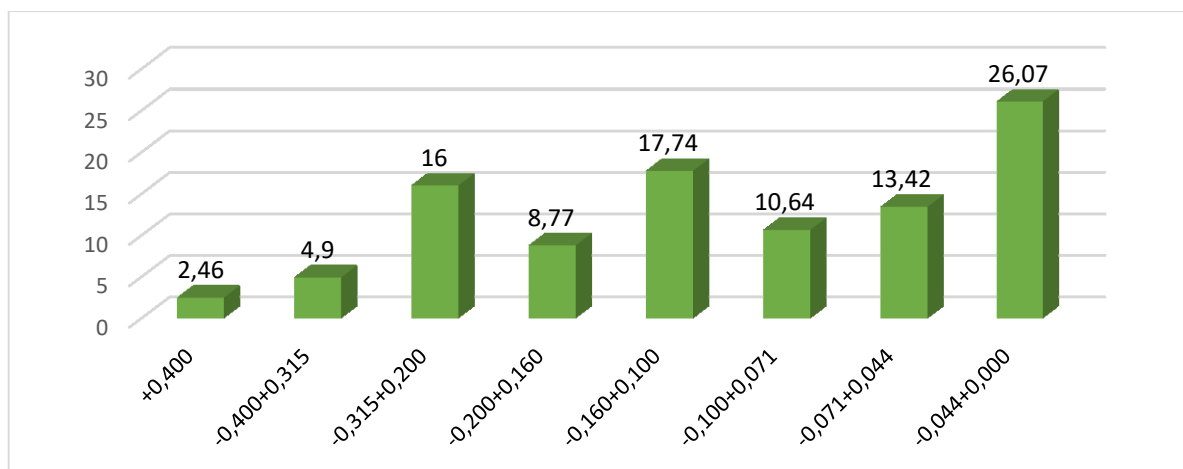


Рисунок 3. Гранулометрическая характеристика пробы исходного питания флотации

Нефелиновые сиениты ВГОКа перерабатываются по схеме с применением процессов предварительной мокрой магнитной сепарации, обесшламливания и последующей флотации минералов биотита и кальцита, получая полевошпатовый концентрат камерным продуктом.

На рисунке 3 приведена гранулометрическая характеристика продукта, исходного на флотацию. При этом, несмотря на проведенное обесшламливание, содержание тонких шламов крупностью минус 44 мкм составляет 26,07%.

По результатам гранулометрического анализа пенного продукта основной флотации выход шламов (класс минус 44 мкм) в данном продукте по отношению к исходному возрастает с 26 % до 43 %.

Основные потери главных полевошпатовых минералов, альбита и микроклина, связаны с классом крупности минус 44 мкм. Содержание альбита в этом классе составляет 12 %, а микроклина – 47 %, что в 1,3 раза и 1,5 раза выше средневзвешенных показателей соответственно. Извлечение альбита в шламы составило 57 %, микроклина – 64 % от исходной пробы на флотацию. В данном случае существует одинаковая шламуемость и флотируемость минералов кальцита и полевого шпата.

В ходе исследований была определена оптимальная крупность шламов по предложенной выше методике, которая составила 40 мкм.

Также огромное значение для оптимизации процесса обогащения имеет выход шламов, а значит режим измельчения. Исследования существующей технологии ВГОКа показали, что в процессе рудоподготовки происходит значительное переизмельчение минералов полевого шпата и кальцита. ОАО «Уралмеханобр» предложил изменить шаровую нагрузку мельниц, что снизило переошламливание и повысило общие показатели обогащения нефелиновых сиенитов.

Таким образом, исследования, проведенные на различном неметаллическом поликомпонентном сырье, позволили разработать методический подход к определению оптимальной крупности выделяемых шламов перед флотацией с последующим выбором схем и режимов работы флотации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МАГНИТНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД*

Львов В.В.¹, Яковлева Т.А.²

*¹ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: lvov_vv@pers.spmi.ru*

*ООО «МЭК-Майнинг» Технологический департамент. Инженер-технолог,
Санкт-Петербург, Россия, e-mail: iakovleva@gmail.com*

Abstract. The paper represents the results of oxidized ferruginous quartzite beneficiation study. The quartzite contains 48.4% of iron, including 5% of magnetic iron and 26% of silica. A technological scheme was developed for producing iron concentrate corresponding to marketable conditions «ТУ 0712-002-00186849-2014 «Концентрат железорудный с массовой долей железа от 65% до 69,5%» (Iron-ore concentrate containing from 65% to 69.5% of iron). The scheme includes ultrafine grinding with IsaMill technology. The grinding and magnetic separation results showed that a concentrate higher than 65% of iron was obtained.

Приводятся результаты исследований по обогащению окисленных железистых кварцитов содержащих – 48,4% железа общего, 5% железа магнитного и 26% диоксида кремния. Для получения концентрата согласно нормам ТУ 0712-002-00186849-2014 «Концентрат железорудный с массовой долей железа от 65% до 69,5%» была разработана технологическая схема магнитного обогащения с применением тонкого измельчения по технологии ISAMill. Показано, что при измельчении с применением технологи ISAMill возможно получить магнитный продукт, соответствующий нормам ТУ.

Железорудная промышленность России базируется на месторождениях относительно бедных тонковкрапленных магнетитовых кварцитов, требующих для освоения значительных энерго- и ресурсозатрат ввиду высокой твердости перерабатываемых руд и необходимости их тонкого измельчения.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-55-12002

В настоящее время на горно-обогатительных комбинатах России ведется отработка неокисленных железистых кварцитов. Окисленные железистые кварциты из-за отсутствия рентабельной технологии обогащения в основном складированы и частично используются для производства щебня. В связи с постепенным истощением запасов неокисленных железистых кварцитов возникает необходимость вовлечения в переработку окисленных железных руд. Решение данной задачи требует дополнительных исследований и является актуальным на сегодняшний день.

Целью работы было исследование возможности получения железорудного концентрата с качеством $\beta_{\text{Fe}_{\text{общ}}} = 65-69,5\%$ и β_{SiO_2} менее 8% согласно нормам ТУ 0712-002-00186849-2014 (далее - товарный концентрат). Объект исследования проба богатых окисленных железистых кварцитов (далее - ОЖК).

По данным минералогического анализа исследуемая проба по типу руд относится к магнетит-гематитовой, образованной по железистым кварцитам. По степени окисления – окисленная. Текстура – тонкополосчатая, тонкослоистая; структура – мелко- и тонковкрапленная, микрогранобластовая. Основными рудными минералами в пробе являются гематит и магнетит. Формы выделения магнетита различны и зависят от его содержания в отдельных прослоях и ассоциации с другими минералами. В химическом составе магнетита содержание железа колеблется от 69,14 до 71,12%. Присутствует постоянная примесь кремния. Гематит в пробе присутствует в виде двух морфологических форм выделений: изометричной; удлиненно-пластинчатой. В химическом составе гематита содержание железа колеблется от 67,90 до 70,16%. Примесью в составе гематита является кремний, среднее содержание которого составляет 0,82%, в пересчете на оксид кремния - 1,75%. Исследование параметров магнитного обогащения проводилось по технологической схеме, представленной на рисунке 1.

Условия проведения опытов представлены в таблице [1, 2].

По результатам магнитного обогащения I стадии был получен концентрат с содержанием $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 56,67% при извлечении 77,21% и крупностью $P_{95} = 230$ мкм ($P_{80} = 99,7$ мкм). После доизмельчения в шаровой мельнице до крупности $P_{95} = 45$ ($P_{80} = 29,8$ мкм) мкм и магнитного обогащения II стадии, получен объединённый магнитный продукт с содержанием $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 60,57% при извлечении 61,67%. При данном значении P_{95} не удалось получить качественный товарный концентрат.

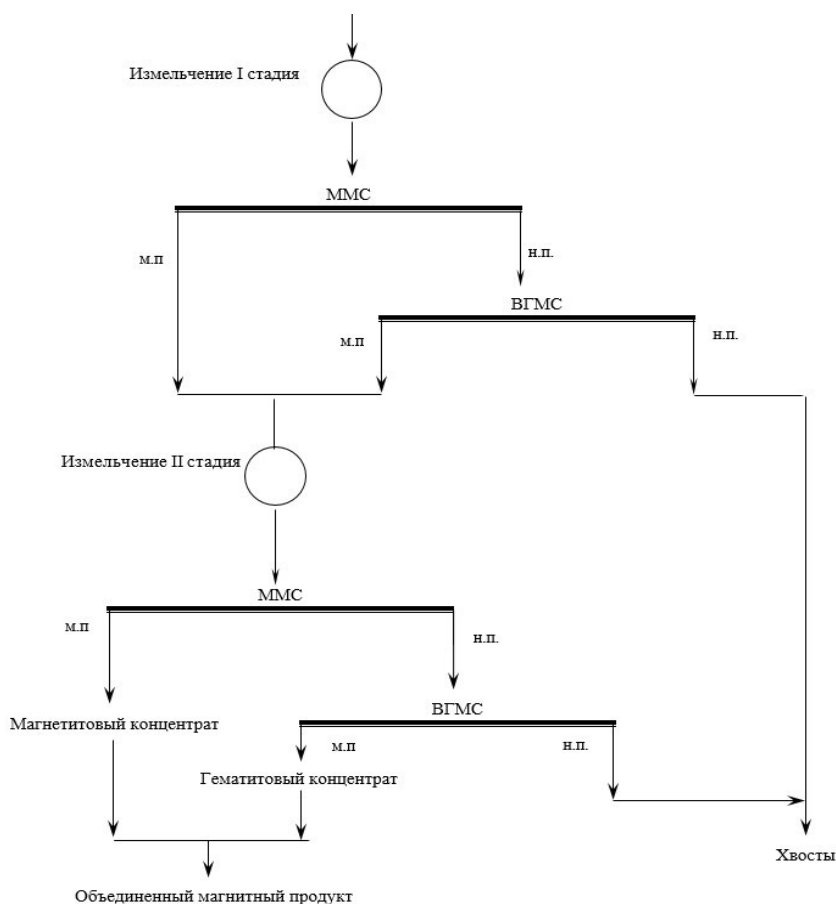


Рисунок 1. Принятая схема магнитного обогащения проб ОЖК

Таблица - Условия проведения опытов магнитного обогащения

Параметр/стадия обогащения	I	II
Мокрая магнитная сепарация (ПБМ 25x10)		
Индукция магнитного поля, Тл	0,18	0,12
Скорость вращения барабана, мин-1	35	35
Высокоградиентная магнитная сепарация (SLON100)		
Тип используемой матрицы	Стержневая	Стержневая
Диаметр стержня матрицы, мм	3,0	1,0
Индукция магнитного поля, Тл	1,0	1,2
Частота пульсации, мин-1	250	250
Расход промывочной воды, л/мин	10	10

Измельчение в барабанных шаровых мельницах типа МШЦ и МШР при крупности менее 45 мкм становится не эффективным с точки зрения расхода электроэнергии, в связи с этим в мировой практике все чаще применяют энергоэффективные мельницы для тонкого измельчения (IsaMill, HIGMill, SMD и др).

С целью исследования возможности получения высококачественного товарного концентрата было проведено исследование влияния тонкого измельчения на показатели магнитного обогащения [3].

Для последующих опытов тонкого измельчения была использована мельница IsaMill M4 (Glencore Technology). Для улучшения селективности разделения измельченного материала проведены испытания при изменении магнитной индукции в диапазоне 0,06–0,12 Тл на магнитном сепараторе ПБМ.

Результаты представлены в соответствии на рисунках 2 и 3.

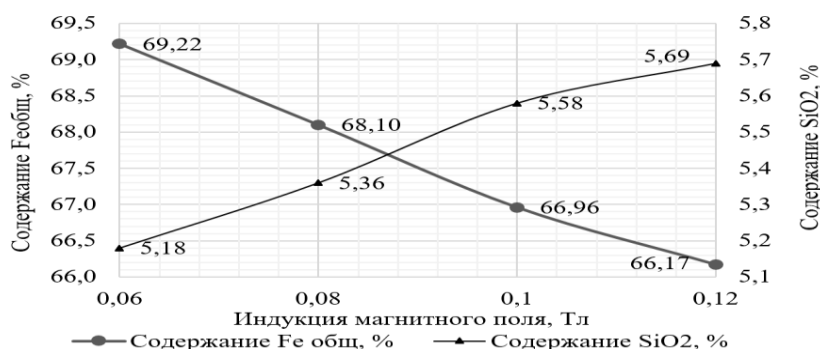


Рисунок 2. Изменение содержания Fe_{общ} и SiO₂ от индукции магнитного поля при значении параметра P₉₅ = 21 мкм (P₈₀=10 мкм) в магнетитовом концентрате

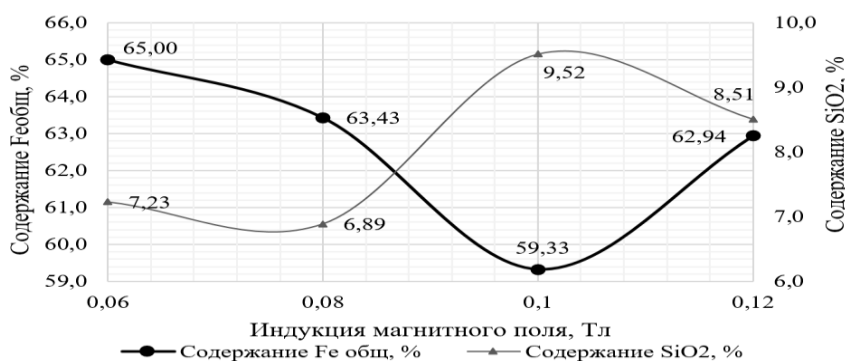


Рисунок 3. Изменение содержания Fe_{общ} и SiO₂ от индукции магнитного поля при значении параметра P₉₅ = 21 мкм (P₈₀=10 мкм) в объединённом магнитном продукте

В результате проведенных лабораторных исследований магнитного обогащения пробы ОЖК удалось получить после измельчения до крупности P₉₅ =21 мкм (P₈₀=10 мкм):

- ✓ магнетитовый высококачественный концентрат, при индукции магнитного поля от 0,06 Тл до 0,12 Тл ($\beta_{Fe_{общ}} = 69,22-66,17\%$, $\beta_{SiO_2} = 5,18-5,69\%$, $\gamma = 9-17\%$, $\epsilon = 13-23\%$);

- ✓ объединённый магнитный продукт, при индукции магнитного поля 0,06 Тл ($\beta_{\text{FeO}_{\text{общ}}} = 65\%$, $\beta_{\text{SiO}_2} = 7,23\%$, $\gamma = 39,55\%$, $\varepsilon = 54,58\%$) и хвосты ($\beta_{\text{FeO}_{\text{общ}}} = 37,38\%$, $\beta_{\text{SiO}_2} = 36,11\%$, $\gamma = 60,45\%$, $\varepsilon = 45,42\%$).

Список использованных источников:

1. Aleksandrova T.N., Lvov V.V., Prokhorov K.V. Recovery of magnetic fraction from coal combustion waste by high-gradient magnetic separation //Gornyi Zhurnal, № 12, 2015.
2. Lvov V.V., Kuskov V.B. A treatability study of the Bakcharskoye deposit iron ores concentration by means of high-intensity magnetic separation //Mineral processing, №1, 2015.- p.26-30
3. Максимов И.И., Сентемова В.А Особенности технологии обогащения окисленных железистых кварцитов с повышенным содержанием магнетита // Обогащение руд. – 2012 г. - № 3 – С. 7-9

ON RATIONALISATION OF ENERGY CONSUMPTION AND PRODUCT PROPERTIES IN DRY GRINDING PROCESS: ROLE OF GRINDING AIDS

Chipakwe V., Karlkvist T., Rosenkranz J., Chehreh Chelgani S.

*Minerals and Metallurgical Engineering, Dept. of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering,
Luleå University of Technology, Luleå, Sweden*

Abstract

Grinding is usually a prerequisite step for any mineral beneficiation. In general, grinding is an energy-intensive and inefficient process accounting for 3% of the world-generated electricity. Additives in grinding circuits, acting as grinding aids (GAs), have been addressed as one of the promising alternatives for reducing energy consumption, improving material transport, and narrowing the particle size distribution of the products. However, our understanding of the effects and performances of these additives on particle size reduction is quite limited. This study deals with dry grinding of magnetite ore in a ball mill. During the process, the energy consumption increases, particle size distribution widens, and fineness decrease in the absence of additive.

The increase in inter-particle forces leads to agglomeration and improves process efficiency. The use of grinding aids is needed. The effects of Zalta™ GR587, Zalta™ VM1122, and sodium hydroxide on energy consumption, particle size distribution, specific surface area, surface roughness, zeta potentials, and product fineness are presented. The ground product is subjected to flow characterization using the FT4 Powder Rheometer to explain the mechanism of the effect of grinding aids. Generally, all the considered grinding aids proved more effective compared to grinding without additive.

Experimental results show that adding GAs to the process compared to grinding without GAs results in specific energy consumption reduction, surface roughness increase, more negative zeta potentials, and a finer and narrower particle size distribution. Observation from the optical microscope reveals that GAs result in less microstructural defects compared to grinding without additive. The performance of grinding aids depends on GA type and concentration. Zalta™ VM1122 exhibited the best grinding performance on reducing energy consumption, and particle size distribution is narrower and finer.

It is proposed that the main mechanism of effect is the change in material flowability. From the findings, it suggests that the performance of grinding aids is solid-specific, highlighting the need to have tailor-made additives.

МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГОРНЫХ ПОРОД И РУД КАК ОСНОВА СЕЛЕКТИВНОЙ РУДОПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ*

Таловина И.В.¹, Дурягина А.М.¹, Хайде Г.², Браво А.²

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия, e-mail:
talovina_iv@pers.spmi.ru

²Фрайбергская горная академия, г. Фрайберг, Германия

Abstract. Results of optical and microtomographic studies of typical sulfide ores are presented. Obtaining quantitative parameters of ores with the aim of evaluating the ore content, analyzing the particle size

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-55-12002

distribution and spatial distribution of ore grains provide more information about the possibility of applying selective comminution at different stages of ore preparation cycles.

Для эффективного вовлечения в переработку труднообогатимых руд требуются новые подходы к процессам дезинтеграции и обогащения, позволяющие экономно и без значительного экологического ущерба извлекать ценные компоненты. Доля труднообогатимого минерального сырья природного происхождения постоянно возрастает, а научно обоснованные подходы к созданию рациональных, гибких технологических схем и процессов до сих пор не разработаны. Сложность глубокой переработки тонковкрапленного сульфидного минерального сырья обусловлена трудностью раскрытия сростков ценных компонентов при дезинтеграции для извлечения их в товарные продукты кондиционного качества.

Основная задача дезинтеграции труднообогатимых руд состоит в том, чтобы разрушить объект по границам раздела фаз без переизмельчения при минимизации энергозатрат. Известные на данный момент аппараты и методы не обеспечивают достаточного раскрытия зерен ценных компонентов в тонковкрапленном минеральном сырье, при этом разрушение материала происходит валово. Это приводит к потерям ценных компонентов и снижает технологические показатели дальнейшего обогащения и переработки тонковкрапленных, труднообогатимых руд, россыпей и техногенных образований. Проблема повышения качества концентратов тесно сопряжена с разработкой научных основ раскрытия тонковкрапленных минеральных включений за счет селективной дезинтеграции, повышения избирательности разделения минеральных комплексов, повышения эффективности методов гравитационного и магнитного обогащения, а также изучением взаимосвязи структурного, вещественного и фазового состава с физическими, физико-химическими и технологическими свойствами минералов, сочетанием методов физико-химического и математического моделирования процессов дезинтеграции и разделения минералов с экспериментальными исследованиями, развитием теории интергранулярного разрушения минеральных комплексов.

Для реализации селективной дезинтеграции необходимо углубленное изучение свойств минеральных компонентов руды. Однако систематические данные о влиянии и взаимосвязи минералого-технологических, структурно-текстурных и физико-технических свойств минералов, горных пород и руд с процессами селективной дезинтеграции до сих пор отсутствуют. Обычно геологи дают описание текстуры и структуры рудных образований с помощью анализа шлифов или аншлифов. Этот способ имеет ограничения, так как является двумерным и может дать только качественное описание.

Для получения более детальной, в т.ч. количественной информации о минеральном сырье, необходимо найти зависимости между соответствующими параметрами разрушения, характеристиками продукта и присущими им минералого-технологическими и структурно-текстурными особенностями, что также является актуальной задачей при исследовании процессов селективной дезинтеграции и разработкой аппаратов для их реализации.

В рамках настоящего исследования были проведены исследования морфометрических показателей типичных образцов медно-никелевых руд методами компьютерной рентгеновской микротомографии и сопоставление этих данных с результатами оптико-микроскопического изучения.

Оптико-микроскопические исследования проводились с использованием оптического поляризационного микроскопа исследовательского класса Axio Imager A2m (Zeiss) и программного обеспечения для анализа изображений Thixomet Pro (Россия, СПбПУ), которое прошло метрологическое освидетельствование и аттестовано как средство измерения. Для проведения исследований изготавливались ориентированные петрографические шлифы по взаимно перпендикулярным срезам (рисунок 1).

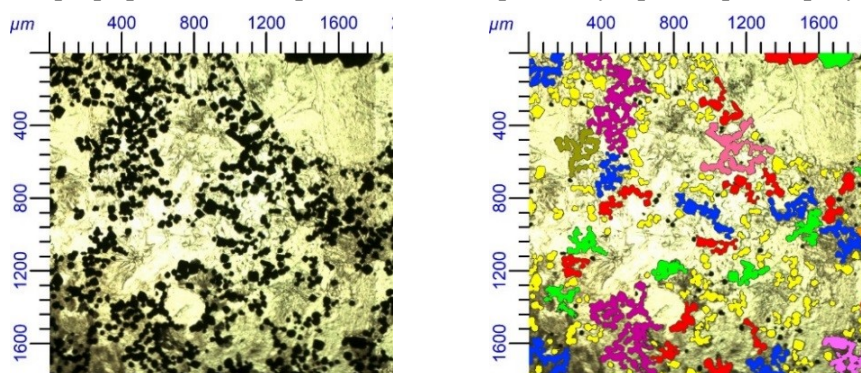


Рисунок 1. Пример автоматического захвата изображений в программе Thixomet Pro. Рудные минералы

Проведенные исследования позволили в автоматическом режиме выявить 19 морфометрических параметров рудных зерен в трех взаимноперпендикулярных сечениях, наиболее информативными из которых оказались размер зерен отдельных рудных минералов, их периметр, расстояние между зернами и форма зерен (сферичность, неровность края и т.д.).

Рентген-томографические исследования и визуализация внутренней трехмерной структуры ориентированных образцов (рисунок 2) проводились с использованием микротомографа SkyScan-1173 фирмы Bruker (Бельгия), оснащенного сертифицированными программами NRecon, DataViewer, CTAn и CTVOx.

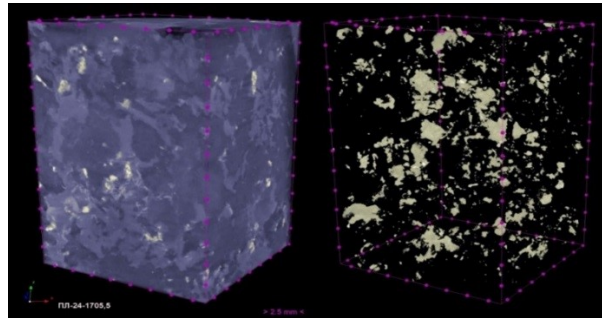


Рисунок 2. 3D-визуализация образца медно-никелевых руд (слева) и распределение рудных минералов в объеме породы (справа)

Для проведения съемки выпиливались цилиндры 2 см в диаметре. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 130 кВ, сила тока 60 мА, разрешение 17 мкм, фильтр стеклянный 0,25 мм, шаг поворота 0,3 град.

В результате проведенных исследований были определены морфоструктурные характеристики, выявлены закономерности изменения количественных характеристик различных петрографических структур интрузивных пород в рудоносных интрузивах и их апофизах по разрезу и латерали и проведено трехмерное моделирование внутреннего строения образцов с сульфидной минерализацией.

В ходе работы применялись методы статистической обработки данных исследований. Следующим шагом должно стать теоретическое обоснование взаимосвязи и взаимовлияния минералого-геохимических, структурно-текстурных и физико-технических свойств минералов, определяющих раскрытие рудных минералов, в процессах селективной дезинтеграции и сепарации.

Выполненные исследования свидетельствуют о широких возможностях обоих методов при решении научных и практических задач, связанных с изучением физико-механических свойств горных пород, определяющих раскрытие рудных минералов, оценкой содержания в них рудных минералов, анализом гранулометрического состава и пространственного распределения их зерен.

Перспективность метода заключается не только в возможности получения количественных характеристик минеральных фаз, степени трещиноватости и пористости пород, но и в широких возможностях 3D-визуализации, полученных данных при незначительных временных затратах, что позволяет использовать этот метод в широком диапазоне исследований, в том числе при подготовке пород и руд к дезинтеграции.

КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦ ПО ГОТОВОМУ КЛАССУ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Чижик Е. Ф.

ООО «Научно-производственное предприятие «Механобр-Полимет»,
г. Днепр, Украина, e-mail: E.chizhik_mehanobr@i.ua

Abstract. Development of design, technological and operational methods for increasing the productivity of ball mills in terms of initial nutrition and finished class.

Тунгусский метеорит воспринимался как послание из космоса. В то же время многие исследователи не нашли материалов или сплавов космического происхождения. Исследования Никола

Тесла по беспроводной передаче электроэнергии только в настоящие дни, спустя 110 лет, находят приверженцев эксперимента, проведенного им в 1908 г. по передаче через эфир энергии переменного тока в большом количестве. К подобным не восприятиям можно отнести и разработки Р.Е. Алексеева, касательно судов на подводных крыльях и экранопланов. Невозможность принятия уникальных технических решений привела не только к потере разработок, но и самого автора. В последние годы своей жизни Ростислав Евгеньевич нередко размышлял о причинах, тормозящих научно-технический прогресс. «Как только возникает что-то новое, – говорил он, – то параллельно возникает сила сопротивления. А по мере того, как это новое уже на подходе к области практического применения, включаются еще большие силы торможения». Аналогичная судьба постигла и автора уникальных разработок Гавриила Илизарова. Тысячи людей ему благодарны за возможность двигаться, и вести нормальный образ жизни. Однако множество противников публиковали тенденциозные доводы, подписанные «докторами» и «академиками» от медицины.

К сожалению, очень часто новаторские разработки с трудом воспринимаются, или вовсе отвергаются обществом. Так, технологические процессы измельчения руд (разделение минералов) в барабанных мельницах требуют новой оценки динамики движения внутри мельничной загрузки, постоянства режима движения шаров, на каких поверхностях происходит разделение минералов (между шарами или футеровкой и шарами), материалов, используемых для производства футеровок, а также их конструкции (профиля).

Создано большое количество металлических футеровок различного профиля. Основная цель – повышение срока службы, не касаясь влияния на технологические показатели измельчения. Футеровки в мельнице подвергаются различным видам изнашивания, от коррозии и кавитации, до гидроабразивного и ударного воздействия. Считаем, что именно удар шарами является основным фактором, способствующим гидроабразивному изнашиванию и структурным изменениям в металле, приводящим к повышению внутренних напряжений в массиве. Если говорить о резиновых футеровках, здесь также удар вызывает как поверхностное разрушение, так и внутреннее, ввиду пиролизных явлений. Утверждаем, что энергия удара распространяется в массиве материала футеровок в виде волны. Известно, что свет и звук имеют волновую природу, а на границе раздела сред создается возвратная волна (отраженная). Так свет от поверхности воды, а звук от твердой преграды (эхо).

Таким образом, создание футеровок для шаровых мельниц из материалов с различными физико-механическими свойствами, например, резина – металл или резина-износостойкий пластик обеспечит разделение сред и возникновение отраженных волн упругих колебаний. Такое конструкторское решение значительно повысит износостойкость резиновой футеровки, так как волновая энергия удара в массиве уменьшится в разы, предотвращая пиролизные разрушения (рисунок 1).

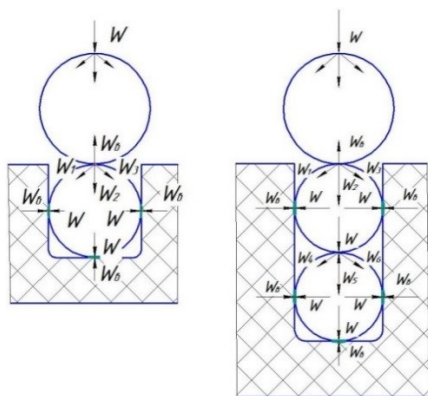
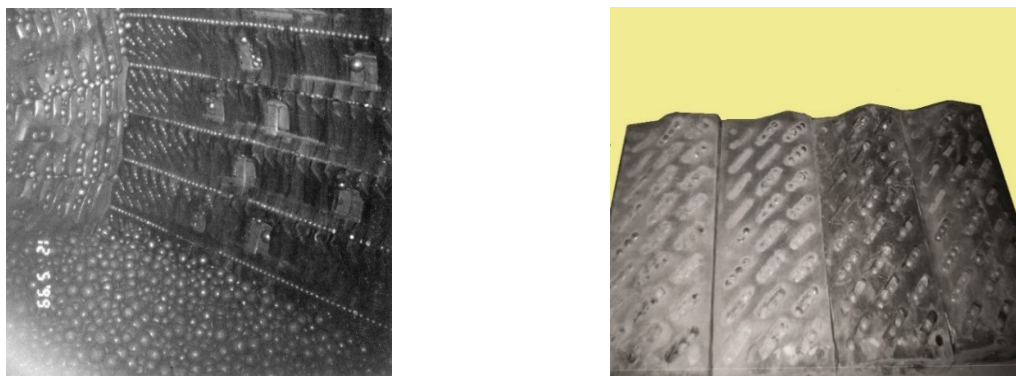


Рисунок 1. Схема передачи энергии удара

Снижение интенсивности изнашивания совместно с волновым профилем футеровки позволяют влиять на увеличение производительности шаровых мельниц, как по питанию, так и готовому классу. Длительный опыт применения волновых резиновых футеровок показал, что интенсивность их изнашивания резко отличается по длине мельницы. Так при крупности руды в исходном питании – 30 мм и шарах диаметром 100 мм на мельницах МШЦ 5500х6500 установлено, что интенсивность изнашивания возле загрузочной стенки отличается от скорости изнашивания возле разгрузочной стенки в шесть раз (рисунок 2).

На мельницах МШЦ 4000х6000, эксплуатируемых с шарами диаметром 60 мм, крупностью руды в питании – 15 мм при среднем сроке службы 30-38 месяцев, на разных рудниках, футеровки возле разгрузочной стенки в пределах 2-2,5 м от нее могут находиться еще в эксплуатации не менее 12-14 месяцев.

Принятые понятия по стадиям измельчения во взаимодействии крупности руды и диаметра шаров, при волновых футеровках, в том числе, резиновых требуют уточнения. Так мельницы МШЦ 5500х6500 создавались для производительности по исходному питанию в объеме 280-285 т/час, при крупности руды -30 мм и шарах диаметром 100 мм.



а)

б)

Рисунок 2. Состояние резиновой футеровки «волна» у загрузочной стенки мельницы (а) и у разгрузочной (б) при эксплуатации мельницы с шарами диаметром 100 мм

После испытаний в 1999 г. на этих мельницах волновой резиновой футеровки в условиях эксплуатации ИФО «СП Эрдэнэт» специалистами ГОКа было принято решение о целесообразности снижения крупности руды в питании до -18 мм. В итоге производительность мельниц возросла до 350-360 т/ч.

Специалисты Стойленского ГОКа доказали целесообразность снижения крупности руды в питании на мельницах МШЦ 5500х6500 до -10 мм и применили металлическую волновую футеровку, что позволило поднять производительность до 630-650 т/ч. В целом, повышение производительности шаровых мельниц по готовому классу измельчения возможно при следующих конструкторско-технологических изменениях:

- применение волновых резиновых футеровок с рабочей поверхностью насыщенной металлом (шарами) или завулканизированными элементами износостойкого пластика;
- снижение крупности исходного питания с уменьшением размера мелющих тел. Для получения класса крупности -0,044 мм, вместо шаров целесообразно применять ролики;
- для мельниц длиной шесть и более метров целесообразно процесс измельчения вести по двум стадиям, одновременно в одном барабане с разделительной решеткой и волновыми резиновыми футеровками, конструктивно обеспечивающими единый срок эксплуатации. Во второй камере, возле разгрузочной стенки в пределах 1,5-2 м ее длины устанавливать магнитные футеровки. Особенно перспективно применять магнитные футеровки при обогащении железосодержащих руд.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ЧАСТИЦ ПРИ ДРОБЛЕНИИ «В СЛОЕ»

Ельникова С.П.

ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия, e-mail: Elnikova_SP@umbr.ru

Abstract. The proposed algorithm for calculating probability of destruction of particles of different classes during crushing «in the layer». The functions of probability of destruction in laboratory and industrial conditions are determined. The differences in the probability of destruction when crushing individual pieces and crushing «in the layer» in a cone crusher are shown.

Процесс разрушения частиц при их дроблении происходит с определённой вероятностью. При покусковом дроблении частиц материала вероятность разрушения не зависит от содержания частиц других классов крупности. При разрушении «в слое» соприкасающиеся частицы других классов крупности оказывают влияние друг на друга. Так, гранулометрический состав продукта дробления, полученного при покусковом дроблении, определяется суммарным гранулометрическим составом

каждого класса крупности после разрушения. В камере дробилки, работающей «в слое», наблюдается многократная объёмная деформация слоя с его разрыхлением после каждого последовательного разрушения. При однократной деформации слоя материала в камере гранулометрический состав продукта определяется величиной относительной деформации, а при многократной деформации необходимо учитывать изменение гранулометрического состава после каждого сжатия. Гранулометрический состав продукта разрушения при однократном сжатии с учётом вероятности разрушения каждого класса крупности в смеси определялся по формуле:

$$\gamma_i = \gamma_{0i}(1 - P_i) + \sum_{j=m-1}^m \gamma_{ij} \gamma_{0j} P_j, \quad (1)$$

где γ_{0i} – массовая доля i -го класса крупности в исходном продукте, д.ед.; P_i – вероятность разрушения i -го класса в исходном продукте при однократном сжатии, д.ед.; γ_{ij} – массовая доля i -го класса крупности в продукте разрушения j -го класса, д.ед.; γ_{0j} – массовая доля j -го класса крупности в исходном продукте, д.ед.; P_j – вероятность разрушения j -го класса в исходном продукте при однократном сжатии, д.ед.

Исходя из этого, вероятность разрушения частиц материала различных классов крупности в смеси определяется как отношением массовой доли разрушенной части класса крупности к его исходной массовой доле в смеси с учётом перехода в данный класс крупности разрушенных частиц из более крупных классов:

$$P_i = \frac{\Delta\gamma_i + \sum_{j=m-1}^m \gamma_{ij}}{\gamma_{0i}}, \quad (2)$$

где $\Delta\gamma_i$ – изменение массовой доли i -го класса в смеси после разрушения, д. ед.; $q \leq j \leq m$, где q и m – нижний и верхние предельные классы крупности исходного продукта.

Для расчёта вероятности разрушения классов крупности в смеси необходимо:

- ✓ определить гранулометрические характеристики продуктов разрушения при различных значениях относительной деформации. Относительная деформация представляет собой разницу между высотой слоя в матрице до и после разрушения, отнесенная к высоте слоя до разрушения.
- ✓ произвести расчет коэффициентов уравнений и выбор уравнения для описания характеристики распределения частиц по крупности дроблёных продуктов при разрушении «в слое».

В лабораторных условиях были проведены исследования разрушения проб гранодиоритов месторождения Северское крупностью -20+0 мм «в слое» в матрице при различных значениях относительной деформации.

Для описания гранулометрических характеристик продуктов разрушения при дроблении «в слое» принято уравнение Годэна-Андреева, результаты расчёта по которому имеют меньшие значения стандартной ошибки. Согласно предлагаемому алгоритму был произведён расчёт вероятности разрушения для каждого класса крупности в смеси.

Под относительной крупностью понимается отношение крупности i -го класса к максимальной крупности смеси. Зависимость вероятности разрушения частиц от крупности приведена на рисунке 1.

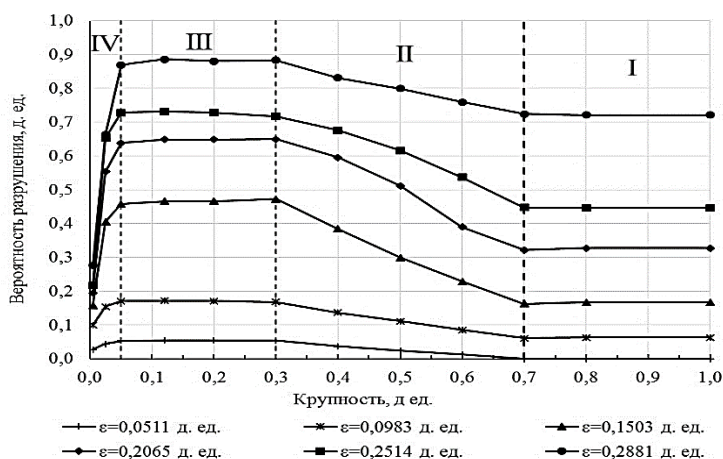


Рисунок 1. Вероятности разрушения различных классов крупности

При небольших значениях относительной деформации крупные частицы практически не разрушаются и выполняют роль дробящих тел. Согласно расчётам, вероятность разрушения растёт по мере уменьшения относительной крупности классов до определённого значения. Важно отметить, что вероятность разрушения частиц размером менее 1 мм (относительная крупность частиц менее 0,05 д. ед.) уменьшается.

Данная закономерность наблюдается при всех значениях относительной деформации. В соответствии с полученными результатами, функцию вероятности разрушения можно представить следующим образом:

$$P(d_{\text{отн}}) = \begin{cases} a_I & 1 \geq d_{\text{отн}} \geq 0,7 \\ b_{II}d_{\text{отн}} + a_{II} & 0,7 > d_{\text{отн}} \geq 0,3, \\ a_{III} & 0,3 > d_{\text{отн}} > 0,05 \\ b_{IV}d_{\text{отн}} + a_{IV} & 0,05 > d_{\text{отн}} \geq d_{\text{гр}} \end{cases} \quad (3)$$

где $d_{\text{отн}}$ – относительная крупность класса, д. ед.; $d_{\text{гр}}$ – граничная крупность, д. ед.; a_I, a_{III} – значения вероятности разрушения, д. ед.; b_{II}, a_{II} – коэффициенты уравнения, характеризующего изменение вероятности разрушения при значениях относительной крупности от 0,3 до 0,7 д. ед.; b_{IV}, a_{IV} , – коэффициенты уравнения, характеризующего изменение вероятности разрушения при значениях относительной крупности от 0,05 до $d_{\text{гр}}$.

Важным параметром расчета является также функция вероятности, характерная для разрушения горных пород в камере дробления. При покусковом дроблении предполагается, что частицы размером менее k_1 не разрушаются в камере дробления, так как слишком малы, чтобы быть захваченными между подвижной и неподвижной броней в конусной дробилке. По мере увеличения размера частиц вероятность их разрушения увеличивается, и достигает 100% при размере частиц крупностью k_2 . В интервале между k_1 и k_2 функция аппроксимируется параболой. Коэффициенты k_1 и k_2 определяются параметрами дробильного аппарата.

При дроблении в конусных дробилках, работающих «в слое», функция вероятности, характеризующая вероятность разрушения материала в камере дробления, имеет другой вид, так как существуют различия в механизмах разрушения частиц. При покусковом дроблении часть частиц, размер которых меньше размера разгрузочной щели, разгружаются из дробилки, практически не разрушаясь, в то время как при дроблении «в слое» мелкие частицы подвергаются разрушению не только за счёт воздействия дробящего органа, а также за счёт контакта частиц между собой. В соответствии с предложенным алгоритмом выполнен расчёт вероятности разрушения на основе результатов промышленных испытаний. Промышленные испытания дробилки КМД-2200Г7-Д, работающей «в слое», проведены на 5-ой технологической линии РУПП «Гранит». Разгрузочная щель дробилки КМД-2200Г7-Д в ходе испытаний изменялась от 12,8 до 24,7 мм. Функция вероятности разрушения приведена на рисунке 2.

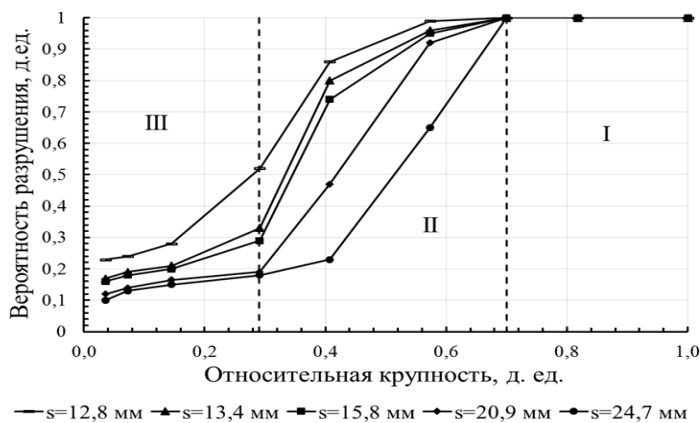


Рисунок 2. Функция вероятности разрушения гранитов и гранодиоритов в дробилке КМД-2200Г7-Д

Функция вероятности разрушения, полученная по данным промышленных испытаний, имеет вид:

$$P(d_{\text{отн}}) = \begin{cases} a_I, & 1 \geq d_{\text{отн}} \geq 0,7 \\ c_{II}d_{\text{отн}}^2 + b_{II}d_{\text{отн}} + a_{II}, & 0,7 > d_{\text{отн}} \geq 0,29, \\ b_{III}d_{\text{отн}} + a_{III}, & 0,29 > d_{\text{отн}} \geq d_{\text{гр}} \end{cases} \quad (4)$$

где $d_{\text{отн}}$ – относительная крупность класса, д. ед.; a_I – значение вероятности разрушения, д. ед.; c_{II}, b_{II}, a_{II} – коэффициенты уравнения, характеризующего изменение вероятности разрушения при значениях относительной крупности от 0,29 до 0,7 д. ед. b_{III}, a_{III} – коэффициенты уравнения, характеризующего изменение вероятности разрушения при значениях относительной крупности от 0,29 до $d_{\text{гр}}$.

Полученная функция вероятности разрушения демонстрирует существенные различия при дроблении кусков «в слое» в конусной дробилке, так как происходит разрушение мелких классов в следствие того, что весь слой материала захватывается между поверхностями конуса, и на частицы оказывают воздействие соседние куски.

Таким образом, при однократном сжатии слоя материала в матрице при различных значениях относительной деформации разрушению подвергаются мелкие классы крупности.

При многократном сжатии частиц «в слое» в камере конусной дробилки также наблюдается разрушение частиц, размер которых менее величины разгрузочной щели в её закрытом положении, что является отличием стеснённых условий разрушения от покускового дробления.

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД*

Сосновский С.А., Луканин А.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия, e-mail:
ssa777@mail.ru*

Abstract. The results of the development and application of the electropulse method for producing dispersed ore materials are considered. A facility has been developed for experimental studies of the electropulse decay process of gold-bearing and rare-metal ores.

В последние десятилетия не затихает интерес к электроимпульсным методам переработки различных веществ. Это обусловлено проявлением множества интересных и полезных свойств и результатов, основанных на эффекте Воробьёвых (высоковольтный наносекундный пробой диэлектрика) и эффекте Юткина (электрогидравлический эффект), присутствующих в различной степени в процессе высоковольтного импульсного пробоя в жидких диэлектриках и на границе раздела фаз жидкий/твёрдый диэлектрик. Стоит отметить, что многих подобных результатов трудно или практически невозможно достичь другими известными способами воздействия или обработки материалов в процессах дробления, сепарации, перемешивания и т.д.

Совершенствование техники и технологии обогащения сырьевой базы промышленности позволило значительно расширить и вовлечь в переработку запасы новых месторождений благородных и редких металлов. Как правило, содержание ценных компонентов в рудах очень низкое, как и в концентратах, выделяемых из отвальных хвостов. Поэтому, полноценное извлечение ценных металлов из руды не может быть осуществлено без применения современных методов обогащения, в частности с помощью метода электроимпульсного дробления. Что касается дезинтеграции золотосодержащих и редкометалльных руд, то можно сказать, что этот ныне развивающийся метод в этом случае очень эффективен. Высокая селективность разрушения минеральных агрегатов, проявляющаяся в лучшем раскрытии зёрен отдельных минералов, в меньшем ошламовании продукта, создают возможность более полного извлечения полезного минерала в концентрат при обогащении руды. Так же отсутствует свойственное механическим способам загрязнение продукта аппаратным металлом, материалом футеровки и мелющих тел. Особенность разрушения материала с образованием новой поверхности обеспечивает улучшение технологических свойств продукта (повышение реакционной способности частиц материала). Существует возможность электроразрядной активации золотосодержащих и редкометалльных руд для рудоподготовительных и гидрометаллургических циклов.

Предлагаемая установка электроимпульсного дробления позволяет исследовать и моделировать варианты технологического применения электроимпульсного воздействия на интересующие материалы для достижения желаемого результата обработки (рисунок 1). Такая универсальность основана на применении нескольких различных разрядных камер, подключаемых к генератору высоковольтных импульсов.

Предусмотрено подключение разрядных камер к замкнутому контуру циркуляции рабочей жидкости, в который по необходимости могут включаться различного типа фильтры и другие устройства для разделения

* Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028

фракций, а также электродиализное обессоливание воды для отделения растворившихся в процессе обработки веществ и уменьшения проводимости оборотной воды (рисунок 2).



Рисунок 1 - Варианты применения электроимпульсной технологий для обработки минерального сырья

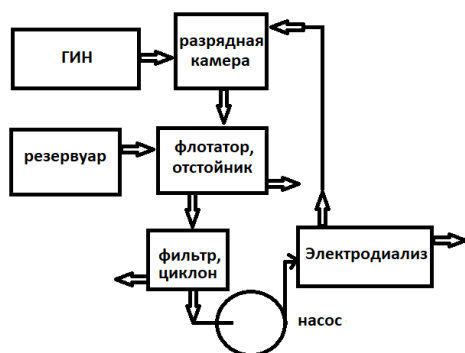


Рисунок 2. Схема установки электроимпульсного дробления руды с разделением по фракциям и замкнутым циклом оборота рабочей жидкости

Сущность и отличительная особенность предлагаемой технологии в том, что обработка руды и техногенного сырья с использованием энергии, выделяемой при электроимпульсном воздействии, позволяет получать быстро измельченный и очищенный от примесей дисперсный продукт заданной крупности, который затем можно использовать непосредственно для последующего обогащения. На рисунке 3 показана действующая установка электроимпульсного дробления.

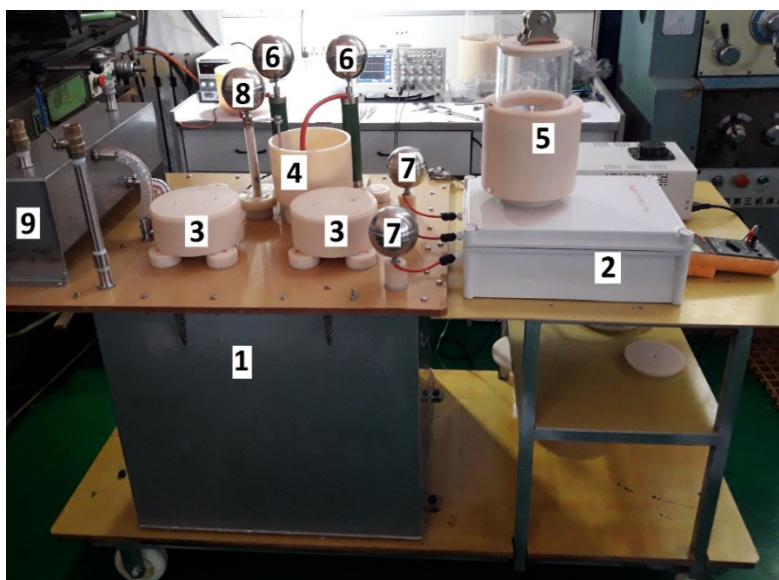


Рисунок 3 - Действующая установка электроимпульсного дробления:

1 - генератор импульсного напряжения (ГИН) в баке с трансформаторным маслом, 2 - источник питания 0 - 100 кВ, 3 - разрядники ГИН, 4 – измерительная разрядная камера, 6 - съёмный делитель напряжения, 5 - камера дробления, 6 - съёмный делитель напряжения, 7 - вводы питания ГИН, 8 - выход (-) U ГИН, 9 - расширительный бак

Параметры установки: напряжение питания 220 В, 50 Гц; потребляемая мощность зависит от комплектации (200 Вт - 2 кВт); выходное напряжение ГИН – 40-160 кВ, в зависимости от комплектации до 200 кВ; максимальная энергия импульса - не менее 100 Дж, в зависимости от комплектации, до 1,2 кДж; максимальная частота импульсов - 1-10 Гц, зависит от комплектации и выходного напряжения; производительность установки зависит как от свойств материала, так и параметров установки.

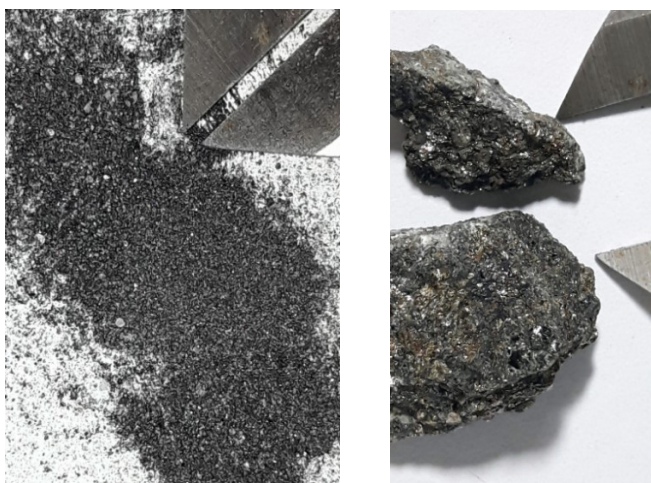


Рисунок 4. Золотосодержащая руда, исходный материал, показан размер 10 мм (штангенциркуль, слева), и фракция после дробления (0,2 мм), показан размер 1 мм

На рисунке 4 показана золотосодержащая руда, исходный материал, показан размер 10 мм (штангенциркуль, слева), и фракция после дробления (0,2 мм), показан размер 1 мм (справа). Как показывают проведенные эксперименты, данный способ дробления и измельчения эффективен, экономичен, экологически чист, а установка легко встраивается в любую технологическую цепь.

Последние достижения в электронной и высоковольтной импульсной технике (высокочастотные схемы преобразования напряжения, импульсные трансформаторы, импульсные конденсаторы повышенного ресурса работы и т.д.) позволяют резко сократить размеры элементов электротехнического обеспечения, существенно повысить надежность работы установок и за счет этого совершить технический прорыв в производственном использовании электроимпульсной технологии.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОГЛИНИСТЫХ ПЕСКОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ*

Матвеев А.И., Шурман Г.В.

Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН, Якутск, Россия,

e-mail: Andrei.mati@yandex.ru

Abstract. The results of experimental studies of the process of washing high-clay sands of different granulometric composition after cyclic cryogenic treatment on a laboratory model of a bath-type device with a bubbling system are presented.

В условиях Крайнего Севера, одним из возможных способов предварительного разупрочнения глинистых материалов перед дезинтеграцией может являться криогенная обработка, которая вполне реализуема в природных условиях и не требует больших финансовых затрат.

Цель проведенных исследований заключается в оценке влияния криогенной подготовки исходных глинистых песков на характер их диспергирования в водо-воздушной среде, и при этом определить значимые факторы криогенной обработки песков (время и температура, количество циклов промораживания и оттайки) влияющих на динамику их промывки.

Экспериментальные работы посвящены изучению воздействия циклов замораживания-оттаивания глиносодержащих песков при исходной влажности 20% на процесс их дезинтеграции. Для проведения исследований был изготовлен лабораторный стенд промывочного аппарата ванного типа с

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-45-140004 p_a

возможностью создания режима барботажа за счёт нагнетания и диссертации воздуха. Схематическое представление стенда представлена на рисунке 1.

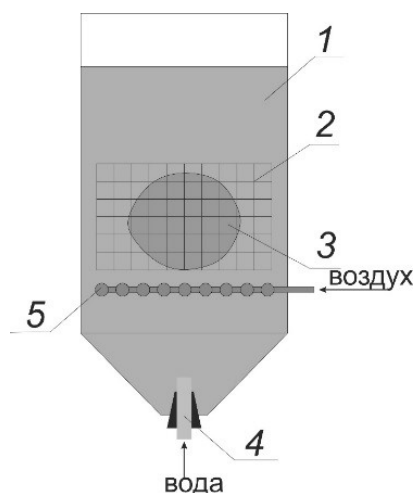


Рисунок 1. Лабораторный стенд водо-воздушного аппарата ванного типа:
1 – корпус, 2 – проба, 3 – корзина,
4 – водовод, 5 – воздушный коллектор.

Модель аппарата состоит из ванны, в которую в сетчатой корзине подаётся проба.

В нижней части аппарата имеется бункер для сбора промытого материала, над которым установлен коллектор для подвода воздуха.

Подача воды осуществляется через патрубок, расположенный в нижней части аппарата.

Экспериментальные исследования по изучению дезинтегрируемости глинистых образцов осуществлялись следующим образом.

В качестве исходного сырья в экспериментах применялись глинистые пески с месторождения р. Б.Куранах (Алданский район, Республика Саха (Якутия), из которого изготавливались образцы определенной влажности и гранулометрического состава. Затем образцы загружались в герметичные контейнеры и подвергались циклическому замораживанию в холодильной камере при температуре 253 К и оттаиванию в лабораторном помещении при 293 К. Количество циклов от 1 до 5, время выдержки на промерзание и оттаивание составляло 12-15 часов на каждый цикл.



Рисунок 2. Время промывки образцов с заданной исходной влажностью 20% в зависимости от исходного содержания глинистых частиц и количества циклов замораживания-протаивания

Наряду с образцами, подвергнутыми криогенной обработке, испытанию подвергались образцы во влажном состоянии, но не подвергнутые проморозке. В модель аппарата подается воздух из компрессора СО-74А (давление 0,2 Мпа, максимальный расход 40 л/мин) и вода из водопроводной сети.

В сетчатой корзине загружается образец. Эксперимент проводится до полной диспергации агломерата.

Всего исследования касались 3 песчано-глинистых смесей с различным содержанием глинистой составляющей 25%, 35% и 50% с заданной влажностью 20%. Без криогенной обработки конгломераты в зависимости от содержания глины полностью дезинтегрированы за время от 6 до 15 минут.

Исследования показали, что увеличение циклов промораживания-протаивания способствует сокращению времени промывки. Например, образцы, содержащие 35% глины полностью растворяются без криогенной обработки за 10 минут, а после прохождения 4 циклов промораживания-протаивания время диспергации составляет 1 минуту.

На рисунке 2 представлен сводный график влияния циклов замораживания-протаивания на время диспергации.

Проведенные экспериментальные исследования по оценке влияния циклического знакопеременного криогенного воздействия на глинистые материалы при дезинтеграции показали возможность повышения эффективности их промывки, при этом были установлены необходимые предварительные условия и особенности диспергации после криогенной обработки в зависимости от гранулометрического состава исходных песков и от количества циклов промораживания-протаивания.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СОРБЕНТОВ*

Мудрук Н.В., Маслова М.В., Кузьмич Ю.В.

Обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, г. Апатиты, Россия, e-mail: n.mudruk@ksc.ru

Abstract. Two new approaches have been carried out for the directed synthesis of composite sorbents based on calcium, magnesium, and titanium phosphates. New functional materials can be obtained by processing calcium-magnesium raw materials, while the source of titanium is ammonium titanil sulfate.

Область синтеза новых эффективных сорбционных материалов в последние годы развивается в основном в направлении создания органо-неорганических гибридных сорбентов [7]. Это связано с большим количеством доступных отходов и материалов биологического происхождения, которые используются для получения недорогих продуктов. Для удаления токсичных металлов важное значение имеет прочность их связывания с матрицей сорбента, поскольку многие тяжелые металлы имеют очень низкое значение ПДК и даже незначительная их десорбция с поверхности сорбента может привести к вторичному загрязнению. С этой точки зрения несомненный интерес представляют сорбенты на основе фосфатов, способные образовывать нерастворимые фосфаты тяжелых металлов или прочно связывать загрязнители в матрице сорбента [5].

Природные и синтетические индивидуальные фосфаты Ca, Mg и Ti являются перспективными сорбентами по отношению к радионуклидам и ионам токсичных металлов [2, 6]. Существует множество методов получения указанных фосфатов, но наиболее известным способом является химическое осаждение [1]. В работе [Maslova и др., 2019X4] на основе глубоких физико-химических исследований был разработан и описан гетерофазный способ получения нового композиционного сорбента на основе фосфатов титана, кальция и магния из дешёвого минерального сырья (доломита) и отходов апатито-нефелинового производства.

Настоящая работа является развитием предыдущих исследований и посвящена синтезу композиционного сорбента методом механохимического синтеза, который позволяет получать соединения сложного состава без образования вторичных жидких и твердых отходов.

Доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) служил источником Ca и Mg. Для повышения реакционной способности доломита проводили его термическую активацию при 850 °C в течение 5 ч. В качестве прекурсора титана использовали сульфат титанила и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА), который является промышленным отходом переработки апатит-нефелиновых руд и может быть получен согласно [Gerasimova, Maslova, Shchukina, 2009]. Фосфорсодержащими агентами служили H_3PO_4 (х.ч.)

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-53-00003 Бел_a

и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х.ч.). Механический синтез проводили в шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице Planetary Micro Mill “Pulverisette-7” (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany).

Для обоснования твердофазного метода синтеза изучены условия перехода исходных прекурсоров в целевые продукты.

Изучение кинетики взаимодействия термоактивированного доломита (ТАД) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при их совместном измельчении показало, что для полного перехода кальция и магния в фосфаты требуется 4 ч механоактивации, при мольном соотношении компонентов $(\text{Ca} + \text{Mg}):\text{P} = 1:1.2$. Твердофазное разложение титансодержащего прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) в присутствии фосфата аммония не обеспечивает полную конверсию титана в фосфатные соединения, в конечном продукте по данным РФА регистрируется фаза TiO_2 . При этом, при использовании фосфорной кислоты (мольный расход $\text{Ti}:\text{P}=1:1-2$) за 30-40 мин достигается 100% конверсия титана в фосфатные продукты. Состав конечной титансодержащей фазы определяется концентрацией фосфорной кислоты на синтез. В случае использования 10% H_3PO_4 конечная фаза представляет собой $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при 50% H_3PO_4 выделяется $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, при использовании 30% кислоты конечная фаза представляет собой смесь вышеуказанных фаз. Применение фосфорной кислоты при совместной загрузке СТА и доломита не обеспечило 100% выхода целевых продуктов. Конкуренция СТА и ТАД при взаимодействии с фосфорсодержащим агентом приводит к неполному разложению доломита, а повышение расхода кислоты ведет к образованию растворимых форм фосфата магния.

Предложен новый методологический подход, основанный на последовательном осаждении фосфатов. Взаимодействие СТА с фосфорной кислотой заданной концентрации и расхода, обеспечивает полный переход титана в фосфатное соединение. При этом избыток фосфорной кислоты в реакционной системе ведет к связыванию NH_4^+ иона и образованию буферной смеси $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ с $\text{pH}=2$. Введение доломита в такую систему позволяет осуществить полную конверсию кальция и магния в нерастворимые фосфаты. Общее время синтеза составляет 4.5 ч и обеспечивает формирование композиции заданного состава (рисунок).

В качестве оптимальной концентрации кислоты была выбрана 50% H_3PO_4 , поскольку только в этом случае процесс протекает по твердофазному механизму без образования жидких отходов.

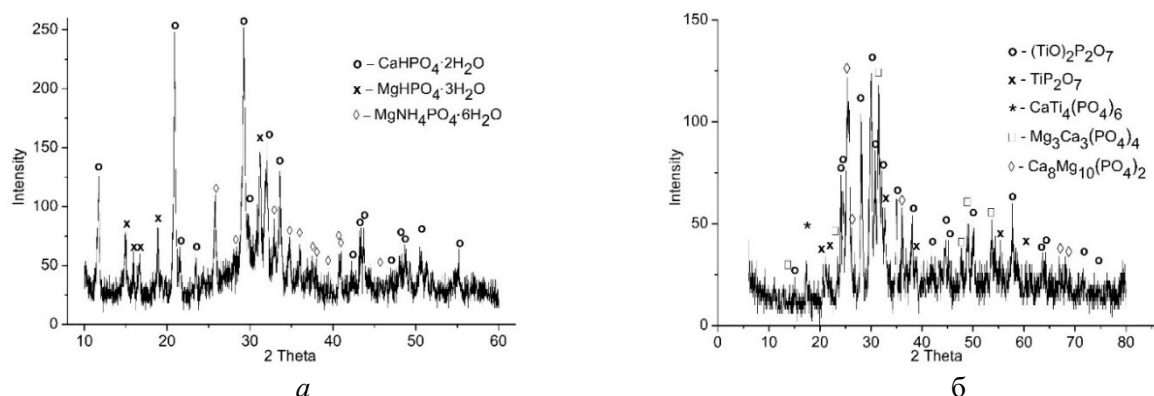


Рисунок. Дифрактограмма продукта механохимического способа синтеза (а – высушенного при 60 °С, б – прокалённого при 750 °С)

Детальное изучение механохимического синтеза позволило получить новые знания о кристаллохимических особенностях и условиях фазообразования в твердофазных процессах. Возможность регулирования структурно-фазовой организации фосфатов в процессе синтеза обеспечивает возможность получения композиционного сорбента заданного состава и структуры для различных экологических приложений.

Для обоснования возможности применения сорбента для очистки сточных вод различного состава были изучены адсорбционные равновесия в реагирующих системах с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. Проведен анализ кинетических кривых в рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса-Вебера, а также моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модели Еловича.

Исследования показали, что композиционный сорбент обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов. Статическая ионообменная емкость

существенно зависит от pH исходного раствора и при pH=2 составляет ммоль/г: Co^{2+} -4.37, Zn^{2+} -4.05, Cu^{2+} -5.15, Cd^{2+} -3.77, Pb^{2+} -5.33.

Полученные значения максимальной обменной емкости определяются произведением растворимости соответствующих фосфатов металлов и укладываются в следующий ряд селективности: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Для обоснования механизма сорбции композиционного фосфата изучено его сорбционное поведение в зависимости от pH среды. Доказано, что в кислой среде растворение/пересаживание является главным механизмом удаления исследованных ионов. С повышением исходного pH растворимость фосфатов кальция-магния уменьшается, а следовательно, уменьшается возможность удаления металлов осаждением и в зависимости от типа катиона основными механизмами сорбции являются ионный обмен, осаждение нерастворимых гидроксидов или электростатическое притяжение.

Глубокое изучение закономерностей сорбционного извлечения катионов металлов композиционным фосфатом позволило обосновать технологию его применения на различных объектах. Проведены испытания по очистке модельных и реальных технологических стоков от катионов токсичных металлов. Показано, что сорбент эффективно очищает модельные растворы, имитирующие кислые шахтные воды. Для оценки влияния макрокомпонента на сорбцию тяжелых металлов рассчитаны коэффициенты распределения (Kd), которые составляют более 10^5 мл/г. Остаточные концентрации токсичных металлов после сорбции не превышают 0.01 мг/л, что ниже значений ПДК.

Список использованных источников

1. Clearfield A. Inorganic Ion Exchangers: A Technology Ripe for Development // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Т. 34. № 8. С. 2865–2872.
2. Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials // *Acta Biomater.* 2010. Т. 6. № 9. С. 3362–3378.
3. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. The technology of sphene concentrate treatment to obtain titanium salts // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. Т. 43. № 4.
4. Maslova M. et al. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: synthesis, characterization, and sorption properties // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019.
5. McMaster S.A. и др. Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix—A review // *J. Hazard. Mater.* 2018. Т. 360. С. 257–269.
6. Sugiyama S. и др. Heavy metal immobilization in aqueous solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Т. 259. № 2.
7. Zhang D., Zhao Y., Xu H.-B. Sb(III)-Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent Prepared by Hydrothermal-Assisted Surface Imprinting Technique for Selective Adsorption of Sb(III) // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. Т. 92. № 3. С. 575–581.

Секция «ФЛОТАЦИЯ, ГРАВИТАЦИЯ, МАГНИТНАЯ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ*

Остапенко С.П., Месяц С.П.

Горный институт КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: mesyats@goi.kolasc.net.ru

Abstracts. Molecular dynamics models were developed and the hydration parameters of the main minerals of the loparite-containing ores of the Lovozero deposit and copper-nickel ores of the Pechenga ore field deposits were calculated.

Многофакторность и сложность взаимодействий в многофазных средах определяет необходимость их изучения при проектировании инновационных процессов комплексной переработки природного и техногенного многокомпонентного минерального сырья и кондиционировании технологических и сточных вод.

Поверхностные свойства фаз играют определяющую роль при флотационном разделении минералов и в процессах очистки сточных вод. Современному уровню исследований в этой области соответствует применение методов коллоидной химии в изучении межмолекулярных и межатомных взаимодействий, в том числе с применением методов компьютерного моделирования [1, 2]. Размер модельных многофазных систем определяется доступностью вычислительного ресурса, ввиду значительного объема расчетов межатомных взаимодействий.

Расчетное исследование гидратации поверхности минеральных частиц выполнялось на модели «вода – частица минерала» с использованием свободно распространяемого программного обеспечения и вычислительной мощности рабочей станции. Исследованы модели главных рудных и нерудных минералов лопаритсодержащих руд Ловозерского месторождения (5 минералов) и медно-никелевых руд месторождений Печенгского рудного поля (29 минералов). Разработана 3D геометрия компьютерных моделей на основе данных кристаллической структуры минералов в развитие подхода к моделированию тонкодисперсных частиц методом молекулярной динамики в геометрии 2.5D (один слой атомов) при изучении процессов сорбции [3]. Определены структурные параметры (межатомные расстояния, углы связей) моделей в стандартных термодинамических условиях для 34 исследованных минералов. Модельный размер «частицы минерала» в зависимости от размера кристаллической ячейки составляет от 1 до 6 нм, что соответствует числу атомов $\sim 1.2 \times 10^4$, включая атомы молекул воды на поверхности частицы.

Расчетным моделированием показано образование водородных связей молекул воды с поверхностью частиц кислородсодержащих минералов, соответствующее процессу гидратации поверхности. Для частиц сульфидных минералов установлена координация молекул воды на расстоянии $2.2 \div 2.4$ Å от атомов поверхности.

Разработан методический подход к оценке гидрофильных / гидрофобных свойств поверхности минералов на основе расчетных структурных параметров моделей: определены протоноакцепторные атомы поверхности частиц и рассчитано удельное число водородных связей на протоноакцепторный атом поверхности (рисунок).

Показано, что гидрофобность поверхности частиц сульфидных минералов обусловлена малым количеством водородных связей с атомами серы, составляющим от 0.1 до 0.4 водородных связей на атом. Установлено, что по удельному числу водородных связей на протоноакцепторный атом исследованные кислородсодержащие минералы разделяются на две группы: с удельным количеством водородных связей на атом от 0.5 до 1.0 (гроссуляр-андрадит, авгит, мусковит, тремолит, кварц, ильваит, Mg-Fe пироксен, грюнерит, хризотил, флогопит, диопсид, нефелин, микроклин, эгирин) и с удельным количеством связей менее 0.5 (биотит, плагиоклазы, куммингтонит, пироп-альмандин, жедрит, гортонолит, форстерит, лопарит), близкие по этому показателю к сульфидным минералам. Для параметризации гидратации разработан методический подход к оценке коэффициента диффузии

* Работа выполнена в рамках госзадания № 0226-2019-0063

(самодиффузии) воды на поверхности и в гидратном слое на примере имитационных моделей растекания по поверхности халькопирита и кварца. Установлен высокий коэффициент самодиффузии воды на гидрофобной поверхности халькопирита, что связано с подвижностью и агрегацией молекул без образования мономолекулярного гидратного слоя. Диффузия воды на гидрофильной поверхности кварца заторможена по сравнению с объемной, что проявляется в уменьшении коэффициента самодиффузии при мономолекулярном покрытии в два раза. С увеличением толщины гидратного слоя на поверхности халькопирита и кварца коэффициент самодиффузии воды соответствует значению в объеме.

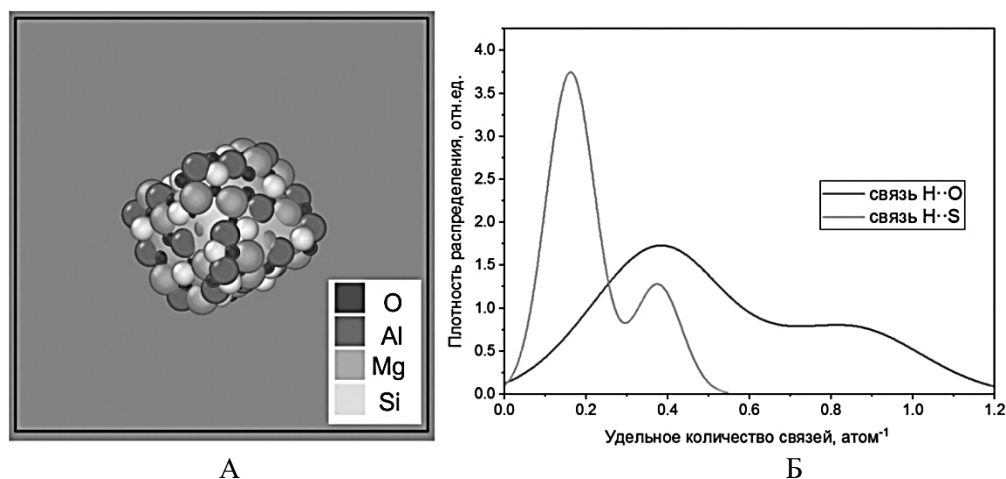


Рисунок. Гидратация поверхности частиц минералов: атомы поверхности на примере пирона (А), плотность распределения водородных связей с поверхностью (Б)

Расчетные параметры гидратации поверхности частиц главных минералов лопаритсодержащих руд Ловозерского месторождения и медно-никелевых руд месторождений Печенгского рудного поля планируется использовать при проектировании флотационных разделительных процессов, в том числе при очистке сточных вод переработки минерального сырья.

Список использованных источников

1. Nguyen A., Schulze H.J. Colloidal Science of Flotation. NY: CRC Press. 2004. 850 p.
2. Borówko M. Computational Methods in Surface and Colloid Science. NY: CRC Press LLC & Marcel Dekker, Inc. 2000. 932 p.
3. Остапенко С.П., Месяц С.П. Компьютерное моделирование сорбции тяжелых металлов тонкодисперсными минеральными частицами с целью водоподготовки при переработке руд //ГИАБ, 2019. №11 (спец. вып. 37). С. 559–568.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ*

Ромашев А.О., Кузнецов В.В.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: romashev_ao@pers.spmi.ru

Abstract. The results of methodical approach development in flotation parameters determination are presented in the article. The approach's essence is flotation properties complex research. Its outcomes are used as the antecedent information in the imitation modeling that allows to establish possible ways of efficiency increase and to validate the choice of the technological scheme.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-17-00096

Понятие «Индустрия 4.0» является синонимом четвертой промышленной революции и было создано в Германии, как государственная программа по развитию экономики путем создания автоматизированных, персонализированных цифровых производств и широкому внедрению цифровых технологий в производство. На сегодняшний день именно Германия лидирует в темпах развития цифровизации. Аналогичные программы реализовываются и в других странах, например, в Китае — «Сделано в Китае 2025», в Японии – «Connected Factories», в США — Industrial Internet, в России - Национальной технологической инициативы (НТИ) — «Передовые производственные технологии» — «Технет» и т.д. В частности, одной из целей последнего проекта является формирование так называемых «Фабрик будущего» – системы организации бизнес-процессов, позволяющей разрабатывать, проектировать, испытывать и изготавливать глобально конкурентоспособную продукцию «best-in-class» в кратчайшие сроки с минимальными финансовыми затратами. «Фабрика будущего» формируется из Цифровой фабрики, базирующейся на новой парадигме цифрового проектирования и моделирования, позволяющей закладывать в создаваемое изделие возможности Умной фабрики – гибкого быстроперенастраиваемого персонализированного (в том числе опытного) производства, и Виртуальной фабрики – системы глобального производства и логистики.

Создание виртуальной фабрики невозможно без создания точных моделей отдельных аппаратов и последующего их объединения в производственную цепочку. Работы по созданию таких моделей активно велись с середины прошлого века по двум направлениям: создание специальных тестовых процедур для инициализации параметров моделей и разработка развитие математического аппарата для создания и повышения точности моделей.

Значительные успехи в области разработки тестовых процедур были достигнуты для операций рудоподготовки. Ставшие в настоящее время уже стандартными методики Бонда, JK Drop Weight Test, SMS тест позволили избежать дорогостоящих промышленных испытаний и позволяют с необходимой точностью рассчитывать необходимые показатели и выбирать оборудование, опираясь на полученные значения. Программное обеспечение для симуляции этих процессов интенсивно разрабатывалось в течение последних 50 лет. Ряд таких разработок до сих пор представлен на рынке, поддерживается производителем и используется потребителями.

Наиболее яркими примерами являются разработки JKSimMet (Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Australia), Bruno: Metso Minerals' Crushing Plant Simulator, Plant Designer.

Хуже обстоят дела с моделированием флотационного обогащения. Теория флотации находится на стыке таких наук, как физика твердого тела, физическая и коллоидная химия, многофазная гидродинамика. Все это обуславливает сложность успешного моделирования флотационной сепарации.

В настоящее время исследование процесса флотации все в большей степени становится возможным благодаря бурному развитию вычислительных методов, основанных на применении мощных и быстродействующих компьютерных программ, через построение моделей гетерогенных сред, описываемых посредством математического аппарата вычислительной гидродинамики. Успешные попытки создания таких моделей были предприняты различными авторами, но единого подхода к инициализации исходных данных для создания моделей флотации так и не было разработано.

С практической точки зрения наиболее удобным инструментом для моделирования является кинетический подход. Модели для такого подхода разработаны и внедрены в специализированном программном обеспечении, например, HCS Chemistry (Outotec, Finland) и JKSimFlot (Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Australia). Являясь удобным средством разработки, симуляции и оптимизации технологических схем возникают сложности в определении констант необходимых для точного моделирования. Часто конечному пользователю просто предлагается выбрать данные параметры из рекомендуемого интервала или произвести операцию фитинга до обеспечения максимальной сходимости.

В работе предложены варианты определения параметров флотационных моделей, на основе предложенных методик смоделировано флотационное обогащение золотосодержащей руды, а также показана возможность аудита и оптимизации технологической схемы. Реализация изучения и сбора информации производилась в соответствии с алгоритмом (рисунок 1).

С практической точки зрения наибольшую трудность, при идентификации моделей, вызывает определение диаметров единичных пузырьков d_i и показателя флотуемости P . В условиях проведения реального эксперимента прямое измерение диаметров неосуществимо ввиду быстротечности и большого количества одновременно наблюдаемых объектов, косвенные способы определения, с установкой вспомогательных устройств, могут нарушить гидродинамику процесса и привести к искажению результатов. Обозначенная проблема может быть решена с применением технологии машинного зрения.



Рисунок 1. Принципиальный алгоритм моделирования флотационного процесса

Для повышения качества распознавания геометрических размеров пузырьков камера флотомашин подсвечивалась от источника рассеянного света. Снимающая камера устанавливалась в непосредственной близости к камере флотомашин. Для анализа брался фрагмент из центральной области. Съемка производилась в различные моменты времени и за окончательный результат принималось среднее значение диаметра, полученное после обработки снимков. Для автоматического определения геометрических размеров пузырьков был разработан алгоритм распознавания пузырьков на изображении.

Сущность алгоритма сводится к детектированию округлостей на изображении. Для этого к исходному изображению применялся ряд фильтров для сглаживания и подавления шумов путем размытия изображения фильтром Гаусса. Определение границ осуществлялось методом Канни (Canny Edge Detector), так как по сравнению с другими известными методами (Собеля, Робертса, Прюитта и др.) метод имеет существенные преимущества, в частности: обеспечивает хорошее обнаружение края; дает четкий отклик; обеспечивает хорошую локализацию.

Для устранения ложно детектируемых объектов применялась заливка замкнутых областей на изображении и операции математической морфологии. Предложенный подход позволяет определить количество и размеры пузырьков в рассматриваемой области, но имеется и ряд трудностей, в частности могут встретиться ошибки обнаружения при наложении пузырьков друг на друга. Однако, при расчете относительной скорости газа данные погрешности расчета не вносят существенной ошибки и могут быть приняты в качестве допущения.

Параметр флотиримости может быть определен посредством подбора наиболее подходящей кинетической модели или задан как константа для каждого класса флотиримости. Первый подход дает наиболее точные результаты, но является более трудоемким. В следствии чего может быть значительно упрощен и автоматизирован с помощью специальных программ или модулей (рисунок 2).

В данной работе представлен принципиальный алгоритм обоснования и выбора технологического решения на основе полученных данных.

Комплексное исследование флотационных свойств, наряду с использованием имитационного моделирования позволяет сделать выводы о возможных путях повышения эффективности процессов

обогащения, а также позволяют выбрать и обосновать оптимальную технологическую схему. В то же время такое решение позволяет избежать значительных затрат на проведение промышленных экспериментов и обрабатывать многие технологические решения ещё на стадиях лабораторных испытаний.

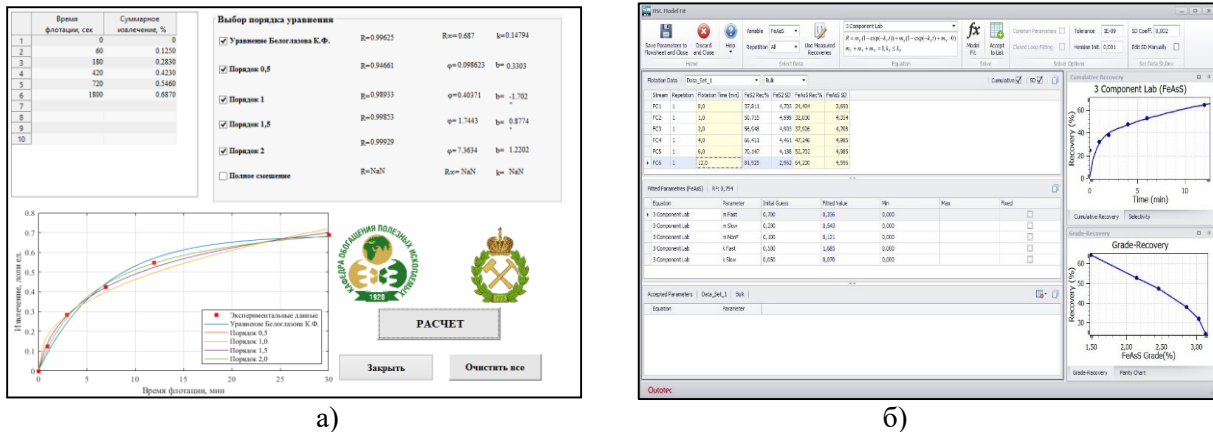


Рисунок 2. Расчет кинетических параметров:
а) программа KinCalc (Горный университет, каф. ОПИ) б) модуль HSC ModelFit

Эффективность применения данного алгоритма исследования продемонстрирована на примере моделирования технологии обогащения золотоносной сульфидной руды, а также обоснована замена оборудования флотации в указанных операциях через анализ основных технологических показателей операций.

ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РУДНОЙ ПУЛЬПЫ

Ковальчук О.Е.¹, Двойченкова Г.П.², Морозов В.В.³

¹ Научно-исследовательское геологическое предприятие АК «АЛРОСА», Мирный, Россия

² ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: oleg.kovalchuk@mail.ru

Abstract. The results of experimental tests established the technological effectiveness of the method of selective fixing of phosphor-containing emulsions on the surface of diamonds, providing a modification of their spectral-kinetic characteristics in order to extract crystals with weak or abnormal X-ray luminescence.

Рентгенолюминесцентный метод обогащения в промышленном исполнении предполагает облучение потока материала рентгеновским излучением и регистрацию люминесцентного отклика с помощью элемента, преобразующего оптический сигнал люминесценции в электрический.

Фиксируемые потери алмазов в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации, как правило, обусловлены тем, что данные кристаллы характеризуются слабой или аномальной светимостью, то есть не обладают требуемыми спектрально-кинетическими характеристиками, позволяющими отделить их от минералов кимберлита.

Для решения задачи снижения потерь алмазов в операции рентгенолюминесцентной сепарации целесообразно применение направленного модифицирования их спектрально-кинетических характеристик с использованием специально созданных люминофорсодержащих композиций.

Применение данного метода основано на использовании люминесцирующих веществ, способных избирательно закрепляться на алмазной поверхности и корректировать параметры светимости кристаллов до значений, позволяющих детектировать их как алмазы в действующих схемах рентгенолюминесцентной сепарации.

Механизм закрепления люминофоров на поверхности алмазных кристаллов и зерен минералов кимберлита представлен на рисунке в виде модели, учитывающей результаты анализа изображений кристаллов алмаза и на которой показано распределение фаз люминофорсодержащей эмульсии в процессе обработки (а), после удаления избытка эмульсии на сите (б, в) и последующего подсушивания (г).

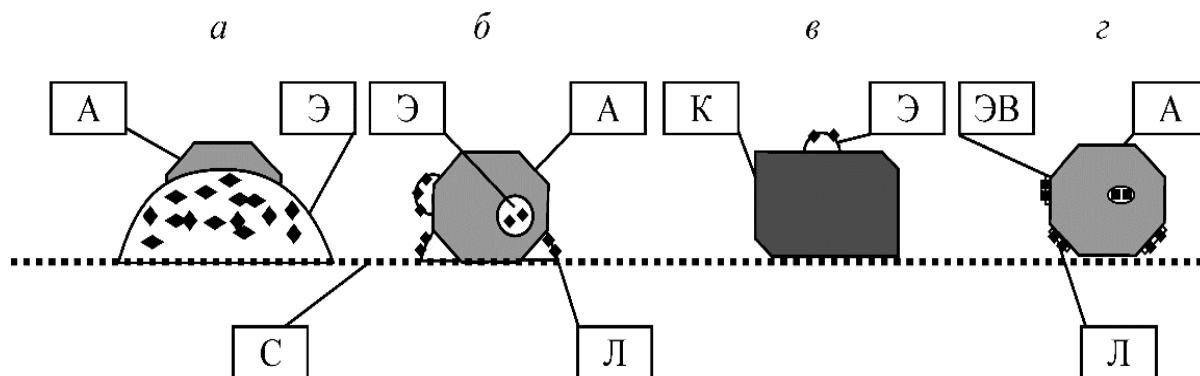


Рисунок. Схема взаимодействия алмаза и минералов кимберлита с органической фазой люминофорсодержащей эмульсии после последовательных процессов обработки (а), удаления избытка эмульсии (б, в) и высушивания (г), где:

А — алмаз; К — минерал кимберлита; Л — люминофор; Э — органическая фаза эмульсии; ЭВ — высокомолекулярная фракция эмульсии; С — сито

Согласно полученным результатам, органический люминофор растворяется в органической основе и частично концентрируется на поверхности капель органической фазы, диспергированных в водной среде.

Неорганический люминофор не растворяется в органической основе и полностью концентрируется на поверхности капель органической фазы в водной среде.

При обработке кристаллов алмазов и минералов кимберлита эмульсией капли органической фазы с растворившимся и не растворившимся люминофорами закрепляются в основном на поверхности алмазных кристаллов и в меньшей мере на поверхности зерен минералов кимберлита. При этом на поверхности алмазного кристалла закрепляется достаточное количество люминофоров, способствующих коррекции его спектрально-кинетических характеристик.

Цель работы заключалась в создании нового класса люминофорсодержащих композиций, селективно закрепляющихся на поверхности алмазов для модифицирования их спектрально-кинетических характеристик до значений, обеспечивающих извлечение аномально и слаболюминесцирующих кристаллов в соответствующий концентрат.

Методической основой решения поставленной задачи являются новейшие разработки научной школы ИПКОН РАН под руководством академика В.А. Чантурия, использующие для регулирования технологических свойств алмазов различные типы физических, физико-химических и физико-электрохимических воздействий на поверхность кристаллов.

В процессе выполненных исследований обоснована обработка алмазосодержащего материала люминофорсодержащими эмульсиями с заданными свойствами, которые позволяют одновременно увеличить медленную и быструю компоненты природных алмазов в определенном соотношении, обеспечивающем обнаружение кристаллов в действующих параметрах РЛС.

Разработанный режим селективного закрепления на поверхности алмазов люминофорсодержащей эмульсии перед рентгенолюминесцентной сепарацией, обеспечивающий контрастность спектрально кинетических характеристик алмазов и минералов кимберлита и, соответственно, их селективное разделение, включает подготовку эмульсии, обработку алмазосодержащих продуктов и промывку их в водной среде.

Выбранный состав люминофорсодержащей эмульсии и режим обработки обеспечивают селективное закрепление компонентов люминофорсодержащей эмульсии на алмазе относительно большинства минералов кимберлита.

Результатами лабораторных испытаний на сепараторе «Полус-М», выполненных в институте «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» (ПАО) под руководством Яковлева В.Н., показана возможность селективного извлечения слабо и аномально люминесцирующих алмазов в концентрат РЛС при

стандартных настройках сепаратора за счет различия в уровне закрепления люминофорсодержащей эмульсии на поверхности алмазов и минералов кимберлита.

Показано, что к взаимодействию с органической фазой эмульсии склонны такие минералы как циркон, флогопит. Основная масса кимберлитовых минералов характеризуется меньшей степенью закрепления органической фазы люминофорсодержащей эмульсии на их поверхности.

Полученные результаты показали, что выбранный состав люминофорсодержащей эмульсии обеспечивает селективное закрепление компонентов люминофорсодержащей эмульсии на алмазе относительно большинства минералов кимберлита.

Результатами опытных испытаний, выполненных в условиях ОФ№3 МГОКа (при участии Подкаменного Ю.А., Макалина И.А. и Чаркашина А.В.) с использованием промышленного сепаратора при участии сотрудников институтов «Якутнипроалмаз» и ИПКОН РАН подтверждена технологическая эффективность применения люминофорсодержащей эмульсии разработанного композиционного состава за счет ее селективного закрепления на поверхности природных алмазов и модифицирования их спектрально-кинетических характеристик до значений, обеспечивающих полноценное извлечение слаболюминесцирующих кристаллов при увеличении интенсивности их сигнала рентгенолюминесценции на 24%.

Результаты испытаний подтверждены соответствующим актом.

ОБОСНОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА ПРИ ФЛОТАЦИИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД*

Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б.

*ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН»,
Москва, Россия, e-mail: tmatveyeva@mail.ru*

Abstract. The results of the study of the mechanism of the effect of modified diethyldithiocarbamate and tannin-containing modifier on stibnite and arsenopyrite are presented. The composition of reagents for the selective extraction of antimony and arsenic during flotation of refractory gold-bearing ores has been experimentally substantiated.

Золотосурьмяные руды относятся к упорным труднообогатимым видам сырья и подвергаются флотационному обогащению с получением, как правило, коллективных золотосурьмяных концентратов. Золото, как правило, ассоциировано с арсенопиритом $FeAsS$, сурьма представлена сульфидным минералом Sb_2S_3 – стибнитом (или антимонитом). Наличие в этих рудах наряду с золотом в промышленных концентрациях сурьмы в значительной мере повышает ценность месторождений. Возросший в последнее время спрос на сурьму делает проблему получения высококачественных сурьмяных концентратов с низким содержанием мышьяка еще более актуальной.

При флотации, как правило, применяются традиционные собиратели – ксантогенаты, дитиофосфаты, иногда в сочетании с тионокарбаматами, в качестве активатора - сульфат меди, для подавления флотации арсенопирита, пирита, пирротина – известь. Невысокая селективность разделения стибнита и арсенопирита, обусловленная низкой контрастностью флотационных свойств указанных минералов в присутствии перечисленных реагентов, обуславливает необходимость разработки новых методов с применением более эффективных реагентных режимов.

Накопленный в ИПКОН РАН опыт по разработке и обоснованию механизм действия новых комплексобразующих реагентов – собирателей и модификаторов на минералы цветных и благородных металлов при флотации упорных золотосодержащих руд позволил предложить новые композиции реагентов для извлечения золота и сурьмы в разноименные концентраты. В качестве альтернативных реагентов предложены модифицированный диэтилдитиокарбамат ДЭДТКм в сочетании с таннинсодержащим растительным экстрактом. Как показали ранее выполненные исследования, данные реагенты обладают комплексобразующими и восстановительными свойствами и способны изменять гидрофобно-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00646 а

гидрофильное состояние поверхности сульфидных минералов, повышая, тем самым, контрастность их флотационных свойств [1, 2].

Методом сканирующей лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700) установлен характер закрепления модифицированного сульфгидрильного собирателя ДЭДТКм и органического модификатора таннина на поверхности полированных шлифов стибнита и арсенопирита. В результате контакта минералов с раствором таннина на поверхности халькопирита, арсенопирита и стибнита установлено появление вновь образованной фазы реагента, характеризующейся отличной от сульфидной фазы морфологией, дискретным неравномерным распределением, площадью покрытия и прочностью закрепления. В отличие от халькопирита и арсенопирита, на стибните зафиксировано наименьшее количество фаз таннина, исчезающих при отмывке водой (рисунок 1).

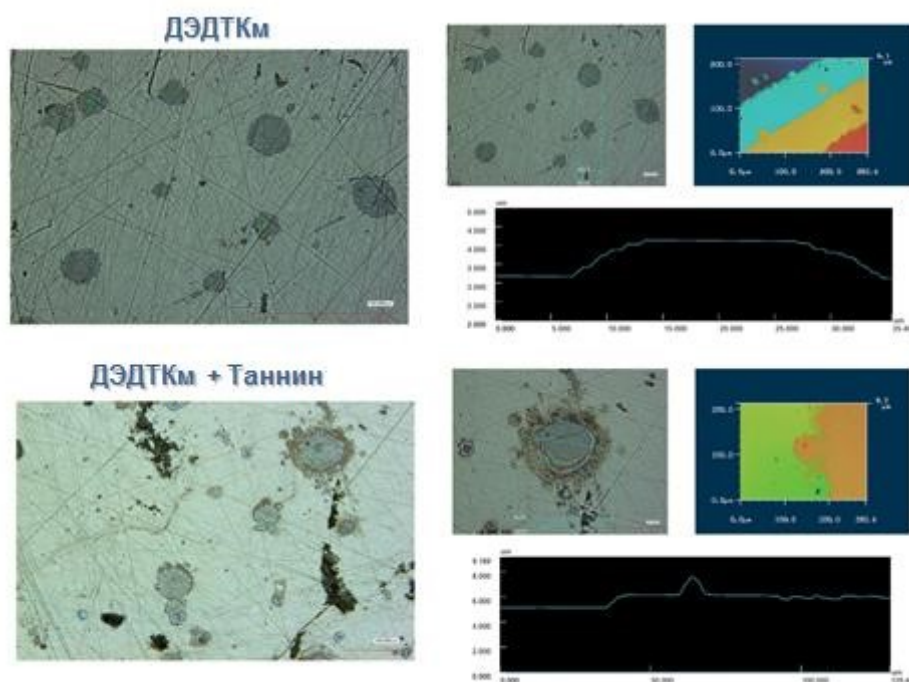


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности аншлифа стибнита с адсорбированными фазами реагентов ДЭДТКм и таннина (лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700)

Предварительная обработка аншлифа стибнита реагентом-собирателем ДЭДТКм приводит к появлению на поверхности минерала новой фазы в виде дискретных плоских капель округлой формы диаметром 8-40 мкм, высотой 1-1,06 мкм. Последующий контакт аншлифа стибнита с раствором таннина изменяет вид и размеры вновь образованных фаз: наблюдаются округлые радужные пятна диаметром 50-70 мкм, вокруг которых появляется коричневая каемка диаметром 129-150 мкм. Высота новообразований от 1,25-1,76 мкм, достигает максимума 2,44 мкм. Увеличение размеров закрепившихся фаз реагента свидетельствует об адсорбции таннина на фазе собирателя.

На арсенопирите ДЭДТКм закрепляется в виде округлых выпуклых капель диаметром 7-39 мкм, высотой 0,39-0,66 мкм, достигая максимальной высоты -1,53 мкм (рисунок 2). Кроме того, арсенопирит равномерно покрыт мелкими новообразованиями неправильной формы размером 2x4 мкм высотой до 0,34 мкм.

Последующая обработка раствором таннина приводит к появлению округлых радужных пятен диаметром 15-100 мкм, вокруг которых наблюдается коричневый ареол, диаметр которого достигает 257 мкм. Высота новообразований не превышает 0,66 -1,48 мкм, что может быть связано с частичной десорбцией собирателя таннином.

Методом УФ-спектрофотометрии по разнице исходной (20 мг/л) и остаточной концентрации реагента в растворе в соответствии с законом Буггера–Ламберта–Бера определена величина адсорбции таннина на порошке минерала флотационной крупности (-0,1+0,063 мм), которая составила: для арсенопирита — 0,34 мг/г, для стибнита — 0,06 мг/г. Количество адсорбированного таннина и компонентов растительного экстракта БО на арсенопирите более, чем в 5 раз превышает адсорбцию на стибните, обеспечивая селективную гидрофилизацию поверхности арсенопирита и снижение его

флотуемости. Кроме этого, установлено, что растительный таннинсодержащий реагент – водный экстракт борщевика (БО) также закрепляется на арсенопирите - как на фазе сорбированного собирателя, так и свободных от собирателя участках поверхности, причем с ростом концентрации модификатора в жидкой фазе суспензии повышается прочность и устойчивость его адсорбционного слоя на минерале. Толщина слоя 0,3-2,0 мкм.

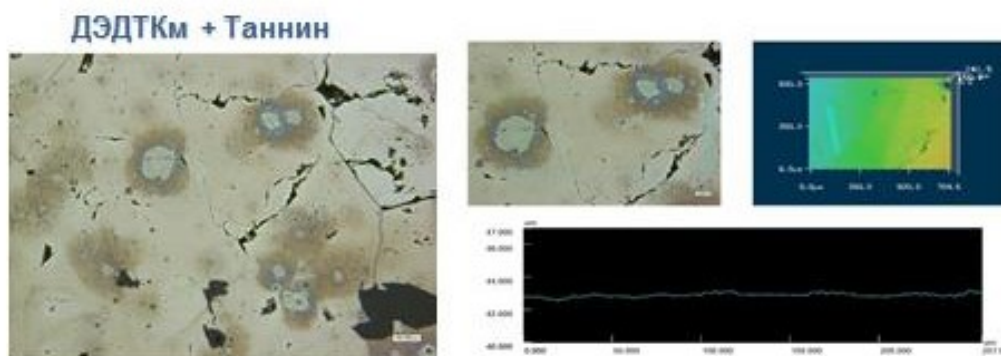


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности анилифа арсенопирита с адсорбированными фазами реагентов ДЭДТКм и таннина (лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700)

Методом измерения величина силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минералов установлена различная степень снижения гидрофобности поверхности изученных сульфидов – максимальная для арсенопирита, минимальная для стибнита при контакте с раствором БО в присутствии собирателя (рисунок 3).

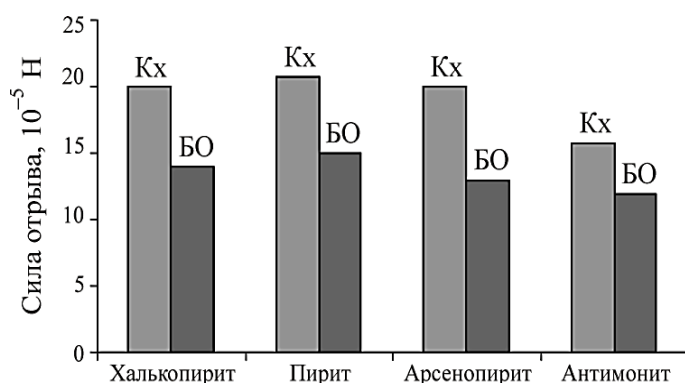


Рисунок 3. Величина силы отрыва пузырька воздуха от поверхности анилифов сульфидных минералов в растворе ксантогената (Кх) и растительного экстракта БО

Разница в изменении гидрофобно-гидрофильных свойств изученных сульфидных минералов в условиях применения растительного модификатора оказывает положительное воздействие на повышение контрастности флотуемости стибнита и арсенопирита и может способствовать селективному извлечению данных минералов в разноименные концентраты при флотации упорных золотосурьмяных руд.

Анализ кривых флотуемости стибнита при различных расходах собирателей показал, что ДЭДТК и БКх при расходе 200 г/т обеспечивают одинаково эффективные результаты флотации — выход стибнита в концентрат составил 80%. При расходе таннина 100–200 г/т флотуемость стибнита и арсенопирита ксантогенатом монотонно снижается до 68–50 %, разделения минералов не происходит. Арсенопирит активно флотуется в присутствии ДЭДТКм. Однако, в отличие от ксантогената, при флотации ДЭДТКм и расходе таннина 100 г/т флотуемость арсенопирита резко падает до 40 % и при расходе 150–200 г/т не превышает 15–20%, что свидетельствует о селективном воздействии сочетания ДЭДТКм и таннина. В то же время флотуемость стибнита ДЭДТКм при введении таннина 100–200 г/т снижается незначительно — до 70–68 %.

Лабораторные эксперименты по рудной флотации, выполненные на пробе золотосурьмяной руды Олимпиадинского месторождения с содержанием Au 2,5 г/т, подтвердили эффективность применения разработанной композиции реагентов: содержание Sb в концентрате возрастает в 2 раза

при росте извлечения с 66 до 81%, а содержание мышьяка снижается с 1,38 до 0,77% при снижении его извлечения на 5% [3].

Таким образом, разработан новый методический подход к изучению механизма действия флотационных реагентов, с применением которого обосновано использование новой композиции модифицированного сульфидрильного собирателя и органического модификатора для флотационного разделения минералов сурьмы и мышьяка при обогащении упорных золотосурьмяных руд.

Комплексом аналитических методов (УФ-спектроскопией, лазерной микроскопией, измерением силы отрыва пузырька воздуха, мономинеральной и рудной флотацией) получены новые экспериментальные данные о составе и структуре адсорбционного слоя фаз реагентов - модифицированного собирателя ДЭДТКм, таннина и компонентов растительного экстракта на поверхности стибнита и арсенопирита. Установлен дискретный характер неравномерного распределения фаз реагентов, различная прочность их закрепления на изученных сульфидных минералах. В отличие от арсенопирита, на стибните зафиксировано наименьшее количество фаз таннина, которые недостаточно устойчивы и исчезают при отмывке водой.

Разработанный методический подход и полученные результаты позволили экспериментально обосновать применение новой композиции реагентов для флотационного разделения арсенопирита и стибнита при флотации упорных золотосодержащих руд.

Авторы выражают благодарность РФФИ (16-05-00646 а) за финансовую поддержку работы и канд. геол.-минер. наук В.А. Минаеву за оказание помощи в проведении микроскопических исследований.

Список использованных источников

1. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Исследование адсорбции таннинсодержащих органических реагентов на стибните, арсенопирите и халькопирите при флотации комплексных золотосодержащих руд // ФТПРПИ. 2016. № 3. С.134-142.
2. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Минаев В.А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цветные металлы. 2018. №7. С. 27-32.
3. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд // Цветные металлы. 2019. № 4. С. 6-12.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПУЛЬПЫ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ И ЗОЛОТОКВАРЦЕВЫХ РУД*

Копылова А.Е., Прохоров К.В., Богомяков Р.В.

*ФГБУН Хабаровский федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения РАН,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru*

Abstract. The results of gold extraction by standard and combined flotation (air and electric flotation) presents in the paper. The yield of gold-containing concentrate increase by electrochemical preparation of pulp, due to the formation of gas microbubbles was established. The presence of gold in thin and dispersed forms has been experimentally confirmed.

Развитие минерально-сырьевой базы золотодобывающей промышленности на современном этапе связано, главным образом, с масштабным вовлечением в переработку руд с рассеянными (дисперсными) формами нахождения золота в кристаллической решетке минералов-носителей. Включения дисперсного золота ввиду своей малой (относительно размеров вмещающих кристаллов минералов-носителей) величины являются наиболее сложно извлекаемыми. Такие сложно

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума ДВО РАН №18-2-015 «Золото-медно-порфировое оруденение Дальнего Востока: индикаторы геодинамических обстановок, рудоносного магматизма и минералого-геохимические особенности рудно-магматических систем в связи с решением проблем прогноза, поиска, оценки и технологий разработки месторождений данного типа»

извлекаемые формы нахождения золота требуют особого подхода к его извлечению с использованием специальной техники и технологий.

Современная практика применения способов интенсификации флотационного процесса предусматривает использование электрохимической и ультразвуковой обработки, что дает возможность не только повысить экономическую эффективность процесса обогащения, за счет сокращения расхода компонентов, но и повысить извлечение металлов за счет образования микроскопических газовых включений и возможности флотации тонких частиц.

Целью исследования является выявление закономерности извлечения золота в концентраты и выхода продуктов стандартной и комбинированной электрофлотации. Для осуществления этой цели, для сравнения были использованы два типа руд – медно-порфировая, отобранная на участке месторождения Малмыж и золотокварцевая руда с месторождения Киранкан.

Для дальнейшего проведения флотации приготовление пульпы осуществлялось в щелочном продукте электролиза раствора гидрокарбоната натрия – католите и комбинации католита и анолита полученном в диафрагменном электролизере с анодом, имеющим окисно-рутениевое покрытие, при объемной плотности тока $I = 0,2-0,3$ А/л и времени обработки 20 минут. рН католита составляла 8–8,2; $E_h = -600 - -750$ мВ. С целью диспергирования растворенного водорода в среде католита раствор подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке в течении 5 минут.

Опыты по флотационному извлечению проводились в лабораторной флотационной машине ФМ-1М с объемами камер 0,25 л (основная флотация) и 0,1 л (перечистные операции). Масса навески 125 г (Т/Ж=1/2). Используемый реагентный режим, постоянный во всех опытах: жидкое стекло (Na_2SiO_3), аэрофлот ИМА-И413п, сосновое масло. Ранее проведенные исследования показали положительную динамику извлечения меди и золота в коллективные концентраты при использовании электрохимической обработки пульпы флотации, в сравнении с «нулевыми опытами» - без использования раствора католита и применения ультразвука (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты флотационного извлечения золота

Продукт	Извлечение золота ε , %		
	«нулевой» опыт	флотация на растворе католита	католит + УЗ
из медно-порфировой руды месторождения «Малмыж»			
Сульфидный концентрат	68,36	82,0	87,21
Пром. продукт флотации	7,04	4,08	3,49
Хвосты флотации	24,61	13,92	9,31
из золотокварцевой руды месторождения «Киранкан»			
Сульфидный концентрат	80,73	87,15	81,04
Сульфидный концентрат 2	2,07	3,05	5,40
Пром. продукт флотации	5,13	1,85	1,96
Хвосты флотации	12,07	7,94	11,59

Основным результатом проведенных исследований является вывод о возможном существенном повышении эффективности обогащения труднообогатимых тонковкрапленных медно-порфировых и золотокварцевых руд, за счет предварительной электрохимической обработки раствора пульпы флотации. Применение УЗ обработки позволяет диспергировать растворенный водород до уровня микропузырьков с высокой удельной энергией окружающих их пленок воды.

На повышение извлечения ценных компонентов так же положительно повлиял выход концентрата флотации. Выходы продуктов флотации стандартной и комбинированной флотации представлены в таблице 2.

Исследования показали, что использование электрохимической подготовки среды для проведения флотации увеличивает выход концентратов и снижает количество хвостов. Происходит это в первую очередь за счет увлечения выхода в концентрат большего количества тонких классов, содержащих полезные компоненты. При классической схеме часть тонких классов (шламы), содержащих золото, переходят в хвосты и теряются. Сгенерированные микропузырьки газа в процессе электрохимической обработки и воздействием ультразвука взаимодействуют с тонкими шламами и в дальнейшем, вместе с крупными пузырьками поднимаются в пенный продукт.

Таблица 2 – Выход продуктов флотации

Продукт	Выход продуктов, %		
	«нулевой» опыт	флотация на растворе католита	католит + УЗ
медно-порфировой руды месторождения «Малмыж»			
Сульфидный концентрат	5,23	6,14	7,63
Пром. продукт флотации	4,06	3,94	4,15
Хвосты флотации	90,71	89,92	88,22
золото кварцевой руды месторождения «Киранкан»			
Сульфидный концентрат 1	3,19	2,95	3,37
Сульфидный концентрат 2	1,74	2,17	2,17
Пром. продукт флотации	18,85	12,80	12,19
Хвосты флотации	76,22	82,09	82,26

На рисунках 1 и 2 видно, что при использовании католита в процессе подготовки пульпы для флотации, в концентраты флотации переходит больше тонких классов (-5+0 мкм для Киранкан, и -10+0 мкм для Малмыж) в сравнении с «нулевым» опытом. Для руды месторождения Киранкан это выражено значительно, для материала Малмыжского месторождения в меньшей степени.

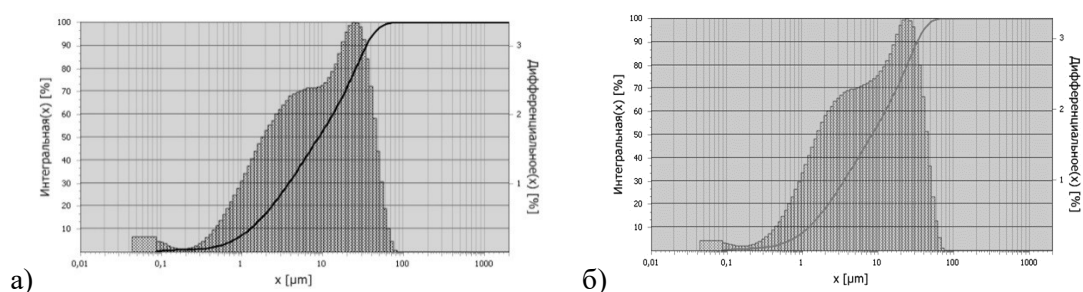


Рисунок 1. Гранулометрический состав концентрата флотации медно-порфировой руды месторождения Малмыж: а) нулевой опыт, б) комбинированная пневмо-электрофлотация

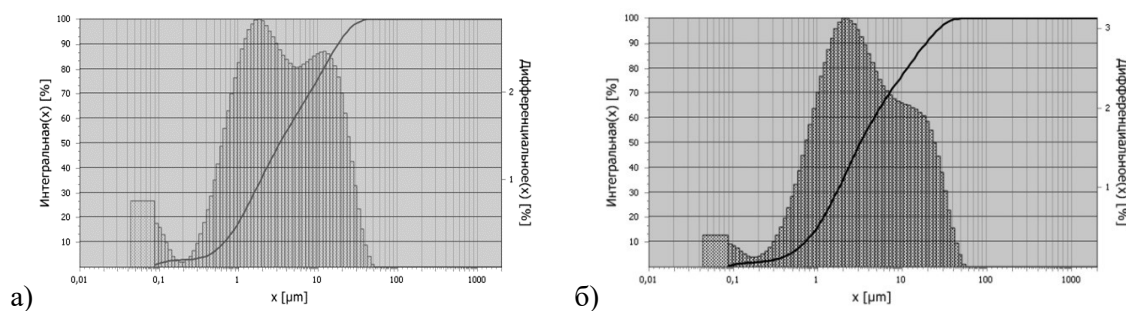


Рисунок 2. Гранулометрический состав концентрата флотации руды месторождения Киранкан: а) нулевой опыт, б) комбинированная пневмо-электрофлотация

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение извлечения золота в концентрат при большем выходе тонкой фракции подтверждает его наличие в тонких формах и эффективность применения энергетических воздействий на химию пульпы в процессе флотации.

Спектральный, химический и гранулометрический анализы выполнены на базе ЦКП "ЦИМС" ХФИЦ ДВО РАН.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ЦИКЛЕ КОЛЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Брагин В.И.^{1,2}, Усманова Н.Ф.^{2,1}, Умышева А.С.³, Бурдакова Е.А.^{1,2}, Климова В.Д.¹, Чумбурел М.С.¹

¹ ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

³ Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия,
e-mail:kate-groo@yandex.ru

Abstract. The aim of the work is to study the material composition of certain types of copper-nickel ores that are part of the combined charge for processing at the Talnakh factory. Studies on flotation method were carried out using reagents of various classes in order to increase the content of non-ferrous metals in the bulk concentrate and reduce the content of silicon dioxide in it.

Талнахская обогатительная фабрика (ТОФ) перерабатывает шихту медно-никелевых руд различных типов – богатую руду рудника Скалистый, богатую руду Таймырского рудника, смесь богатой и медистой руды рудника Октябрьский, а также вкрапленную и медистую руду рудника Октябрьский. Конечными продуктами являются медный и никель-пирротиновый концентраты, концентрат дофлотации малоникелистого пирротинового продукта и отвальные хвосты фабрики.

По результатам химического анализа продуктов обогащения было замечено периодическое повышение содержания диоксида кремния в никель-пирротиновом концентрате, что негативно сказывается на переделах Надеждинского металлургического завода. При этом содержание цветных металлов находится в пределах плановых показателей. Ввиду вышесказанного, очевидно, что вещественный состав шихты изменился, поэтому требуется изучение ее вещественного состава и разработка мероприятий по снижению флотоактивности минералов породы реагентным методом. Поскольку основная часть рудных минералов удаляется «в голове» технологической схемы, перспективно рассмотреть возможности повышения технологических показателей именно в коллективном цикле флотации.

Основными задачами при выполнении исследований являются:

- подбор реагентики с целью избирательного торможения скорости флотации малоникелистого пирротина в сравнении с пентландитом, а также эффективной депрессии флотоактивных силикатов;
- реализация экспериментов по флотации каждого из типов медно-никелевых руд, перерабатываемых в общей шихте на фабрике, с целью получения данных, позволяющих обосновать максимально возможное извлечение цветных металлов из каждой индивидуальной пробы с оценкой содержания диоксида кремния во флотоконcentратах.

Исходная шихта характеризуется в среднем следующим химическим составом по данным рентгенофлуоресцентного анализа (Лаборатория R&D Центра Норильского никеля, мобильный комплекс Mobilab X-5000): S - 17,3 %; Fe - 23,85%; Ni - 2,53%; Cu - 3,7%; содержание SiO₂ в шихте составляет ~ 21%. Выполнена оценка физико-механических характеристик по средствам определения Индекса Бонда, который для шихты ТОФ составил порядка 18,18 квт*ч/т. Проведены исследования по определению кинетики измельчения шихты до крупности, аналогичной крупности питания коллективной флотации (до 58% кл.-0,044 мм). Измельчение проб осуществлялось в мельнице типа Рольганг, при этом Т:Ж:Ш=1:0,5:8.

На фабрике коллективный цикл флотации реализуется в одну операцию флотации с получением коллективного концентрата и хвостов, при этом в качестве собирателей применяется сочетание бутилового ксантогената (Кх.бут.) и натриево-бутилового аэрофлота (НБА) при расходах 85 и 45 г/т соответственно. Учитывая пенообразующие свойства последнего, пенообразователь дополнительно не применяется.

Исследования флотационным методом были выполнены с использованием механической флотомашины типа «Механобр» с объемом камеры 0,75 л, содержание твердого в питании флотации ~ 30%. Флотацию вели до истощения пены.

Первоначально были выполнены эксперименты в фабричном режиме, а также безреагентная флотация измельченной шихты с подачей небольшого количества пенообразователя (Т-92 60 г/т). Сульфиды меди обладают природной гидрофобностью: в лабораторных экспериментах с подачей пенообразователя достигнуто извлечение меди порядка 91,6%, при этом никель извлекается в пенный продукт на 68,8%, степень концентрации по никелю 2, по меди составляет 2,7. При фабричном

реагентном режиме извлечение меди повышается на 6%, в то же время извлечение никеля повышается существенно (на 25%). Степень концентрации по двум металлам не превышает 2.

Испытано влияние дизельного топлива при расходах его 5 и 10 г/т дополнительно к тем реагентам, которые применяются на Талнахской ОФ. Установлено, что дозирование реагента во флотацию (5 г/т) обеспечивает повышение извлечения никеля на 1%, при этом извлечение меди остается на прежнем уровне. При увеличении расхода результаты сохраняются на том же уровне.

Также испытывали реагент-депрессор пустой породы КМЦ при расходе его 200 г/т. Этот депрессор широко применяют в практике обогащения аналогичного сырья в различной дозировке [1-4]. На рудах Талнахского месторождения при применении карбоксиметилцеллюлозы в реагентном режиме извлечение меди и никеля в концентрат аналогично опытам с применением диз.топлива (5 г/т).

Интересные данные получены при использовании другого депрессора флотоактивной пустой породы - жидкого стекла при расходе 500 г/т. По сравнению с фабричным режимом флотации выход пенного продукта увеличился на 21,7 %, при этом обнаружен прирост никеля на 4,1%, меди на 1,8%, а содержание в хвостах снизилось по двум металлам не менее, чем в 2 раза (с 0,17 до 0,08% по никелю, с 0,13 до 0,05% по меди).

На первый взгляд, не все указанные мероприятия обеспечили приемлемые показатели, однако поясним, что опыты были выполнены с дробным съемом пенного продукта, чтобы выполнить оценку минерального и химического составов быстро флотирующихся фракций (порционного съема), а также тех, которые были получены ближе к концу флотационного процесса.

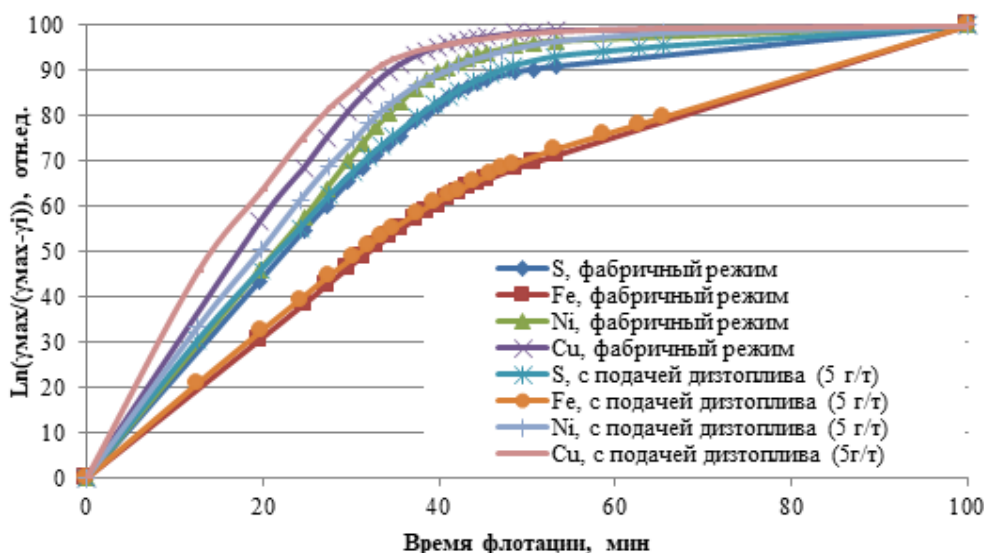


Рисунок 1. Скорость флотации минералов шихты в базовом реагентном режиме и с подачей дизтоплива (5 г/т)

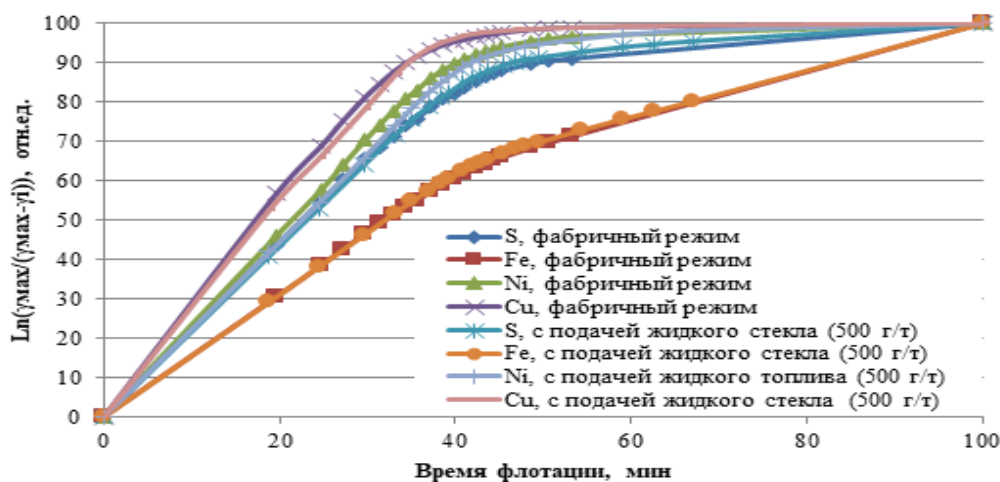


Рисунок 2 - Скорость флотации минералов шихты в базовом реагентном режиме и с подачей жидкого стекла (500 г/т)

По результатам анализов отдельных фракций флотации было обнаружено, какая доля цветных металлов извлекается в пенные продукты, построены кривые скорости флотации шихты в зависимости от времени флотации при различных условиях процесса (реагентных режимов, тонина помола-постоянная). Подача дизтоплива обеспечила увеличение скорости как медных минералов, так и никелевых, причем первых в большей степени (см. рисунок 1). Подача жидкого стекла, напротив, приводит к «торможению» скорости флотации сульфидов цветных металлов, однако, как было описано ранее, в этом опыте получены наиболее бедные коллективные хвосты (рис.2). В настоящее время проводится детальный электронно-минералогический анализ фракционного съема пены с целью изучения характера взаимопроращений сульфидных и породных составляющих, оценки раскрытия минеральных ассоциаций; планируется изучение вещественного состава продуктов флотации методом рентгенофазового анализа (РФА).

Данная работа имеет огромное практическое значение: полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для поиска корректирующих мероприятий для снижения диоксида кремния в готовом никель-пирротиновом концентрате на ГОФ.

Список использованных источников

1. Ракаев А.И., Нерадовский Ю.Н., Черноусенко Е.В. и др. Минералого-технологический исследования бедных серпентинитовых медно-никелевых руд Печенгского рудного поля // Вестник МГТУ, Т.12, №4. 2009 г. – С.632-637.
2. Sibanda V., Khan R., Danha G. The effect of chemical reagents on flotation performance of a pentlandite ore: An attainable region approach // Powder Technology 352 (2019).
3. Wiese J., Harris P., Bradshaw D. The response of sulphide and gangue minerals in selected Merensky ores to increased depressant dosages // Minerals Engineering 20 (2007). – p.p. 986–995
4. Corin K.C., Harris P.J. Investigation into the flotation response of a sulphide ore to depressant mixtures // Minerals Engineering 23 (2010). – p.p. 915–920.

ВЛИЯНИЕ СОЧЕТАНИЙ ОКСИГИДРИЛЬНОГО СОБИРАТЕЛЯ И НЕИОНОГЕННОГО ГЕТЕРОПОЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИИ КАЛЬЦИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ*

Игнаткина В.А., Корж В.Р., Аксенова Д.Д.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: woda@mail.ru

Abstract. The results of studies of the reasons of the influence of nonionic compounds of different structure (fatty isoalcohols, alcohols of oxyethylated alkylphenols) on the depression of calcite floatability are presented.

Проблема повышения контрастности флотации минералов, обладающих близкими технологическими свойствами, является актуальной. Повышение содержания породных кальцийсодержащих минералов в шеелитовых рудах затрудняет получение требуемых технологических показателей.

Одним из направлений решения данной технологической проблемы является разработка реагентного режима на основе сочетания олеата, относящегося к ионогенному оксигидрильному классу собирателей, и неионогенных оксигидрильных соединений, вступающих в межмолекулярные взаимодействия в поверхностном слое минерала посредством межмолекулярных связей.

В разработках МИСиС при флотации руд редких металлов в качестве неионогенного гетерополярного соединения нашли применение алифатические изоспирты фракции C₁₂-C₁₆ [1-3]. Изучение механизма действия алифатических изоспиртов в реагентных режимах флотации несульфидных руд расширило понимание их технологической роли от регулятора пенообразующих свойств ионогенных оксигидрильных собирателей до флотореагента, повышающего контрастность поверхностных свойств разделяемых минералов [3].

* Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект №17-05-00241а

Исследованиями механизма действия неионогенных соединений по отношению к шеелиту и кальциту показано, что контрастность флотоактивности шеелита и кальцита связана с различиями в закреплении жирных изоалколов и их сочетания с олеатом в поверхностном слое кальциевых минералов посредством водородных связей [4].

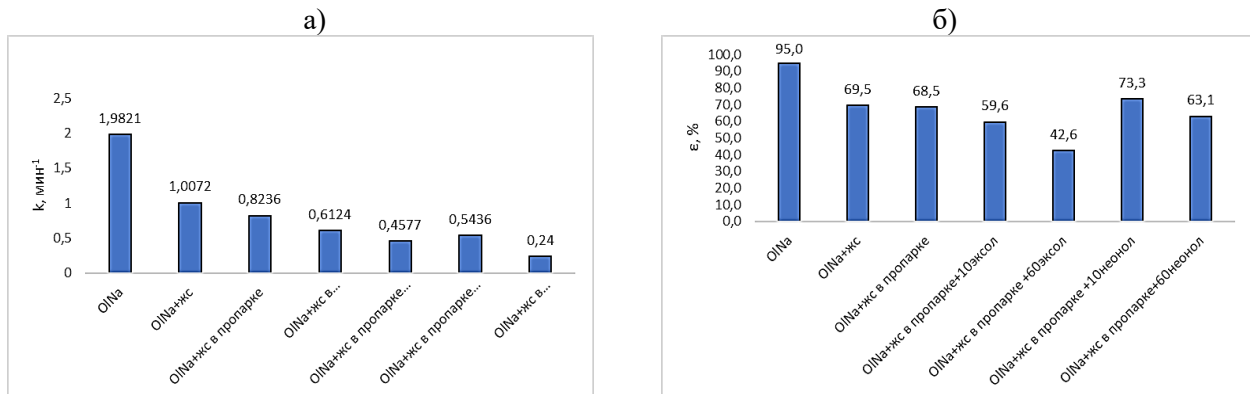


Рисунок 1. Влияние реагентного режима на удельную скорость флотации кальцита (а) и его извлечение (б)

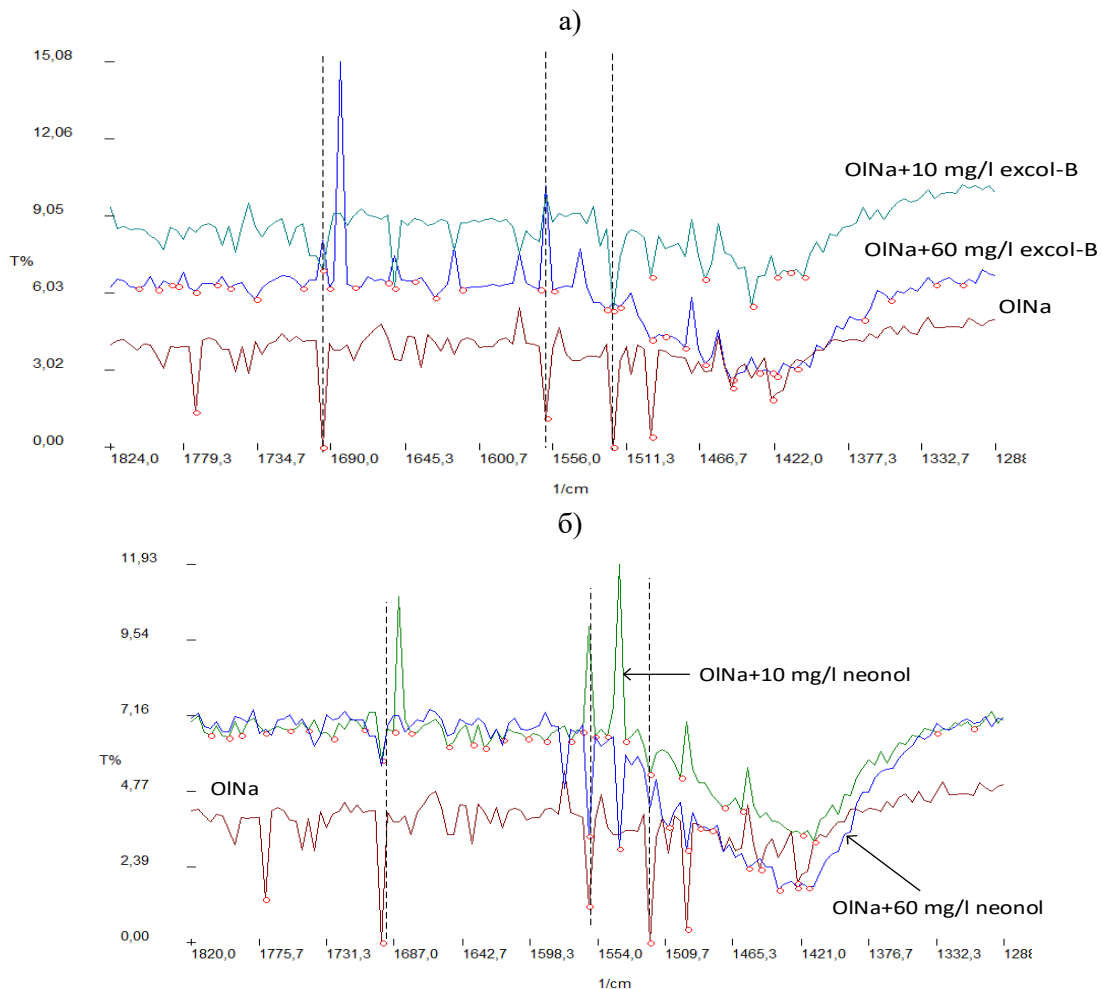


Рисунок 2. ИК спектры МНПВО первой фракции (0,02 мин) сфлотированного кальцита в пенный продукт, после обработки кальцита сочетанием олеата и неионогенного гетерополярного соединения с последующей пропаркой с жидким стеклом

Известно, что наибольший эффект в разнице флотоактивности шеелита и кальцита достигается после пропарки кальциевых минералов в среде жидкого стекла (метод Петрова). На рисунке 1 продемонстрировано, что жидкое стекло и температура являются основными факторами, снижающим флотоактивность кальцита.

Кондиционирование кальцита с раствором сочетания олеата и эксоло (exsol-B) с последующей пропаркой в 2,5% среде жидкого стекла в течение 1 часа при 60% твердого, затем после сброса жидкой фазы флотация кальцита в механической флотомашине только на рН воде приводит к снижению удельной скорости флотации кальцита первых фракций кальцита и общего извлечения минерала в пену.

В подобных условиях эксперименту сочетания олеата и неолоа соответствует более низкая удельная скорость флотации, чем для сочетания олеата с жирными изоспиртами, но с увеличением продолжительности флотации извлечение кальцита возрастает в большей степени ($\varepsilon = 73,3-63,1\%$). Извлечение кальцита в пенный продукт ниже для реагентного режима с изоспиртами ($\varepsilon = 59,6-42,6\%$). Подобное поведение кальцита объясняет отсутствие приемлемых технологических показателей при реагентном режиме флотации с неололом на пробах руды в опытах, проведенных в условиях исследовательской лаборатории Приморского ГОКа [5]. Отсутствие технологического эффекта на руде при использовании реагентного режима с неололом связано с различием в закреплении олеата и неолола на поверхности кальцита в сравнении с использованием олеата в сочетании с жирными изоспиртами.

Приведенные на рисунке 2 ИК спектры отражения пенных продуктов за 0,02 мин флотации свидетельствуют, что в присутствии изоспиртов (exsol-B) снижаются характеристические полосы ионной формы олеата (1570 и 1520 см^{-1}). На поверхности сфлотированного после пропарки в жидком стекле кальцита только олеатом отмечена полоса при 1700 см^{-1} , которая относится к молекулярной форме, данная характеристическая полоса молекулярной формы олеата отсутствует на образцах кальцита, обработанных в статических условиях. На ИК спектре отражения 1-ой фракции кальцита (рисунок 2), обработанного олеатом и exsol-B 60 мг/л, хорошо различимы широкие характеристические полосы переменной интенсивности деформационных колебаний ОН воды, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности кальцита.

Таким образом, новые экспериментальные результаты дополнительно раскрывают механизм действия сочетаний ионогенных и неионогенных оксигидрильных соединений, что востребовано при разработке селективных реагентных режимах флотации кальцийсодержащих руд.

Список использованных источников

1. Курков А.В. Реагенты вторичного действия — инструмент повышения эффективности флотации несulfидных руд. II Конгресс обогатителей стран СНГ: тезисы докладов. 1999. С. 63.
2. Польшкин С.И., Адамов Э.В., Зарахани А.И. Регулирование пенообразующих свойств реагента ИМ-50 при флотации касситерита из шламов //Цветная металлургия. 1976. №1. 20-22.
3. Филиппов Л.О., Шохин В.Н., Енбаева Л.И. и др. Повышение технологических показателей флотации с применением сочетания реагентов олеата натрия и эксоло Б //Цветные металлы. 1993. С. 60-64.
4. Ignatkina V.A., Usichenko S.D., Milovich F.O. The effect of non-ionic oxyhydrilic compounds and their mixtures with an oleate on flotation activity of calcite //Mining Informational and Analytical Bulletin. 10. 169-179(2018).
5. Шепета Е.Д., Игнаткина В.А., Кондратьев С.А. и др. Флотация кальциевых минералов сочетанием реагентов разной молекулярной структуры //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2019. 6. 124-139.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИ СОБИРУЕМЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛЕЗНОГО КОМПОНЕНТА И КАЧЕСТВО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА *

Кондратьев С.А.

ФГБУН «Институт горного дела им. Н. А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск», Россия, e-mail: kondr@nisd.nsc.ru

Abstract. The paper shows the influence of the structure and composition of the hydrocarbon fragment of an additional non-ionic collector on the extraction and content of the useful component in the concentrate.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-05-00361

Nonylphenols with varying degrees of oxyethylation were considered as nonionic collectors. It is shown that physically sorbed collectors exhibit similar properties with respect to sulfide ores.

Флотационная активность карбоновых кислот, аминов может быть усилена путем изменения состава и строения углеводородного радикала, введения в его структуру заместителей. Положительный эффект дает применение сочетания ионогенного и неионогенного собирателей. Повышение показателей флотации часто объясняется увеличением плотности сорбции собирателя неоднородной минеральной поверхностью, обладающей различной активностью к различным функциональным группам собирателя. Возможные причины повышения собирательных свойств смесей собирателей, отличающиеся от общепринятых представлений, раскрываются на основе механизма работы физической формы сорбции.

Цель настоящей работы показать возможности использования зависимости собирательной активности от мощности поверхностного потока физически сорбируемых форм флотационного реагента для выбора структуры и состава молекулы неионогенного собирателя. Другая цель исследования - показать универсальность разрабатываемых методов выбора сочетания собирателей. Мощность N поверхностного потока производных форм собирателя определяется произведением поверхностного потока Q (m^2/c) на поверхностное давление π_0 (mH/m) растекающейся по поверхности воды пленки. Поток Q зависит от скорости растекания и массы сорбированного собирателя, которая является функцией растворимости собирателя. Поэтому раскрытие причин выбора ряда известных флотационных реагентов с высокой собирательной активностью будем осуществлять по перечисленным параметрам.

В работе [1] приводятся результаты обогащения шеелитовой руды сочетанием собирателей. В качестве ионогенного применялся алкилсульфосукцинат, а неионогенного собирателя - нонилфенол с 5 оксиэтильными группами. Применение смеси анионного и неионогенного собирателей с суммарным расходом, равным расходу одного анионного собирателя, привело к увеличению общего выхода в концентрат (таблица).

Качество концентрата при этом резко понизилось (с 5,3 до 1,8% WO_3). Этот результат обусловлен гидрофобизацией не только извлекаемых минералов, но также минералов вмещающих пород избыточным количеством анионного собирателя. Как следствие, нонилфенол физически сорбируется на все минералы, гидрофобизированные хемосорбированным сульфосукцинатом.

Таблица - Результаты флотации шеелита алкил сульфосукцинатом (АСФС) и его смесью с нонилфенолом (NP5)

АСФС, г/т	NP5, г/т	Извлечение, %		Качество концентрата, %				
		Общее	WO_3	WO_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
				0,4	6,8	59,5	12,1	7,0
500		3,9	52	5,3	19,1	36,2	11,6	8,6
250	250	8,7	39	1,8	11,5	47,7	12,5	8,2
150	150	4,9	51	4,1	15,6	41,0	11,8	9,4
100	100	3,8	55	5,9	15,8	39,6	10,2	9,5

Сокращение расходов обоих собирателей позволило повысить извлечение WO_3 до 55%, а качество концентрата до 5,9%. Высокие показатели флотации шеелита в данном случае обусловлены не повышением плотности сорбции собирателей, а ее снижением. Анионный собиратель закрепился в основном на извлекаемом минерале, неионогенный в свою очередь закрепился только на гидрофобизированных поверхностях. Аналогичные результаты получены нами при обогащении сульфидной руды сочетанием собирателей. Исследовалась флотация Горевской свинцово-цинковой руды [2].

Использование ксантогената с расходом 100 г/т позволило получить извлечение свинца 77,7 и цинка 65,9% (рисунок 1). Сокращение расхода ксантогената последовательно приводило к снижению извлечения металлов. Применение сочетания собирателей ксантогената и «Флотэк-404» увеличило извлечение свинца и цинка до 79,9% и 66,3% соответственно. Расход ксантогената при этом сократился в 5 раз. Повышение показателей флотации обязано в первую очередь «голодному» режиму подачи ксантогената.

В результате собиратель хемосорбировался в основном на требуемых минералах. Во вторую очередь повышение показателей флотации обязано малой растворимости собирателя «Флотэк-404» и, как следствие, высокой плотности сорбции в форме микрокапель на гидрофобизированной минеральной поверхности, его высокой скорости растекания по поверхности воды (~25 см/с).

Выбор неионогенного собирателя (оксиэтилированного нонилфенола) может быть пояснен на примере работы [3].

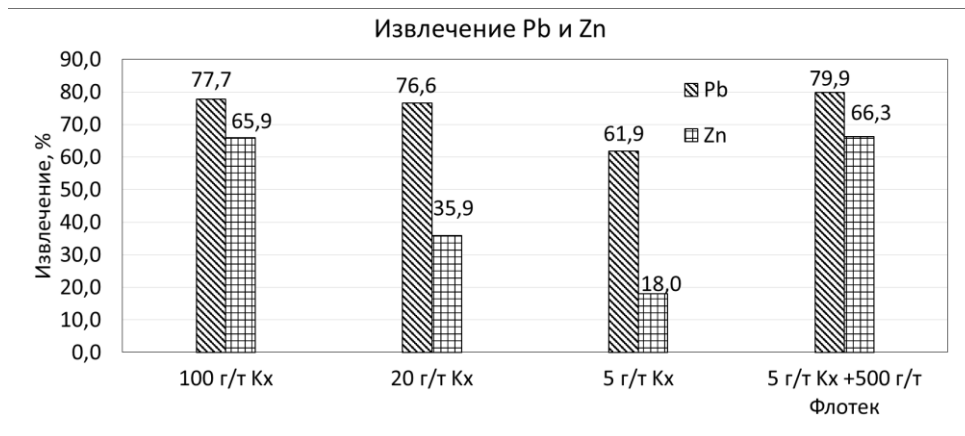


Рисунок 1. Показатели флотационного извлечения свинца и цинка ксантогенатом и сочетанием ксантогената и собирателя для угля Флотэк

Увеличение мощности поверхностного потока пленки приведет к повышению не селективного извлечения всех минералов, на которых закрепился этот собиратель.

Уменьшение мощности поверхностного потока собирателя и, как следствие, извлечения полезного компонента повысит качество концентрата. Количество закрепившегося неионогенного собирателя зависит от его растворимости. Нонилфенол NP4 уже при комнатной температуре начинает выделяться из раствора и сорбироваться на гидрофобизированную поверхность. Поэтому уменьшение числа оксиэтильных групп до 2 или 4 приведет к повышению π_0 (рисунок 2, а) и сорбции собирателей NP2 и NP4 в форме микрокапель на гидрофобизированном жирными кислотами минерале.

Нонилфенолы NP8 и NP12 обладают высокой растворимостью, их количество на извлекаемом минерале будет меньше, а на кальците увеличится, соответственно изменятся величины их поверхностных потоков. Увеличение сорбции неионгенного собирателя с высокой степенью оксиэтилирования кальцитом экспериментально подтверждено [1].

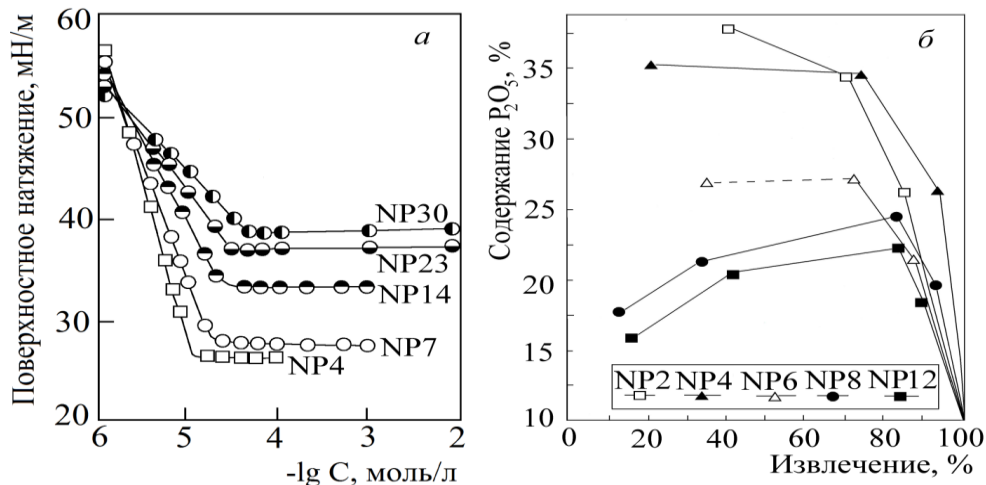


Рисунок 2. Зависимость от числа оксиэтильных групп в углеводородном фрагменте собирателя: а - поверхностного натяжения; б – извлечения фосфатов и качества их концентрата.

Физически сорбированный собиратель выполняет функцию удаления жидкости из прослойки, разделяющей минеральную частицу и пузырек газа.

Эти выводы подтверждаются данными рисунок 2, б, из которых следует, что собиратели с низкой степенью оксиэтилирования позволяют получить более качественный концентрат.

Список использованных источников

1. Von Rybinski W., Schwuger M. J. Adsorption of Surfactant Mixtures in Froth Flotation / Langmuir, 1986. Vol. 2.

2. Коновалов И.А., Кондратьев С.А. Метод выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя и регулятора флотации // ФТПРПИ, 2020 -№1.
3. Giesecke E.W. and Harris P.J. The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite Flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa). Minerals Engineering, 1994. -V. 7

РАЗВИТИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ СУЛЬФИДНОЙ ФЛОТАЦИИ ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ*

Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А.

ФГБУН «Институт горного дела им. Н. А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук», г.Новосибирск, Россия, e-mail: gavrilova.t.g@mail.ru; kondr@misd.nsc.ru

Abstract. The mechanisms of activation of sulfide minerals are considered. It is shown that the collective properties of the products of non-stoichiometric interaction of heavy metals with xanthate can be explained by the mechanism of the physical form of sorption of the reagent.

Как правило сульфидные руды, которые являются одним из главных объектов флотационного обогащения, являются многокомпонентными. Перевод любого из сульфидов в пенный флотационный продукт осуществляется достаточно просто, однако разделение сульфидов друг от друга является во многих случаях сложной задачей.

Большой вклад в развитие теории взаимодействия сульфгидрильных собирателей с минеральной поверхностью внесли фундаментальные и прикладные исследования таких отечественных ученых как И.Н. Плаксин, В.А. Чантурия, В.Е. Вигдергауз, О.С. Богданов, С.И. Митрофанов, А.А. Абрамов и другие. Изучение механизма активации сульфидов солями тяжелых металлов имеет большое значение для работ по поиску форм флотационного реагента, сообщающих минералу флотируемое состояние.

В свою очередь такой сульфидный минерал, как сфалерит (ZnS), плохо флотируются короткоцепочечными собирателями (ксантогенатами и дитиофосфатами). Предполагается, что причиной является образование недостаточно прочной связи “цинк – ксантогенат”. В связи с чем при флотации сфалерита требуется использовать реагенты способные усиливать связь минерала с собирателем. В качестве активаторов могут выступать соли различных тяжелых металлов (свинец, кадмий, железо, ртуть, серебро), однако наиболее широко используется ион меди Cu^{2+} в форме сульфата или нитрата.

Авторами [1] отмечается возможность флотации сульфидных минералов с применением солей тяжелых металлов, в котором механизм активации сфалерита сульфатом меди объясняется замещением атома цинка на поверхности сфалерита атомом меди. Образовавшееся соединение ксантогената меди имеет более низкое произведение растворимости в сравнении с ксантогенатом цинка, за счет чего более прочно закрепляется на минеральной поверхности.

В работе [2] представлен обширный список металлов, изученных с точки зрения их активационного поведения. На основании измерения угла контакта и тестов прямой флотации авторы не смогли однозначно ответить на вопрос, определяет ли растворимость сульфида металла-активатора процесс активации. Два металла были отмечены как исключения из общей тенденции. Таллий (сульфид более растворимый, чем ZnS) активировал сфалерит, в то время как олово (сульфид менее растворимый, чем ZnS) не проявляло активационных свойств.

В исследованиях [3] была выдвинута гипотеза о том, что активаторы ведут себя как поверхностные легирующие примеси. Включение активаторов в решетку сфалерита создает акцептороподобные поверхностные состояния, приводящие к уменьшению отношения электрон/дырка на поверхности. Автором приведен расчет внешних поверхностных состояний, возникающих из-за металлических примесей поверхности замещения на сфалерите. Результаты для таллия и олова заслуживают особого внимания, так как это были исключения из общих правил растворимости. Активационное поведение данных элементов объясняется на основании энергии поверхностного состояния, расчеты которых показывают, что таллий может выступать в качестве активатора, а олово – нет.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-05-00361 «Повышение эффективности разделения минералов с близкими технологическими свойствами изменением динамики взаимодействия минеральных частиц с пузырьками газа на основе выбора состава и структуры углеводородного фрагмента молекулы собирателя»

У натурального сфалерита ширина запрещенной зоны 3,5 эВ, что в свою очередь исключает образование диксантогенита по электрохимическому механизму.

Ряд авторов связывают активацию сфалерита ионами меди с формированием на минерале проводящего слоя с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ.

Уменьшение ширины запрещенной зоны позволяет сформировать трудно растворимое соединение тиольного собирателя с катионом меди и диксантогенид. Авторы (Finkelstein N. P., Allison S. A. 1976) полагают, что активация сфалерита ионами тяжелого металла увеличивает проводимость поверхностного слоя минерала, а внедренные в кристаллическую решетку атомы меди повышают акцепторную способность сфалерита. В работе (Bessiere J., Chlihi K., Thiebaut J.M., Roussy G. 1990) проведены измерения диэлектрических свойств суспензий ZnS активированного с помощью Cu (II), Hg (II) и Ag (I). Авторы обнаружили, что в отличие от меди ртуть и серебро не увеличивают электропроводность сфалерита.

В исследовании [4] также не было отмечено связи проводимости поверхностного слоя минерала с его флотиремостью. В работе показано, что в отсутствие активирующих ионов для флотации сфалерита необходимо осаждение на минеральную поверхность ксантогената цинка. Авторы считают, что первоначально происходит хемосорбция собирателя, а затем на углеводородных фрагментах хемосорбированного реагента фиксируется ксантогенат цинка в молекулярной форме.

Известно, что ионы тяжелых металлов в зависимости от концентрации в пульпе могут выступать как активаторами, так и депрессорами флотации. Особый интерес представляют работы по исследованию влияния стехиометрического соотношения между ксантогенатом щелочного металла и солями тяжелых металлов.

В работе [5] исследованы условия, при которых могут зарождаться осадки ксантогенатов с частицами различной крупности. Результаты экспериментов показывают, что в момент достижения стехиометрии между сульфгидрильным собирателем и сульфатом меди, видимые ассоциаты частиц осадка наблюдаются у всех рассматриваемых собирателей с числом углерода в радикале, равным 2. Автором был сделан вывод, что адгезия коллоидных гидрофобных осадков бутилового ксантогената меди на поверхности минералов снижает селективность разделения сульфидных минералов за счет неселективного налипания. Реакции образования наноразмерных частиц ксантогенатов меди в условиях, близких к флотационным изучены в [6]. Исследования показали, что вблизи стехиометрического отношения реагентов обнаружено резкое увеличение гидродинамического диаметра частиц, а при избыточной концентрации ксантогената наблюдается стабилизация золь и уменьшение гидродинамического диаметра частиц.

Частицы малорастворимых ксантогенатов тяжелых металлов могут влиять на гидрофобные свойства поверхности минерала и, возможно, участвовать в разрушении пленки воды на границе минерал – вода – пузырек воздуха.

Создание общих принципов выбора композиций флотационных реагентов, состоящих из короткоцепочечного ксантогената щелочного металла и солей металл-активаторов, является актуальной задачей. В связи с чем особый интерес представляет изучение влияния физической формы сорбции, представленной производными продуктами нестехиометрического взаимодействия ксантогената с ионами тяжелых металлов, на процесс активации сфалерита.

Механизм активации, основанный на работе физической формы сорбции, способен дополнить существующие механизмы активации сульфидной флотации (ионообменный и электрохимический). Для того чтобы физическая форма сорбции закрепилась на гидрофобизированной минеральной поверхности необходимо формирование хемосорбционного покрытия, которое появляется не без участия ионообменного и электрохимического механизмов.

Для оценки возможности повышения показателей флотации, то есть ее активации путем использования коллоидной системы, выполнены сравнительные флотационные эксперименты.

Флотация свинцово-цинковой руды Горевского месторождения выполнялась бутиловым ксантогенатом (контрольная флотация, расход KBX - 100 г/т) и коллоидной системой (экспериментальная флотация), образованной при нестехиометрическом соотношении солей тяжелых металлов (сульфаты никеля и цинка) и бутилового ксантогената (1:3 и 1:10). С целью доказательства активации флотации по механизму работы физической формы сорбции показатели флотации сопоставлялись со значением критерия «мощность поверхностного потока» (рисунок).

Результаты флотационных экспериментов указывают на то, что добавление в пульпу свежеприготовленных коллоидных систем влияет на показатели извлечения, которые коррелируют со значением мощности поверхностного потока.

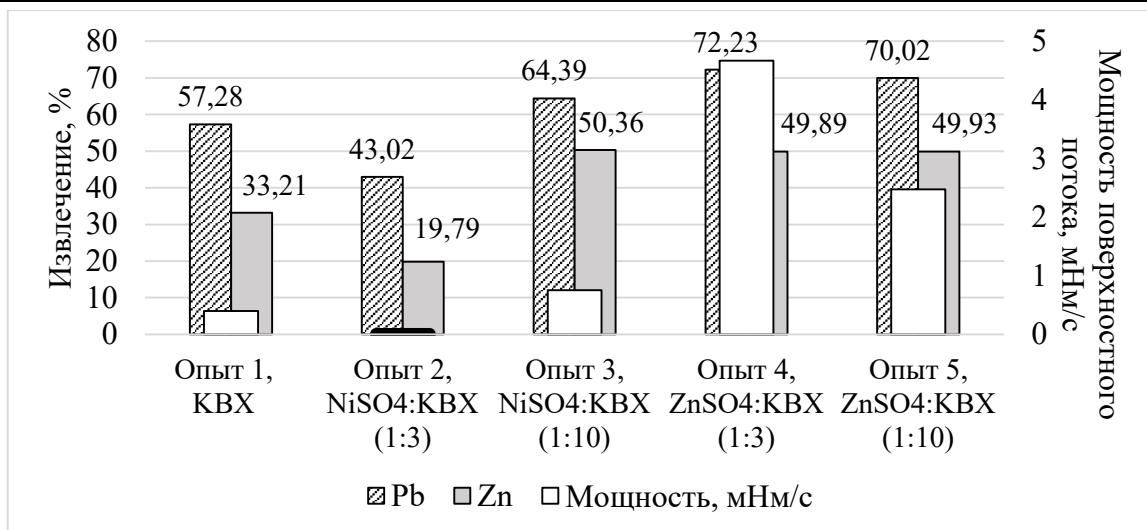


Рисунок. Извлечение свинца и цинка в концентрат и мощность поверхностного потока пленки собирателя в зависимости от металла-активатора

Таким образом, можно говорить о возможности указанных коллоидных систем при определенных соотношениях (для никеля 1:10, для цинка 1:3 и 1:10) выполнять функцию удаления жидкости из прослойки и снимать кинетическое ограничение образованию флотационного контакта, т.е. активировать поверхность минерала по механизму работы физической формы сорбции.

Список использованных источников

1. Митрофанова А.С., Митрофанов С.И. Осветление граней при селективной флотации // Минеральное сырье и его переработка. - 1928. № 4. - С. 246–255.
2. Sutherland, K.L. Principles of Flotation // Australas. Inst. Min. and Met. 1955.
3. Maust, E.E. Electrophysical Considerations of the Activation of Sphalerite for Flotation // Bureau of Mines Report of Investigations. – 1976. P. 1-22.
4. Fuerstenau, M.C. The role of zinc - xanthate precipitation in sphalerite flotation // Int. J. of Mineral Processing. – 1974. V.1. – P. 307-318.
5. Игнаткина, В.А. Исследование процесса образования осадков катионов меди с сульфгидрильными собирателями // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. №4. – С. 14-16.
6. Михлин Ю.Л., Воробьев А.С., Романенко А.С. Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края. Красноярск СФУ, 2016. 108 с.

К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ СЕРНИСТОГО НАТРИЯ ПРИ ДОВОДКЕ ЧЕРНОВЫХ ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ*

Шенета Е.Д., Саматова Л.А.

*ФГБУН Хабаровского Федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Институт горного дела,
г. Хабаровск, Россия, e-mail: elenashepeta56@mail.ru*

Abstract. After having been thermally treated pre-tested rough sheelite concentrate in sodium sulfide (5 kg/t), and sodium hydroxide (3,5 kg/t) with sodium silicate (3,3 kg/t), the increase in scheelite extraction did not take place. The quality of WO₃ concentrate is 54%, extraction – 63%, whereas at standard technology the same parameters equal 50,5% and 80,7%, respectively.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №17-05-00241

Один из способов повышения контрастности поверхности для кальцийсодержащих минералов предложили в последних публикациях китайские специалисты- Jianhua Kang, Yuanchao Liu, Suitam Ahmed Khoso, Yuehuo Hu и др. В статье [1] отмечается повышение извлечения шеелита на 13,9 % при росте качества концентрата на 11,6 % при термообработке черновых концентратов с сернистым натрием. На реагентном режиме: CYR (1,5 кг/т), NaOH (2 кг/т), pH-13 после пропарки с силикатом натрия и трех перечисток получен шеелитовый концентрат с содержанием WO_3 – 57,8% и извлечением 69,4%. Введение в эту комбинацию реагентов сернистого натрия 5 кг/т позволило получить концентрат с содержанием WO_3 – 66,5% и извлечением 83,3 %. Сернистый натрий и щелочь вводились в холодную пульпу, жидкое стекло после нагрева пульпы до 95 °С (термообработка Т – 90 °С, t – 1 час). По мнению авторов, физическая адсорбция сернистого натрия и силиката натрия способствовали десорбции олеат-иона с поверхности флюорита и кальцита. Отмечено, что сульфид натрия усилил сорбцию жирнокислотного собирателя на поверхности шеелита.

Сернистый натрий, гидросульфид натрия, сульфид аммония широко применяются в процессе флотации руд, где выполняют самые разнообразные функции от активатора до подавителя. Многостороннее действие реагентов-восстановителей связано с образованием ряда активных анионов в процессах диссоциации, гидролиза и окисления. В водных растворах, согласно данным растворимости сульфидов и степени гидролиза [2], присутствуют ионы и молекулы $[HS^-]$, $[OH^-]$, $[Na_2S]$, $[S^{2-}]$. В результате окисления сульфид-иона в жидкой фазе пульпы могут накапливаться тиосульфат-ионы $[S_2O_3^{2-}]$, и сульфат-ионы $[SO_4^{2-}]$. Введение регулятора среды (Na_2CO_3 , NaOH до pH ≥ 11) повышает устойчивость сернистого натрия к окислению [3], а увеличение температуры пульпы при пропарке Т–90°С замедляет разложение сернистого натрия из-за снижения растворимости кислорода в пульпе. Депрессирующее действие сернистого натрия обусловлено десорбцией сульфгидрильных собирателей с минеральной поверхности и гидрофилизацией поверхности в результате сорбции $[OH^-]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$. Наличие ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} отрицательно сказываются на доступ ионов $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ к минеральной поверхности, вследствие образования труднорастворимых карбонатов кальция и магния, которые способны экранировать поверхность. Адсорбция сернистого натрия на окислах (кварце) зависит от образования железодержащих пленок на поверхности минерала [4-6]. Сернистый натрий так же выполняет функции предотвращения активации при измельчении (сфалерита ионами меди), снижает поглощение углистыми шламами собирателя, повышает щелочность среды, воздействует на агрегативную устойчивость рудных суспензий, влияет на пенообразование [4].

Известно, что с помощью сернистого натрия удается десорбировать не только сульфидный собиратель с сульфидов, но и олеиновую кислоту с некоторых окисленных минералов: силикатов кварца, граната, эгрина, нефелина, лопарита в результате связывания катионов железа, активирующих эти минералы. Однако, сернистый натрий не оказывает депрессирующего действия на закрепленный анион олеиновой кислоты на минеральной поверхности, в состав которой входят щелочноземельные металлы, несмотря на активную адсорбцию ионов серы на кальците. Считается, что оксигидрильный собиратель на поверхности кальцита удерживается даже при повышении температуры агитации с сернистым натрием до Т – 90 °С в течение 30 минут [7]. На флотацию кальцита катионным собирателем в среде сернистого натрия существенное влияние оказывают растворимые соли тяжелых металлов (например, железа). Предполагается, что депрессия в этом случае в присутствии сернистого натрия связана с появлением на поверхности шламовых покрытий из образующихся в объеме пульпы сульфидов, чему способствует низкий заряд поверхности кальцита.

В выполненной исследовательской работе воспроизведены условия депрессии кальцита, предложенные авторами статьи [1] из чернового концентрата скарновой шеелитовой руды месторождения «Восток-2». Исходным питанием тестирования являлся черновой шеелитовый концентрат Приморской обогатительной фабрики (ПОФ), отобранный в концентратном желобе первой перечистки коллективного цикла (сухой вес пробы 150 г). Реагентный режим основного шеелитового цикла: сода – 2,3 кг/т, pH-10,2; жидкое стекло – 360+180 г/т, олеат натрия технической кислоты Б-115 – 310+70 г/т.

Схема лабораторных опытов включала: сгущение, для создания Т:Ж=1:1(2) с учетом жидкой фазы реагентов ($V_{сг}$ -2,0 л, t-15 мин), пропарку, которая проводилась на водяной бане под мешалкой в течение одного часа ($V_{пр}$ -0,8 л), две (три) перечистки шеелитового концентрата и контрольную дофлотацию шеелита (расход олеата-30 г/т). При тестировании декантация горячей пульпы после пропарки не производилась. Минералогический состав исходного чернового концентрата: шеелит-6 %, апатит-8%, кальцит-42%, пироксены-27%, кварц-10%, сульфиды-2%, биотит-5%. Условия термообработки при тестировании: реагенты Na_2S и NaOH подавались в холодную пульпу сгущенного чернового концентрата, затем пульпа нагревалась 10 минут до температуры 90 °С, и вводилось жидкое стекло (Na_2SiO_3), после чего шел отсчет

времени пропарки. На остаточную концентрацию жидкого стекла проба пульпы отбиралась через 15 минут от начала пропарки в момент остановки мешалки. Концентрация исходных реагентов тестирования: жидкого стекла – 27,3%, гидроксида натрия – 10 %, сернистого натрия – 5 (10) %. Реагенты отбирались на ПОФ. Опыты выполнены на водопроводной воде pH-7. Данные представлены в таблице.

Таблица — Результаты обогащения шеелита в селекции на разных режимах термической обработки черного шеелитового концентрата

Переменные условия пропарки черного к-та	Содержание в концентрате, %				Изв., % WO ₃ к-т	Потери WO ₃ с хв. доводки	
	WO ₃	P	CaCO ₃	S		Сод.,%	Изв.,%
pH чер.к-та-9,63, только Т-90 ⁰ С	5,59	1,49	43,95	0,64	94,25	0,50	0,39
Na ₂ SiO ₃ – 4,9 кг/т, С-4,3%, pH-11,4	50,53	0,75	30,93	0,12	80,65	0,59	9,40
Na ₂ SiO ₃ – 4,0 кг/т, С-3,9%, pH-11,1	47,8	1,21	32,53	0,24	81,69	0,42	6,30
NaOH- 6,4 кг/т, pH-12,84	5,34	1,46	43,07	0,63	93,35	1,90	0,64
NaOH + Na ₂ SiO ₃ – (3,7+1,3 кг/т)	30,55	0,63	58,11	0,51	72,92	0,57	6,40
Na ₂ S+NaOH – (1,5+2,4 кг/т), pH 12,5	6,07	1,54	48,86	0,55	89,43	1,08	0,75
Na ₂ S+NaOH – (4,9+3,5 кг/т), pH 12,9	6,59	1,66	53,16	0,50	87,65	1,12	2,01
Na ₂ S+NaOH – (4,9+3,5 кг/т), pH 13*	6,87	1,61	55,23	0,48	86,48	1,12	2,01
Na ₂ S+NaOH + Na ₂ SiO ₃ – (2,8+4,4+3,0 кг/т), pH-12,4	47,89	0,60	36,60	0,15	69,56	2,90	6,13
Na ₂ S+NaOH + Na ₂ SiO ₃ – (4,9+3,5+3,3 кг/т), pH-13*	54,00	0,64	23,16	0,10	68,37	0,73	7,70
Na ₂ S+NaOH – (pH-13), пропарка 1 час + Na ₂ SiO ₃ пропарка 1 час* Расход – 4,7+3,3+3,2 кг/т	41,83	1,09	38,92	0,12	73,33	0,79	8,27

Примечания: Содержание в исходном черновом концентрате: WO₃ - 4,7%, P - 1,4%, CaCO₃ - 41,6%, S - 0,63%; Извлечение в черновой концентрат от руды: WO₃ – 95%, P – 71%, CaCO₃ - 64%. Выход питания пропарки составляет 7,1 % от руды.

*Проведено три перечистки после пропарки. По стандартной схеме две перечистки WO₃ к-та.

Согласно данным таблицы следует, что получить кондиционное качество концентрата из черного концентрата, на поверхности минералов которого сорбирован олеат-ион, в среде сернистого натрия и щелочи (pH-13, расход 62-43 кг/т питания пропарки) без силиката натрия не удалось. Проведено три перечистки пропаренного концентрата. Низкая степень концентрации шеелита 1,46 обусловлена агрегативной устойчивостью пульпы после термообработки. Извлечение шеелита 86,5 %, апатита 69 %, кальцита 80,1 %. Введение жидкого стекла 3,3 кг/т в термообработку обеспечило повышение качества конечного концентрата после трех перечисток до 54 % WO₃, извлечение шеелита 68,4 %, апатита 2,7 %, кальцита 3,4 %. Лучшие результаты серии получены по стандартной технологии селекции в среде жидкого стекла. Выделен кондиционный концентрат марки КШ-4 с извлечением 80,6 %, апатита-4,0 %, кальцита 5,7 %, расход силиката натрия 67 кг/т питания пропарки.

Ранее выполненными исследованиями [8, 9], было показано, что флотация кальциевых минералов в перечистных операциях связана с количеством собирателя, удерживаемого поверхностью минералов. Промышленная жидкая фаза пульп после термообработки содержит 7-3 мг/л олеат-иона и 40-25 г/л жидкого стекла, pH 11-11,5. Основным анионом кремневой кислоты десорбирующим с поверхности Са-минералов олеат-ион в пропарке, является анион [HSiO₃⁻]. Повышение щелочности до pH 12-13 приводит к усилению влияния аниона [SiO₃²⁻] [10].

Прочность соединения Са-О1 определяется перераспределением энергии между лигандами: олеат-ионом и анионом кристаллической решетки. Наиболее эффективно жидкое стекло десорбирует собиратель и активно сорбируется на поверхности минералов, образующих менее прочные связи с олеат-ионом: кальците, пироксене, кварце, подавляя флотацию минералов, которые определяют качество шеелитового концентрата. Попытки усилить депрессию минералов пустой породы при термообработке сопровождаются ростом десорбции олеат-иона и с поверхности шеелита. При обогащении сильнокарбонатных шеелитовых руд наиболее перспективны реагентные режимы, усиливающие депрессию вредных кальцийсодержащих минералов на первой стадии флотации - в коллективном цикле [11, 12]. Предложенное решение возможности повышения степени депрессии

кальцита в работе [1] при повышении флотоактивности шеелита за счет роста сорбции собирателя в пропарке с помощью сернистого натрия, не имеет под собой физико-химического обоснования.

Авторы выражают благодарность коллективу исследовательской лаборатории Приморской обогатительной фабрики.

Список использованных источников

1. Jianhua Kang, Yuanchao Liu, Suitam Ahmed Khoso ect. Significant improvement in the scheelite heating flotation with sodium sulfide // Minerals. 2018. V. 8. №12.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Изд. Химия, 1979. 480 с.
3. Абрамов А.А., Леонов С.Б. и др. Химия флотационных систем. М.: Недра. 1982
4. Классен В.И. и др. Введение в теорию флотации. М. Госгортехиздат. 1959.
5. Сазерлейд К., Уорк И. Принципы флотации. М. .1958. 411 с.
6. Эйгелес М.А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. М.«Недра».1977.
7. Сорокин М.М. Химия флотационных реагентов. Пенообразователи и регуляторы среды. – М.: Изд. дом МИСиС, 1979. – 124 с.
8. Шепета Е.Д. Разработка метода селективной десорбции собирателя с поверхности кальциевых минералов и технологии флотации тонкозернистой фракции шеелита из вольфрамовых руд месторождений «Восток-2»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук /МИСиС. М. 1987.
9. Сорокин М.М., Шепета Е.Д., Куваева И.В. Разработка оптимальных условий доводки шеелитовых концентратов с повышенным содержанием апатита. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1986. №6. С.8-11.
10. Сорокин М.М. Флотация. Модификаторы. Физические основы. Практика. Учеб.пособие. М.: Изд. Дом МИСиС. 2016. 372с.
11. Саматова Л.А., Шепета Е.Д., Киенко Л.А. Кинетика флотации кальциевых минералов при обогащении комплексных шеелитовых руд //В сб.: Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья, 2011. С.505-509.
12. Шепета Е.Д., Игнаткина В.А., Саматова Л.А. Повышение контрастности свойств кальцийсодержащих минералов при флотации шеелит-карбонатных руд. //Обогащение руд 2017. №3 (369). С.41-48.

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЯМОЙ ФЛОТАЦИИ АПАТИТА

Голец М.¹, Смолко Шварцмайер Н.¹, Нордберг Х.¹

¹Nouryon Surface Chemistry AB, Stenungsund, Sweden, e-mail: mikhail.golets@nouryon.com

Abstract. Collectors for the direct flotation of apatite were developed. The amino acid-based anionic collector MD 20797 in the mixture with ethoxylated nonionic surfactants allowed reducing the dosage by ~37 wt-% and showed same performance as the currently used nonylphenol ethoxylates. Meanwhile, the use of ethoxylated alkyl pyro-phosphate MD 20906 resulted in increased by 4.5% P₂O₅ recovery comparing to the ethoxylated alkyl mono-phosphate keeping the high quality of the final apatite concentrate (grade = 39%).

Фосфор необходим при производстве фосфатных удобрений и очень важен в химической и фармацевтической промышленности. Он также применяется в металлургии, пищевой промышленности, при производстве с/х кормов, косметики и керамики. Прямая флотация апатита – процесс, помогающий снизить содержание минералов пустой породы (кварц, глинозем, полевошпат, кальцит и доломит) и достичь требуемого качества P₂O₅ в концентрате >30%. Ввиду зачастую бедного или проблемного питания флотации вместе с основным собирателем жирной кислотой талового масла (ЖКТМ) применяют добавки-регуляторы, позволяющие улучшить флотацию сложных, тонковкрапленных и техногенных руд. Регуляторы увеличивают спектр действия и общую эффективность собирательной смеси, стабилизируют процесс флотации в оборотной воде повышенной жесткости и при частом изменении качества питания [1-6]. В частности, данные добавки диспергируют мыла ЖКТМ, образующиеся в жесткой оборотной воде. Кроме того, данные регуляторы также улучшают адсорбцию смесей ионных/неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВов) на границе раздела твердое тело/жидкость благодаря взаимодействию алкильных

радикалов и, следовательно, способствуют увеличению селективности всей собирательной смеси, росту качества и извлечения [3-4].

Компания Нурион является глобальным лидером с более чем 50 летним опытом в области исследований, разработок и применения эффективных флотореагентов для флотации апатита и других руд.

В данной работе приводятся результаты лабораторных опытов по флотации апатита с новыми реагентами MD 20797 (реагент на основе аминокислот) и MD 20906 (реагент на основе пирофосфорного эфира). В работе новые реагенты сравниваются со стандартными (оксиэтилированный нонилфенол и монофосфорный эфир).

Для флотоопытов с применением MD 20797 использовалась магнетит-апатитовая руда с содержанием P_2O_5 равным 8.7%. Результаты лабораторных флотаций представлены в таблице 1. ЖКТМ и оксиэтилированный нонилфенол (ОНФ) использовались в качестве стандартной собирательной смеси. Широко известно, что расход реагентов при флотации апатита в жесткой воде намного выше, чем в мягкой. В основном это связано с образованием труднорастворимых солей кальция и магния с жирными кислотами.

Таблица 1 - Результаты прямой флотации апатита, полученные при использовании ЖКТМ / MD 20797 / оксиэтилированный неионогенный ПАВ в сравнении с ЖКТМ / ОНФ (расход ЖКТМ в обоих случаях – 220 г/т).

Расход, г/т		Пенный продукт перерешетки 2		Извлечение P_2O_5 , %
ОНФ (стандарт)	MD 20797/ оксиэтилированный неионогенный ПАВ	Качество P_2O_5 , %	Содержание MgO, %	
263.3	-	37.05	1.36	75.23
-	164	36.90	1.39	75.21

Существует несколько способов уменьшения влияния ионов жесткой воды на свойства жирной кислоты. Один из них, как уже упомянуто выше, добавка неионогенного ПАВа [7], а другой – ввод анионных добавок. Синтетический анионный собиратель на основе аминокислот, входящий в состав MD 20797, является нечувствительным к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+} . Данная особенность позволила снизить чувствительность всей собирательной смеси (ЖКТМ/ MD 20797/ неионогенный ПАВ), что положительно сказалось и на ее расходах.

Результаты опытов флотации показывают, что MD 20797 в сочетании с оксиэтилированными неионогенными ПАВами продемонстрировал показатели схожие с ОНФ, но при этом требовал на ~37% меньшего расхода. Содержание MgO с новым реагентом составило менее 2.0%, что является критическим требованием при последующем производстве фосфорной кислоты из апатитового концентрата. Выходы пенных продуктов были сопоставимы между сравниваемыми реагентами (17.34 и 17.51% для ОНФ и MD 20797/ оксиэтилированный неионогенный ПАВ, соответственно). Известно, что ионные ПАВы обладают высокой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Данное явление объясняется силами взаимного отталкивания заряженных функциональных групп.

В последние десятилетия было опубликовано множество исследований нового класса “Гемини” ПАВов [8, 9]. Они состоят из двух молекул поверхностно-активных веществ, соединенных спейсерной группой.

Структура спейсерной группы и гидрофобной части может варьироваться. “Гемини” ПАВы демонстрируют до сотого порядка меньшие величины ККМ в сравнении с обычными мономерными ПАВами с такой же гидрофобной частью (рисунок). MD 20906 является представителем семьи “Гемини” ПАВов и принадлежит классу пирофосфатов [9].

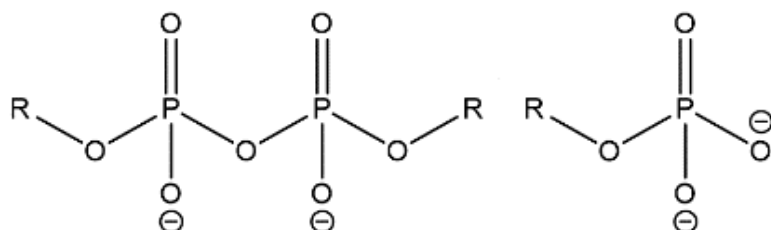


Рисунок. Слева – диалкил пирофосфат (“Гемини” ПАВ), справа – моноалкил монофосфат (мономерный ПАВ)

Для флотоопытов с MD 20906 использовалась апатит-нефелиновая руда с содержанием P_2O_5 равным 12.1%. Реагент алкил пирофосфат MD 20906 был более эффективен в операциях перерешетки с

дальнейшим получением высококачественного концентрата (качество = 39%) с приростом извлечения на 4.5%, в сравнении с алкил монофосфатом что говорит о большей селективности нового реагента MD 20906.

Новые «Гемини» ПАВы позволяют увеличить селективность флотации сложных апатитовых руд (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты флотации апатит-нефелиновой руды, полученные с оксиэтилированными алкил фосфорными эфирами после двух перечисток

ПАВ	P ₂ O ₅	
	качество %	извлечение %
алкил монофосфат	39.0	88.5
алкил пирофосфат (MD 20906)	39.0	93.0

*расход собирательной смеси 100 г/т

При прямой флотации магнетит-апатитовой руды, анионный реагент-регулятор MD 20797 на основе производных аминокислот в смеси с оксиэтилированными неионогенными ПАВами позволил снизить расходы на ~37% при равных показателях процесса в сравнении с оксиэтилированным нонилфенолом. Оксиэтилированный алкил пирофосфат MD 20906 при флотации апатит-нефелиновых руд повысил извлечение P₂O₅ на 4.5%, в сравнении с оксиэтилированным алкил монофосфатом.

Список использованных источников

1. Sis, H.; Chander, S. Reagents Used in The Flotation of Phosphate Ores: A Critical Review, Miner. Eng. 2003, 16, 577.
2. Abouzeid, A.-Z.M. Upgrading of Phosphate Ores, a Review, Powder, 2007, 19, 92.
3. Ivanova V.A., Mitrofanova G.V. Development of New Flotation Reagents - The Way of Rising the Efficiency of Non-Sulphide Ores Benefication, Obogashenie Rud, Gornii Journal 2010, 9, 73.
4. Hughes, C.V. Enhanced Flotation Reagents for Benefication of Phosphate Ores, US Pat. 5.963.838, to Custom Chemicals Corporation, New York, N.Y. (US), Oct 1997.
5. Santos, M.A.; Santana, R.C.; Capponi, F.; Ataide, C.H.; Barroza, M.A.S. Effect of Ionic Species on The Performance of Apatite Flotation, Sep. Purif. Technol. 2010, 76, 15.
6. Stellner, K.L.; Scamehorn, J.F. Hardness Tolerance of Anionic Surfactant Solutions. 2. Effect of Added Nonionic Surfactant, Langmuir 1989, 5, 77.
7. Stellner, K.L.; Scamehorn, J.F. Hardness Tolerance of Anionic Surfactant Solutions. 2. Effect of Added Nonionic Surfactant, Langmuir 1989, 5, 77.
8. Menger, F. M., Littau, C. A., 1993. «Gemini» Surfactants; A New Class of Self-Assembling Molecules. J. Am. Chem. Soc. 115, 10083-10090.
9. Hait, S. K., Moulik, S. P., 2002. «Gemini» Surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. Current Science. 82, 9, 1101-1111.

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ. ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ АПАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД.

Лебедок А.В.¹, Маркворт Л.²

¹ООО «Хацемаг Аллминерал», Москва, Россия; e-mail: lebedokart@mail.ru

²Allmineral Aufbereitungstechnik GmbH & Co. KG, Дюссельдорф, Германия

Abstract. The evaluation of the use of pneumatic flotation machines allflot in the conditions of apatite flotation. Flow-sheet and water-balance performance indicators of the flotation section are determined, which are achievable with the modernization of the equipment design of the process.

Для снижения потерь полезного компонента P₂O₅ с технологическими хвостами флотационного обогащения, учитывая постепенное снижение содержания апатита в добываемых рудах, которое требует увеличения объема переработки руды, для производства 1 т концентрата [1] появляется необходимость рассмотрения возможных эффективных технологий на перспективу.

В течении 14 дней в рамках поисковых научно-исследовательских работ Кировского филиала АО «Апатит» в условиях реального производства АНОФ-3 на непрерывных технологических потоках были проведены опытно-промышленные испытания пневматической (эжекторной) флотационной машины allflot [2]. Некоторые точки испытываемых переделов приведены на рисунке 1.

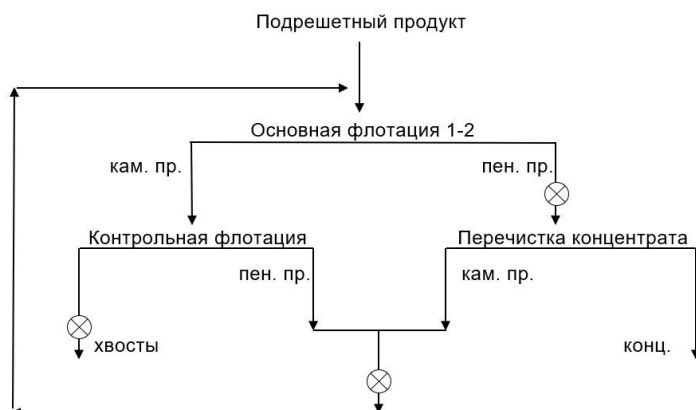


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема апатитовой флотации испытаний машины allflot

Данный тип флотокамер был разработан и впервые применен на медном (Cu) месторождении более 30-ти лет назад. Сегодня сердце машины аэратор-гибрид имеет адаптивную конструкцию позволяющую интенсивно растворять в пульпе окружающий воздух при отклонениях потока на аэратор $\pm 20\%$, без изменения параметров и эффективности процесса флотации. Регистрация патента №302018112938.2/07 от 2019 г.

Подготовленная пульпа, смешанная с собирательной смесью (С.С.), подается по пульпопроводу из агитационной емкости посредством шламового насоса (скорость движения пульпы на аэратор-гибрид составляет 9,4 м/сек) [3]. Под действием наклонных поперечных сил, создаваемых энергией струй пульпы, происходит захват окружающего воздуха, при проходе через сопло происходит интенсивное растворение воздуха в пульпе, насыщенная пульпа движется по внутренней трубе вертикально вниз и выходит через планетарный распределитель вверх. Пузырьки воздуха, обладающие широким спектром размеров, а именно сверхмелкие пузырьки [4], покрытые гидрофобными частицами, поднимаются вверх и образуют на поверхности высокоминерализованный пенный слой, который отводится в пенный карман, огибающий флотационную камеру по окружности. Гидрофильные частицы разгружаются в нижней части флотационной камеры. Процесс флотации осуществлялся в одну стадию обогащения (в открытом потоке).

Для каждого из продуктов обогащения проводилась серия тестов, **всего 72**, при различных режимах без подачи и с подачей реагента, а также разных подборках оптимальных параметров работы флотомашин. По заготовленной матрице производился отбор проб, которые подвергались сушке разделке и направлялись на химический анализ. Использовалась система капиллярной промывки пенного продукта [5]. Фиксировались все параметры работы флотомашин allflot: содержание твердого в продуктах обогащения, температура среды, pH среды, производительность по исходному питанию, глубина пенного слоя, количество воздуха, поступающего на аэратор (аэратор самовсасывающего типа), расходы реагентов.

Выполненная работа подтвердила возможность получения кондиционного флотационного апатитового концентрата ($\geq 39,0\% P_2O_5$) на машине allflot в одну стадию без добавления реагента и с использованием экономически эффективного аэратора самовсасывающего типа [6]. Подтверждена высокая селекция крупных частиц P_2O_5 (таблица 1). Впервые на флотомашине allflot была опробована капельная система промывки пенного продукта.

Таблица 1 - Гранулометрические характеристики продуктов обогащения allflot.

Отбор	Наименование продукта	+0,16 мм, %	Содержание классов, %					
			> 0,32	> 0,2	> 0,16	> 0,071	> 0,04	< 0,04
0804	Питание фл.	47,8	12,5	23,2	12,1	26,9	8,4	16,9
	Пенный пр	57,2	19,4	26,9	10,9	22,3	7,5	13,0
	Пром/пр	36,5	9,3	17,1	10,1	26,4	23,8	13,3
1004	Питание фл.	37,6	7,5	21,4	8,7	31,7	13,3	17,4
	Пенный пр	41,9	8,9	24,4	8,6	30,2	14,0	13,9
	Пром/пр	38,6	8,8	21,6	8,2	30,1	11,4	19,9

Средние показатели обогащения пенного продукта основной флотации приведены в таблице 2, с визуализацией зависимости извлечения и содержания P_2O_5 (рисунок 1).

Согласно программы испытаний проверялась также возможность применения allflot и для флотации камерного продукта контрольной апатитовой флотации. Сводные показатели и зависимости представлены в таблице 3 и на рисунке 2. Дофлотация камерного продукта контрольной операции с помощью машины требует дополнительного изучения, пенный продукт которой почти соответствует содержанию P_2O_5 в исходном питании. Можно отметить, что данная операция потенциально позволяет снизить потери P_2O_5 до 2 %, вернув их обратно в процесс.

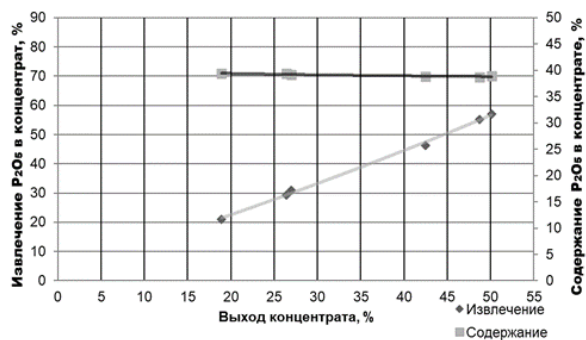


График 1. Зависимость извлечения и содержания P_2O_5 от выхода концентрата на пенном продукте основной флотации, при работе пневматической машины в одну стадию

Таблица 2. Средние показатели обогащения пенного продукта основной флотации (6 тестов)

Содержание P_2O_5 , %			Выход концентрата, %	Извлечение, %
Флотомашина allflot – 1 стадия				
питание	концентрат	пром.продукт		
34,84	39,08	32,22	38,19	42,84

Согласно программы испытаний проверялась также возможность применения allflot и для флотации камерного продукта контрольной апатитовой флотации. Сводные показатели и зависимости представлены в таблице 3 и на рисунке 2.

Таблица 3 - Средние показатели обогатимости камерного продукта контрольной апатитовой флотации (6 тестов).

Содержание P_2O_5 , %			Выход концентрата, %	Извлечение, %
Флотомашина allflot – 1 стадия				
питание	концентрат	пром.продукт		
1,32	10,79	0,79	5,30	43,32

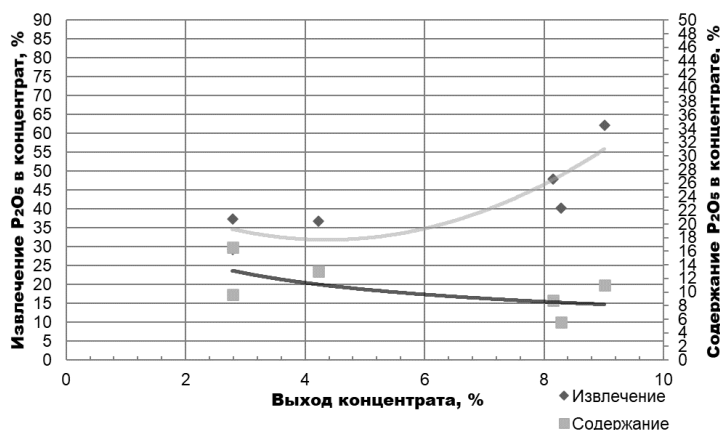


График 2. Зависимость извлечения и содержания P_2O_5 от выхода концентрата на камерном продукте при работе пневматической машины в одну стадию

Необходимо отметить целесообразность применения системы капиллярного промыва пенного продукта, ситовые характеристики с распределением классов P_2O_5 приведены на рисунке 3.

Совокупность данных параметров позволяет провести анализ, рассчитать баланс и производные показатели работы allflot, которые используются для выбора флотомашин больших типоразмеров

(масштабирование) для разных операций технологической схемы с предоставлением гарантий на технологию от производителя allmineral. При масштабировании исключается использование каких-либо коэффициентов за счет того, что во всех типоразмерах allflot струя потока пульпы идентична и с одинаковыми силами проходит интенсивную обработку и растворение в ней воздуха. На основе результатов ОПИ был рассчитан баланс апатитового цикла с применением allflot.

Выводы: Из руды с массовой долей P_2O_5 около 12,0%, с применением allflot получен кондиционный флотационный апатитовый концентрат при технологическом извлечении 95,3%. Флотомашина allflot показала возможность флотации крупного по фракционному составу материала за счет использования капиллярной отмывки пенного продукта. Показана возможность потенциальной технической модернизации флотационного процесса за счет применения современной и эффективной технологии пневматической флотации allflot в условиях АНОФ-3. Установлена возможность увеличения нагрузки на отделение флотации при повышении извлечения без изменения существующих цеховых площадей.

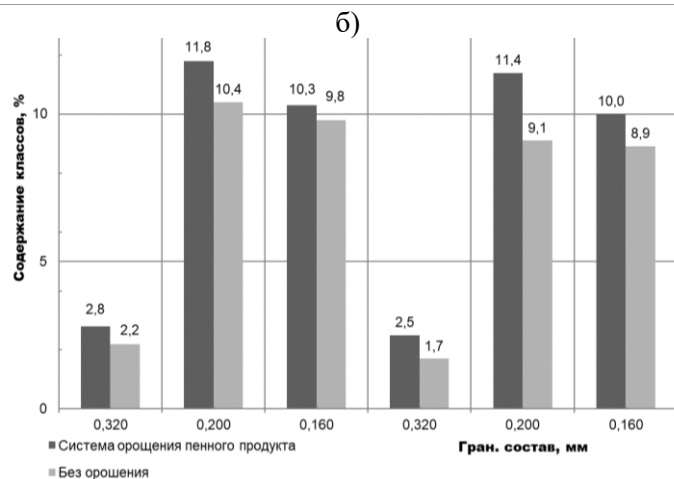
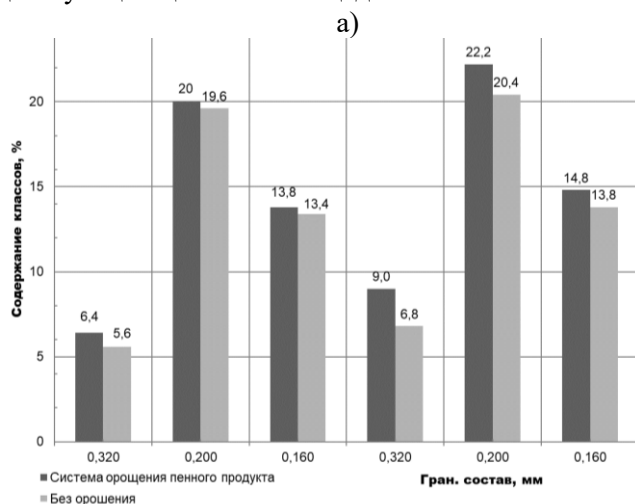


Рисунок 3. Распределение содержания классов P_2O_5 в концентрате allflot по классу +0,16мм:
а) камерный продукт колонной операции; б) объединенный пенный продукт контрольной флотации и камерный продукт первой перечистки

Авторы выражают признательность и благодарность, менеджменту и специалистам АНОФ-3 за профессионализм и предоставление необходимых технических условий для полноценных ОПИ.

Список использованных источников

1. Калугин А.И., Иванычев С.В., Левин Б.В. Современное состояние и новые тенденции переработки апатит-нефелиновых руд и производства высококачественной продукции в АО «Апатит». Горный журнал. 2019. № 9.
2. Maurice C. Fuerstenau., Graeme J. ect. Froth flotation a century of innovation. Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.(SME). 2009. С.80-81.
3. Лавриненко А.А. Современные флотационные машины для минерального сырья. Горная техника: каталог-справочник. СПб: Издательский дом «Славуч», 2008 г.

4. Лебедев А.В. Использование технологии Pneuflot® для флотации тонкого золота и шламов борогипса. Обогащение руд. 2018. №4. С.17-20.
5. Чистяков А.А., Ковалев В.Н., Галютин А.Ю. и др. Полупромышленные испытания флотомашины Jameson Cell на золотоизвлекательной фабрике ОАО «Ресурсы Албазино» // Обогащение руд. 2014. №4. С. 24-25.
6. Лебедев А.В., Маркворт Л. Переработка минерального сырья техногенных месторождений с применением высокоэффективных технологий // Рациональное освоение недр. 2020. №1. С. 69.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ РЕАГЕНТНЫХ РЕЖИМОВ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ *

*Иванова В.А., Таран А.Е., Перункова Т.Н., Митрофанова Г.В.
Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

Abstract. The authors have defined the optimal compositions and methods for the use of hydroxyethylated compounds (isononylphenols and aliphatic alcohols) as regulators of selective apatite flotation, which increase the technical and economic indicators and environmental safety of the apatite concentrate production from the Kovdor ores.

Флотационная технология переработки бадделеит-апатит-магнетитовых руд Ковдорского месторождения включает разделение комплекса минералов, близких по своим флотационным свойствам – апатита, кальцита, доломита. Высокое содержание в оборотной воде ионов жесткости (до 60 мг/л) является дополнительным негативным фактором при флотации с использованием жирнокислотного собирателя. Для решения этой проблемы на практике используют реагенты - регуляторы из класса оксиэтилированных соединений – этоксилаты алкилфенолов и спиртов. Эффективность их использования обусловлена известным фактом синергии совместного действия оксиэтилированных соединений и карбоксильного собирателя [1].

Оксиэтилированные соединения, как правило, представляют собой технические продукты, в состав которых входит набор гомологов с различным количеством этокси-групп. Соотношение гидрофильных групп и гидрофобной части молекулы (ГЛБ) определяет свойства рассматриваемых соединений при флотации.

Проведено исследование влияния реагентов Неонол АФ 9-п со степенью оксиэтилирования (п) в интервале 2-10 на селективную флотацию апатита из отличных по составу проб апатит-карбонат-силикатной руды с различным модулем карбонатности ($M_k=1,06; 1,75; 2,16$). Полученные результаты показали, что добавка Неонол АФ 9-2 способствует увеличению выхода пенного продукта второй перечистки, но не обеспечивает требуемого качества концентрата, содержание P_2O_5 в нем не превышает 26,6%. В то же время применение Неонолов АФ 9-4, АФ 9-6, АФ 9-10 позволяет получать концентраты с содержанием 37,3-39,6% P_2O_5 , флотационная пена при этом становится более минерализованной и легко разрушаемой [2].

Учитывая, что модификации Неонолов АФ 9-4 и АФ 9-6 в отличие от АФ 9-2 обладают высокой селективностью действия при флотации апатита, изучена возможность применения каждого из них в виде монорегулятора или в составе фабричного регулятора (Б₂₅₉/АФ 9-10) взамен реагента Б₂₅₉ (оксиэтилированный алкилфенол с двумя этокси-группами).

Результаты лабораторных испытаний (таблица 1) показали возможность получения близких технологических показателей при использовании АФ 9-4 и АФ 9-6 как монорегуляторов взамен регулятора фабричного состава. Эти реагенты характеризуются близким действием на селективность флотации различных по составу руд, причем в большей степени это проявилось на руде с высоким модулем карбонатности (M_k).

Проведенными опытно-промышленными испытаниями подтверждена возможность применения Неонол АФ 9-4 как в виде монорегулятора, так и взамен Б₂₅₉ в составе фабричной смеси регуляторов, что явилось основанием для проведения промышленных испытаний. Промышленные испытания проводили на секциях участка флотации АБОФ АО «Ковдорский ГОК». Испытывали смеси АФ 9-4/АФ

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 17-45-510867 р-а

9-10 с соотношением 60/40 и 50/50 и АФ 9-4 как монорегулятор. Результаты сравнивали с работой секций в фабричном режиме (таблица 2), включающем применение регулятора Б₂₅₉/АФ 9-10. В период испытаний содержанием Р₂О₅ в питании флотации и Мк колебались в интервале 8,3-12,1% и 0,83-1,40 соответственно. По результатам испытаний подтверждена эффективность применения в составе фабричной смеси регуляторов реагента Неонол АФ 9-4.

Показана возможность повышения извлечения Р₂О₅ в апатитовый концентрат на 1-1,5 % и снижения удельного расхода регулятора на ~35% при близких расходах других реагентов. Применение АФ 9-4 как монорегулятора взамен фабричной смеси Б₂₅₉/АФ 9-10 не дало положительных результатов: при получении близких по содержанию Р₂О₅ концентратов (37,3-37,4 %) извлечение ниже на 1,6 %.

Таблица 1- Результаты флотации руды в открытом цикле на фабричной воде (ионы жесткости ~60 мг/л) с использованием реагентов Неонол АФ 9-4 и АФ 9-6.

Регулятор	Концентрат, %			ε Р ₂ О ₅ (38 % Р ₂ О ₅), %
	β _{Р₂О₅}	β _{МgO}	ε Р ₂ О ₅	
Питание: 10,2 % Р ₂ О ₅ , Мк=0,47; расход, г/т: 150 – ЖКТМ, 100 – регулятор				
Б ₂₅₉ /АФ 9-10 40/60	39,88	1,31	63,6	69,2
АФ 9-4/АФ 9-10 40/60	39,00	1,37	66,9	69,9
АФ 9-4/АФ 9-10 50/50	39,36	1,40	66,8	70,9
АФ 9-4	39,45	1,64	66,2	70,6
АФ 9-6	39,69	1,20	66,8	71,8
Питание: 9,9 % Р ₂ О ₅ , Мк=0,91; расход, г/т: 120 – ЖКТМ, 100 – регулятор				
Б ₂₅₉ /АФ 9-10 40/60	35,94	2,54	78,1	71,9
АФ 9-4/АФ 9-10 40/60	36,38	2,36	70,6	68,7
АФ 9-4/АФ 9-10 60/40	37,58	1,91	69,2	70,9
АФ 9-4	37,13	2,03	70,2	70,6
АФ 9-6	39,04	1,61	63,2	69,3
Питание: 9,4 % Р ₂ О ₅ , Мк=1,76; расход, г/т: 150 – ЖКТМ, 140 – регулятор				
Б ₂₅₉ /АФ 9-10 40/60	36,18	1,53	74,9	72,4
АФ 9-4	36,85	1,38	76,0	75,6
АФ 9-6	37,70	1,28	75,1	77,2

Таблица 2- Результаты промышленных испытаний применения регулятора АФ 9-4

Этап испытаний	Питание флотации		Расход регулятора, г/т	Апатитовый концентрат, %			ε Р ₂ О ₅ (37 % Р ₂ О ₅), %
	Р ₂ О ₅ , %	Мк		β _{Р₂О₅}	β _{МgO}	ε Р ₂ О ₅	
Фабричный режим: регулятор Б ₂₅₉ /АФ 9-10							
1	10,6	0,92	227	37,5	1,99	79,5	81,0
2	10,1	1,00	230	37,6	1,85	79,0	80,8
3	10,6	1,24	239	37,0	2,25	79,0	79,0
Испытуемый режим: регулятор АФ 9-4/АФ 9-10							
1	10,6	0,92	166	37,7	1,97	81,0	83,1
2	10,2	1,13	149	37,2	1,95	80,0	80,6
3	10,0	1,25	148	37,2	2,10	80,0	80,6

Ранее выполненными исследованиями [3] показана идентичность физико-химических, поверхностных свойств и флотационного действия в качестве регуляторов селективной флотации апатита этоксилатов изононилфенолов (неонолы) и алифатических спиртов состава С₁₂-С₁₄ (синтанолы). Оксипропилированные спирты (ОС-п) ОС-3 и ОС-4 при испытании в лабораторных условиях в сравнении с фабричным регулятором Б₂₅₉/АФ-9-10, как монореагенты и как заменители Берол 259, обеспечили получение сравнимых технологических показателей. При использовании ОС отмечено несколько большее пенообразование в операциях флотации, особенно на силикатной пробе (Мк=0,47), что может сказаться положительно при промышленной флотации (таблица 3).

Проведены укрупненные испытания ОС-4 взамен фабричного регулятора Б₂₅₉/АФ 9-10, на установке Ковдорского ГОКа производительностью 250 кг/час, технологическая схема которой моделирует схему секций участка флотации АБОФ. Флотация велась на фабричном питании (9,1-10,9

% P_2O_5 , $M_k=0,9-1,2$) и на оборотной воде, поступающей с хвостохранилища (II поле), содержащей в среднем, мг/л: $Ca^{2+} - 27,3$, $Mg^{2+} - 26,5$.

Полученные результаты подтвердили возможность применения ОС-4 как монорегулятора взамен фабричной смеси регуляторов Б₂₅₉/АФ 9-10 без снижения технологических показателей. Получены концентраты с содержанием 37,2 % P_2O_5 , 1,54% MgO (фабричный режим) и 36,7% P_2O_5 и 1,66 % MgO (испытуемый режим) при извлечении соответственно 78,8 и 80,6%. Извлечение P_2O_5 в приведенные равные по качеству концентраты (37%) одинаково и составило 79,4 %. При сравнительно близких расходах соды, жидкого стекла и ЖКТМ удельный расход ОС-4 ниже по сравнению с фабричным на ~12%. Реагент ОС-4 – оксиэтилированные алифатические спирты, не содержат фенольную группировку, что определяет его нетоксичность и экологическую безопасность для окружающей среды. Реагент хорошо растворяется в воде и менее трудоемок в приготовлении.

Таблица 3- Результаты флотации руды с использованием реагентов ОС-3 и ОС-4

Регулятор	Концентрат, %			V пен.пр., см ³	
	$\beta_{P_2O_5}$	β_{MgO}	$\epsilon_{P_2O_5}$	ОФ	Концентрат
Питание: 10,2 % P_2O_5 , $M_k=0,47$; расход, г/т: ЖКТМ – 140, регулятор – 110					
Б ₂₅₉ /АФ 9-10 40/60	39,95	0,94	59,0	450	80
ОС-3	39,50	1,44	62,3	750	90
ОС-4	39,40	1,11	61,8	1130	90
ОС-3/АФ 9-10 40/60	39,35	1,15	61,7	870	95
ОС-4/АФ 9-10 40/60	39,57	1,12	64,0	1150	100
Питание: 10,2 % P_2O_5 , $M_k=2,25$; расход, г/т: ЖКТМ – 130, регулятор – 130					
Б ₂₅₉ /АФ 9-10 40/60	34,74	0,96	79,7	2360	175
ОС-3	34,19	1,10	78,8	2650	250
ОС-4	36,70	0,80	76,6	2500	125
ОС-3/АФ 9-10 40/60	36,31	0,84	78,0	2670	175
ОС-4/АФ 9-10 40/60	36,40	0,86	75,7	2700	150

Список использованных источников

1. Sis H., Chander S. Synergism in sodium oleate/ethoxylated nonylphenol mixtures // J.Dispersion Science and Technology. 2005. № 5. P.605-614
2. Иванова В.А., Митрофанова Г.В., Таран А.Е. Роль этоксилатов изонилфенола при селективной флотации труднообогатимого апатит-карбонатного минерального сырья // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли – формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов: сб. докл. конф. – СПб.: ООО «Реноме», 2014. Т.1. С.194-201.
3. Иванова В.А., Митрофанова Г.В., Перункова Т.Н. Сравнительная оценка действия оксиэтилированных алифатических и ароматических соединений при флотации кальцийсодержащих минералов // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья: матер. междунар. совещ. «Плаксинские чтения – 2015». Иркутск: РИЭЛ, 2015. С.189-192.

ФЛОТАЦИЯ АПАТИТОВОЙ РУДЫ ОЛЕАТОМ НИКЕЛЯ

Цицилина Д.М.

ФГБУН «Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия, e-mail: tsitsilinadm@mail.ru

Abstract. Studies of the collecting capacity of nickel oleate have been carried out. The effect of the obtained collector reagent on the flotation recovery of apatite ore was established.

Вещества, используемые в качестве реагентов-активаторов, весьма разнообразны, так как их действие зависит не только от минерального состава взвешенных веществ, но и от применяемого реагента собирателя. Например, ионы кальция служат активаторами кварца при флотации его с мылами, но являются подавителями в случае применения катионных ПАВ [1].

В работе [2] приводятся результаты флотации флюорита меченым осадком тридецилата кальция. Для флотации использовали искусственно полученные осадки различной дисперсности. Собирающую активность труднорастворимых олеатов различных металлов при флотации несulfидных минералов отмечают в [3]. Результаты экспериментов указывают на то, что осадки, представленные продуктами взаимодействия собирателя с солями металлов, обладают собирательными свойствами, которые практически не уступают собирательной активности раствора реагента.

На сегодняшний день установлено, что собирательная сила физически сорбированных производных форм собирателя — это мера воздействия растекающихся форм реагента, на объем жидкости, заключенный в прослойке, и доказан эффект удаления жидкости из прослойки между пузырьком газа и поверхностью извлекаемой минеральной частицы осадками собирателя. Собираательные свойства данных осадков, структурными элементами которых являются «катион металла – анион собирателя», объясняют механизмом работы физической формы сорбции реагента [4].

Согласно [5] флотационная активность реагента характеризуется критерием, представляющим собой мощность поверхностного потока физически сорбированных форм собирателя, который в свою очередь равен произведению скорости поверхностного потока на поверхностное давление указанных форм реагента.

Основной целью работы является исследование собирательной способности производных форм олеиновой кислоты – продуктов ее взаимодействия с солями никеля, взятых в различном соотношении исходных концентраций.

Исследуемые растворы готовили путем смешивания 0,1 М раствора олеата натрия с раствором сульфата никеля (II). Соотношение исходных концентраций (М) ионов никеля к олеат-ионам составило 1:2, 1:5, 1:10, 1:20.

Поверхностное натяжение растворов определяли с помощью тензиометра LAUDA MPT C. Поверхностное давление рассчитывали, как разность значений поверхностного натяжения воды и поверхностного натяжения полученных коллоидных систем (рисунок 1).

Методом скоростной съемки определили скорость растекания растворов в зависимости от времени (рисунок 2): каплю полученного раствора подавали на поверхность дистиллированной воды, ее распространение от точки соприкосновения с жидкостью и далее по всему фронту растекания фиксировали с помощью скоростной камерой Evercam 4000-16-с со скоростью 15000 кадров в секунду и разрешением 1280x176.

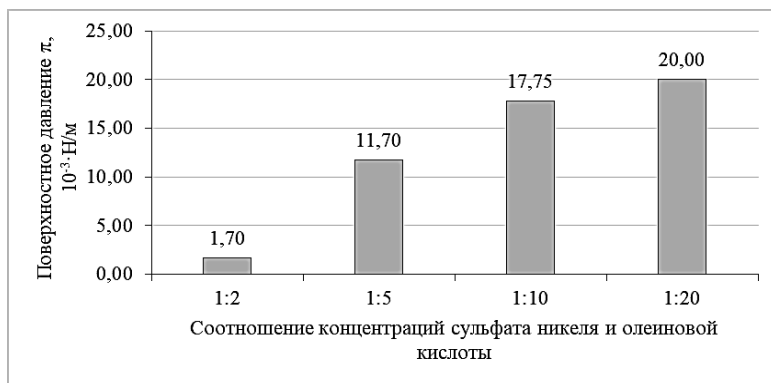


Рисунок 1. Поверхностное давление полученных растворов

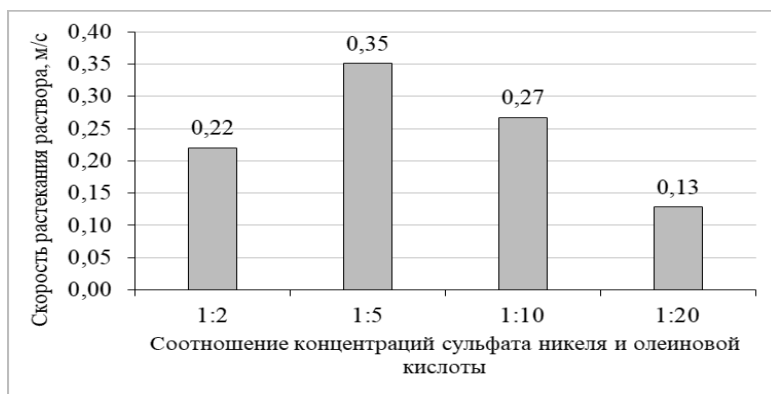


Рисунок 2. Скорость растекания полученных растворов

В опытах использовали апатитовую руду (г. Кировск). Ее химический состав приведен в таблице 1. Флотацию выполняли в лабораторной флотационной машине ФМП-Л1 с объемом камеры 0,5 л.

Таблица 1 - Химический состав апатитовой руды

Компонент	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SrO	MnO
Содержание, %	26,97	17,18	16,41	13,58	11,54	4,80	4,52	1,58	1,54	0,92	0,13

Крупность флотируемого материала: –71 мкм 50%. Масса навески руды – 200 г., расход олеиновой кислоты – 540 г/т.

На рисунке 3 приведены значения мощностей поверхностных потоков растворов, содержащих продукты взаимодействия олеиновой кислоты и сульфата никеля, взятых в различном соотношении исходных концентраций.

Результаты флотационных опытов (рисунок 4) указывают на возможность активации флотации апатитовой руды ионами никеля.

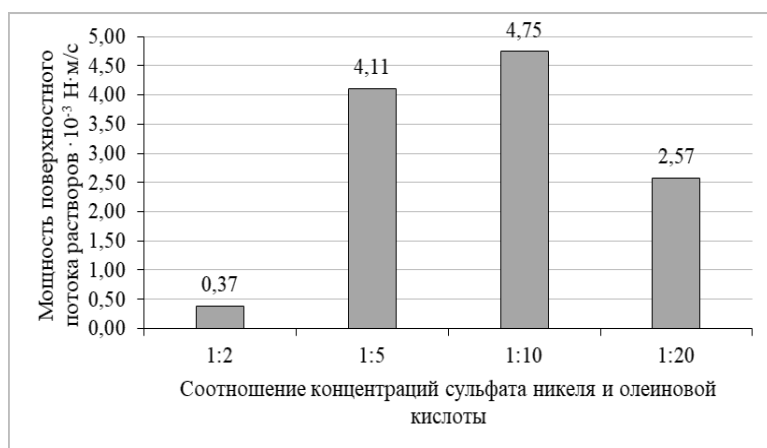


Рисунок 3. Мощность поверхностного потока полученных растворов

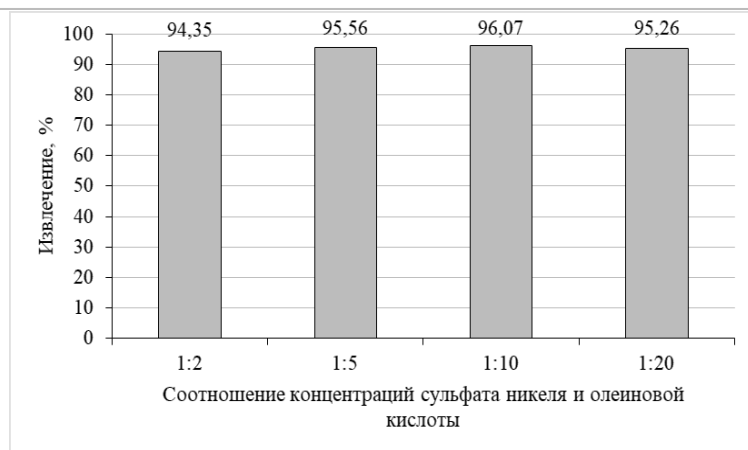


Рисунок 4. Показатели извлечение P₂O₅

Список использованных источников

1. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Кульский Л. А. -3-е изд. перераб. и доп. – Киев: Наук. думка. 1980. – 564 с.
2. Богданов О.С., Поднек А.К., Хайнман В.Я. и др. Вопросы теории и технологии флотации / Труды института «Механообр», 1959. - Л.: Механообр. – Вып. 124.
3. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. М.: Недра, 1964. С. 407.
4. Кондратьев С.А. Физическая форма сорбции реагента и ее назначение во флотации. – Новосибирск: Наука, 2018. – 184 с.
5. Кондратьев С.А. Механизм работы насыщенных жирных кислот как флотационных собирателей // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. 2016. №3. Т.2.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ФЛОТАЦИИ НЕФЕЛИНА ИЗ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Никитина И.В., Таран А.Е., Митрофанова Г.В.

Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

Abstract. The article presents the results of flotation separation of nepheline and dark-colored minerals by using several reagent regimes during flotation of apatite-nepheline ore from the Partomchorr and Olenii Ruchey deposits. The largest selectivity has been shown to be appeared in mixtures with participation of hydroxamic acids and polyalkylbenzenesulfonic acid. All the produced flotation concentrates require conditioning through magnetic separation.

Нефелин является вторым по значимости минералом апатит-нефелиновых руд, содержание которого варьируется от 20 до 70% [1]. На сегодняшний день основным продуктом переработки апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений является апатитовый концентрат. Производство нефелинового концентрата на предприятиях, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды, ввиду сокращения спроса либо снижено (АО Апатит), либо отсутствует (ОА СЗФК). Однако, интерес к нефелину, как второму после бокситов источнику сырья для производства глинозема [2], делает актуальным перспективную проработку вопроса выделения нефелина из руд переменного состава. Тенденция последнего времени – увеличение в переработке доли руды с высоким содержанием вторичных минералов, наличие которых оказывает негативное влияние на процесс флотации. Поскольку в результате гипергенных процессов сам нефелин подвергается разрушению, получение качественного нефелинового концентрата из такого типа руд может быть затруднено. За счет изменения нефелина в руде появляются глинистые минералы и гидрослюды, основными среди которых являются калиевые гидрослюды – либнерит и минералы группы монтмориллонита [3].

Месторождение «Олений Ручей» характеризуется наиболее сложным геологическим строением среди Хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд. Специфика строения месторождения вызывает неравномерность рудной массы, поступающей на обогащение, по минеральному и химическому составу [4]. В настоящей работе в качестве объекта исследований рассмотрена проба апатит-нефелиновой руды месторождения «Олений ручей» (АН), характерной чертой которой является достаточно большое содержание гидрослюды и других вторичных по нефелину минералов (таблица 1). Для сравнения была взята проба апатит-сфеновой руды месторождения Партомчорр (АС), высокое содержание в которой сфена и титаномагнетита можно было бы рассматривать как неблагоприятный фактор для выделения нефелина.

Таблица 1 - Минеральный состав проб руды

Содержание минералов, вес. %	Проба руды	
	АС	АН
Апатит	16,5	20,76
Нефелин	35,5	23,69
Полевые шпаты	4,0	15,13
Пироксены*	16,0	14,75
Сфен	15,5	2,74
Титаномагнетит	9,50	0,63
Ильменит	1,0	0,58
Слюды	1,5	6,27
Гидрослюды	0,3	6,81
Монтмориллонит	-	4,81
Прочие**	0,2	3,83
Сумма	100,0	100,0

Примечания:

*- Пироксены - амфиболы, эгириин, эгириин-авгит

** - Прочие- цеолиты, лампрофиллит, канкринит, содалит, эвдиалит- единичные зерна

На первом этапе, согласно существующей технологической схеме, из руды был выделен апатитовый концентрат. Хвосты апатитовой флотации дешламировали по классу 30 мкм. Выход

шламов составил 12,5% и 11 % для проб руды АС и АН соответственно (от исходной руды). Полученный продукт представлял собой питание нефелиновой флотации (таблица 2).

Для выделения нефелина их хвостов апатитовой флотации известно применение двух схем: обратная флотация с анионным собирателем в щелочной среде [5] и прямая флотация нефелина с использованием катионного собирателя в кислой среде [6].

Таблица 2 – Химический состав питания нефелиновой флотации

Наименование пробы	Содержание полезного компонента, %			
	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe _{общ}	TiO ₂
АН	0,28	17,42	7,50	3,00
АС	0,23	16,03	5,60	8,34

На первом этапе исследований нефелин выделяли методом обратной флотацией. Флотацию проводили с использованием оборотной воды в открытом цикле, включающем основную (ОФ) и контрольную (КФ) флотацию темноцветных минералов. Камерный продукт контрольной флотации представлял собой флотационный нефелиновый концентрат. Во всех опытах оптимальное значение pH=10-11 создавали с помощью NaOH. Для активации темноцветных минералов использовали хлорида кальция при расходе 25 г/т. Для выделения нефелинового концентрата опробовали три реагентных режима: СС1 – смесь листовного (70%) и хвойного (30%) талловых масел. Эта смесь традиционно используется в практике обогащения апатит-нефелиновых руд для получения нефелинового концентрата; СС2 – смесь 90% реагента ИМ-50, представляющего собой алкилгидроксамовые кислоты, и 10% дистиллированного таллового масла; СС3 – смесь 40 % реагента ПАБСК (полиалкилбезолсульфофосфорной кислоты) и 60 % СС1 (смесь талловых масел). Полученные результаты (таблица 3) показали, что смеси СС2 и СС3 характеризуются большей селективностью и полнотой разделения на обеих пробах руды по сравнению со смесью талловых масел.

Таблица 3 – Показатели выделения нефелинового концентрата.

Наименование продукта	Выход, %	Al ₂ O ₃ , %		TiO ₂		Расход реагентов в ОФ, г/т
		β	ε	β	ε	
Проба АН						
Питание флотации	100	18,02	100,0	3,17	100,0	СС1 -450
Σ пен. ОФ+ пен КФ темноцветных	61,6	13,98	47,8	4,73	92,0	
Флотационный нефелиновый к-т	38,4	24,50	52,2	0,66	8,00	
Питание флотации	100,0	17,16	100,0	3,08	100,0	СС2 -770
Σ пен. ОФ+ пен КФ темноцветных	41,6	7,26	17,6	6,57	88,8	
Флотационный нефелиновый к-т	58,4	24,22	82,4	0,59	11,2	
Питание флотации	100,0	17,81	100,0	3,12	100,0	СС3 -585
Σ пен. ОФ+ пен КФ темноцветных	44,6	7,15	17,9	6,40	91,0	
Флотационный нефелиновый к-т	55,4	26,40	82,1	0,51	9,0	
Проба СН						
Питание флотации	100,0	16,48	100,0	8,90	100,0	СС1- 550
пен. ОФ темноцветных	73,1	13,20	58,5	11,38	93,5	
Флотационный нефелиновый к-т	26,9	25,42	41,5	2,16	6,5	
Питание флотации	100,0	15,92	100,0	8,49	100,0	СС2 -1100
Σ пен.ОФ+пен КФ темноцветных	49,9	6,89	21,6	15,92	93,5	
Флотационный нефелиновый к-т	50,1	24,92	78,4	1,10	6,5	
Питание флотации	100,0	15,97	100,0	8,97	100,0	СС3 –500
Σ пен. ОФ+ пен КФ темноцветных	58,7	8,81	32,4	14,28	93,4	
Флотационный нефелиновый к-т	41,3	26,13	67,6	1,44	6,6	

При использовании в качестве собирателя смеси талловых масел значительная доля нефелина переходит в пенный продукт, его потери составляют 47-58%. Качество получаемых флотационных нефелиновых концентратов не соответствует требованиям по содержанию Al₂O₃. Для пробы апатит-сфеновой руды необходимое качество концентрата было достигнуто путем его сепарации в сильном магнитном поле при напряженности 6,5x10⁵А/м. Был получен концентрат с содержанием 28,6-28,8%

Al_2O_3 с выходом около 84 % от операции. Сепарация в аналогичных условиях флотационного нефелинового концентрата, полученного из пробы АН позволила повысить качество концентрата до 27,4-27,6% Al_2O_3 , что, по-видимому, связано с высоким относительным содержанием полевых шпатов в этой руде. Для разделения нефелина и полевого шпата может быть использована флотация катионными собирателями.

Список использованных источников

1. Корнеева У.В., Марчевская В.В. Проблемы обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений / Будущее Арктики начинается здесь. Сб. материалов II Всерос.научно-практич. конф. - Изд-во: МАГУ. -2018 г - С.53-62.
2. Сизяков В.М. Состояние, проблемы и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов // Записки Горного института. 2006. - Т. 169.- С. 16–22.
3. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М.: АН СССР, 1962. - 168 с.
4. Терещенко С.В., Марчевская В.В. и др. Комплексная рудоподготовка в технологии обогащения бедных апатит-нефелиновых руд //ГИАБ 2015. №1.
5. Сентемова В.А. Использование катионной флотации для получения высококачественных нефелиновых концентратов из апатито-нефелиновых руд с повышенным содержанием полевых шпатов // Обогащение руд. 2009. № 5.
6. Лыгач В.Н., Брыляков Ю.Е., Кострова М.А. Повышение эффективности нефелинового производства на АНОФ-II ОАО «Апатит» путем совершенствования реагентного режима обратной флотации нефелина //ГИАБ. 2007. №10. С. 365-369.

ОБОГАЩЕННЫЕ НЕФЕЛИНОВЫЕ ПОРОДЫ ГОРЯЧЕГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ - НОВЫЙ ВИД СЫРЬЯ ДЛЯ АЧИНСКОГО ГЛИНОЗЕМНОГО ЗАВОДА

Мухина Т.Н., Марчевская В.В.

Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, e-mail: vvm@goi.kolasc.net.ru

Abstract. The results of the goryachegorsk rocks dressing for technology development to produce commercial nepheline concentrates are presented. The nepheline concentrate produced by the magnetic-flotation flowsheet consists of a slime fraction and flotation concentrate. The alumina content in the nepheline concentrate is about 26.6%, the total Fe content is about 2%.

По масштабам производства и потребления алюминий занимает второе место среди металлов после сплавов железа, что связано с его универсальными свойствами: малой плотностью, высокой электропроводностью, пластичностью, механической прочностью, устойчивостью против коррозии, обусловившими его широкое применение во всех областях техники. Производство алюминия в мире из года в год увеличивается вслед за непрерывно растущим спросом на этот металл.

Основным сырьем для алюминиевой промышленности в мире являются бокситы, содержащие от 30 до 60% глинозема. Ограниченность запасов высококачественных бокситов в отдельных странах привела к необходимости использования для получения алюминия также других видов сырья.

В России из бокситов получают лишь около 60 % глинозема, остальные 40 % производят из нефелинсодержащих пород и концентратов. Содержание глинозема в нефелиновых породах составляет всего 20-30 %, однако наличие в них значительного количества щелочей позволяет получать из них попутно соду, поташ, портландцемент высоких марок.

При комплексной переработке нефелинового сырья и эффективной реализации всех продуктов глинозем, выработанный из нефелиновых пород, может конкурировать по себестоимости с произведенным из бокситов.

В настоящее время в России работают два комбината по производству глинозема из нефелинсодержащего сырья – Пикалевский и Ачинский. Сырьевой базой последнего являются нефелиновые породы Кия-Шалтырского месторождения.

По составу эти породы близки к нефелиновым концентратам хибинских апатит-нефелиновых руд и перерабатываются без предварительного обогащения. Однако запасы уникальных нефелиновых пород Кия-Шалтырского месторождения вскоре будут исчерпаны.

Перспективы развития сырьевой базы Ачинского глиноземного комбината связаны с Горячегорским месторождением, находящимся вблизи от Кия-Шалтырского рудника. Пониженное содержание глинозема в нефелиновых породах месторождения и высокое содержание окислов железа обуславливает возможность их переработки по промышленно освоенной схеме спекания только после предварительного обогащения.

Выполненными ранее исследованиями обогатимости нефелинсодержащих пород Горячегорского месторождения показана возможность получения нефелинового концентрата по магнитной, флотационной и комбинированной магнитно-флотационной схеме, причем по флотационной технологии получены более высокие технологические показатели. Основным недостатком разработанной технологии является большой фронт флотации, а также достаточно высокое содержание железа в концентрате - 3-4 %.

С целью разработки технологии получения нефелинового концентрата из руд Горячегорского месторождения в Горном институте КНЦ РАН проведены укрупненные лабораторные исследования на материале технологической пробы массой около 200 кг. Основными минералами пород являются нефелин (23 %), плагиоклазы (21%), пироксены (18%), цеолиты (14%), слюды (7%). В меньших количествах присутствуют канкринит, кальцит, каолинит, хлориты, апатит, магнетит, титанит, ильменит.

Из плагиоклазов наибольший вклад имеет анортит, содержание Al_2O_3 в котором даже выше, чем в нефелине, а содержание SiO_2 минимальное из всех распространенных плагиоклазов. Содержание основных компонентов составило, %: $Al_2O_{3общ}$ - 22,9; $Fe_{общ}$ - 6,1; Na_2O - 9,4; K_2O - 1,7; SiO_2 - 42,8; CaO - 7,6.

По результатам исследований наилучшие показатели обогащения получены с использованием магнитно-флотационной схемы, что обусловлено высоким содержанием пироксенов в исходном сырье.

Технологическая схема включала: измельчение породы до крупности -0,315 мм, операцию магнитной сепарации в слабом поле на барабанном сепараторе модели 237 СЭ (индукция магнитного поля 0,1 Тл), обесшламливание материала немагнитной фракции по крупности 30 мкм, основную флотацию темноцветных минералов. Флотация горячегорских пород проводилась в лабораторной машине Денвер 12 с рабочим объемом камер 1200 мл в слабо кислой среде (рН 6,3-6,6) при продолжительности 5 мин. В качестве реагента-собирателя использовали комбинированный анионный собиратель, в качестве депрессора нефелина и полевых шпатов - кремнефтористый натрий.

Получен нефелинсодержащий концентрат, состоящий из флотационного концентрата и шламов, содержащий 26,6 % $Al_2O_{3общ}$, 2,0 % $Fe_{общ}$, пригодный для производства глинозема. Извлечение $Al_2O_{3общ}$ в концентрат составило 88 %.

СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ НЕИОНОГЕННОГО И АНИОННОГО ПАВ ПРИ МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИИ И АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГАЗ- ЖИДКОСТЬ*

Женевская А.С.¹, Митрофанова Г.В.²

¹Мурманский государственный технический университет, г. Апатиты, Россия

²Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

e-mail: gera@goi.kolsc.net.ru

Abstract. Adsorption at the gas-air interface and micelle formation in binary solutions of ethoxylated alkyl phenol (AF 9-10 and AF9-6) and sodium oleate have been studied. The Ruben and Rosen equations were used to determine the interaction parameters and the composition of mixed micelles and adsorption layers depending on the initial solution composition. The authors have found out that the micelles and the adsorption layer at the interface are enriched in a nonionic component.

Неионогенные соединения нашли широкое применение в качестве дополнительных реагентов во флотационных методах обогащения. Известно, что использование смеси нескольких поверхностно-активных веществ, отличающихся по своим характеристикам и свойствам, оказывается более эффективным по сравнению с монособирателем. Проявляемые свойства и характеристики бинарных растворов отличаются от тех, что можно было бы ожидать при условии идеального смешения

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 17-45-510867 п-а

компонентов. Состав образующихся смешанных мицелл и адсорбционного слоя на границе раздела газ-жидкость отличен от состава исходного раствора [1]. Такое неидеальное поведение обусловлено неспецифическим взаимодействием между молекулами различных реагентов. Изучение этих процессов в бинарных растворах флотационных реагентов позволит определить соотношение, при котором проявляется максимальный синергизм их действия.

Проведена оценка синергетического эффекта в растворах анионного и неионогенного ПАВ - олеата натрия и оксиэтилированных алкилфенолов (АФ 9-н) со степенью оксиэтилирования $n=6$ и 10 . Для бинарных смесей ПАВ, взятых в мольных соотношениях АФ 9-н : ОIНа от 1:9 до 9:1 построены изотермы поверхностного натяжения. С помощью полученных зависимостей рассчитаны значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) бинарных растворов и концентрации реагентов, обеспечивающие заданное снижение поверхностного натяжения (σ).

С помощью ККМ растворов рассчитали состав смешанных мицелл, решая уравнение 1 согласно методу Рубена и Розена [2].

$$\frac{(x_1^m)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1^m C_1} \right]}{(1-x_1^m)^2 \ln \left[\frac{(1-\alpha_1) C_{12}}{(1-x_1^m) C_2} \right]} = 1 \quad (1)$$

где α_i и $(1-\alpha_i)$ – доли компонентов в бинарном растворе. В нашем случае α_1 – доля реагента АФ 9-н, $(1-\alpha_1)$ – доля олеата натрия; x_1 и $(1-x_1)$ – доли АФ 9-н и олеата натрия в мицелле; C_1, C_2 – значения ККМ АФ 9-н и олеата натрия; C_{12} – ККМ бинарного раствора.

Рассчитанные мольные доли ПАВ в смешанной мицелле позволяют определить значение параметра взаимодействия β_m между реагентами.

$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12}/(x_1^m C_1)]/[(1-x_1^m)^2] \quad (2)$$

Считается, что синергизм совместного действия существует, если β_m удовлетворяет двум условиям: $\beta_m < 0$ и $|\beta_m| > |\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)|$.

Расчет коэффициентов активности компонентов в смешанной мицелле

$$f_1^m = \exp[\beta_m(1-x_1^m)^2] \quad (3)$$

$$f_2^m = \exp[\beta_m(x_1^m)^2] \quad (4)$$

позволяет определить избыточную энергию Гиббса образования смешанных мицелл G_m^E :

$$G_m^E = RT(x_1^m \ln f_1^m + x_2^m \ln f_2^m). \quad (5)$$

Для сравнения в таблице 1 приведены ККМ смесей ($C_{12ид}$) и состав мицеллы ($x_{1ид}^m$), рассчитанные при условии идеального смешения [2,3]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{1-\alpha_1}{C_2}, \quad (6)$$

$$x_{1ид}^m = \frac{\alpha_1 C_2}{\alpha_1 C_2 + \alpha_2 C_1}, \quad (7)$$

где, C_1 и C_2 – ККМ индивидуальных реагентов.

Проведенный расчет показал, что, начиная с соотношения АФ 9-н : ОIНа = 7 : 1, смешанные мицеллы обогащены неионогенным веществом, по сравнению с составом раствора. Состав смешанной мицеллы незначительно меняется при снижении доли неионогенного компонента в растворе. При этом для реагента АФ 9-6, характеризующегося большей склонностью к мицеллообразованию, наблюдается тенденция к большему содержанию его в мицелле по сравнению с реагентом АФ 9-10. Отрицательное отклонение ККМ от идеального (таблица 2) свидетельствует о взаимном притяжении компонентов смешанной мицеллы.

Для раствора, содержащего 10% мольных неионогенных реагентов, ККМ смеси превышает рассчитанное значение. По-видимому, такого содержания неионогенного вещества уже недостаточно для компенсации взаимного отталкивания одноименно заряженных олеат-ионов. Синергизма совместного действия в растворах состава АФ 9-н : ОIНа = 1 : 9 нет ($\beta_m > 0$).

Выражения для расчета состава смешанных адсорбционных слоев (x_1^σ и x_2^σ) и параметра взаимодействия β_σ имеют аналогичный вид:

$$\frac{(x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}^\sigma}{x_1^\sigma C_1^\sigma} \right]}{(1-x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{(1-\alpha_1) C_{12}^\sigma}{(1-x_1^\sigma) C_2^\sigma} \right]} = 1, \quad (8)$$

$$\beta_\sigma = \ln[\alpha_1 C_{12}^\sigma/(x_1^\sigma C_1^\sigma)]/[(1-x_1^\sigma)^2], \quad (9)$$

где $C_1^\sigma, C_2^\sigma, C_{12}^\sigma$ - концентрации ПАВ и их смесей при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения ($\sigma=40, 45$ и 50 мН/м).

Таблица 1- Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарном растворе ПАВ: АФ 9-п (компонент 1) - олеат натрия (компонент 2)

α_1	ККМ смеси, ммоль/л		x_1^m		β_m	f_1^m	f_2^m	G^m , кДж/моль
	идеал.	экспер.	идеал.	экспер.				
Смесь АФ 9-10 : OINa								
0,9	0,132	0,100	0,99	0,84	-4,04	0,897	0,060	-1,370
0,8	0,146	0,089	0,97	0,76	-4,45	0,779	0,075	-1,993
0,6	0,185	0,100	0,93	0,71	-3,99	0,710	0,140	-2,052
0,5	0,214	0,100	0,89	0,67	-4,24	0,624	0,151	-2,334
0,4	0,254	0,091	0,85	0,62	-5,01	0,490	0,141	-2,917
0,2	0,405	0,199	0,68	0,57	-3,01	0,579	0,371	-1,821
0,1	0,577	0,891	0,48	0,37	1,76	-	-	-
Смесь АФ 9-6 : OINa								
0,9	0,055	0,038	0,99	0,82	-5,68	0,834	0,022	-2,068
0,8	0,062	0,025	0,99	0,72	-7,65	0,556	0,018	-3,795
0,7	0,070	0,030	0,98	0,71	-6,66	0,589	0,032	-3,339
0,5	0,095	0,046	0,95	0,69	-5,08	0,646	0,079	-2,606
0,3	0,149	0,063	0,90	0,64	-4,72	0,575	0,129	-2,633
0,2	0,208	0,089	0,83	0,63	-4,16	0,566	0,192	-2,401
0,1	0,344	0,813	0,69	0,55	5,35	-	-	-

Таблица 2- Параметры взаимодействия молекул ПАВ в адсорбционном слое на границе воздух-бинарный раствор АФ 9-п (компонент 1)- олеат натрия (компонент 2).

α_1	Поверхностное натяжение σ , мН/м					
	40		45		50	
	x_1^σ	β_σ	x_1^σ	β_σ	x_1^σ	β_σ
Смесь АФ 9-10 : OINa						
0,9	0,76	-5,22	0,71	-6,78	0,67	-7,87
0,8	0,73	-4,56	0,67	-6,25	0,63	-7,57
0,6	0,65	-5,05	0,62	-5,77	0,59	-6,37
0,5	0,65	-3,79	0,60	-5,10	0,57	-6,62
0,4	0,63	-2,94	0,59	-3,53	0,56	-4,09
0,2	0,54	-3,16	0,51	-4,09	0,49	-4,91
Смесь АФ 9-6 : OINa						
0,9	0,81	-5,86	0,80	-6,05	0,75	-7,70
0,8	0,80	-4,80	0,80	-4,78	0,76	-5,30
0,7	0,76	-5,07	0,76	-4,72	0,73	-5,39
0,5	0,73	-4,12	0,71	-4,75	0,71	-4,39
0,3	0,62	-6,40	0,62	-6,47	0,60	-6,90
0,2	0,60	-5,89	0,61	-4,77	0,59	-4,49

Полученные результаты показали, что из бинарных растворов оксиэтилированных алкилфенолов и олеата натрия формируются смешанные адсорбционные слои на границе раздела газ-жидкость.

Параметр взаимодействия β_σ в поверхностном адсорбционном слое имеет отрицательное значение практически на всем диапазоне концентраций и для всех вариантов состава бинарных растворов, что говорит о синергизме совместного взаимодействия компонентов. Также как и в мицелле неионогенный реагент занимает большую мольную долю в поверхностном слое.

Список использованных источников

1. Соболева О.А., Кривобокова М.В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // Вестник Московского университета. Серия 2- Химия. 2015. Т.45. № 5.
2. Rosen, M.J., Hua, X.Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants // J. Colloid Interface Sci. 1982. Vol.86. №1. P.164–172.
3. Negm N.A., Tawfi S.M. Studies of monolayer and mixed micelle formation of anionic and nonionic surfactants in the presence of adenosine-5-monophosphate // J Solution Chem. 2012. № 41. P.335–350.

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ, АДСОРБЦИОННЫХ И ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОКАРБАМАТОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б., Гладышева О.И.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика

Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: tmatveyeva@mail.ru

Abstract. The ability of S-cyanoethyl N, N-diethyldithiocarbamate to form stable compounds with gold in solution and the formation of an adsorption layer on the surface of sulfides has been established. Monomineral flotation results helps to offer this reagent as new selective collector for the extraction of gold from complex ores.

Расширение ассортимента доступных отечественных реагентов избирательного действия является актуальной задачей в области флотационного обогащения комплексных золотосодержащих руд. Реагенты класса дитиокарбаматов, обладая селективными собирательными свойствами, являются перспективными реагентами для извлечения золота. Из аналитической химии известно, что соли дитиокарбаминовой кислоты могут образовывать комплексные соединения с золотом [1, 2].

Исследованиями, выполненными ранее в ИПКОН РАН, показано, что реагенты этого класса более селективные по сравнению с ксантогенатом по отношению к золотосодержащим минералам [3, 4].

Исследования по применению цианэтилированного диэтилдитиокарбамата во флотации медно-порфириновых руд показали, что при использовании его в качестве дополнительного к ксантогенату собирателя наблюдалось повышение извлечения меди и золота, а при флотации свинцово-цинковых руд – увеличение извлечения свинца и серебра [5, 6]. Выбор оптимальных условий формирования гидрофобного слоя собирателя на поверхности золотосодержащих минералов — определяющий фактор повышения извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд.

Цель настоящей работы — изучение процессов комплексообразования реагента S-цианэтил-N, N-диэтилдитиокарбамата (ЦЭДЭТК) с ионами золота и анализ его адсорбции на поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита для определения возможности его использования при флотационном отделении халькопирита от арсенопирита и пирита с получением медного концентрата с пониженным содержанием мышьяка. Исследование выполнено с применением методов УФ-спектроскопии (Shimadzu UV-1800), аналитической сканирующей электронной (LEO 1420VP INCA Oxford 350) и лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700), мономинеральной флотации сульфидных минералов.

Изучение комплексообразования S-цианэтил-N, N-диэтилдитиокарбамата с Au в водных растворах при комнатной температуре выполнено методом УФ-спектрофотометрии (рисунок 1).

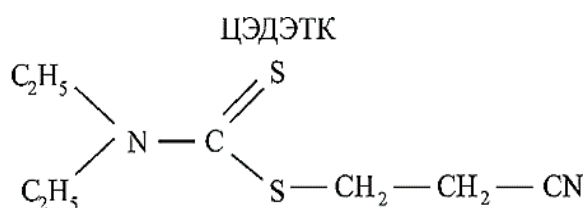
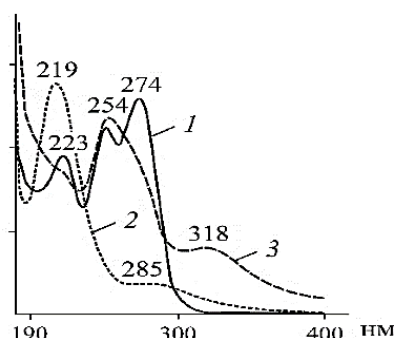


Рисунок 1. УФ-спектры: растворов ЦЭДЭТК (1), золота (2) и реакционной смеси ЦЭДЭТК с золотом (3)

На спектрофотометре Shimadzu UV-1800 снимались УФ-спектры индивидуальных веществ и реакционных смесей. В качестве источника растворенного золота использовался раствор $H[AuCl_4]$. Характеристические максимумы светопоглощения наблюдались при 219 и 285 нм (рисунок 1, спектр 2). УФ-спектр исходного водного раствора ЦЭДЭТК (рисунок 1, спектр 1) имеет характерные максимумы поглощения при 223, 252, 274 нм.

При смешивании раствора ЦЭДЭТК с $H[AuCl_4]$ в объемном соотношении 1:1 в УФ-спектрах реакционной смеси обнаруживается исчезновение пика ЦЭДЭТК при 274 нм и появление новых максимумов при 254, 318 нм. Изменения в спектрах указывают на образование комплексного соединения ЦЭДЭТК с Au (рисунок 1, спектр 3) [1, 2].

Таким образом, спектрофотометрическим методом показана способность S-цианэтил-N, N-диэтилдитиокарбамата к образованию комплексных соединений с золотом в условиях, близких к флотационным.

Методом лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700 VK-Analyzer) по авторской методике [3, 4] установлено, что обработка аншлифа халькопирита реагентом ЦЭДЭТК приводит к появлению на поверхности минерала мелких новообразований, которые видны при большом увеличении (рисунок 2). Наблюдается новая фаза в виде дискретных плоских капель округлой формы размером 31×28 и 28×23 мкм, высотой 1 мкм. На аншлифах пирита и арсенопирита выявлено лишь небольшое количество реагента.

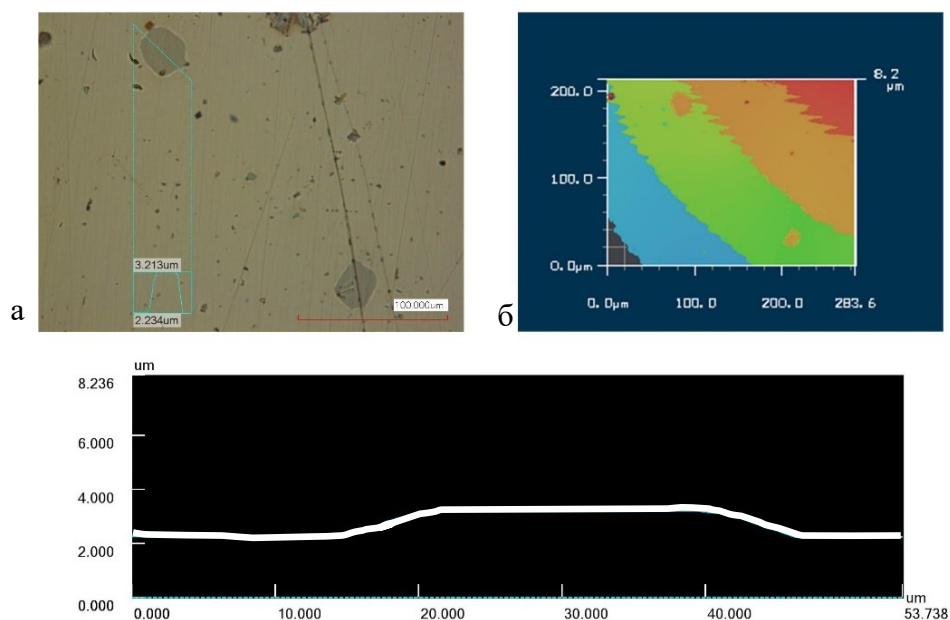


Рисунок 2. Изображение аншлифа халькопирита (а) после воздействия ЦЭДЭТК и бесконтактное измерение размеров новообразований на поверхности (б) (лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700)

Исследование флотационных свойств сульфидных минералов реагентом ЦЭДЭТК выполнено на минеральных фракциях халькопирита Мальцевского, арсенопирита Дарасунского и пирита Кургашинканского месторождений.

Расход собирателей изменяли от 0 до 400 г/т. Камера флотационной машины 18 мл. Навеска минерала составляет 2 г крупностью – $0.1 + 0.063$ мм. В качестве пенообразователя использовали Флотол Б на основе соснового масла. Время агитации суспензии 5 мин, время флотации 3 мин.

В результате флотационных экспериментов на чистых минералах установлено, что применение нового реагента при его расходе 100 г/т усиливает флотоактивность халькопирита, в отличие от флотации бутиловым ксантогенатом, что делает перспективным его применение в цикле медной флотации. Наиболее эффективен ЦЭДЭТК при расходах 50–120 г/т (рисунок 3а).

Флотируемость арсенопирита реагентом ЦЭДЭТК на 10–25 % ниже, чем при использовании ксантогената (~35 %) (рисунок 3б). При расходе ЦЭДЭТК 100 г/т разница во флотации халькопирита и арсенопирита составляет 62 %, что на 34 % больше по сравнению с использованием Кх. Этот факт окажет положительный эффект при получении Си концентратов с пониженным содержанием As.

Полученные экспериментальные данные о селективности действия ЦЭДЭТК на флотируемость халькопирита и арсенопирита и пирита свидетельствуют о целесообразности применения этого

реагента при флотационном извлечении цветных металлов и золота в процессах обогащения полиметаллических и золотосодержащих руд.

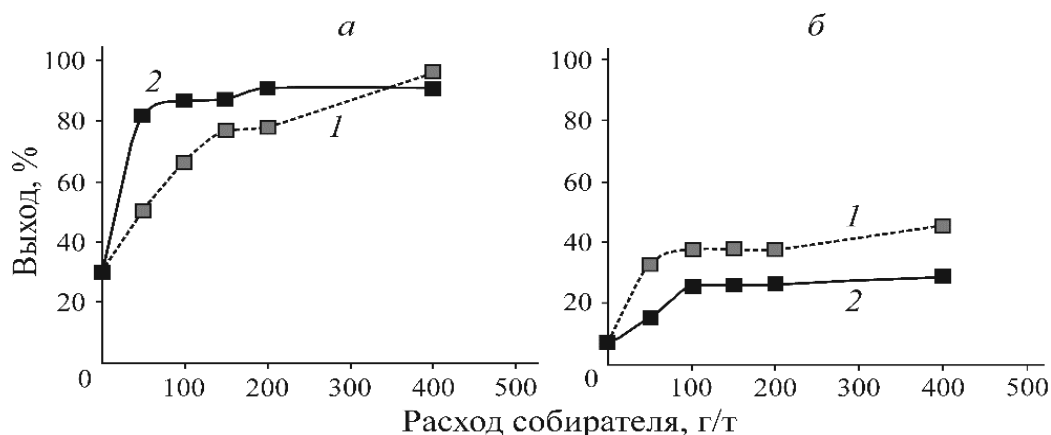


Рисунок 3. Зависимость выхода концентрата при флотации халькопирита (а) и арсенопирита (б) от расхода собирателей (1 — ксантогенат; 2 — ЦЭДЭТК)

Выводы

Методом УФ-спектрофотометрии показано образование комплексных соединений S-цианэтил-N, N-диэтилдитиокарбамата с золотом. С помощью сканирующей электронной и лазерной микроскопии установлена способность S-цианэтил-N, N-диэтилдитиокарбамата к формированию адсорбционного слоя на поверхности золотосодержащих сульфидов, что позволяет предложить их в качестве новых селективных собирателей для извлечения золота из упорных руд.

В условиях мономинеральной флотации разница во флотируемости халькопирита и арсенопирита реагентом ЦЭДЭТК составляет 62 %, что на 34 % больше, по сравнению с использованием бутилового ксантогената. Отмеченная селективность действия ЦЭДЭТК по отношению к арсенопириту может оказать положительный эффект при флотационном получении Cu концентратов с пониженным содержанием As.

Список использованных источников

1. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с
2. Бек М., Надыпал И. Исследование комплексобразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989. — 413 с.
3. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Минаев В.А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цв. металлы. 2018. № 7.
4. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Минаев В.А. и др. Модифицирование поверхности сульфидных минералов и касситерита устойчивыми комплексами металл-дибутилдитиокарбамат // Обогащение руд. 2017. № 5 (371). С. 15 – 20.
5. Глинкин В.А., Иванова Т.А., Шихкеримов П.Г. Синтез и исследование флотационного действия реагента ДЭЦЭ // Цв. металлургия. 1989. № 1. С. 14 – 15.
6. Иванов А.А. Извлечение золота при обогащении медно-молибденовых руд // Золотодобывающая промышленность. 2017. № 5. С. 8 – 9.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФРАГМЕНТА СОБИРАТЕЛЯ И ЕГО ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК С СОБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ*

Семьянова Д.В.

ФГБУН «Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения РАН», Новосибирск, Россия, e-mail: d.semjanova@yandex.ru

Abstract. The influence of branching of a hydrocarbon fragment of anionic oxyhydril collectors on the results of flotation is considered. It is shown that the analysis of the works allows us to relate the data on the change in collective ability with the action of the activity of the reagent at the gas-liquid interface.

К возможным путям усиления собирательного действия длинноцепочечных соединений ($C_n > 12$) автор [1] относит повышение растворимости реагента в воде за счет снижения межмолекулярного взаимодействия между углеводородными радикалами, а также усиление связи $OH-(Me)$ введением в молекулу электронодонорных заместителей атомов водорода.

Введение бокового алкильного радикала приведет как к повышению растворимости реагента, так и к усилению энергии связи полярной группы и возможности хемосорбции собирателя с образованием более гидрофобного и труднорастворимого соединения.

В работе [2] так же отмечено, что разветвление углеводородной цепи жирных кислот приведет к уменьшению селективности реагента по причине увеличения площади, занимаемой молекулой. Следовательно, длинноцепочечные реагенты с разветвленным углеводородным фрагментом должны обладать большей собирательной способностью, чем реагенты с углеводородным фрагментом нормального строения. Абрамовым А.А. [3] отмечено, что влияние места расположения и величины разветвления радикала на флотационную активность реагентов в настоящее время изучено недостаточно.

В работах Сорокина М.М. [1], посвященных изучению флотационной эффективности ряда индивидуальных изокислот, показано, что замещение атома водорода в α -положении к карбоксилу на алкильный радикал C_1-C_6 приводит к повышению флотационной активности кислот. При этом увеличение величины углеводородного радикала от CH_3 до C_6H_{13} фактически не отражается на дальнейшем увеличении флотационной активности кислот.

Наличие в радикале нескольких разветвлений незначительно влияет на флотационную активность реагента.

В [2] приведены результаты исследований флотации апатита и гематита с использованием окисленных парафиновых мыл, полученных из высокомолекулярных восков или парафинов ($C_n > 15$). Согласно данным, изопропиловые жирные кислоты с длинным углеводородным фрагментом имеют лучшие собирательные свойства, чем нормальные кислоты.

Авторами [4] проведены флотационные эксперименты на апатито-нефелиновой руде с использованием разветвленных карбоновых кислот. Флотационное извлечение апатита при использовании в качестве собирателей 2-пропилтридекановой кислоты составило 53,14%, а пальмитиновой – 44,17%. Собирательная способность в ряду разветвленных карбоновых кислот при расходе 0,15г моль /м увеличивается в следующем порядке: 2-октилдекановая, 2-амил-7-этилундекановая, 2-амил-6-метилдодекановая.

Наиболее селективным оказался реагент, который обладает меньшей флотационной активностью, с более короткой основной цепью и длинной боковой – 2-октилдекановая кислота.

При сравнении флотационной активности карбоновых кислот с одинаковой длиной основной углеводородной цепи, но разной длиной бокового радикала получены следующие результаты: извлечение апатита при использовании 2-амил-7-этилундекановой кислоты составило 93% против 50% при использовании 2-амилундекановой кислоты; 95% против 58% в случае с 2-амил-6-метилдодекановой и 2-бутилдодекановой соответственно.

В работах [5] предложены основы метода выбора структуры и состава молекулы собирателя на основе зависимости собирательной активности флотационного реагента от мощности поверхностного потока его физически сорбированных форм.

Установлено влияние некоторых структурных особенностей углеводородного радикала на собирательную активность реагента. Так, например, показано, что в случае короткоцепочечных

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-05-00361

реагентов введение боковой цепи приведет к снижению собирательной способности, т.к. из-за конфигурации молекулы увеличится площадь, которую она занимает на границе «газ-жидкость», что приведет к снижению концентрации, за счет снижения сорбированной массы и уменьшению мощности поверхностного потока соединений реагента, выполняющих функцию физической формы сорбции.

Разветвление углеводородного фрагмента высокой молекулярной массы приведет к повышению собирательной способности такого реагента.

Разветвление углеводородного радикала препятствует когезии молекул и повышает скорость их растекания по границе раздела «газ-жидкость», следовательно, повышает мощность поверхностного потока пленки десорбируемых форм собирателя, что приводит к повышению его собирательной способности.

Предположение согласуется с литературными данными [3], так наличие бокового радикала у 2-пропилтридекановой кислоты повышает скорость растекания её десорбируемых форм и, соответственно, повышается мощность поверхностного потока и флотационная активность, в сравнении с пальмитиновой кислоты.

Повышение флотационной активности в ряду: 2-октилдекановая, 2-амил-7-этилундекановая, 2-амил-6-метилдодекановая согласуется с данными [6], по которым наличие $-CH_2-$ группы в основном углеводородном фрагменте приведет к большему снижению поверхностного натяжения, чем расположение этой группы в боковой цепи. Следовательно, мощность поверхностного потока десорбируемых форм 2-амил-6-метилдодекановой кислоты, с более длинной основной углеводородной цепью будет выше, чем у кислот, основной углеводородный фрагмент которых короче.

Приведенные данные подтверждают гипотезу о связи поверхностных характеристик реагентов с их строением и флотационной активностью.

Показана перспективность изучения связи между расположением и длиной боковых углеводородных фрагментов реагентов, изменением поверхностных характеристик собирателей и их флотационной активностью.

Список использованной литературы

1. Сорокин, М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: Учеб. Пособие / М.М. Сорокин – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010 – 409 с.
2. Wang, D. (2016). Flotation Reagents: Applied Surface Chemistry on Minerals Flotation and Energy Resources Beneficiation. doi:10.1007/978-981-10-2030-8
3. Абрамов, А.А. Собрание сочинений: Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели: Уч.пособие. – М.: Изд-во «Горная книга», 2012 – 656 с.
4. Алейников Н.А., Никишин Г.И., Огибин Ю.Н. и др. Флотационные свойства разветвлённых карбоновых кислот // Журнал прикладной химии. Т.35. №9. 1962.
5. Кондратьев С.А. Метод выбора структуры и состава углеводородного фрагмента молекулы собирателя // ФТПРПИ. - №3. - 2019 - С.87-98.
6. Rosen, Milton J. Surfactants and interfacial phenomena. – 4th ed. – 600P.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В ПРОЦЕССЕ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Гетман В.В., Каркешкина А.Ю.

*ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова
Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: viktoriki.v@gmail.com*

Abstract. For the first time, the use of a water-soluble polymer, polyvinylcaprolactam, and its modification with a complexing compound in the process of flotation enrichment as an additional collector for additional gold recovery have been considered.

В ИПКОН РАН разработана методика флотационного выделения тонкоизмельченных минеральных частиц, содержащих цветные и благородные металлы, в присутствии термочувствительных или термоморфных полимеров [1-5]. При нагревании пульпы, происходит изменение структуры полимера, приводящее к изменению его агрегатного состояния и образованию твердой фазы, а также к изменению параметров гидрофильности/гидрофобности молекулы. В результате чего образуются твердые гидрофобные частички, способные переходить в пенный продукт флотации. Как правило, синтез термоморфного полимера

достаточно сложный многоступенчатый процесс, поэтому представляет интерес исследовать уже готовые, широко применяемые в промышленности водорастворимые полимеры.

Для исследований был выбран водорастворимый полимер (ВП) - поливинилкапролактан (ПВК), поскольку он является хорошо изученным полимером, обладающим термочувствительностью [6].

Поливинилкапролактан хорошо растворим в воде, образует комплексы с широким кругом органических мономеров различного строения и с ионами металлов. Эти свойства в значительной степени обусловлены молекулярно-массовыми характеристиками ПВК.

Сведений о взаимодействии ПВК с ионами благородных металлов в литературе не найдено, поэтому были проведены исследования методом электронной зондовой микроскопии. Частицы пирита с искусственно нанесенным золотом обрабатывали раствором ПВК и исследовали под микроскопом [7]. Обнаруженные селективные свойства ПВК по отношению к наночастицам золота позволяют продолжить дальнейшие исследования ВП в качестве дополнительных флотационных реагентов для доизвлечения золотосодержащих минералов.

Известно, что ПВК может образовывать комплексы со многими органическими молекулами [8, 9]. Для повышения селективных свойств к полимеру была привита комплексообразующая группа тиомочевинны (R-NHSNHCH₃), которая способна взаимодействовать с ионами: Ag(I), Au(III), Pd(II) и Pt(IV).

Твердофазное модифицирование ПВК тиомочевинной (ТМ) проводили при комнатной температуре, мольное соотношение ПВК:ТМ=10:1. Полученный комплекс сушили при комнатной температуре продувкой воздухом. Термочувствительность ПВК и поливинилкапролактана модифицированного тиомочевинной (ПВКмодиф) исследовали визуально по изменению агрегатного состояния раствора с фиксацией температуры фазового разделения. Температура фазового разделения (Тфр) в растворах зависит от молекулярной массы (ММ) и концентрации полимера и для ПВК лежит в пределах 32-39 °С [10]. Проведена серия опытов по определению термочувствительности и температуры фазового разделения для растворов ПВК и ПВКмодиф с концентрацией 1,0%, 0,1 % и 0,02%. Исследуемый раствор медленно нагревали на водяной бане от 20 до 45°С и фиксировали Тфр. При остывании до комнатной температуры растворы переходили в начальное агрегатное состояние (прозрачные) что является свидетельством термочувствительности (термообратимости). Полученные данные представлены в таблице 1.

Таким образом установлена область термочувствительности ПВК и ПВК_{модиф}. Технологические свойства ПВК и ПВК_{модиф} были изучены также на пробе хвостов контрольной коллективной флотации (ККФ) Ново-Широкинского рудника. Ситовый анализ продукта хвостов ККФ представлен в таблице 2.

Рассев производился по классам +0,1 мм -0,1+0,071 мм, -0,071+0,04 мм и -0,04 мм. Ситовый анализ показал, что выход класса +0,1 мм составил 2,8 %, поэтому было принято решение об объединении его с классом -0,1+0,071 мм. Класс +0,071 мм обеднен по содержанию золота – 0,54 г/т. Выход флотационного класса составил 8,8 %, содержание золота в этом классе 1,91 г/т. Основное количество золота сосредоточено в классе -0,04 мм и составляет 82 %. Класс -0,04 мм является труднообогатимым.

Таблица 1 – Определение температуры фазового перехода от концентрации полимера

Термоморфный полимер	Концентрация, %	Температура фазового перехода (визуально)
Поливинилкапролактан (ПВК)	1,0	30 °С
	0,1	27 °С
	0,02	27 °С
Поливинилкапролактан модифицированный тиомочевинной (ПВК _{модиф})	1,0	32 °С
	0,1	28 °С
	0,02	28 °С

Таблица 2 - Ситовая характеристика продукта ККФ

Класс, мм	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
+0,071	12,8	0,54	5,2
-0,071,+0,04	8,8	1,91	12,8
- 0,04	78,4	1,38	82,0
Итого	100,0	1,32	100,0

Для определения эффективности применения термочувствительных полимеров при флотации проведена серия опытов по извлечению золотосодержащих минералов из тонкоизмельченных полиметаллических руд с применением в качестве собирателя как одного БКК, так и с применением ПВК и ПВК_{модиф} в качестве дополнительных собирателей.

Исходную пробу измельчали в лабораторной шаровой валковой мельнице в течение 5 минут для получения тонкоизмельченного продукта, в качестве активатора сульфидных золотосодержащих минералов применен медный купорос (CuSO₄ 200 г/т). После измельчения пульпу нагревали до 45°C, после чего проводили флотацию.

При применении ПВК и ПВК_{модиф} реагент подавался в пульпу непосредственно перед нагреванием. Технологические показатели с применением ПВК и ПВК_{модиф} в качестве дополнительного собирателя представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Технологические показатели флотации

№ опыта	Расход реагентов	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
1	CuSO ₄ 200 г/т БКК 10 г/т	концентрат	17,1	2,05	28,1
		хвосты	82,9	1,08	71,9
		<i>итого</i>	<i>100,0</i>	<i>1,25</i>	<i>100,0</i>
2	CuSO ₄ 200 г/т БКК 10 г/т ПВК 10 г/т	концентрат	21,8	1,49	28,7
		хвосты	78,2	1,03	71,3
		<i>итого</i>	<i>100,0</i>	<i>1,13</i>	<i>100,0</i>
3	CuSO ₄ 200 г/т БКК 10 г/т ПВК _{модиф} 10 г/т	концентрат	20,2	3,98	65,1
		хвосты	79,8	0,54	34,9
		<i>итого</i>	<i>100,0</i>	<i>1,23</i>	<i>100,0</i>

Применение в качестве основного собирателя БКК (10 г/т) позволяет получить концентрат с выходом 17,1%, содержанием золота 2,05 г/т и извлечением 28,1 % (опыт 1). Введение во флотационный процесс ПВК в качестве дополнительного собирателя к бутиловому ксантогенату калия (БКК) прирост качества концентрата не дало (опыт 2). Водорастворимый полимер ПВК_{модиф} (10 г/т) при применении в качестве дополнительного собирателя с БКК повысил содержание золота в концентрате до 3,98 г/т. Извлечение в концентрат составило 65,1 % (опыт 3).

Применение водорастворимого полимера - поли-N-винилкапролактама модифицированного тиомочевинной (ПВК_{модиф} 10 г/т) в качестве дополнительного собирателя для золота позволяет повысить содержание золота в концентрате при флотационном обогащении хвостов ККФ до 4 г/т при извлечении золота 65,1%, по сравнению с показателями обогащения, полученными с одним БКК 2,04 г/т и 28,1% соответственно.

Список использованных источников

- David E. Bergbreiter, Brenda L. Case, Yun-Shan Liu, and John W. Caraway. Poly (N-isopropylacrylamide) Soluble Polymer Supports in Catalysis and Synthesis. // *Macromolecules*. 31 (1998) 6053-6062.
- David E. Bergbreiter. Using soluble polymers to recover catalysts and ligands // *Chem.Rev.* 102 (2002), 10, 3345-3384.
- Francoise M. Winnik Fluorescence Studies of Aqueous Solutions of Poly(N- isopropylacrylamide) below and above Their LCST // *Macromolecules*. 23(1990).
- Chanturia V.A., Matveeva T.N., Ivanova T.A. et. Mechanism of interaction of cloud point polymers with platinum and gold in flotation of finely disseminated precious metal ores. *Mineral Processing and ExtrActive Metallurgy Review*. 2016. Т. 37. № 3.
- Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Иванова Т.А. и др. Патент РФ № 2368427/Способ флотации благородных металлов / Бюллетень ФИПС. – 2009. – № 27.
- Вережников В.Н., Плаксицкая Т.В., Пояркова Т.Н. pH-термочувствительные свойства (co)полимеров N,N-диметиламиноэтилметакрилата и N-винилкапролактама // *Высокомолекулярные соединения*. Том: 48, №8, 2006.
- Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Иванова Т.А. Целесообразность использования водорастворимых полимеров в качестве новых флотационных реагентов. *Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения–2019»*, 2019 г. С. 156-159.

8. Осипова Е.А. Водорастворимые комплексобразующие полимеры. Соросовский Образовательный журнал. Химия. 1999 год. МГУ им. М.В. Ломоносова.
9. Сергеева С.В., Чурилина Е.В., Коренман Я.И. и др. Извлечение антоцианового красителя из водно-солевых растворов полиэтиленгликолем // Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 80, вып. 12. - С. 2026-2028.
10. Кирш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 254 с.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ГРУППЫ ПИРАЗОЛОВ ВО ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Каркешкина А.Ю., Гетман В.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: viktoriki.v@gmail.com

Abstract. Summarizing data on flotation studies of analytical reagents of the pyrazole group are presented: aminophenazone (AMD), diantipyrylmethane (DAM) and dithiopyrilmethane (DTM) as additional reagent-collectors in the concentration of sulfide ores.

Флотационный метод обогащения является основным технологическим процессом переработки руд цветных металлов. На российских обогатительных фабриках используется, в основном, бутиловый ксантогенат калия (БКК), который является не селективным при флотационном разделении сульфидных минералов. Внедрение флотационных реагентов направленного действия, способствующих повышению извлечения и снижению потерь цветных и сопутствующих благородных металлов при переработке комплексных руд является актуальным [1].

Анализ литературных источников и проведенные ранее исследования показали, что аналитические реагенты группы пиразолов, такие как аминофеназон (АМД), диантипирилметан (ДАМ) и дитиопирилметан (ДТМ), могут найти применение во флотационном обогащении сульфидных руд в качестве дополнительных реагентов-собирателей. Их способность образовывать труднорастворимые комплексные соединения с ионами тяжелых металлов может быть использована для направленного изменения поверхностных физико-химических свойств сульфидных минералов.

Одним из первых был изучен аналитический реагент – аминофеназон (АМД) в качестве нового селективного реагента по отношению к сульфидам меди и цинка [2]. Установлено, что реагент АМД на поверхности сфалерита химически адсорбируется, образуя устойчивые гидрофобные комплексные соединения с цинком в широком диапазоне рН среды вплоть до рН 10,5, после чего сорбция АМД снижается. На поверхности халькопирита АМД также адсорбируется и не взаимодействует с поверхностью пирита и пирротина.

На рисунке 1 представлены результаты сравнительной мономинеральной флотации халькопирита, сфалерита и пирита реагентами АМД и БКК при рН=10.

При увеличении расхода реагента АМД до 500 г/т при рН 10 селективность флотации сфалерита и пирита увеличивается, за счет того, что даже при высоком расходе АМД пирит не флотируется.

Для повышения технологических показателей флотационного обогащения медно-цинковых руд при разделении сульфидных минералов для флотации сфалерита использовали активаторы. Так, введение медного купороса (CuSO_4 400 г/т) при расходе АМД 100 г/т привело к повышению извлечения сфалерита с 34 до 82% при извлечении пирита 5,2%; использование роданида аммония (NH_4CNS 32 г/т) в качестве регулятора комплексообразования позволило повысить извлечение сфалерита до 91% при снижении извлечения пирита до 3,8%.

Следующим реагентом из класса пиразолов был исследован диантипирилметан (ДАМ). Как индивидуальный собиратель ДАМ достаточно активно флотирует халькопирит и галенит в широком диапазоне рН. Железосодержащие сульфиды (арсенопирит, пирит и пирротин) в присутствии ДАМ флотируются в исследованном интервале рН 6–12 гораздо хуже [3]. На рисунке 2 представлены результаты флотации сульфидных минералов при рН=10 реагентами ДАМ и БКК при расходе 100 г/т.

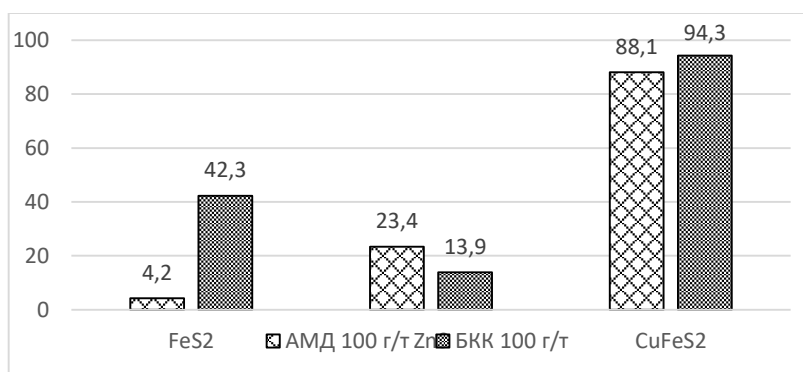


Рисунок 1. Влияние собирателя АМД (100 г/т) и БКК (100 г/т) на извлечение пирита (FeS₂), сфалерита (ZnS) и халькопирита (CuFeS₂)

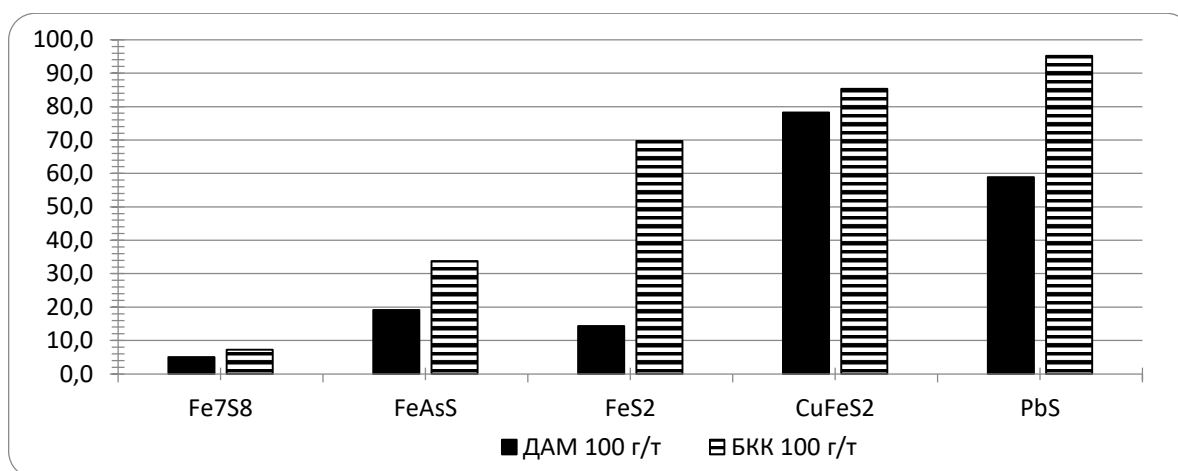


Рисунок 2. Влияние собирателя ДАМ (100 г/т) и БКК (100 г/т) на извлечение пирротина (Fe₇S₈), арсенопирита (FeAsS), пирита (FeS₂), сфалерита (ZnS) и халькопирита (CuFeS₂)

При флотации в щелочной среде проявляется селективное действие ДАМ: флотируемость пирита в присутствии ДАМ существенно снижается, в то время как флотируемость халькопирита понижается незначительно. Выход сфалерита снижается лишь при pH > 11, в этой области pH при расходе ДАМ 100 г/т разница в извлечении халькопирита и пирита составляет 35%, галенита и пирита – 40%, сфалерита и пирита – 60%. Т.о. при увеличении расхода ДАМ происходит заметное повышение выхода галенита и халькопирита, при этом выход пирита, пирротина и арсенопирита не повышается.

Реагенты-регуляторы существенно повышает разницу в извлечении галенита, сфалерита и пирита при флотации. Так введение CuSO₄ (400 г/т) и ДАМ (100 г/т) незначительно повышает извлечение сфалерита, но при этом извлечение пирита резко снижается - разница составляет 69 %.

Известно, что серосодержащие производные пиразола с одной или двумя С=S группами обладают рядом преимуществ по отношению к халькофильным элементам по сравнению с производными пиразола, содержащими карбонильные С=О группы. В связи с этим, синтезирован и изучен реагент дитиопириметан (ДТМ).

Как самостоятельный реагент ДТМ (100 г/т) в слабощелочной среде (pH 9,18) флотирует халькопирит, при этом флотация пирита и арсенопирита остается на достаточно низком уровне (выход около 10 %). На рисунке 3 представлены данные по флотации пирита, арсенопирита и халькопирита реагентами ДТМ, БКК и их сочетанием.

При сочетании реагентов БКК (100 г/т) и ДТМ (100 г/т) флотируемость пирита и арсенопирита выше, по сравнению с применением в качестве собирателя одного БКК (100 г/т). Полученные данные свидетельствуют о возможности применения ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя при флотации пирита и арсенопирита. А как самостоятельный реагент ДТМ способствует отделению пирита от халькопирита без использования высоко щелочной среды при флотации.

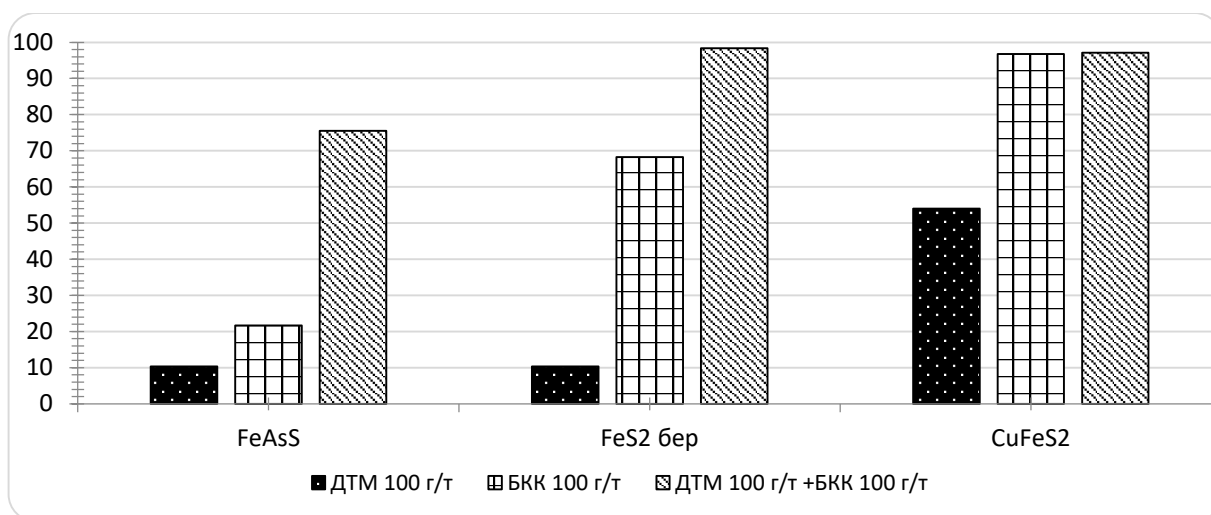


Рисунок 3. Влияние собирателя ДАМ (100 г/т) и БКК (100 г/т) и сочетание ДТМ (100 г/т)+БКК (100 г/т) на извлечение арсенипирита ($FeAsS$), пирита (FeS_2) и халькопирита ($CuFeS_2$)

Отличие ДТМ от реагентов АМД и ДАМ в том, что он является селективным собирателем не только по отношению к цветным металлам, но и к золоту. Так, проведенные исследования методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) установили адсорбцию ДТМ на поверхности золота, нанесенного на аншлифы сульфидов, в условиях, приближенных к флотационным. Исследования по флотационному обогащению на золотосодержащей руде Олимпиадинского месторождения показали, что ДТМ способствует повышению извлечения золота в концентрат [4].

Аналитические реагенты группы пиразолов: аминофеназон (АМД), диантипирилметан (ДАМ) и дитиопирилметан (ДТМ) могут быть применены во флотационном обогащении сульфидных руд как в качестве самостоятельных реагентов, так и в качестве дополнительных реагентов-собирателей для селективного разделения сульфидных минералов при обогащении комплексных руд.

Список использованных источников

1. Ryaboy V.I., Shepeta E.D., Krotov V.P. *et. al.* Obogashchenie rud. 2014, no 1, pp. 29–33.
2. Зимбовский И.Г. Физико-химическое обоснование нового реагента собирателя класса пиразола при флотационном разделении сульфидов медно-цинковых руд Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва – 2013.
3. Иванова Т.А., Чантурия В.А., Зимбовский И.Г. и др. Исследование механизма взаимодействия комплексообразующего реагента диантипирилметана с сульфидными минералами и касситеритом, входящими в состав труднообогатимых оловянных сульфидных руд // Цветные металлы. – 2017. – № 10. – С. 8–13.
4. Иванова Т.А., Зимбовский И.Г., Гетман В.В. и др. Подготовка и апробация аналитического реагента дитиопирилметана в качестве реагента для флотации минералов // Обогащение руд. — 2018. — № 12. С 38-44.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ МОНОПРОИЗВОДНЫЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Базарова Е.А., Черноусенко Е.В., Митрофанова Г.В.

Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

Abstract. New promising collector reagents from the classes of nitrogen-containing mono-derivatives of dicarboxylic acids for flotation of copper-nickel ores are considered. Synthesis and characterization are performed, also testing as collectors were carried out in comparison with traditional sulphhydryl reagents - butyl xanthate and aeroflot.

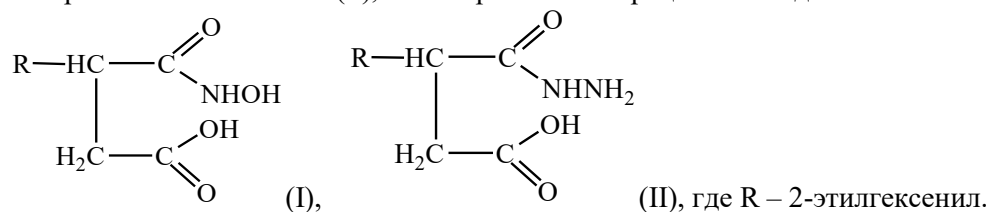
Естественное ухудшение сырьевой базы разрабатываемых месторождений цветных металлов, увеличение доли вовлекаемых в переработку тонковкрапленных, сложных по минеральному составу руд определяет необходимость поиска и разработки новых реагентов-собирателей.

Традиционными собирателями для сульфидных руд выступают сульфгидрильные реагенты: ксантогенаты – соли ксантогеновых кислот, а также аэрофлоты – соли дитиофосфорной кислоты [1].

В последнее время все большее внимание привлекают реагенты органической природы, способные образовывать хелатные соединения с ионами переходных металлов. Наличие в кристаллической решетке сульфидных минералов атомов металлов с частично заполненными электронными орбиталями предопределяет их способность взаимодействовать с органическими лигандами на минеральной поверхности.

Наличие в молекуле собирателя двух функциональных группировок, отличающихся по своей природе, может обеспечить повышение эффективности флотационного процесса за счет дополнительного специфического взаимодействия с поверхностью минерала.

Гидроксамовые кислоты и гидразиды карбоновых кислот являются перспективными классами комплексообразующих соединений, способных выступать в роли собирателей для флотации сульфидных руд [2,3]. Легкость проведения синтеза, устойчивость их водных растворов определяет их потенциальное преимущество перед традиционными серосодержащими собирателями. В работе в качестве собирателей предложены и исследованы бифункциональные соединения, представляющие собой монопроизводные янтарной кислоты: моногидроксиамид 2-этилгексенилянтарной кислоты – SLR-1 (I) и моногидразид 2-этилгексенилянтарной кислоты – SLR-2 (II), синтезированные в процессе исследования:



Эффективность взаимодействия исследуемых реагентов с медь- и никельсодержащими сульфидными минералами оценивали по результатам беспенной флотации. Согласно данным химического анализа содержание цветных металлов в пробах составило: МН-1 - 1,4 % Cu, 5,81 % Ni; МН-2 - 16,95 % Cu, 3,66 % Ni. Такой подход позволил приблизить эксперимент к реальным условиям флотации с взаимным влиянием минералов друг на друга.

Действие комплексообразующих реагентов сравнивали с традиционными сульфгидрильными собирателями. Для сравнения эффективности реагентов оценивали извлечение в «пенный продукт» флотации цветных металлов, рассчитанное на основе химического анализа полученных продуктов (таблица). Из данных таблицы видно, что оба комплексообразующих реагента проявляют большую активность по сравнению с ксантогенатом и аэрофлотом.

Таблица – Извлечение цветных металлов в «пенный продукт» флотации при расходе реагентов $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Реагент	Проба руды МН -1		Проба руды МН-2	
	Извлечение, %			
	Ni	Cu	Ni	Cu
Ксантогенат	53,9	79,6	34,0	75,8
Аэрофлот	51,9	72,3	50,2	78,5
SLR-1	75,1	70,5	72,0	86,1
SLR-2	90,1	90,2	69,2	92,1

Извлечение металлов в пенный продукт в случае использования SLR-1 и SLR-2 выше для обеих проб руды.

Флотационные опыты проводили на пробе тонковкрапленной медно-никелевой руды ($\text{Cu} \approx 0,21\%$, $\text{Ni} \approx 0,5\%$) в открытом цикле с проведением основной и контрольной флотаций. Согласно ранее проведенным исследованиям, новые реагенты испытывали в сочетании с ксантогенатом вместо реагента аэрофлот [4]. Необходимое значение pH создавали с помощью кальцинированной соды Na_2CO_3 , подаваемой в измельчение согласно сложившейся практике обогащения медно-никелевых руд [5]. В качестве активатора сульфидных минералов использовали медный купорос CuSO_4 .

Анализ результатов основной и контрольной флотаций по отдельности (рисунок 1) показал, что реагент SLR-2 проявляет свою более высокую активность уже при малых расходах. Кривые аэрофлота и SLR-2 близки между собой и характеризуются более крутым наклоном кривой, т.е. для них показатели флотации более чувствительны к количеству расходуемого реагента.

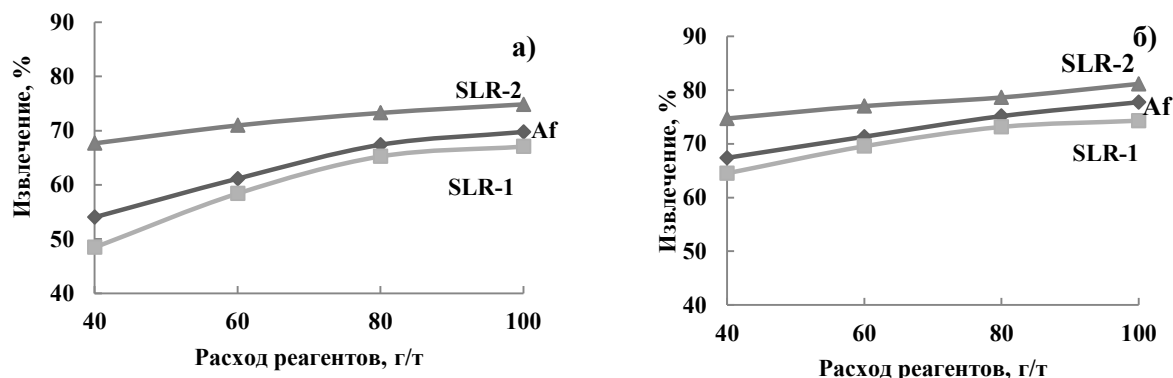


Рисунок 1. Влияние расхода реагентов на извлечение никеля (а) и меди (б) в основной флотации

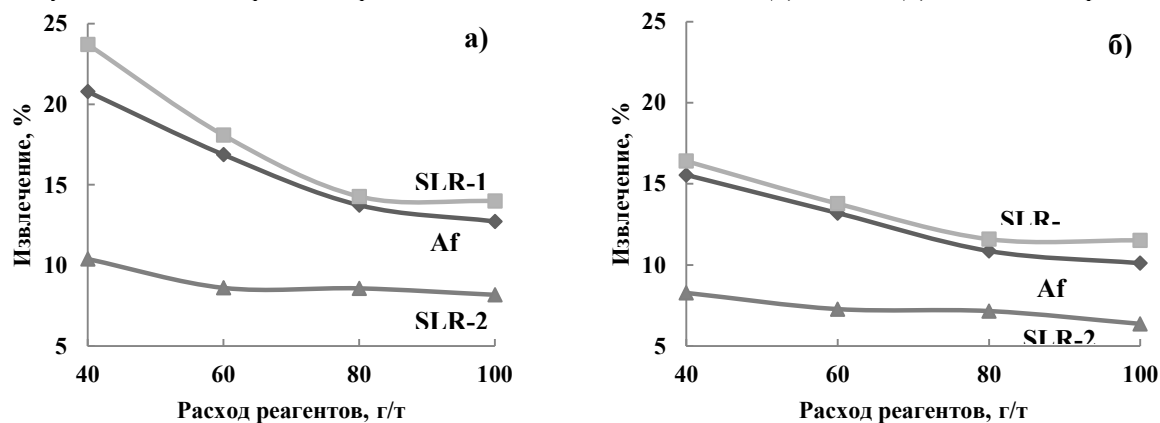


Рисунок 2. Влияние расхода реагентов на извлечение никеля (а) и меди (б) в контрольной флотации

Реагент SLR-2 ввиду своей высокой активности обеспечивает более полное извлечение никеля в пенный продукт в основной флотации и, как следствие, в контрольной флотации в пенный продукт переходит уже меньшее количество никеля (рисунок 2). Перераспределение расхода реагента SLR-1 между основной и контрольной флотацией может, по-видимому, повысить эффективность его действия.

Таким образом, проведенные флотационные испытания синтезированных комплексообразующих реагентов показали, что подобные соединения могут рассматриваться как перспективные собиратели для флотации медно-никелевых руд. Большой эффективностью действия характеризуется реагент SLR-2 (моногидразид 2-этилгексенилантарной кислоты), его применение в сочетании с ксантогенатом обеспечивает прирост извлечения никеля в черновой концентрат и снижение его потерь с хвостами флотации.

Список использованных источников

1. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Кн. 2 – М.: МГГУ, 2005. – 470 с.
2. Оценка действия комплексообразующих реагентов при флотации медно-никелевых руд / Е. В. Черноусенко и др. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 7–12.
3. Радусев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 146 с.
4. Черноусенко Е.В., Митрофанова Г.В., Каменева Ю.С. и др. Использование квантово-химических расчетов для прогнозирования эффективности взаимодействия реагентов-комплексообразователей с минералами руд цветных металлов // ГИАБ. – 2017. - спец.выпуск № 23. – С.493-501.
5. Блатов, И.А. Обогащение медно-никелевых руд. – М.: Руда и металлы, 1998.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТОВ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ С НИТРИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Каменева Ю.С., Черноусенко Е.В.

Горный институт - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Россия, e-mail: Dgeremi@mail.ru, chern@goi.kolasc.net.ru

Abstract. In this article, the possibility of using organic reagents-complexing agents with a nitrile functional grouping for flotation of fine-grained copper-nickel ore is studied. It is shown that the use of this class of reagents together with xanthogenate as an complementary collector makes it possible to increase the technological parameters of beneficiation.

Тенденция увеличения доли вовлечения в переработку труднообогатимого тонковкрапленного никельсодержащего сырья ведет к неизбежному снижению технологических показателей обогащения. Ввиду этого, необходимость изыскания новых селективных реагентов и реагентных режимов для флотации руд цветных металлов является актуальной задачей. На обогатительных фабриках при флотационном обогащении медно-никелевых руд традиционно используются сульфидрильные собиратели – ксантогенаты и дитиофосфаты, которые взаимодействуют с поверхностью минералов через тиольный атом серы.

Целью настоящей работы являлось изучение органических реагентов-комплексобразователей Tecflote фирмы Nouryon как возможных собирателей для флотации сульфидных медно-никелевых руд. Рассматриваемые реагенты содержат в своей структуре нитрильную функциональную группировку - $C\equiv N$, способную за счет π^* - и d- орбиталей образовывать комплексные соединения с ионами переходных металлов. Исследовалась собирательная способность реагентов Tecflote S10, S11, S12, S13, отличающихся структурой алкильных радикалов и числом функциональных групп.

Для исследований использовалась проба тонковкрапленной труднообогатимой медно-никелевой руды Печенгского рудного поля с содержанием Ni $\approx 0,5$ % и Cu $\approx 0,21$ %, основными рудными минералами которой являются пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит.

Оптимальная крупность питания флотации, по ранее проведенным исследованиям, составила 97% кл. -0,071 мм. Опыты осуществлялись в открытом цикле с проведением основной и контрольной флотаций в щелочной среде, создаваемой введением в операцию измельчения кальцинированной соды (3 кг/т).

Флотационная активность реагентов Tecflote изучена при различных расходах с использованием в качестве пенообразователя метилизобутилкарбинола (МИБК) и аэрофлота (Af). Общий расход нитрильных реагентов в основную и контрольную флотации составил ~ 100 г/т, ~ 200 и ~ 300 г/т. Результаты сравнивались с базовым опытом при расходе бутилового ксантогената - 175 г/т и аэрофлота – 95 г/т. Полученное суммарное извлечение никеля и меди в пенный продукт основной и контрольной флотаций в базовом режиме и опытах с Tecflote приведены на рисунке. Для сравнения выбраны опыты с расходом реагентов 200 г/т, наиболее близким к расходу ксантогената. Увеличение расхода реагентов до 300 г/т не привело к заметному изменению показателей флотации.

По результатам исследований наименьшей собирательной способностью для данного типа руды обладают Tecflote S10 и S11, особенно это заметно при использовании в качестве пенообразователя реагента МИБК. Использование аэрофлота, обладающего собирательной способностью, позволило получить более высокое извлечение, но меньшее по сравнению с базовым опытом. При этом минимальное содержание в хвостах полезных компонентов составило 0,195 Ni и 0,054 Cu, против 0,160 и 0,044% в базовом опыте.

Более стабильно выглядят реагенты S12 и S13. Использование этих реагентов позволяет получить более высокое извлечение цветных металлов в пенный продукт и более низкие хвосты при применении обоих вспенивателей. Но и в этом случае извлечение Ni и Cu ниже, чем при использовании традиционного режима, а минимальное содержание полезных компонентов в хвостах также не достигло полученного в базовом опыте. Наибольшее извлечение полезных компонентов получено при использовании Tecflote S12 и аэрофлота и составило 82,09% Ni и 86,06% Cu, при содержании в хвостах 0,178 и 0,057%, соответственно.

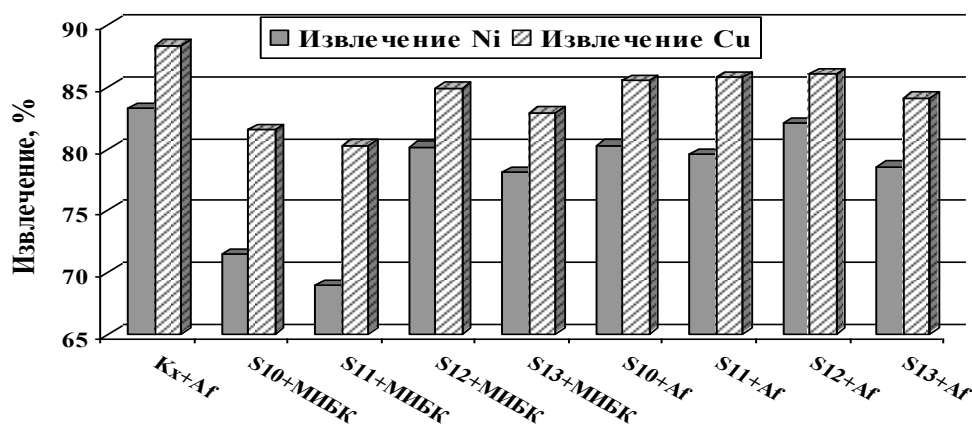


Рисунок. Извлечение цветных металлов в пенный продукт флотации при использовании различных собирателей

Таблица – Результаты флотации медно-никелевой руды при использовании комбинации собирателей

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Общий расход реагентов, г/т
		Ni	Cu	Ni	Cu	
Стандартный режим						
Пенный	47,31	0,885	0,372	83,25	88,38	Kx—175 Af— 95
Хвосты	52,69	0,160	0,044	16,75	11,62	
Исходный	100,0	0,503	0,199	100,00	100,00	
Tecflote S10						
Пенный	48,12	0,874	0,365	83,78	88,50	Kx—130 S10 - 45 Af— 95
Хвосты	51,88	0,157	0,044	16,22	11,50	
Исходный	100,00	0,502	0,198	100,00	100,00	
Tecflote S11						
Пенный	45,80	0,921	0,393	83,30	88,54	Kx—130 S11 - 45 Af— 95
Хвосты	54,20	0,156	0,043	16,70	11,46	
Исходный	100,0	0,506	0,203	100,00	100,00	
Tecflote S12						
Пенный	50,37	0,845	0,356	84,69	89,14	Kx—130 S12 - 45 Af— 95
Хвосты	49,63	0,155	0,044	15,31	10,86	
Исходный	100,0	0,503	0,201	100,00	100,00	
Tecflote S13						
Пенный	49,35	0,867	0,364	84,50	88,96	Kx—130 S13 - 45 Af— 95
Хвосты	50,65	0,155	0,044	15,50	11,04	
Исходный	100,0	0,506	0,202	100,00	100,00	

На следующем этапе проведена оценка использования реагентов Tecflote в качестве добавки к традиционному режиму (таблица).

Реагенты ксантогенат (Kx) и Tecflote подавались в соотношении 2,9:1, общий расход собирателей соответствовал расходу ксантогената в стандартном режиме. Частичная замена ксантогената реагентами Tecflote позволяет улучшить показатели разделения. При использовании всех комплексообразователей наблюдается увеличение извлечения никеля в пенный продукт при снижении его содержания в хвостах флотации. Также происходит увеличение извлечения меди. Максимальное повышение технологических показателей наблюдается при добавке во флотацию реагента S12.

Проведенные исследования показали, что при флотации данного типа руды реагенты Tecflote по сравнению с ксантогенатом обладают меньшей собирательной активностью. Использование же этих реагентов совместно с ксантогенатом позволяет повысить результаты разделения. Наиболее эффективно при испытанных режимах показал себя реагент S12.

ОЦЕНКА ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД (НА ПРИМЕРЕ ТАЛНАХСКОЙ ОФ)

Юрьев А.И., Лесникова Л.С., Умышева А.А., Миллер А.А.

ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия, E-mail: cisp@nk.nornik.ru

Abstract. The article summarizes the results of the complex study floatability of nonmetallic minerals within the products of current ores blend and its components processing at Talnakh Concentrator based on recovery of equivalent SiO_2 (hereinafter $\text{SiO}_2\text{eq.}$) into bulk copper-nickel concentrate.

Сырьевой базой Заполярного филиала ПАО «ГМК «Норильский Никель» являются месторождения сульфидных медно-никелевых руд Норильского промышленного района, уникальных как по запасам руд, так и по концентрации в них ценных компонентов. Талнахская обогатительная фабрика (ТОФ) перерабатывает шихту богатых руд рудников «Таймырский», Комсомольский (шахта Скалистая), а также медистую и вкрапленную руды рудника «Октябрьский» флотационным методом по коллективно-селективной технологии с получением коллективного концентрата (КК) и породных хвостов, с последующим разделением КК на медный и никель-пирротиновый концентраты, концентрат дофлотации малоникелистого пирротинового продукта и отвальные хвосты. Постепенное истощение запасов богатых легкообогатимых руд приводит к более широкому вовлечению в переработку труднообогатимого и сложного по минеральному составу сырья, что в свою очередь влияет на технологические показатели работы Талнахской ОФ. Так, увеличение содержания минералов пустой породы приводит к механическому выносу ее в концентраты и влечет за собой разубоживание готовых продуктов ТОФ.

В настоящее время приоритетным направлением при обогащении рудного сырья является обеспечение извлечения ценных компонентов и стабильного качества готовой продукции в условиях колебания вещественного состава исходной шихты руд. На стадии получения коллективного концентрата, качество которого является определяющим для эффективной работы всей последующей технологической цепочки, основная задача – селективность разделения сульфидных и флотоактивных породных минералов.

На протяжении последнего ряда лет по причине снижения степени отделения пустой породы на головной операции периодически наблюдается повышение содержания диоксида кремния в готовом никель-пирротиновом концентрате (НПК) ТОФ до 45 % относительно среднестатистических значений 5-7 %. Данный фактор в свою очередь приводит к снижению интенсификации процесса сгущения готового НПК, повышению теплотребования при его переработке в составе общей шихты никельсодержащего сырья, поступающего в плавильные печи пирометаллургического передела Надеждинского металлургического завода.

Исходя из результатов определения минерального состава сырья ТОФ содержание в нерудных минералах диоксида кремния и его производных колеблется в диапазоне 30-50% и достигает 52% (в габродолеритовых пироксенах). Таким образом, косвенно флотоактивность нерудных минералов можно оценивать исходя из условного извлечения диоксида кремния (SiO_2 усл.) в промежуточные и конечные продукты ТОФ.

На основании вышеизложенных наблюдений были проведены лабораторные исследования, направленные на изучение распределения диоксида кремния по продуктам обогащения, полученным при переработке текущей шихты ТОФ и ее составляющих.

Исследования выполнялись в следующих направлениях: анализ вещественного состава исходной шихты ТОФ; определение флотируемости минералов пустой породы в бесколлекторном и базовом режимах в операции коллективной флотации.

На рисунке 1 представлен долевой состав исходной шихты ТОФ и содержание нерудных компонентов и количества диоксида кремния в каждом типе рудного сырья.

По результатам изучения вещественного состава различных типов руд определено, что основная доля нерудных минералов и диоксида кремния в шихту ТОФ поступает с рудой рудника «Октябрьский», причем наиболее проблематичной является смесь вкрапленно-медистой руды, содержащая 76,81% пустой породы и характеризующаяся наиболее высоким содержанием диоксида кремния (31,1%).

Лабораторные флотационные исследования осуществлялись в режиме моделирования коллективного цикла флотации ТОФ. Данные о распределении диоксида кремния (усл.) и нерудных минералов в концентрат коллективной флотации, выделенный при переработке сформированной

шихты ТОФ, и отдельно для каждого типа ее составляющих представлены на рисунке 2: при бесколлекторном режиме флотации и при базовом реагентном режиме.

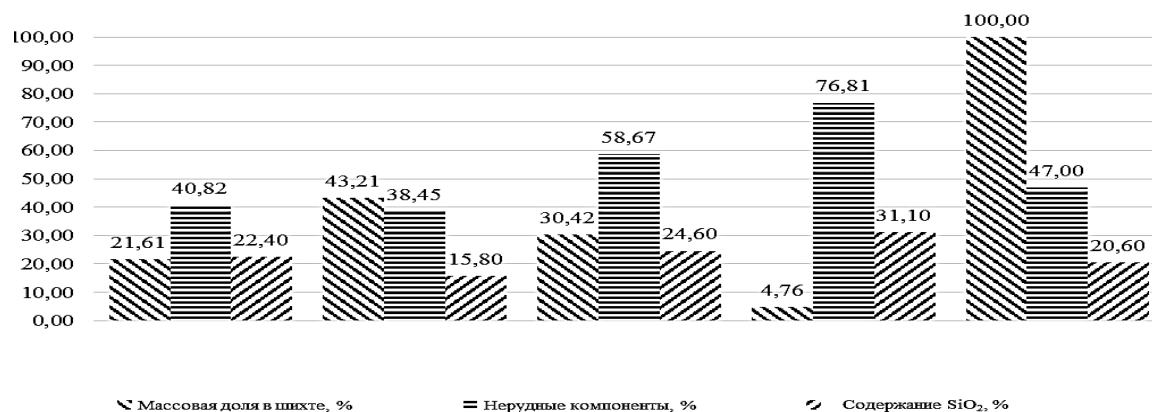


Рисунок 1. Долевой состав исходной шихты ТОФ

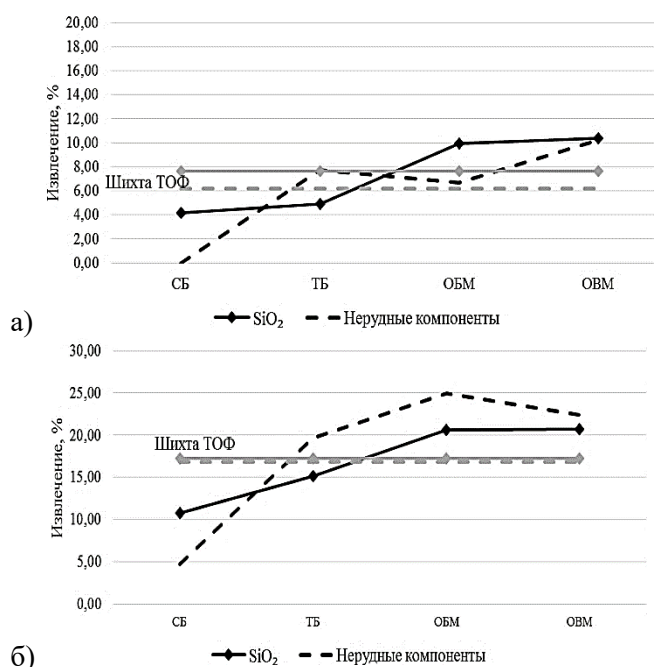


Рисунок 2. Извлечение диоксида кремния (усл.) и нерудных минералов в концентрат коллективной флотации при переработке различных типов руд: в режиме бесколлекторной флотации (а) и при базовом реагентном режиме (б)

Как видно из данных, представленных в таблице, при обогащении минерального сырья рудника «Октябрьский» выделены коллективные концентраты с более низкими технологическими показателями, относительно богатых руд рудников «Скалистый» и «Таймырский». Исследования естественной флотационной активности нерудных минералов в шихте ТОФ и ее составляющих показали, что извлечение диоксида кремния (условно) в концентрат коллективной флотации, выполненной в бесколлекторном режиме, составляет относительно базового режима:

- из вкрапленно-медистой руды рудника «Октябрьский» 49,98% отн. (10,35% абс.);
- из богато-медистой руды рудника «Октябрьский» 48,25 % отн. (9,93% абс.);
- из богатой руды рудника «Таймырский» 32,10 % отн. (4,88 % абс.);
- из богатой руды рудника «Скалистый» 38,90% отн. (4,19 % абс.);
- из сформированной шихты ТОФ 44,36 % отн. (7,67 % абс).

Таким образом, результатами исследований установлено, что нерудные компоненты рудника «Октябрьский» (смесь вкрапленной и медистой руд, а также богатой и медистой руд) обладают повышенной естественной флотационной активностью и в 2–2,5 раз превышают данный показатель вмещающих пород богатых типов руд рудников "Скалистый" и "Таймырский".

Таблица – Результаты флотационных опытов на различных типах минерального сырья в операции коллективной флотации

Наименование продукта	Массовая доля, %				Извлечение, %			
	Ni	Cu	S	SiO ₂	Ni	Cu	S	SiO ₂
<i>Бесколлекторный режим флотации</i>								
КК из богатой руды р."Скалистый" (СБ)	3,02	10,00	30,50	4,18	26,39	81,51	35,57	4,19
КК из богатой руды р. "Таймырский" (ТБ)	3,44	5,93	33,10	1,71	64,40	97,48	67,14	4,88
КК из богато-медистой руды р. "Октябрьский" (ОБМ)	1,42	15,10	23,70	13,90	15,98	70,90	28,12	9,93
КК из вкрапленно-медистой руды р."Октябрьский" (ОБМ)	1,16	9,82	19,21	16,10	35,79	89,01	51,61	10,35
КК из шихты ТОФ	2,21	8,94	29,15	5,22	32,10	88,59	47,86	7,67
<i>Базовый реагентный режим</i>								
КК из богатой руды р."Скалистый" (СБ)	4,43	4,86	32,60	4,28	96,76	98,54	95,26	10,77
КК из богатой руды р. "Таймырский" (ТБ)	3,63	4,19	33,00	3,73	96,90	99,22	95,90	15,20
КК из богато-медистой руды р. "Октябрьский" (ОБМ)	2,88	7,23	27,50	9,90	95,29	98,66	94,95	20,58
КК из вкрапленно-медистой руды р."Октябрьский" (ОБМ)	1,76	6,10	19,10	18,50	92,06	96,85	89,86	20,71
КК из шихты ТОФ	3,58	5,29	31,16	6,40	96,35	98,59	94,26	17,29

Добавление реагентов во флотационную среду приводит к увеличению флотационной активности нерудных компонентов в 2 – 3 раза, причем в большей степени активизируется флотация нерудных минералов из богатых руд ("Скалистый" и "Таймырский") и разница с флотационной активностью нерудных компонентов рудника «Октябрьский» сокращается до 1,4 - 1,9 раз.

РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТНОГО РЕЖИМА ДЛЯ ФЛОТАЦИИ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Дорожанова Н.О., Митрофанова Г.В.

Горный институт КНЦ РАН, г. Анапты, Россия, e-mail: dorozhanova@yandex.ru

Abstract. The authors have studied the flotation beneficiation of ankilite ore samples containing rare earth carbonates. The efficiency of pelargonhydroxamic acid as a collector has been shown. The various depressant reagents: water glass, sodium hexametaphosphate and sulphite-alcohol stillage have been evaluated. The authors have studied influence of pH and flotation temperature on the extraction of $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, CaO, and MgO.

Группа редкоземельных металлов включает в себя 16 элементов периодической системы и подразделяется на два подсемейства: цериевое (легкие элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и иттриевое (тяжелые элементы Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Свое название они получили из-за относительно низкого содержания в земной коре, их распространенность согласно А.П. Виноградову лежит в пределах 10^{-5} - $10^{-3}\%$ [1].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в большой мере востребованы современной промышленностью. Они применяются в электрических и электронных устройствах, в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве оптических фильтров и люминофоров, лазеров, магнитов и катализаторов и т.п. [3].

В земной коре насчитывается около 250 минералов, в состав которых входят РЗЭ, но в большинстве из них содержание R_2O_3 не превышает 0,07% [4]. Основными источниками для получения редкоземельных элементов на сегодняшний день являются минералы, с высоким содержанием R_2O_3 (выше 5-8%), такие как монацит, бастнезит, ксенотим, стронцианит, паризит. Основными методами для концентрации полезных

минералов выступают магнитные, гравитационные и флотационные методы обогащения. Выбор конкретного метода зависит от состава вмещающих пород и свойств извлекаемых минералов [5].

Одним из перспективных объектов для получения редкоземельных элементов является минерал из группы карбонатов – анкилит. Чаще всего анкилит ассоциируется с другими карбонатными минералами – кальцитом и стронцианитом, что обуславливает трудности обогащения такого типа руд [6]. Исследования, проведенные на анкилитовой руде месторождения Bear Lodge (США) показали необходимость разработки собственного подхода к обогащению такого типа руд, отличного от известных схем выделения бастенезита и монацита.

В настоящей работе представлены результаты исследований, проведенных на пробе карбонатной анкилитовой руды, с содержанием основного полезного компонента анкилита ~18,5%. Минеральный анализ показал, что вмещающие породы в пробе представлены в основном кальцитом и доломитом, доля которых составляет 25% и 40% соответственно. Присутствуют небольшие включения стронцианита и барита, суммарное содержание которых около 12%. Из полученных результатов видно, что извлекаемый и сопутствующие минералы имеют близкие флотационные свойства, что представляет собой сложную задачу для обогащения.

На первом этапе проведены исследования по обогатимости рассматриваемой пробы с использованием различных реагентных режимов. Из опыта флотационного обогащения руд редкоземельных элементов известно, что собиратели на основе гидроксамовых кислот проявляют специфические свойства по отношению к этим элементам [3,7,8]. В пользу этого свидетельствует хемосорбционный механизм закрепления полярных групп гидроксамовой кислоты на минерале, содержащем редкие земли. В связи с этим провели испытания по флотации исследуемой руды с помощью пеларгонгидроксамовой кислоты (С₈-ГК) с добавкой жидкого стекла в качестве депрессора.

Действие С₈-ГК проводили по сравнению с карбоксильным собирателем – жирными кислотами талового масла (ЖКТМ). Использование пеларгонгидроксамовой кислоты позволило получить концентрат – пенный продукт второй перечистки – с содержанием 30,8% ΣTr_2O_3 . В то же время ЖКТМ характеризовался низкой селективностью по отношению к редкоземельному минералу: при увеличении выхода концентрата, содержание в нем редких земель в два раза меньше. Кальцит и доломит флотировались в пенный продукт наравне с анкилитом. Содержание оксидов кальция и магния в концентрате составило 40% суммарно, против 11% при использовании С₈-ГК.

Так как большое влияние на флотируемость минералов и состояние собирателя оказывает pH пульпы, провели оценку его оптимального значения. В качестве собирателя использовали пеларгонгидроксамовую кислоту, а в качестве регуляторов среды – гидроксид натрия и серную кислоту.

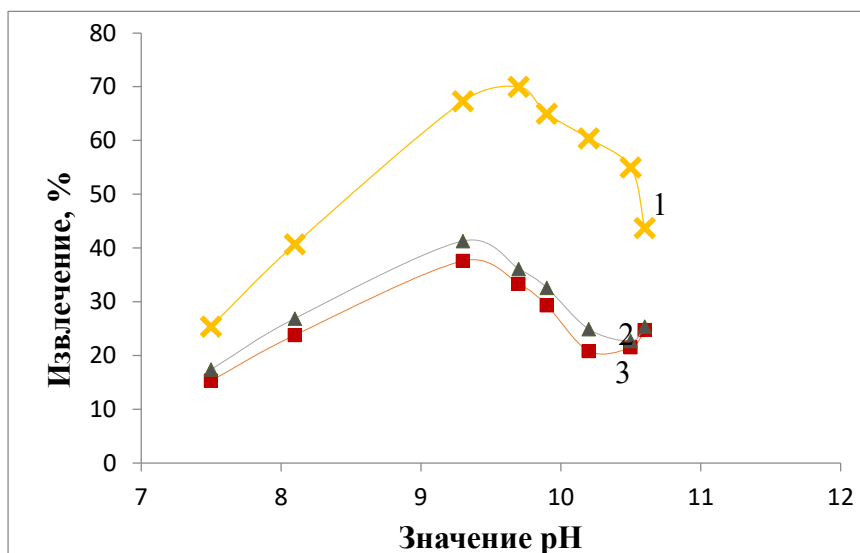


Рисунок 1. Влияние pH на технологические показатели обогащения:
1 – извлечение ΣTr_2O_3 , 2 – извлечение CaO, 3 – извлечение MgO.

На рисунке видно, что максимум флотируемости достигается при pH=9,3-9,7, причем как для редкоземельных минералов, так и для кальцита и доломита. При этом видна специфичность пеларгонгидроксамовой кислоты по отношению к анкилиту, кривая извлечения оксидов редкоземельных

элементов лежит намного выше кривых, характеризующих извлечение кальцита и доломита (оксиды кальция и магния).

Известно, что использование депрессоров способствует увеличению селективности разделения. Рассмотрен эффект от трех разных реагентов-депрессоров: жидкого стекла (ЖСт), гексаметафосфата натрия (ГМФ) и сульфит-спиртовой барды (ССБ). Флотационные исследования проводили при постоянном расходе C_8 -ГК, равном 130 г/т. Контроль результатов флотации вели так же по трем компонентам, CaO, MgO, ΣTr_2O_3 . Наиболее высокие результаты получены при использовании ГМФ. При содержании в концентрате 30,6% суммы оксидов редких земель и извлечении их около 60%, содержание CaO и MgO суммарно всего 18,5% при извлечении 12,4%. В тех же условиях сульфит-спиртовая барда не обеспечивает необходимую селективность флотации.

На стадии основной флотации происходит активация всех минералов и в пенный продукт переходит почти весь твердый материал пульпы. Добавка ЖСт также не обеспечивает необходимой селекции. При извлечении в концентрат менее 55% ΣTr_2O_3 содержание их всего 23,4%.

В свою очередь CaO и MgO суммарно извлекаются на уровне 20,6% при содержании 17,5% оксида кальция и 8,7% оксида магния, что всего в два раза меньше, чем в исходной руде. Кроме того, жидкое стекло обладает низкой активностью и требует увеличения расхода: почти в 6 раз больше по сравнению с ГМФ.

С целью повышения активности собирателя C_8 -ГК испытали его смесь с ЖКТМ в массовом соотношении 9:1. Несмотря на то, что при таком режиме в основной флотации не наблюдается селективности, перечистные операции позволяют перевести в камерные продукты кальцит и доломит. Добавление ГМФ в качестве депрессора снижает извлечение ΣTr_2O_3 в концентрат в 2 раза, но извлечение оксидов кальция и магния уменьшается в 3-4 раза. Изменение соотношения собиратель-депрессор позволит получить более качественные результаты.

Известно, что повышенная температура пульпы позволяет улучшить селективность флотации [7] из-за увеличения адсорбции гидроксаматов на поверхности извлекаемых минералов [6]. Ввиду этого опробовали флотацию при повышенной (30°C) температуре пульпы. Получили увеличение извлечения оксидов редких земель в пенный продукт второй перечистки при снижении извлечения CaO и MgO даже без использования депрессора. Увеличение расхода собирателя – смеси C_8 -ГК и ЖКТМ 9:1 – позволило извлечь в концентрат 70% ΣTr_2O_3 .

Список использованных источников

1. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. Т. 7. С. 555–571
2. Jyothi, R. K. (Ed.). (2020). Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies. Springer International Publishing.
3. Dr. Caelen D. Anderson, Dr. Patrick R. Taylor, and D. C. G. A. (2016). Rare earth flotation fundamentals: a review. MPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress, 2016-Septe.
4. Кудреватых Н.В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений: [учеб. пособие] Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 198 с.
5. Suli, L.M., Ibrahim, W.H.W., Aziz, B.A., Deraman, M.R., & Ismail, N.A. (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. Chemical Engineering Reserch Bulletin, 19, 20–35.
6. Cui, H., & Anderson, C. G. (2017). Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of Bear Lodge ore. Minerals Engineering, 110, 166–178.
7. Jordens, A., Zhiyong, Y., & Cappuccitti, F. (2016). The application of florrea 8920, a new hydroxamate-based flotation collector for the flotation of rare earth minerals. IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress, 2016-Septe.
8. Jordens, Adam, Marion, C., Kuzmina, O., & Waters, K. E. (2014). Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite. Minerals Engineering, 66–68, 119–129.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕРРОСИЛИЦИЯ В СУСПЕНЗИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ТЯЖЕЛОСРЕДНОЙ СЕПАРАЦИИ

Тимофеев А.С.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: timofeev_ac@mail.ru

Abstract. In the present work, the possibility of determining the concentration of ferrosilicon by measuring the magnetic properties of a suspension was investigated. As a result of experimental studies, the dependences of magnetization on the volume concentration of ferrosilicon of various grades were obtained, which made it possible to measure the concentration of ferrosilicon in a continuous process of heavy-medium separation by measuring the magnetic properties of the suspension.

В настоящее время на алмазодобывающих обогатительных фабриках РФ все большее распространение получает процесс тяжелосредной сепарации (ТСС). Применение тяжелосредных циклонов для обогащения кимберлитов обусловлено рядом преимуществ: высокой производительностью, хорошей сепарационной характеристикой аппарата, высокой степенью сокращения материала.

Основным недостатком процесса ТСС, является существенное ухудшение их сепарационных характеристик при длительной эксплуатации рабочей суспензии. Из практики известно, что работа тяжелосредных циклонов в течение длительного периода на одной суспензии приводит к существенному ухудшению сепарационных характеристик. Также наблюдается расслоение суспензии по плотности, что является недопустимым для эффективного ведения процесса тяжелосредной сепарации. Это обусловлено коррозией ферросилиция и засорением рабочей суспензии немагнитными шламами.

Учитывая факт вовлечения в промышленную переработку россыпных и техногенных алмазных месторождений, характеризующихся высоким содержанием вторично изменённых минералов шламовой фракции, стабилизация технологических свойств суспензий является весьма актуальной задачей.

В качестве утяжелителя на фабриках АК «АЛРОСА» используют дробленый ферросилиций плотностью 6900 кг/м³ марки D270.

В настоящее время в процессе тяжелосредной сепарации плотность готовой суспензии измеряют и поддерживают на заданном уровне с помощью разного рода плотномеров. Однако, при обогащении россыпных и техногенных алмазных месторождений определение концентрации ферросилиция в рабочей суспензии, из-за накопления немагнитных породных шламов и шламов ферросилиция, не представляется возможным.

В настоящей работе была исследована возможность определения концентрации ферросилиция методом измерения магнитных свойств суспензии, а именно намагниченности (рисунок).

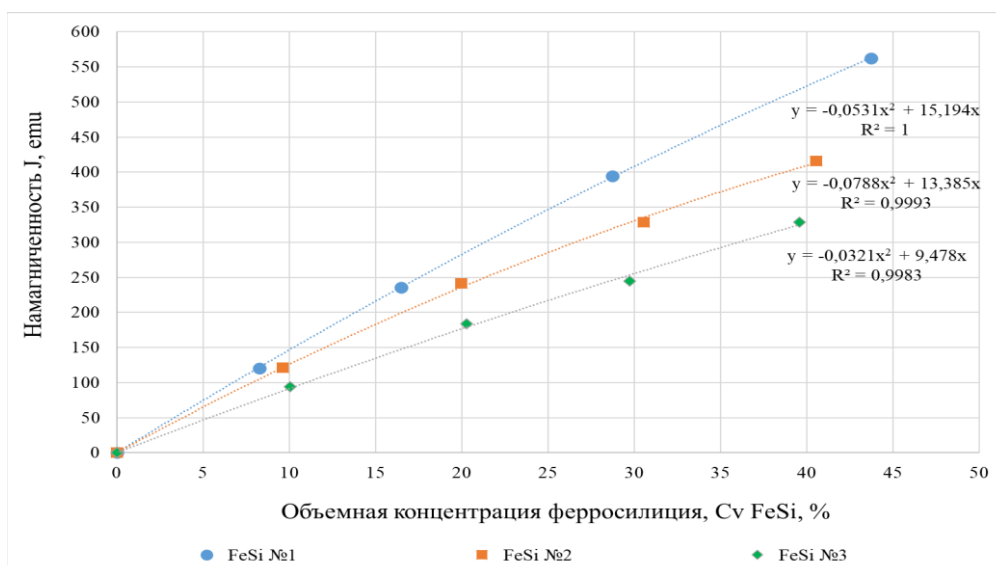


Рисунок. Установленные зависимости намагниченности от объемной концентрации ферросилиция различных марок

Необходимо отметить, что намагниченность гетерогенных сплавов, состоящих из ферромагнитной и парамагнитной фаз, определяется составом и количеством ферромагнитной фазы. Она не зависит от дисперсности фаз, уровня микро- и макронапряжений, изменения плотности дислокаций. Таким образом, намагниченность не является структурно чувствительным свойством и определяет концентрацию ферросилиция в суспензии.

Измерения намагниченности при разном содержании ферросилиция различных марок в суспензии были проведены в Ассоциации субъектов инновационной деятельности в горной отрасли «Инновационные горные технологии» на приборе «Феррограф».

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости намагниченности от объемной концентрации ферросилиция различных марок, позволяющие измерением магнитных свойств суспензии (намагниченности) определять концентрацию ферросилиция в непрерывном процессе тяжелосредной сепарации.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПИТЕЛЬНОЙ ТУРБУЛИЗАЦИОННОЙ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СЕПАРАЦИИ

Пеньков П.М., Хамидулин И.Х.

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия, e-mail: paha_ori@mail.ru*

Abstract. One of the ways to increase the efficiency of centrifugal separation is presented. The effectiveness of centrifugal separation in the circulation mode of the light fraction with the accumulation of the heavy fraction in the grooves of the separator cone is shown by the example of an artificial mixture with tungsten.

Ведущее место среди методов обогащения занимают гравитационные методы. Это объясняется их преимуществами: простотой, экологичностью, выделение минералов без изменения их свойств. Центробежные сепараторы широко используются при обогащении различных типов руд и техногенного сырья из-за их высокой производительности при разделении частиц повышенной плотности и широкого диапазона крупности разделяемых минеральных частиц [1].

Основную часть золота добывают из россыпей, но и техногенные объекты являются дополнительным резервом золотосодержащего сырья, представленного тонким золотом [2]. Центробежные сепараторы являются перспективными в этом направлении. За счет высокой скорости вращения конуса центробежного сепаратора происходит разделение мелких частиц [3]. Повышение скорости вращения конуса центробежного сепаратора приводит к уплотнению материала в пазах конуса, что требует увеличения давления турбулизирующего агента для разрыхления материала. При этом повышенное давление турбулизирующего агента может вымывать мелкие частицы повышенной плотности, находящиеся на поверхности пристеночного слоя, так как за один цикл частицы не успевают попасть в пазы конуса [4].

Одним из направлений повышения технологических показателей центробежной сепарации является использование ее в схеме циркуляционной концентрации с накоплением тяжелой фракции в пазах конуса. Исследования данного направления выполнены на турбулизационном центробежном сепараторе К-200ВЛ. Для повышения показателей были проведены опыты с многократным прохождением материала через центробежный сепаратор путем циркуляции легкой фракции. Для предотвращения обводнения процесса турбулизирующей водой легкая фракция сепарации подвергается гидроциклонированию. Слив гидроциклона подается на турбулизацию пристеночного слоя в конусе сепаратора, а пески гидроциклона самотеком поступают в центробежный сепаратор. В лабораторных условиях были проведены опыты на искусственной смеси кварца, крупностью $-0,5+0,02$ мм, и вольфрама, крупностью $-0,04+0,02$ мм. Массовая доля вольфрама в исходном питании составляла 1 %, массовая доля твердого $\beta_{тв} = 30$ %. Использование вольфрама обусловлено его высокой плотностью и простотой получения анализов конечных продуктов.

Схема проведения опыта представлена на рисунке 1. Схема цепи аппаратов для проведения опытов представлена на рисунке 2.

Эксперименты осуществлялись следующим образом. Порцию искусственной смеси материала массой 2000 г и воду подавали в зумпф 1, для получения пульпы с массовой долей твердого 30 %. Далее запускали центробежный сепаратор 4 в работу, с помощью частотного преобразователя установили

частоту вращения вала с конусом 1100 мин^{-1} . Давление воды в турбулизаторе $0,1 \text{ МПа}$. Из зумпфа пульпу подавали насосом в гидроциклон 3. Пески гидроциклона направляются на центробежную сепарацию, а слив – на турбулизацию пристеночного слоя в конусе центробежного сепаратора. С помощью подачи слива гидроциклона в турбулизатор 4.2 происходит размыв пристеночного слоя на поверхности конуса.

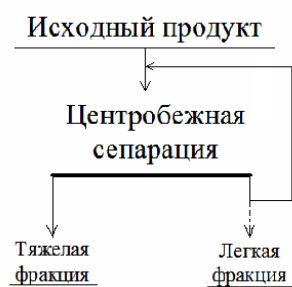


Рисунок 1. Схемы проведения опытов на искусственной смеси при циркуляции легкой фракции

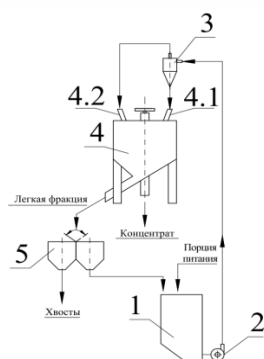


Рисунок 2. Схема цепей аппаратов для проведения опытов:
1 – зумпф, 2 – насос, 3 – гидроциклон,
4 – центробежный сепаратор,
4.1 – патрубок исходного питания;
4.2 – турбулизатор, 5 – переключатель потоков

Частицы повышенной плотности за счет центробежной силы продвигаются в пристеночном слое к поверхности конуса и накапливаются в пазах конуса. Шибер переключателя потоков 5 установлен в положение подачи легкой фракции центробежного сепаратора в зумпф. Часть частиц повышенной плотности, которые не успели попасть в пазы конуса и выносятся пульпой в легкую фракцию, возвращается в гидроциклон. По истечении заданного времени работы в замкнутом цикле с помощью переключателя потоков легкая фракция сепаратора удаляется из процесса в хвосты. После разгрузки легкой фракции процесс продолжали на следующих порциях исходного питания. После переработки заданного количества порций исходного питания снижали давление воды в турбулизаторе до $0,008 \text{ МПа}$. С помощью частотного преобразователя снижали частоту вращения конуса до 50 мин^{-1} . Водными турбулизаторами из пазов конуса вымывалась тяжелая фракция, которая самотеком направлялась через патрубок в концентрат [5].

Частицы повышенной плотности, не успевшие извлечься в тяжелую фракцию сепарации, возвращаются в центробежный сепаратор и улавливаются в пазах центробежного сепаратора в процессе циркуляции. Циркуляция осуществляется в течение времени, при котором обеспечивается максимальное извлечение частиц повышенной плотности в пазах конуса. Продолжительность циркуляции в каждом конкретном случае определяется экспериментально. По окончании опыта определяли выход концентрата и хвостов, массовую долю в них вольфрама, рассчитывали извлечение вольфрама в концентрат. Данные экспериментов после математической обработки представлены в таблице. Анализ полученных данных показывает, что оптимальным режимом сепарации является режим, при котором количество порций исходного питания составляет 5.

Таблица – Результаты опытов по турбулизационной центробежной сепарации искусственной смеси вольфрама и кварца

Номер опыта	Количество порций	Выход тяжелой фракции, %	Массовая доля W, %	Извлечение W, %
1	1	22,60	4,08	92,21
2	5	5,21	17,70	92,22
3	10	3,00	29,58	88,74
4	15	2,53	32,47	82,15

Последующее улавливание частиц повышенной плотности прекращается и дальнейшее проведение накопления нецелесообразно. Результаты опытов показывают эффективность центробежной сепарации в режиме циркуляции легкой фракции с накоплением тяжелой фракции в пазах конуса сепаратора. Данный режим позволяет повысить качество тяжелой фракции сепаратора, при этом не теряя ценный компонент с хвостами.

Список использованных источников

1. Пеньков П.М. Исследование центробежной сепарации на искусственной смеси магнетита и кварца // В сб.: "Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья". – Екатеринбург, 2017. – С. 184-185.
2. Усманова Н.Ф., Брагин В.И. Методы повышения эффективности разработки гипергенных месторождений с мелким и тонким золотом // ГИАБ, 2007. – № 5.
3. Fatahi M.R., Farzanegan A. DEM simulation of laboratory Knelson concentrator to study the effects of feed properties and operating parameters // *Advanced Powder Technology* Vol. 28, Pag. 1443-1458, (Issue 6, June 2017).
4. Пеньков П.М. Кинетика накопления минералов повышенной плотности в пазах центробежного сепаратора // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья (10–13 апреля 2018 г.): матер. XXIII Междунар. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2018. – С. 283-285.
5. Патент № 2690590 (РФ). Способ центробежной сепарации / Морозов Ю.П., Козин В.З., Пеньков П.М. и др. // Заявл. 09.08.2018 – № 2018129278/03

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Куликов В.И.¹, Фёдоров Ю.О.¹, Чикин А.Ю.², Вишняков А.В.¹

¹ АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (АО «Иргиредмет»), г. Иркутск, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», e-mail: rrs@irgiredmet.ru

Abstract. The paper reveals new capabilities of X-ray radiometric separation (XRRS) for increasing efficiency of gold-bearing ore pre-concentration. It describes a new X-ray radiometric method for separation of gold-bearing ores developed by JSC Irgiredmet and presents advanced XRRS equipment.

Для золотодобывающих предприятий в связи с постоянным снижением качества добываемых руд использование технологии предварительного обогащения руд является актуальной проблемой.

Для решения этой проблемы институт «Иргиредмет» разработал технологию, основанную на рентгенофлуоресцентном методе.

Эта технология получила название рентгенорадиометрическая сепарация (PPC) и в последующие годы интенсивно развивалась. Институтом вместе с партнерами многочисленными исследованиями, испытаниями и внедрениями показано, что метод PPC (или РФМ) в сравнении с другими радиометрическими методами является более эффективным и применимым для самого широкого круга полезных ископаемых при решении различных технологических задач [1,2].

Только за последние годы технологическим центром PPC (ТЦ PPC) АО «Иргиредмет» изучено более 60 золоторудных месторождений различных генетических формаций. Это позволило значительно продвинуть методику PPC золотосодержащих руд, в основе которой были заложены косвенные методы сортировки по сопутствующим элементам или генетическим спутникам.

Из таких чаще всего для сульфидных и кварц-сульфидных руд применялись известные элементы: Fe(пирит), Cu(халькопирит), Zn(сфалерит), As(арсенопирит), Pb(галенит), Bi(висмутин), Sb(антимонит) [1-3].

Выявлено, что в рудах некоторых месторождений, особенно других генетических формаций, золото слабо коррелирует с сульфидными элементами, что не дает при PPC требуемого обогащения, в том числе и по кварцу. Применение методики, основанной на использовании только сульфидных разделительных признаков, не позволяет эффективно извлекать золотосодержащий кварц из руды,

особенно если он окислен, представлен мелкой вкрапленностью, тонкими жилами, прожилками, зернами, имеет слоистую структуру или проявляется в сростках.

Проблема сортировки таких руд стимулировала разработку новых усиливающих разделительных признаков, в том числе использование для этих целей других элементов, в частности породных.

Исследованиями установлено, что для РРС большинства руд золотосодержащих месторождений можно использовать всего три основных признака.

1. По Fe, минимальное содержание которого соответствует кварцевым кускам, которые в большинстве своем являются золотосодержащей вмещающей средой. Порода содержит намного больше Fe, и кварц отделяется от породы относительно заданного значения критерия обогащения – отношение характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) железа к рассеянному излучению.

2. В случае нахождения кварца в окисленной форме (повышенное содержание Fe, равнозначное и даже больше, чем в породе) в качестве критерия обогащения для выделения кварца используют отношение интенсивности ХРИ породного элемента Sr к интенсивности рассеянного излучения. В кварцевом материале руд Sr также содержится в меньшем количестве по сравнению с породой.

При отсутствии явных кусков кварцевого материала в руде, золото концентрируется в кусках с наличием окварцевания, часто невидимого при других способах сортировки золотосодержащих руд.

Проявления кварца в кусках также обнаруживается через Sr, которого значительно больше в породе, чем в руде.

3. Золотосодержащие руды с наличием в руде генетических спутников (сульфидные элементы) сортируют по известному критерию обогащения – отношению ХРИ (К - или L- серии) сопутствующего сульфидного элемента (Сэ) к рассеянному излучению.

Усовершенствованная измерительно - управляющая система современных сепараторов СРФ позволяет одновременно использовать при сепарации до трех разделительных признаков, что значительно расширяет технологические возможности РРС для руд различных геолого-минералогических типов.

Например, при использовании трех критериев обогащения, если исследованиями установлена более высокая эффективность одновременного применения трех критериев, сортировку ведут по тройной логике (или):

$$K_1(Cэ) = \frac{N_{Cэ}}{N_S} > P_1 \text{ или } K_2(Fe) = \frac{N_{Fe}}{N_S} < P_2 \text{ или } K_3(Sr) = \frac{N_{Sr}}{N_S} < P_3 ,$$

где: $K_1(Cэ)$, $K_2(Fe)$, $K_3(Sr)$ - критерии обогащения по сопутствующему элементу, железу и стронцию соответственно; $N_{Cэ}$, N_{Fe} , N_{Sr} - интенсивность ХРИ сопутствующего элемента, железа и стронция соответственно; N_S - интенсивность рассеянного рентгеновского излучения; P_1 , P_2 , P_3 - пороговое значение критерия обогащения (пороги сортировки) соответственно для $Cэ$, Fe , Sr .

Логика («ИЛИ») для каждого критерия обогащения обозначает условие выбора куска, богатого золотом (концентратного):

«ИЛИ» больше P_1 (содержит сульфиды);

«ИЛИ» меньше P_2 (кварцевый кусок);

«ИЛИ» меньше P_3 (наличие окварцевания в куске).

Все остальные куски, численные значения критерия обогащения которых не соответствуют выполнению данной логики, относятся к породным.

Предложенная методика РРС проверена на золотосодержащих рудах многих месторождений.

Тройная логика «ИЛИ» является универсальной для большинства золотосодержащих руд, но в зависимости от свойств и вещественного состава конкретной руды может использоваться упрощенная двойная или одинарная логика. Разработанный новый способ рентгенорадиометрической сепарации золотосодержащих руд запатентован АО «Иргиредмет» [4].

В таблице 1 приведен сравнительный пример РРС золотосодержащей руды одного из месторождений Забайкальского края с использованием одного или трёх критериев обогащения.

За счет применения тройной логики с использованием дополнительных кварцевых разделительных признаков Fe и Sr существенно (в 2 раза) повышено качество концентрата РРС, увеличено извлечение золота в концентрат и снижено содержание Au в хвостах РРС.

Для руд некоторых месторождений золото-кварцевой малосульфидной рудной формации наиболее эффективной является двойная (с использованием сульфидного и кварцевого признака) логика или одинарная логика с использованием только кварцевых разделительных признаков.

Таблица 1 – Сравнительный пример РРС золотосодержащей руды с использованием трёх критериев обогащения

Класс крупности, мм	Наименование продуктов	Выход, %	Содержание золота, г/т	Извлечение золота, %
Сепарация только по одному сопутствующему элементу As				
-150+50	Концентрат РРС	11,2	4,60	29,1
	Промпродукт РРС	51,0	1,71	49,2
	Хвосты РРС	37,8	1,02	21,7
	Исходный	100,0	1,77	100,0
Сепарация по трем критериям и признакам: по сопутствующему элементу As и кварцевым разделительным признакам Fe и Sr				
-150+50	Концентрат РРС	11,3	8,57	64,7
	Промпродукт РРС	14,8	1,30	13,0
	Хвосты РРС	73,9	0,45	22,3
	Исходный	100,0	1,49	100,0

В таблице 2 приведен сравнительный пример РРС золотосодержащей руды одного из месторождений Казахстана по одинарной логике с использованием кварцевого разделительного признака или традиционного сульфидного признака. При применении одного кварцевого разделительного признака Sr почти в 2 раза увеличено извлечение золота в концентрат РРС и снижено до отвального (0,3 г/т) содержание золота в хвостах РРС.

Таблица 2 – Сравнительный пример РРС забалансовой золотосодержащей руды по одному критерию обогащения

Класс крупности, мм	Наименование продуктов	Выход, %	Содержание золота, г/т	Извлечение золота, %
Сепарация по сопутствующему элементу Fe				
-150+40	Концентрат РРС	19,2	1,10	31,1
	Хвосты РРС	80,8	0,58	68,9
	Исходный	100,0	0,68	100,0
Сепарация по сопутствующему элементу Cu				
-150+40	Концентрат РРС	27,0	0,47	22,8
	Хвосты РРС	73,0	0,59	77,2
	Исходный	100,0	0,56	100,0
Сепарация по кварцевому разделительному признаку Sr				
-150+40	Концентрат РРС	24,5	1,12	54,7
	Хвосты РРС	75,5	0,30	45,3
	Исходный	100,0	0,62	100,0

Наряду с разработкой и совершенствованием методик РРС значительно расширяет технологические возможности модернизация конструкции и улучшение технических характеристик сепараторов РРС.

В этом направлении АО «Иргиредмет» активно работает в последние годы. Институтом совместно с партнером ООО «Техносорт» разработан, испытан и внедрен в опытно-промышленную эксплуатацию на месторождении золотосодержащих руд рентгенофлуоресцентный сепаратор нового поколения СРФ 6-150 «Ангара».

Этот сепаратор обладает повышенной чувствительностью за счет применения полупроводниковых детекторов и увеличенной производительностью (до 40-50 т/час по исходной руде) за счет увеличения количества каналов сортировки до шести и применения быстродействующих пневмоэлектрических шиберных исполнительных механизмов.

Сепаратор конструктивно удобен для обслуживания и надежен в работе за счет сдвоенной конструкции. Фактически в одном сепараторе собраны два автономных сепаратора, что повышает общую надежность и работоспособность технологии.

Сепаратор СРФ 6-150 был задуман как базовая конструкция для развития многоручьевых вариантов, в частности, в настоящее время прорабатываются 8-ми и 12-ручьевое исполнение. Это

особенно важно для мелких классов руды (от 10 до 30-40 мм). Повышенная чувствительность и селективность современных сепараторов СРФ открывает новые возможности обнаружения сопутствующих золоту элементов с очень низкими содержаниями (до сотых долей процента), расширяет круг разделительных признаков.

Развитие методики и технологии РРС, разработка и применение усовершенствованного оборудования создают новые возможности для повышения эффективности предварительного обогащения золотосодержащих и других руд.

Список использованных источников

1. Шемякин В.С., Цыпин Е.Ф., Федоров Ю.О. и др. Теория и практика рентгенорадиометрического обогащения – научная монография /Екатеринбург, «Форд Диалог - Исеть», 2013, 255 с.
2. Шемякин В.С., Федоров Ю.О., Скопов С.В. и др. Основы рентгено-радиометрического обогащения полезных ископаемых – научная монография / Екатеринбург, «Форд Диалог - Исеть», 2015, 250 с.
3. А/с № 952384 СССР, 1982: Способ рентгенорадиометрического обогащения полезных ископаемых /Развозжаев Ю.И., Федоров Ю.О., Довгань В.В. и др.
4. Патент на изобретение № 2700816 РФ, 2019: Способ рентгенорадиометрической сепарации золотосодержащих руд /Федоров Ю.О., Дементьев В.Е., Куликов В.И. и др.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДООБОГАЩЕНИЮ СЛИВОВ ГИДРОЦИКЛОНОВ ВОЗВРАТОВ С СУШКИ

Кострова М.А., Брыляков Ю.Е., Паламарчук Г.К.

ООО «ЕвроХим – Научно-исследовательский центр», Апатиты, Россия,

e-mail: Yury.Brylyakov@eurochem.ru

Abstract. Research was conducted on the production of apatite concentrate from a dump product. The work was carried out on the discharge of hydrocyclones, thickening returns from filtration and drying of apatite concentrate. With the use of flotation was obtained conditioned apatite concentrate with P_2O_5 37.04 %, with a recovery of 76.11 % of the flotation feed.

Снижение потерь ценного компонента при обогащении является одним из основных направлений работы любого горно-обогатительного предприятия.

С этой целью были проведены исследования по разработке технологии получения апатитового концентрата из отвального продукта - сливов гидроциклонов, сгущающих возвраты с фильтрации (перелив и фильтрат) и сушки (с газоочистки) апатитового и апатит-штаффелитового концентратов, выпускаемых Ковдорским ГОКом.

Сливы гидроциклонов имеют большие колебания по объему (от 500 до 1600 м³/час), проценту твердого (от 0,4 до 2,5%). Содержание P_2O_5 составляет $22,5 \pm 4\%$.

С учетом значительных колебаний состава слива гидроциклонов работа проводилась по двум вариантам: флотация сгущенного слива и флотация исходного слива без сгущения.

На первом этапе для сгущения слива гидроциклонов использовался флокулянт Magnafloc 351, позволяющий эффективно сгущать сливы сгустителей и гидроциклонов возврата. Содержание твердого в сгущенном продукте составляло ~ 25 %. Потери со сливами были незначительными на уровне 1 %. Содержание P_2O_5 в сгущенном продукте ~ на 2 % выше, чем в исходном сливе.

Флотация велась в две стадии (основная и перечистка). В качестве собирателя использовался ЖКТМ. Переменными факторами являлись расход собирателя и время флотации. При расходе ЖКТМ 50 г/т и времени флотации 7 мин. был получен апатитовый концентрат с содержанием P_2O_5 37,30 %, MgO 1,06 %, выход концентрата составил 64,33 % от питания флотации, извлечение P_2O_5 76,77 %.

При проведении процесса флотации без использования собирателя были получены аналогичные результаты: содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате 37,04 %, MgO 0,96%, выход концентрата – 64,01 %, извлечение P_2O_5 – 76,11 % от питания флотации. Т.е., дофлотация апатита из сгущенного слива эффективно проходит без использования реагентов. При увеличении времени флотации на 1-1,5 мин. содержание P_2O_5 в концентрате снижается до уровня 35,0 %.

На втором этапе испытаний флотация апатита велась из исходного слива без сгущения. В пробах слива гидроциклонов процент твердого и содержание P_2O_5 изменялись в широком диапазоне: по содержанию P_2O_5 – 22,2 – 29,3 %, по содержанию твердого – 0,75 – 2,5 %. При флотации слива с одной перечисткой пенного продукта основной флотации получены концентраты с содержанием P_2O_5 – 29,1 – 37,55 %, MgO – 0,54 – 1,02 %. Показатели флотации нестабильны, в значительной степени зависят от содержания P_2O_5 в питании флотации. При его увеличении возрастают и выход концентрата, и содержание P_2O_5 в нем. Влияние содержания твердого в питании флотации на выход аналогично.

Качество концентрата 37 % и выше получено при содержании P_2O_5 в питании не менее 28 %. Максимальные показатели были получены при содержании P_2O_5 в питании флотации 29,28 % - выход концентрата 52,17 %, содержание P_2O_5 37,21 %, MgO 0,62 %, извлечение 66,3 %.

Таким образом, вариант с предварительным сгущением сливов гидроциклонов, сгущающих возвраты с фильтрации и сушки, является предпочтительнее. Сгущение сглаживает колебания объема пульпы и содержания твердого в питании флотации. Это обеспечивает стабильность протекания процесса флотации и получение более высоких технологических показателей.

Разработанная в результате исследований технология позволит получить дополнительный апатитовый концентрат из продукта, в настоящее время направляемого в отвал.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДОИЗВЛЕЧЕНИЮ АПАТИТА ИЗ КРУПНЫХ КЛАССОВ ХВОСТОВ

Брыляков Ю.Е.¹, Кострова М.А.¹, Бармин И.С.²

¹ООО «ЕвроХим – Научно-исследовательский центр», Апатиты, Россия

²АО «МХК «ЕвроХим», Москва, Россия, e-mail: Yury.Brylyakov@eurochem.ru

Abstract. Research on flotation of apatite from technological tailings has been carried out. Conditioned apatite concentrate with a P_2O_5 content of more than 36.5% was obtained using classification and flotation methods. Higher rates were obtained when classifying 0.2 mm. The concentrate yield was ~ 1% of apatite flotation tailings.

Одной из основных задач любого горно-обогатительного предприятия является повышение извлечения ценного компонента и снижение его потерь. Для Ковдорского ГОКа, выпускающего апатитовый концентрат, перспективным направлением по снижению потерь P_2O_5 является доизвлечение апатита из хвостов апатитовой флотации апатит-бадделеитовой обогатительной фабрики.

В технологических хвостах флотации содержание P_2O_5 составляет 2–3 %, что соответствует 5–7% апатита. В значительных количествах присутствуют форстерит (22–48 %) и карбонаты (22–53 %). Максимальное количество апатита и карбонатов концентрируется в мелких (<0,04 мм) и крупных (>0,2 мм) классах, а форстерит – в средних классах крупности хвостов – 0,16 – 0,04 мм.

На первом этапе проводились исследования по флотации апатита из неклассифицированных хвостов с содержанием P_2O_5 2,7 %.

Были испытаны различные реагентные режимы. Переменными факторами являлись крупность измельчения хвостов, количество перечисток, время флотации, содержание твердого в операциях флотации, глубина обесшламливания измельченных хвостов – 0,02 и 0,04 мм. Ни в одном опыте кондиционного концентрата не было получено. Самое высокое содержание P_2O_5 в пенном продукте третьей перечистки составило 28,3 %.

Дальнейшие исследования проводились на предварительно расклассифицированных хвостах по классам 0,20 мм и 0,16 мм. Надрешетные продукты перед флотацией доизмельчались до содержания класса +0,16 мм ~22 %. Измельчение велось на оборотной воде, флотация – на флотоводе. Для флотации использовались реагенты, применяющиеся на Ковдорском ГОКе.

Из продукта крупностью +0,16 мм с содержанием P_2O_5 3,19 %, MgO 23,27 %, CO_2 11,82 % при флотации с тремя перечистками пенного продукта основной операции был получен кондиционный апатитовый концентрат. Содержание в концентрате P_2O_5 36,5%, MgO 1,1 %. Извлечение P_2O_5 от питания флотации составило 38,7 %. Выход концентрата от питания флотации 3,2%, от исходных хвостов 0,97 %.

Из продукта крупностью +0,20 мм с содержанием P_2O_5 4,01 %, MgO 21,52 %, CO_2 11,77 % с двумя перечистками пенного продукта основной операции был получен апатитовый концентрат с содержанием P_2O_5 37,0–37,5% при извлечении 54,2–55,4 %. Содержание MgO на уровне 1 %. Выход концентрата от питания флотации 5,4–5,6 %, от исходных хвостов ~ 1,02–1,1 %.

Учитывая практически одинаковый выход концентрата флотации из классов +0,20 мм и +0,16 мм, можно отметить следующие преимущества первого варианта: меньший фронт флотации; большее содержание P_2O_5 в концентрате; меньшее содержание MgO в концентрате.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ НА ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Коваленко Е.Г.¹, Двойченкова Г.П.²

¹ Институт «Якутнипроалмаз», Акционерная компания «АЛРОСА» (ПАО),
г. Мирный, Россия, e-mail: oleg.kovalchuk@mail.ru

² ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика
Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия,

Abstract. The results of experimental studies and experimental tests established the possibility of increasing the extraction of diamonds in the foam separation concentrate through the use of joint processing of heat treatment of pulp and electrochemical conditioning of circulating water.

В классе крупности -2+0,5 мм концентрируется до 40-45% общего количества алмазов в руде, что составляет около 15% от стоимости товарной продукции. Потери алмазов в этом классе крупности составляют 20%. Причиной столь значительных потерь в первую очередь является гидрофилизация алмазов вследствие образования на их поверхности различных минеральных образований.

Результатами РФЭ спектроскопии минеральных образований на поверхности гидрофильных алмазов показано, что поверхностные пленки на гипергенно измененных кристаллах алмазов имеют вид многочисленных рельефных образований размером до 30 мкм и толщиной до 0,7 мкм, состоящих из шламовых классов вмещающих пород типа алюмосиликатов, прочно связанных с поверхностью кристаллов алмаза ожелезненным кальций-магниевым карбонатным цементирующим веществом.

Учитывая известные различия в коэффициенте теплового расширения алмаза и вмещающих пород предложен в качестве основного метод термомеханического разрушения сростков алмаза с минеральными за счет нарушения механической связи алмаза и минерального поверхностного образования вследствие относительного смещения их кристаллических решеток. Условием отторжения пленки будет смещение узлов решеток ΔL на величину, превышающую 20% от постоянной решетки примеси:

$$\Delta L_{n/A} / a_A \geq 0,2$$

Анализ данных на рисунке 1 показывает, что при температуре 650°C, величина разности линейного расширения алмаза и пленки превысит 20% при линейном размере пленочного образования, к примеру, для $CaCO_3$, 0,4 – 0,6 мкм.

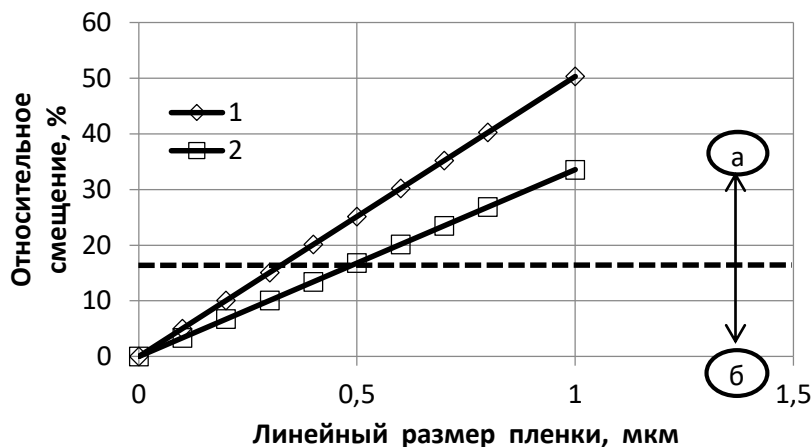


Рисунок 1 – Зависимости относительного линейного смещения узлов решеток алмаза и пленки алмаза от линейного размера пленочного образования: 1 – при нагреве до 650°C; 2 – при нагреве до 450°C; а – область отслаивания пленки от алмаза; б – область устойчивости агрегат – алмаз

Однако наиболее перспективным путем решения задачи повышения извлечения алмазов из кимберлитов является применение сочетания физических и физико-электрохимических методов воздействия на твердую и жидкую фазу пульпы, обеспечивающих удаление гидрофилизирующих поверхностных пленок с поверхности алмазов и снижение интенсивности их повторного образования.

Комбинирование способов тепловой обработки пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной воды является одним из наиболее эффективных способов повышения извлечения алмазов пенной сепарацией за счет удаления и предотвращения повторного образования на поверхности кристаллов гидрофилизирующих минеральных пленок. При этом максимальная степень гидрофобности достигается при совместном применении тепловой и электрохимической обработки (рисунок 2).

Наличие синергетического эффекта в условиях совместного применения тепловой и электрохимической обработки рудной пульпы (рисунок 2) доказывается тем, что достигаемый при использовании комбинированной технологии прирост краевого угла смачивания природно-гидрофильных алмазов (28-33%) заметно выше, чем сумма приростов краевого угла смачивания при отдельном применении этих технологий (18-21%).

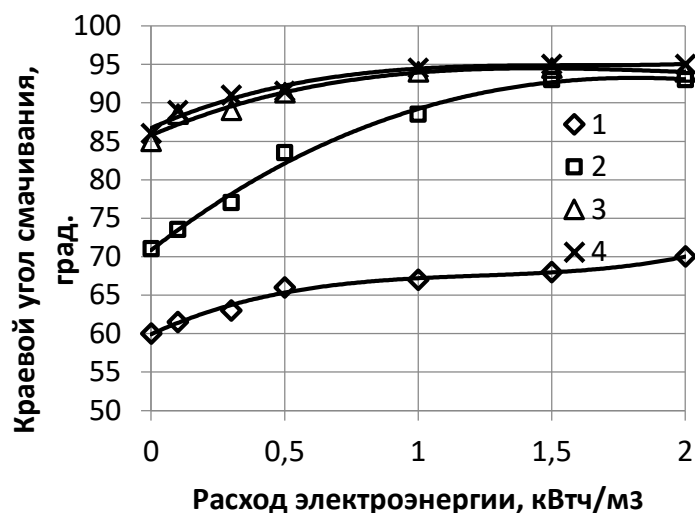


Рисунок 2. Изменение гидрофобности алмазов после обработки оборотной водой, прошедшей бездиафрагменную обработку:
 1,2 – природно-гидрофильный алмаз;
 3,4 – природно-гидрофобный алмаз;
 1,3 – без тепловой обработки; 2,4 – с тепловой обработкой

Визуальный анализ электронно-микроскопических изображений поверхности исследованных алмазов показал, что с нее удаляется до 90% рельефных пленочных образований (рисунок 3).

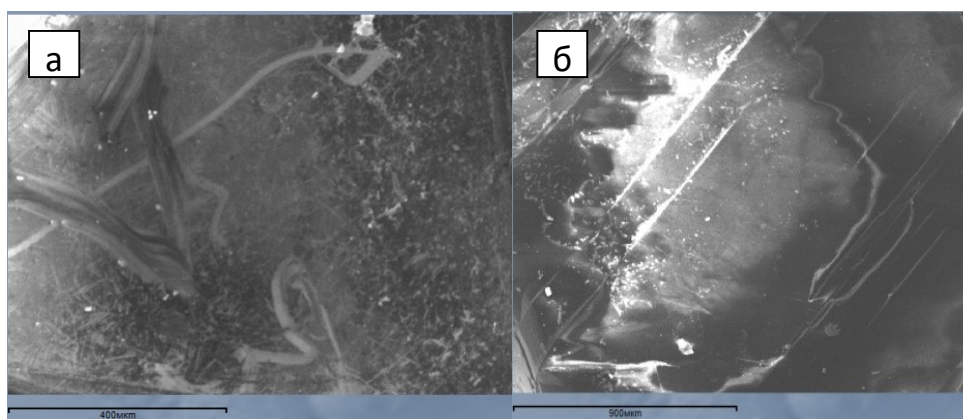


Рисунок 3. Изображения поверхности гидрофильного кристалла алмаза до (а) и после (б) обработки

С учетом полученных данных обоснован технологический режим пенной сепарации алмазосодержащего материала, заключающийся в тепловой обработке исходного питания острым паром при расходе от 1,2 до 1,4 объема на один объем питания пенной сепарации, кондиционирование питания с реагентами и оборотной водой, подачу обработанной рудной пульпы на пенный слой при подаче в объем флотационной машины оборотной воды, обработанной в бездиафрагменном электролизере с ОРТА – электродами при плотности тока от 100 до 200 А/см² и расходе электроэнергии

от 0,5 до 1,0 кВтч/м.куб. Проведенными укрупненными испытаниями разработанного режима пенной сепарации показана возможность повышения извлечения алмазов в концентрат на 5%.

Результаты подтверждены соответствующим актом.

АНАЛИЗ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ФЕРРОСИЛИЦИЯ И ВОДНОЙ СРЕДЫ ПРОЦЕССА ТЯЖЕЛОСРЕДНОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Савицкий Л.В.¹, Двойченкова Г.П.², Тимофеев А.С.²

¹ *Институт «Якутнипроalmaz» АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Мирный, Россия*

² *ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: savitskiy@alrosa.ru*

Abstract. In this paper, analyzed various methods for modifying the properties of ferrosilicon and the aqueous medium of the process of dense-medium separation of diamond-containing raw materials with an assessment of the effectiveness of their use

Важным направлением повышения эффективности тяжелосредного обогащения алмазосодержащего сырья является уменьшение безвозвратных потерь ферросилиция, применяемого в качестве утяжелителя. Решение поставленной задачи обеспечивается как за счет целенаправленного изменения физико-химических параметров водной среды, повышающих устойчивость ферросилиция к коррозионному разрушению, так и за счет прямого модифицирования свойств поверхности ферросилициевых гранул.

По химическому составу ферросилиций относится к силицидам (силицид железа Fe_3Si), характеризуется плотностью 6700 – 6900 кг/м³, содержанием железа 80–85%, кремния 14–16%. В качестве основных используются две формы ферросилиция – измельченный и гранулированный с предельной плотностью 3300 и более 3900 кг/м³ соответственно. Зерна гранулированного ферросилиция в отличие от измельченного представлены в большинстве своем округлыми формами, что обеспечивает наибольшую полноту отмывки ферросилициевых гранул от продуктов разделения и уменьшение интенсивности их окисления в технологическом процессе.

В настоящее время для обогащения алмазосодержащих руд на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА» в качестве утяжелителя применяется ферросилиций марки ФС15, промышленные партии которого кроме железа и кремния содержит незначительные количества легирующих добавок и в среднем характеризуется следующим процентным составом: железо – 82; кремний – 16,8; углерод – 0,225; медь – 0,135; марганец – 0,51; алюминий – 0,20; хром – 0,056; фосфор – 0,014.

Расход ферросилиция в тяжелосредних процессах составляет 150 – 200 г/т, по обобщенным данным около 7,5% суспензии выносятся с зернами, как полезных компонентов, так и пустой породы.

В промышленных условиях в результате длительного контакта с водно-воздушной средой наблюдается интенсивное окисление ферросилиция вследствие изменения щелочности, что способствует разрушению защитной пленки на поверхности гранул, уменьшению магнитной восприимчивости, что обуславливает высокие потери ферросилиция при регенерации. Коррозия ферросилиция приводит также к увеличению вязкости и структурообразования суспензии, что снижает эффективность процесса тяжелосредной сепарации при увеличении потерь извлекаемых минералов.

Выполнен анализ химического состава частиц ферросилиция (ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА»). с применением портативного рентгенофлуоресцентного микроанализатора МАРФ-002

Результатами выполненных исследований было установлено, что исходный ферросилиций имеет однородное распределение химических элементов от центра к его периферии, что указывает на отсутствие структур распада твердых растворов. Корродированный ферросилиций в приповерхностной части имеет повышенное содержание кислорода и пониженное – кремния. Содержание железа не изменяется. Данный факт указывает на первоочередное разрушение защитной пленки кремния обнажает пористую структуру железа, что ускоряет процессы коррозии.

Глубина наблюдаемых явлений в исследуемых условиях до 1 мкм.

Таким образом, зафиксирован факт окисления ферросилиция на поверхности зерен как основной фактор, обуславливающий коррозионное разрушение ферросилициевых гранул и, соответственно, их потери в технологическом процессе, которые по данным опробования составляют от 100 до 750 г/т.

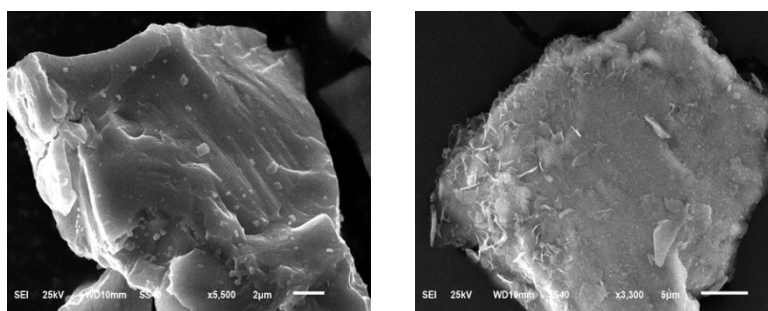
Результатами экспериментальных исследований и опытом работы обогатительных алмазоизвлекающих фабрик установлено, что практически в каждом классе отобранных проб

технологического процесса (различные точки схемы ТСС) присутствует часть потерь ферросилиция, обусловленная окислением и разрушением ферросилициевых зерен, фото которых, полученное с помощью электронного микроскопа, представлены на рисунке 1.

Таким образом задача модифицирования технологических свойств ферросилициевых гранул для условий ТСС алмазосодержащего материала является достаточно актуальной задачей.

В настоящее время основными способами сохранения технологических свойств ферросилиция в процессе тяжелосредной сепарации являются:

- использование химических реагентов, снижающих химическую активность зерен ферросилиция;
- применение физических полей для изменения и стабилизации технологических свойств ферросилициевых гранул;
- применение электрохимических воздействий для модифицирования свойств водной фазы до значений, стабилизирующих свойства ферросилициевых гранул и повышающих их устойчивость к окислению.



Исходный

Окисленный

Рисунок 1. Электронные изображения исходного и окисленного ферросилиция

Однако, данные способы стабилизации технологических свойств ферросилиция не нашли широкого применения в практике тяжелосредного обогащения алмазосодержащих руд по экономическим аспектам, а также из-за большого объема минерализованной оборотной воды, циркулирующей в процессе тяжелосредной сепарации.

Институтами ИПКОН РАН, МПТИ (ф) СВФУ, НИГП и «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» проведен ряд экспериментальных исследований, по результатам которых одним из основных был установлен способ предупреждения окисления ферросилиция за счет применения инертного газа азота в цикле приготовления и хранения ферросилициевой суспензии.

Результатами промышленных испытаний установлено что, применение азота вместо воздуха при агитации (перемешивании) ферросилиция позволит снизить его потери на 2,25% в сутки от общей загрузки, что подтверждает эффективность использования газообразного азота для предотвращения окисления ферросилициевых частиц в переделе ТСС алмазосодержащего сырья (рисунок 2).

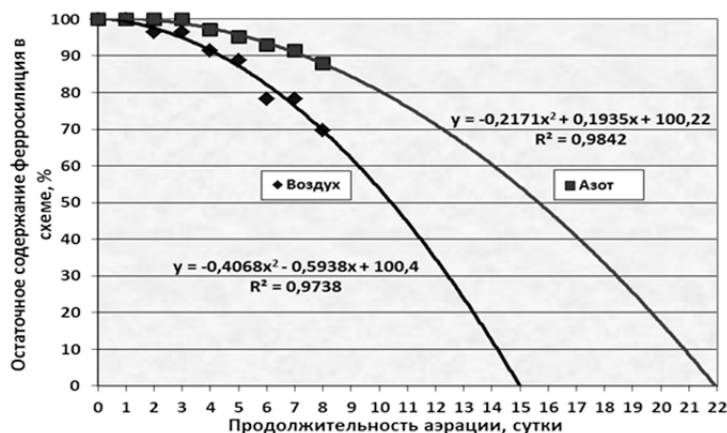


Рисунок 2. Зависимость остаточного содержания ферросилиция в схеме от продолжительности аэрации с использованием азота и воздуха

Однако, данный способ применяется в ограниченном участке схемы – в цикле приготовления, хранения и перемешивания ферросилициевой суспензии. Для модифицирования технологических свойств гранул ферросилиция на протяжении всего процесса ТСС алмазосодержащего сырья в

качестве новой инновационной разработки предложена идея создания коррозионностойкого нанопокрyтия нитридной керамикой гранул ферросилиция, внешний вид которых, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа, представлен на рисунке 3.

Размеры и состав нанопокрyтия не будут изменять исходные свойства ферросилиция, сохраняют его магнитную восприимчивость и прочность, необходимые для эффективной регенерации, и предупреждают коррозионное и механическое разрушение в процессах контакта с водными средами различной агрессивности, как по железной, так и по кремниевой составляющей ферросилициевой гранулы.

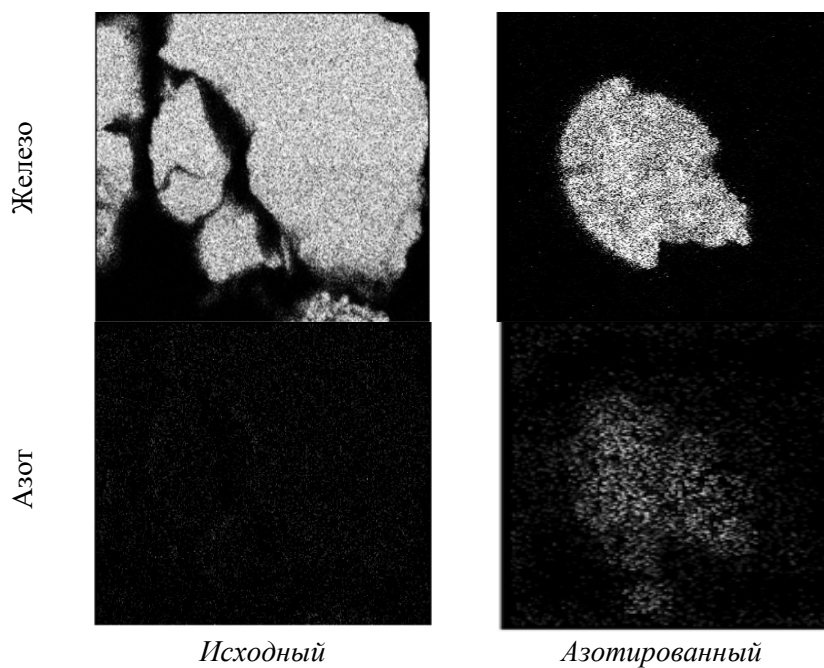


Рисунок 3. Рентгеновские карты исходного и азотированного ферросилиция

В процессе обработки гранул нанозащитным покрытием будет происходить укрепление трещиноватых частиц ферросилиция, что также повышает механическую прочность обрабатываемых ферросилициевых зерен. Ожидается снижение расхода ферросилиция в 1,2-1,5 раза.

В настоящее время разработка и экспериментальная апробация предложенного способа модифицирования технологических свойств ферросилициевых частиц осуществляется с привлечением высококвалифицированных специалистов институтов ИПКОН РАН, «Якутнiproалмаз» АК «АЛРОСА» (ПАО), ИМЕТ РАН, МПТИ(ф)СВФУ.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТОКЛАССИФИКАЦИИ НА ОСНОВЕ ОБОГАЩЕНИЯ ПЕННОГО ПРОДУКТА СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД В СУЖАЮЩИХСЯ ЖЕЛОБАХ

Интогарова Т. И.

Мирнинский политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова, г. Мирный, России, e-mail: tatyana.intogarova@mail.ru

Abstract. Structural schemes of flotation, hydraulic classification and flotation classification are presented and described. The main zones of flotation classification are defined. The main processes that have a mutual influence on the processes of flotation and hydraulic classification are formulated.

Комбинирование в одном аппарате процесса флотации с другими обогащательными процессами является перспективным направлением совершенствования технологии обогащения полезных ископаемых. В этом направлении получил развитие способ флотоклассификации, при котором в аппарате совмещены операции флотации и гидравлической классификации. Процессы

флотогравитации основаны на одновременном использовании различий в плотности, крупности частиц и их способности закрепляться на границе раздела жидкой и газовой фаз.

В 1960-е гг. Н.Ф. Мещеряковым предложен способ флотоклассификации, по которому в одном аппарате совмещены операции флотации и гидравлической классификации. Процесс флотоклассификации реализован в спиральном классификаторе. Флотоклассификация, начиная с 1962 г., развивалась по пути создания аппаратов, их совершенствования и испытаний. Первые флотоклассификаторы были разработаны на базе механических классификаторов. Так в 1964 г. Ю.С. Бадеевым разработан опытный образец флотоклассификатора, испытанный в промышленных условиях при переработке монометаллической свинцовой руды.

В настоящее время все чаще в замкнутом цикле измельчения устанавливаются флотационные машины для скоростной флотации. Широкое распространение в зарубежной практике обогащения полезных ископаемых получила установка SkimAir компании Outotec, которая работает в качестве флотационной камеры и классифицирующего устройства. Разработка и промышленное применение колонных и чановых флотационных машин в настоящее время является одним из основных направлений развития флотационной техники и технологии. Флотоклассификация рассмотрена в работах Мещерякова Н. Ф., Бадеева Ю. С., Морозова Ю. П., Козина В. З., Базуевой Н. В., Бекчуриной Е. А. Разработаны устройства для реализации процесса флотоклассификации, которые защищены авторскими правами и патентами.

Принципиально новое направление - использование сужающихся желобов для обогащения пенного продукта. На современном этапе развития необходимо дальнейшее изучение теории флотоклассификации. Зоны флотации и гидравлической классификации являются главными зонами флотоклассификации и находятся в определенном взаимодействии и взаимосвязи. Взаимное расположение зон флотации и гидравлической классификации определяет различные варианты флотоклассификации. Из всего многообразия процессов флотоклассификации рассмотрен вариант флотоклассификации с обогащением пенного продукта в сужающихся желобах.

Важным вопросом взаимодействия процессов флотации и гидравлической классификации является воздействие аэрации пульпы на показатели гидравлической классификации, которое обусловлено изменением скорости потоков и взаимодействием частиц твердой фазы с пузырьками воздуха. Увеличение степени насыщения пульпы пузырьками воздуха при одной и той же объемной производительности по исходному питанию приводит к повышению скоростей потоков во флотоклассификаторе пропорционально аэрированности пульпы. Проводились теоретические и экспериментальные исследования которые показывают, что аэрация пульпы во флотоклассификации приводит к повышению крупности разделения и эффективности классификации. Полученные закономерности могут быть использованы при оптимизации конструктивных параметров устройств флотоклассификации.

Использование процесса флотоклассификации в замкнутом цикле измельчения является актуальным направлением повышения эффективности флотационного обогащения в виду того, что вскрытые частицы ценных компонентов извлекаются во флотоклассификаторе по мере их вскрытия в процессе их измельчения. Флотоклассификация в замкнутых схемах измельчения при переработке руд и хвостов обогащения может использоваться на сливе и песках классифицирующего аппарата (рисунок 1).

Схема с флотоклассификацией слива гидравлической классификации обеспечивает циркуляцию основной массы песков мимо флотоклассификации, что позволяет при заданной производительности по исходным хвостам принять меньшие типоразмеры флотоклассификаторов. При переработке руд такая схема позволяет в пенном продукте флотоклассификатора получить кондиционный концентрат, слив, который отправляется в операцию флотации по существующей схеме, а пески возвращаются в мельницу. Схема с флотоклассификацией песков гидравлической классификации позволяет извлечь из песков в концентрат вскрытые минералы и тем самым избежать переизмельчения этих частиц.

Таблица - Результаты флотоклассификации руды месторождения «Еленовское»

Наименование продукта	Выход, $\gamma\%$	Массовая доля меди, $\beta\%$	Извлечение меди, $\epsilon\%$
Верхний продукт сужающегося желоба	5,17	20,00	44,20
Нижний продукт сужающегося желоба	33,39	13,22	50,60
Слив	60,84	0,20	5,20
Исходный продукт	100	2,34	100

Проведены экспериментальные исследования флотоклассификации в замкнутом цикле измельчения на пробе руды Еленовского месторождения. Результаты эксперимента приведены в таблице в виде баланса по конечным продуктам и на рисунке в виде качественно-количественной схемы рисунок 2.

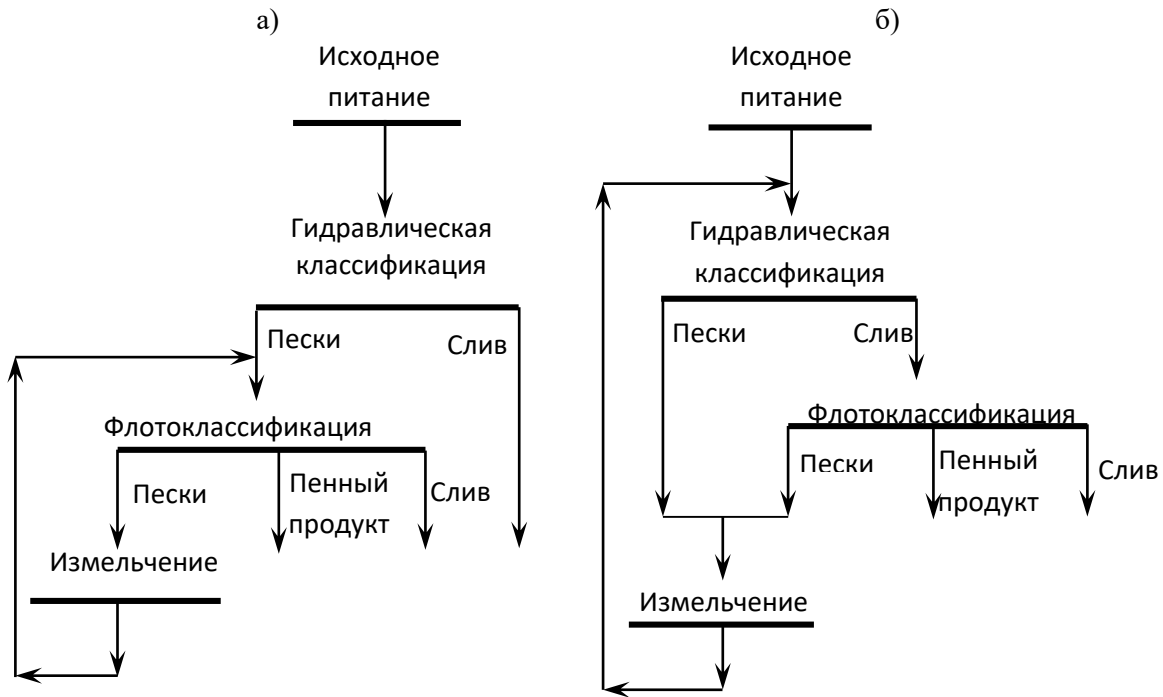


Рисунок 1. Флотоклассификация в замкнутом цикле измельчения:
 а) на песках классифицирующего устройства; б) на сливе классифицирующего устройства

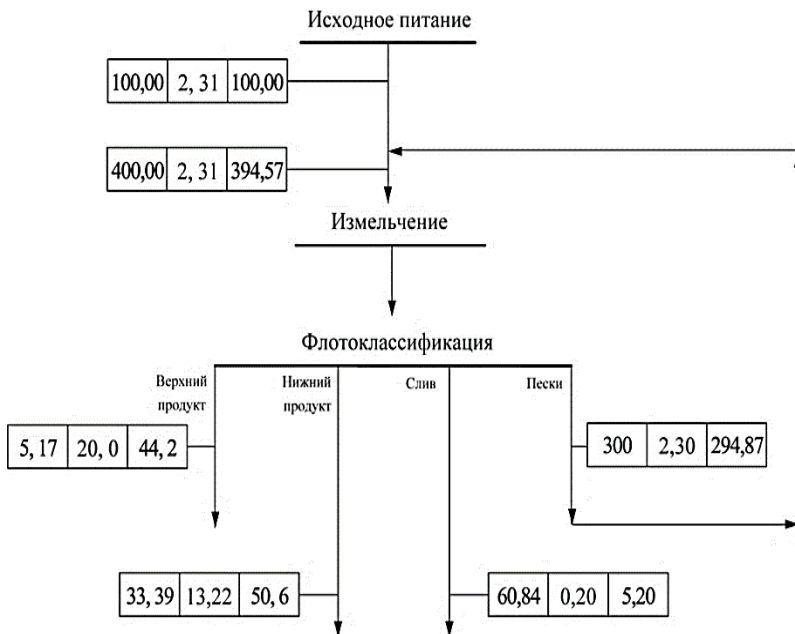


Рисунок 2. Качественно–количественная схема флотоклассификации в замкнутом цикле с измельчением

Установлено, что реализация флотоклассификации в замкнутом цикле измельчения позволяет получить кондиционный медный концентрат в верхнем продукте сужающегося желоба флотоклассификатора, получить отвальные хвосты.

РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИКАХ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Цукерман В.А.

*Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина - обособленное подразделение ФГБУН
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
г. Анатиты, Россия, e-mail: tsukerman@iep.kolasc.net.ru*

Abstract. The assessment of the creation and implementation of innovation technologies at the enrichment plants of enterprises of the Arctic zone of the Russian Federation (Arctic) is carried out. Recommendations to enhance the innovation and technological development of mineral processing are formulated.

В обозримой перспективе регионы Арктической зоны Российской Федерации (Арктика) сохраняют сырьевую специализацию с достаточно высоким удельным весом экспорта продукции.

Горнодобывающая отрасль, в том числе обогащение руд, в значительной степени является определяющим сектором экономики Арктики (рисунок, таблица) с достаточно высоким весом экспорта продукции, который имеет значительный потенциал для эффективного развития промышленности, в том числе более 60 крупных месторождений различных видов минерального сырья, наибольшую ценность из которых представляют медно-никелевые, железосодержащие, апатито-нефелиновые и месторождения редких металлов [1].

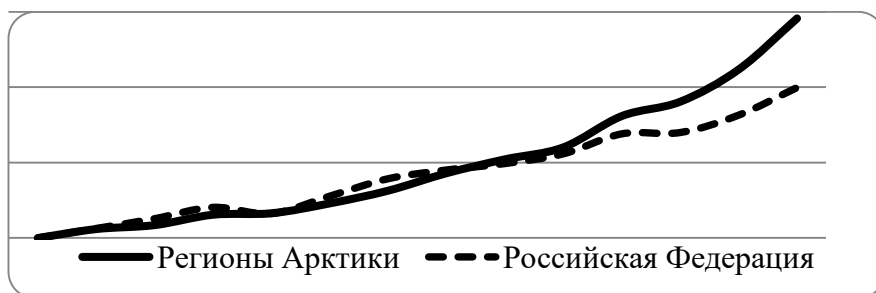


Рисунок. Индексы промышленного производства, % к 2005 г.

Таблица - Удельный вес добывающих и обрабатывающих производств в ВДС арктических регионов [2]

Округ	2013 г.		2015 г.		2017 г.		2018 г.	
	доб.	обраб.	доб.	обраб.	доб.	обраб.	доб.	обраб.
Ненецкий АО	75,3	0,3	69,9	0,3	76,2	0,2	83,2	0,2
Мурманская область	18,1	10,8	14,4	11,1	13,4	9,7	12,0	11,5
Ямало-Ненецкий АО	52,3	1,4	55,7	2,0	61,1	1,6	67,3	1,6
Чукотский АО	33,2	0,2	48,4	0,7	43,5	0,5	40,3	0,3

доб. — добывающие производства; обраб. — обрабатывающие производства

Проведена оценка инновационно-технологической и экономической деятельности основных арктических обогатительных фабрик, в том числе:

- обогатительные фабрики АО «Апатит», входящие в состав ПАО «Фосагро», осуществляющие добычу и переработку апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений;
- обогатительная фабрика АО «Ковдорский горно-обогатительный комбинат», входящего в состав ПАО «Международная холдинговая компания Еврхим», осуществляющего разработку месторождения магнетитовых и апатитовых руд и техногенного месторождения хвостов мокрой магнитной сепарации;
- обогатительная фабрика АО «Северо-Западная Фосфорная Компания», входящего в состав ОАО «Акрон» и реализующее проект по созданию новой фосфатной сырьевой базы в Мурманской области с целью обеспечения перерабатывающих мощностей ОАО «Акрон» сырьем для производства фосфорсодержащих удобрений;
- обогатительная фабрика АО «Оленегорский горно-обогатительный комбинат» («ОЛКОН»), входящего в состав ПАО «Северсталь», производящая железорудный концентрат, щебень строительный и для баллаستировки железнодорожных путей, ферритовые стронциевые порошки;

- обогатительные фабрики ОАО «Севералмаз», входящие в состав ПАО «Алроса» и обеспечивающие определенную долю в общем объеме производства алмазов в ПАО «Алроса»;
- обогатительная фабрика АО «Кольская ГМК», входящая в состав ПАО «ГМК “Норильский никель”» и перерабатывающая медно-никелевые руды;
- обогатительные фабрики «Талнахское» и «Норильск-1» Заполярного филиала ПАО «ГМК “Норильский никель”», расположенные на Таймырском полуострове (Красноярский край) и осуществляющие переработку сульфидных медно-никелевых руд.

Анализ показал определенные достижения в разработке и реализации технологических инноваций, например:

- на фабрике «АНОФ-3» АО «Апатит» реализована программа технического перевооружения системы классификации в цикле измельчения руды в шаровой мельнице МШЦ 5,5*6,5 за счет установки грохотов Derrick (США) и LandSky (Китай), что повысило эффективность и технико-экономические показатели обогащения руд;
- на обогатительной фабрике АО «ОЛКОН» внедрена инновационная технология с использованием винтовых сепараторов, повышающая качество железнорудных концентратов, работа выполнена совместно с Горным институтом ФИЦ КНЦ РАН;
- на обогатительной фабрике АО «Кольская ГМК» реализована модернизация автоматизированной системы управления технологическим процессом, позволяющая интегрировать локальные системы в единую информационную систему управления;
- реконструкция и масштабная модернизация Талнахской обогатительной фабрики, в том числе использование уникального оборудования – мельниц полусамои измельчения производства компании Metso Minerals, флотомашин новой конструкции, а также мельниц тонкого измельчения – позволили значительно повысить качество концентратов и экономические показатели.

В целом следует признать, что разработка и реализация инновационных технологий на обогатительных фабриках требуют максимального использования имеющего потенциала, дополнительных ресурсов и более тесного сотрудничества промышленных предприятий с научными институтами, занимающимися проблемами Арктики.

Удельный вес осуществляющих технологические инновации арктических организаций в общем числе организаций не превышает 10 %, что абсолютно недостаточно для инновационного развития [5, 6]. Следует принять необходимые меры для выполнения Указа Президента от 7 мая 2018 г. № 204 по увеличению к 2024 г. количества осуществляющих технологические инновации организаций до 50% [7].

Необходимо разработать организационно-технологический механизм создания и реализации, прежде всего отечественных, инновационных технологий обогащения минерального сырья и разработки стратегических планов на средне- и долгосрочный период с учетом последних достижений науки.

Список использованных источников

1. Цукерман В.А., Горячевская Е.С. Об инновационно-промышленной политике минерально-сырьевого комплекса Арктической зоны Российской Федерации // Научное обозрение. 2015. № 10. С. 271-280.
2. Регионы России. Социально-экономические показатели. 2019: Стат. сб. / Росстат. – М., 2019. – 1204 с. [Электронный ресурс]: <https://gks.ru/folder/210/document/13204> [дата обращения 16.01.2020]
3. Цукерман В. А. Состояние, проблемы и перспективы инновационного развития минерально-сырьевого комплекса Севера и Арктики России // Записки Горного института. 2011. Т. 191. С. 212–217
4. Цукерман В.А., Горячевская Е.С. Основные факторы устойчивого развития промышленности арктических регионов // Проблемы и перспективы инновационного развития экономики: мат-лы XXIV междунар. науч.-практич. конф. (Алушта, 16–20 сентября 2019 г.). Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2019.
5. Tsukerman V., Kozlov A., Goryachevskaya E., Teslya A. The impact of innovative transformation of industry on the socio-economic development of the Russian Arctic // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 302. Issue 1, 012108. 2019 (4th International Scientific Conference on Arctic: History and Modernity; Saint Petersburg; Russian Federation; 17-18 April 2019).
6. Tsukerman V.A., Kozlov A.A. Innovative Development Management of Mining Industrial Companies in the Russian Arctic Zone // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – №753. – 062020.

7. Указ Президента РФ от 07.05.2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» [Электронный ресурс] // КонсультантПлюс: сайт. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_297432/ (дата обращения: 29.05.2019)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИИ НА ОСНОВЕ ОБОГАЩЕНИЯ ПЕННЫХ ПРОДУКТОВ В СУЖАЮЩИХСЯ ЖЕЛОБАХ

Валиева О.С.

Мирнинский политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова, г. Мирный, Россия, e-mail: olga.valieva.80@mail.ru

Abstract. Flotation schemes development and optimization is a significant trend in flotation technology improvement. The prospect of developing flotation schemes is connected with the use of open circuits which realize the conditions approaching the ideal flotation cascade.

При флотации чаще всего используются замкнутые канонические схемы, в которых промпродукты направляются в предыдущие операции флотации. Объем циркулирующих продуктов для развитых схем флотации составляет значительную величину, которая в отдельных случаях на порядок превышает объемный расход исходного питания схемы. Циркулирующие потоки приводят к увеличению машиноемкости схемы, увеличивают нахождение отдельных частиц в пульпе, что отрицательно сказывается на показателях флотации.

На основе анализа литературных данных перспективным направлением совершенствования схем флотации является создание идеального флотационного каскада на основе реализации разомкнутых схем флотации.

Теоретическому обоснованию идеальных флотационных каскадов уделено большое внимание в работах Погорелова А.Д., Барского Л.А., Козина В.З. Условия приближения к идеальному каскаду наиболее полно реализованы в разомкнутых схемах флотации, исследованию которых уделено внимание в работах Абрамова А.А. Изучением возможностей использования разомкнутых схем флотации медных руд занимались В.З. Козин и Ю.П. Морозов.

Использование обогащения пенных продуктов в сужающихся желобах, которое интенсифицирует процессы вторичной концентрации минералов в пене, - совершенствование схемных решений.

Исследования закономерностей обогащения пенных продуктов в сужающихся желобах показали, что в желобах с сужающимися бортами скорость нижних слоев пены больше скорости верхних слоев, и чем дальше от входа в желоб, тем выше градиент скоростей.

Наличие градиента скоростей движения пены по высоте обеспечивает взаимное перемещение слоев пены и возникновение деформаций пузырьков и крутящих моментов, способствующих более эффективному процессу вторичной концентрации. При исследовании влияния сужения пенного потока на характер движения слоев пены установлено, что слои пены по высоте при сужении перемешиваются незначительно, что свидетельствует о возможности использования сужения потока пены для получения разнокачественных продуктов.

Экспериментальные исследования процесса флотации медной руды с обогащением пенного продукта в сужающихся желобах выполнены на пробах руды месторождений «Шатыркуль» и «Сафьяновское».

При исследовании медной руды месторождения «Шатыркуль» флотацию проводили в лабораторной механической флотомашине с объемом камеры 1,6 л. Сужающийся желоб был установлен на выходе пенного продукта из флотомашин. Проводили пять опытов при различных значениях выхода верхнего продукта. По результатам опытов построены зависимости массовой доли меди и извлечения меди от выхода верхнего продукта. Показана возможность получения кондиционного медного концентрата в верхнем продукте желоба с массовой долей меди 20% при извлечении в него меди 28%.

При исследовании медной руды Сафьяновского месторождения флотацию проводили в трёхлитровой механической флотомашине с разделением продукта сужающегося желоба на 4 разнокачественных продукта. Показана возможность получения медного концентрата при объединении верхних двух продуктов желоба с массовой долей меди 18,4% при извлечении меди в него 35,3%.

Промышленные испытания сужающегося желоба усовершенствованной конструкции выполнены на обогатительной фабрике ОАО «Святогор». Сужающийся желоб устанавливали к пенным порогам камер флотомашин.

Испытания проводили в трех режимах. В каждом режиме производили опробование верхнего и нижнего продуктов. При испытании сужающегося желоба на руде Волковского месторождения желоб устанавливали на третьей камере первой секции. В каждом режиме эксперимент повторяли 6 раз. Установлено, что обогащение пенного продукта в операции основной медной флотации позволяет получить в верхнем продукте сужающегося желоба кондиционный медный концентрат с массовой долей меди более 20% при извлечении меди в него 21-28%.

При испытании сужающегося желоба на руде Сафьяновского месторождения желоб устанавливали на третьей камере второй секции перечистой медной флотации. По результатам испытаний получены зависимости массовой доли меди в верхнем продукте и извлечение меди в верхний продукт от выхода верхнего продукта. Так при выходе верхнего продукта 40% получается кондиционный медный концентрат с массовой долей меди 20% при извлечении меди в него 50%.

Промышленными испытаниями установлено, что использование сужающихся желобов в операциях основной и перечистой флотации медных руд позволяет получать кондиционные концентраты при высоком извлечении в них ценных компонентов. Результаты обогащения пенных продуктов в сужающихся желобах в схемах флотации равноценны операциям последующей перечистой флотации. На примере флотации медной руды Волковского месторождения выполнено моделирование схем с применением сужающихся желобов.

Для операции основной медной флотации было выполнено покамерное опробование, результаты которого свидетельствуют, что массовая доля меди в пенном продукте по фронту флотации снижается от 26,6% в первой камере до 0,15% в 14 камере. В первых трех камерах возможно получение кондиционного медного концентрата при значительном извлечении в него меди.

По результатам покамерного опробования и промышленным испытаниям сужающегося желоба построены зависимости массовой доли меди в верхнем продукте от выхода верхнего продукта, которые использовались при моделировании двух вариантов схем, для определения выхода верхнего продукта заданного качества.

Установка сужающихся желобов в замкнутой схеме флотации обеспечивает повышение извлечения меди в медный концентрат на 3% при незначительном понижении качества медного концентрата. Установка сужающихся желобов в разомкнутой схеме флотации обеспечивает получение кондиционного медного концентрата с массовой долей меди в нём 26% при извлечении меди в медный концентрат 83,26%, что на 3,26% больше по сравнению с действующей схемой флотации. Балансы по конечным продуктам существующей схемы и предлагаемых схем приведены в таблице.

Таблица - Баланс по конечным продуктам

Наименование продукта	Выход,%	Массовая доля,%	Извлечение,%
существующей схемы обогащения руды Волковского месторождения			
Концентрат	2,92	26,03	80,00
Хвосты	97,08	0,20	20,00
Исходная руда	100,00	0,95	100,00
схемы обогащения руды Волковского месторождения с сужающимися желобами в основной флотации			
Концентрат	3,12	24,64	83,00
Хвосты	96,87	0,17	17,00
Исходная руда	100,00	0,95	100,00
разомкнутой схемы флотации руды Волковского месторождения			
Концентрат	3,75	26,01	83,26
Хвосты	96,25	0,20	16,74
Исходная руда	100,00	1,17	100,00

Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности широкого внедрения предлагаемой технологии на флотационных обогатительных фабриках.

ОЦЕНКА СУСПЕНЗИОННОГО ЭФФЕКТА В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ

Артемов А.В., Митрофанова Г.В.

Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия,

e-mail: sashaartemev2009@yandex.ru

Abstract. In this paper, in order to justify the choice of organic flocculants for water treatment during the processing of apatite-nepheline ores of the Khibiny, by studying the processes of adsorption of H^+ and OH^- ions from aqueous solutions, the suspension effect on the surface of apatite was evaluated under various conditions.

Технологии водоподготовки с вовлечением в процесс предварительно очищенных стоков обогатительных фабрик без транспортировки их в хвостохранилище представляют интерес прежде всего с экологической точки зрения, так как позволяют сократить нагрузку на окружающую среду.

Изучение состава различных вод обогатительных фабрик, перерабатывающих апатитсодержащие руды, показало, что основными примесями, влияющими на технологические показатели получения кондиционного апатитового концентрата, являются взвешенные частицы и ионы кальция [1]. Наиболее загрязненным продуктом переработки, сбрасываемым с хвостохранилище, является слив сгустителя апатитового концентрата, отличающийся вследствие использования неорганического коагулянта высокой жесткостью, повышенной концентрацией поливалентных ионов и большим содержанием взвешенных веществ.

Известным и широко практикуемым способом снижения количества взвешенных частиц является применение флокулянтов органической природы [2]. На процесс флокуляции и его эффективность оказывают влияние многие параметры и в каждом конкретном случае выбор оптимального флокулянта должен основываться на исследовании свойств поверхности дисперсной фазы, ионного состава дисперсной среды и характеристик самого флокулянта (молекулярная масса, степень ионности и т.д.).

Минеральный состав твердой фазы слива сгустителя, согласно данным рентгенофазового анализа, практически на 90% представлен шламами апатита. Поверхность этого минерала гетерогенна и бифункциональна и несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы. Установлено [3], что потенциалобразующими ионами для апатита являются ионы H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , поэтому свойства поверхности были изучены с помощью рН-метрического метода, основанного на исследовании процессов адсорбции из водных растворов ионов H^+ и OH^- . Метод заключается в измерении суспензионного эффекта (СЭ), представляющего собой разность между концентрационными характеристиками противоионов в суспензии (дисперсной системе) и в фильтрате. Согласно теории, величина СЭ позволяет говорить о знаке заряда твердой поверхности, помещенной в раствор, характеризует обменные процессы, протекающие между жидкой фазой и поверхностью. СЭ возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы, а при постоянной массовой концентрации дисперсной фазы — с увеличением ее дисперсности за счет увеличения межфазной поверхности и соответственно концентрации противоионов. Исследования проводились по методике, описанной в работе [4].

Оценка СЭ в дистиллированной воде (рисунок 1) показывает преобладание на поверхности апатита основных центров, что говорит о преимуществе использования катионных флокулянтов. Однако известно [5], что адсорбция полимера на твердой поверхности возможна как на разнозарядной поверхности так и на одноименной, за счет разных сил – электростатической и Ванн-дер-Ваальсовой. В условиях высокого содержания электролитов адсорбция, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса усиливается.

Поверхность апатита, прошедшего все стадии технологического процесса, вступает во взаимодействие с различными реагентами и ионами, присутствующими в оборотной воде и приобретает новые свойства. Для процесса сгущения апатитового концентрата в настоящее время используют неорганический коагулянт - железный купорос - в результате чего значительно снижается рН слива сгустителя. Из-за растворения апатита в таких условиях жидкая фаза слива сгустителя содержит большие концентрации ионов железа и кальция.

Полученные результаты показали, что добавка железного купороса значительно уменьшает количество OH^- -групп на поверхности апатита (рисунок 2 а). При введении сульфата железа в воде образуются положительно заряженные гидросокомплексы железа, которые адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности апатита. Измерение суспензионного эффекта в присутствии ионов кальция показало (рисунок 2 б), что кальций взаимодействуя с основными центрами частицы также смещает изoadсорбционную точку ($\Delta pH=0$) в кислую область. Добавление электролитов в

суспензию вызывает сжатие двойного электрического слоя у поверхности частиц апатита, за счет чего величина СЭ уменьшается с увеличением концентрации реагентов.

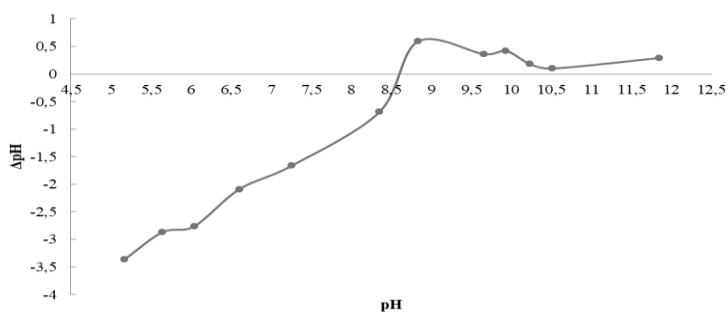


Рисунок 1. Зависимость суспензионного эффекта на поверхности апатита от рН

В продолжение изучения поверхностных свойств апатита была проведена оценка влияния на СЭ добавок органических флокулянтов. В качестве флокулянтов использовали реагенты фирмы SNF, представляющие собой полиакриламиды высокой молекулярной массы катионного (серия FO) и анионного (серия AN) типа с высокой степенью ионности. Из полученных данных (рисунок 3) видно, что для обоих типов флокулянтов СЭ уменьшается по сравнению с применением одного ЖК, что, по-видимому, связано с уменьшением дисперсности твердой фазы. Причем значения СЭ при использовании анионных флокулянтов ниже, что свидетельствует об образовании флокул большего размера.

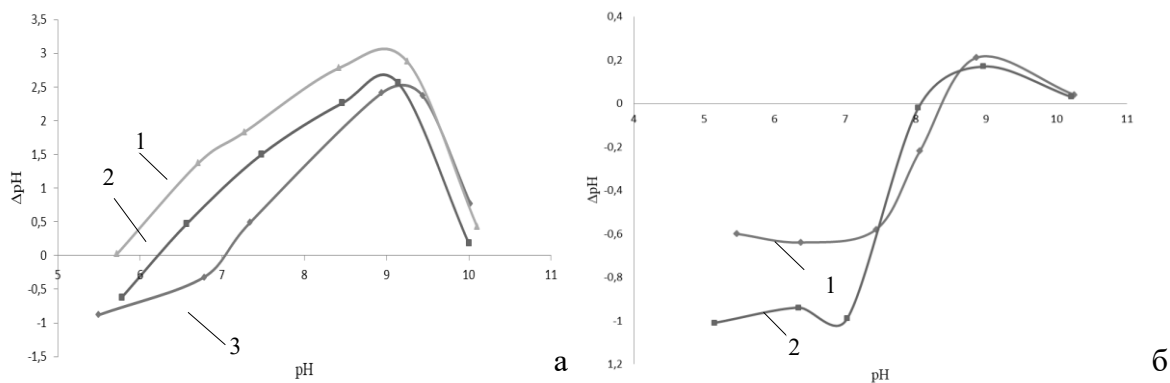


Рисунок 2. Зависимость суспензионного эффекта в присутствии поливалентных катионов: а) Fe^{2+} : 1 – 30 мг/л, 2 – 15 мг/л, 3 – 8 мг/л; б) Ca^{2+} : 1 – 20 мг/л, 2 – 40 мг/л

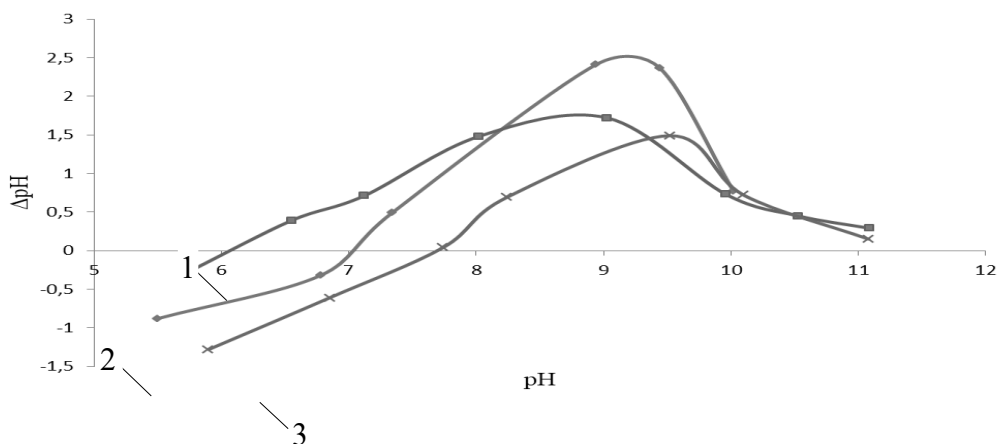


Рисунок 3. Зависимость суспензионного эффекта после обработки апатита флокулянтом в присутствии Fe^{2+} (8 мг/л): 1- катионный флокулянт FO 4400 (4 мг/л), 2 – без флокулянта, 3 – анионный флокулянт AN 956 (4 мг/л)

Таким образом, посредством оценки СЭ показано, как происходит изменение поверхностных свойств дисперсной фазы, вследствие влияния применяемых реагентов и ионов жидкой фазы. Имеющиеся в жидкой

фазе пульпы поливалентные катионы значительно уменьшают количество ОН-групп на поверхности апатита, создавая условия для эффективного применения анионных полиакриламидных флокулянтов. На частицах апатита под действием железного купороса закрепляются ионы железа (или его гидроксокомплексы), придавая поверхности частицы положительный заряд. Анионный флокулянт, за счет образования комплексных соединений с ионами железа, закрепляется на частицах дисперсной фазы. Имеющиеся в жидкой фазе ионы кальция также способствуют усилению флокулирующего эффекта за счет образования сложных мостиков типа «частица – макроион – Ca^{2+} – макроион – частица», тем самым увеличивая эффективный размер молекулы флокулянта.

Список использованных источников

1. Голованов В.Г., Петровский А.А., Брыляков Ю.Е., Внедрение оборотного водоснабжения на АНОФ-2 // Горный журнал. – 1999. - № 9. – С. 48-50.
2. Гандурина Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. М. : ДАР/ВОДГЕО, 2007. 197 с.
3. Брыляков Ю.Е. Развитие теории и практики комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений: Дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.13: Кировск, 2004. - 358 с.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С. и др. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие – Томск: ТПУ, 2011. – 85 с.
5. Холмберг К. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. пер. с англ.—М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.—528 с.

КОЛОННЫЕ ФЛОТОМАШИНЫ: ЭВОЛЮЦИЯ

*Видуецкий М.Г.¹, Гарифулин И.Ф.¹, Мальцев В.А.¹, Пургин А.П.¹,
Паньшин А.М.², Избрехт П.А.³, Головкин Ф.П.³, Несмелов В.Ю.³, Йочев И.Щ.⁴*
¹УПЦ «Проектный институт, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
²АО «УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия.
³ПАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия
⁴«Рудметал АД», г. Рудозем, Болгария

Abstract. Information about the evolution of column flotation machines is given. The advantages of pneumatic flotation machines of the CFM series over traditional flotation machines are shown

Пневматические флотомашины серии КФМ (рисунок 1) предназначены для обогащения широкого спектра руд и техногенного сырья [1-8].

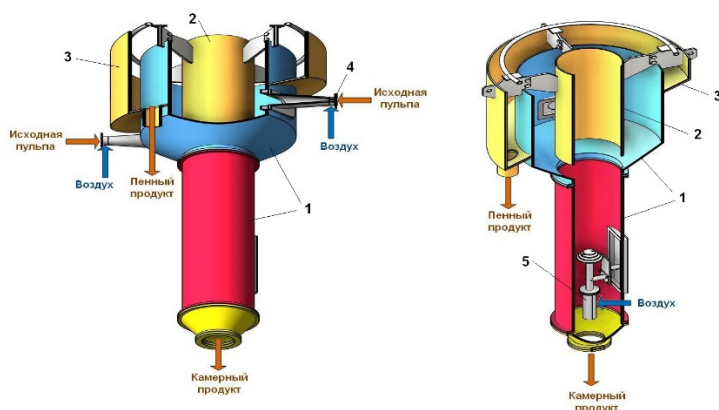


Рисунок 1. Флотомашинка серии КФМ:
1 – центральная труба, 2 – пенный желоб, 3 – корпус флотомашинки, 4 – аэраторы, 5 – эжекторы

Машины оснащены системами автоматики на базе программируемых контроллеров, позволяют поддерживать заданные значения высоты пенного слоя (от 10 до 500 мм) и расхода (давления) воздуха в эжектирующие и диспергирующие устройства. Управление параметрами работы аппаратов КФМ осуществляется с помощью сенсорных панелей. Кроме того, система автоматического управления

обеспечивает получение информации о технологических параметрах работы аппарата в режиме *on-line*, визуализацию процесса, архивирование информации, ее включение в общую систему АСУП.

К настоящему времени разработан линейный ряд флотомашин КФМ различных типоразмеров: от пилотной до промышленных с производительностью по твердому до 250 т/ч (по пульпе до 500 м³). Преимущества флотационных аппаратов серии КФМ перед традиционными флотомашинами в следующем:

1) Подготовка пульпы к флотационному обогащению за счет ее насыщения тонкодиспергированными пузырьками воздуха в эжектирующих устройствах. Исходная пульпа и сжатый воздух подаются в эжекторы совместно под давлением 1,5-2,5 атм. Высокая (10 и более м/с) скорость истечения потоков пульпы и воздуха из сопла внутри эжектора предопределяет их эффективное смешивание и диспергацию сжатого воздуха на тонкие пузырьки (средний диаметр пузырьков воздуха составляет 0,1 мм). При этом непосредственно внутри эжектора обеспечивается эффективный контакт минеральных частиц и пузырьков воздуха с образованием устойчивых аэрофлокул уже на выходе из эжектора в рабочую камеру флотомашин. Для сравнения: средний диаметр воздушных пузырьков в аэрационных узлах механических машин составляет 1 мм.

2) Использование двух уровней аэрации. Помимо эжекторов, в нижней части корпуса флотомашин расположены диспергирующие устройства газозерлифтного типа для дополнительного насыщения всего объема машины диспергированным воздухом. Два уровня аэрации в машинах КФМ позволяют обеспечить общее количество тонкодиспергированного воздуха в объеме рабочей камеры до 55% без явлений «барботажа». Площадь образующейся поверхности раздела фаз «жидкость-газ» с каждого поданного в машину КФМ 1 м³ воздуха (т.е., общая площадь поверхности воздушных пузырьков) до 10 раз превышает аналогичный показатель аэрационных узлов традиционных механических и пневмомеханических флотомашин в связи с тем, что какой бы конструкцией импеллера они не обладали, единственным средством, выполняющим диспергацию воздуха в них, все равно является механическая мешалка.

3) Оптимальный режим движения пульпы с отсутствием противотока «воздух-пульпа», что обеспечивается наличием специального приспособления.

4) Разделение восходящих и нисходящих потоков за счет использования центральной трубы. Наличие центральной трубы позволяет осуществлять в одном аппарате две операции флотации основную (снаружи центральной трубы) и контрольную (внутри центральной трубы). Особенность конструкции крепления центральной трубы к корпусу машины позволяет перемещать ее в вертикальном направлении, увеличивать или уменьшать толщину пенного слоя в контрольной флотации, тем самым регулируя качество пенного продукта.

Указанные преимущества предопределяют более высокую скорость флотационного процесса. В свою очередь, большая скорость флотационного процесса предопределяет все остальные технологические преимущества аппаратов КФМ: большая удельная (на 1 м³ рабочего объема) производительность по исходному и пенному продуктам, меньшая занимаемая площадь, меньшая энергоемкость и т.д. Преимущества флотомашин КФМ в производительности и технологических показателях видны из результатов полупромышленных испытаний процесса флотации на пилотной установке КФМ-180 в сравнении с применяемыми на фабриках традиционными флотомашинами.

На обогатительной фабрике ОАО «Святогор» (г. Красноуральск) установлены четыре флотомашин КФМ-1400М. Внедрение аппаратов проводилось последовательно в 2011-2013 г.г. в сложной схеме флотации труднообогатимой пирротинсодержащей медно-цинковой руды Тарньерского месторождения. Опыт их внедрения и эксплуатации показал, что применение флотомашин КФМ наиболее эффективно в «голове» медного, цинкового и промпродуктового циклов флотации. При этом, за счет эффекта окисления пирротина в эжектирующих устройствах машин и ускорения флотации медных и цинковых минералов было повышено как качество медного и цинкового концентратов, так и извлечение в них меди и цинка (таблица 1).

В настоящее время машины с высокой эффективностью эксплуатируются постоянно в «головных» операциях технологических схем обогащения медно-цинковых и медных руд:

- из медно-цинковой руды Ново-Шемурского месторождения на двух флотомашин КФМ-1400М извлекается до 65% меди и 70% цинка в высококачественный коллективный медно-цинковый концентрат, содержащий 12-13% меди и 25-28% цинка. При этом, внедрение указанных аппаратов общим объемом 26 м³ позволило вывести из эксплуатации 4 камеры пневмомеханических флотомашин ФПМ-16 общим объемом 64 м³ с одновременным повышением общих показателей обогащения руды;

- из медной руды Волковского месторождения на одной флотомашине КФМ-1400М (объем 13 м³) в операции флотации «медной головки» извлекается 53% меди в высококачественный концентрат (33% Cu). На пневмомеханической флотомашине ФПМ-16 (объем 16 м³) извлечение меди в концентрат «медной головки» почти вдвое ниже (29,6%) при более низком качестве концентрата (30,5% Cu);
- из медной руды Шемурского месторождения на флотомашине КФМ-1400М в операции флотации «медной головки» извлекается 37,4% меди в кондиционный медный концентрат (21,9% меди).

Таким образом, Эффективная работа флотомашин КФМ-1400М позволила сократить общий фронт флотации и обеспечила прирост к плановому извлечению меди по различным сортам руд от 0,2 до 2,9%, цинка – 1,7%.

Таблица 1 - Показатели обогащения труднообогатимых пирротинсодержащих медно-цинковых руд на ОФ ОАО «Святогор» с применением флотомашин КФМ

Показатели обогащения, %	Вариант схемы	
	с КФМ	без КФМ
Содержание меди в медном концентрате	17,40%	14,17%
Прирост содержания меди в концентрате по сравнению со схемой без КФМ	+3,23	-
Извлечение меди в медный концентрат	82,51	77,10
Прирост извлечения меди по сравнению со схемой без КФМ	+5,41	-
Содержание цинка в цинк. концентрате	47,17	45,10
Прирост содержания цинка в концентрате по сравнению со схемой без КФМ	+2,07	-
Извлечение цинка в концентрат	81,11	71,63
Прирост извлечения цинка по сравнению со схемой без КФМ	+9,48	-

На предприятии Лос-Пеламбрес (Чили), перерабатывающем медно-молибденовые руды, работают две машины КФМ-1400ВМГ в цикле молибденовой флотации. Аппараты эксплуатируются с 2008 года. Флотомашина КФМ-1400ВМГ (фирмы Siemens) была выбрана из линейки колонных машин всех известных мировых производителей. Внедрение КФМ-1400ВМГ позволило повысить извлечение молибдена на предприятии на 3% и сократить расход электроэнергии в цикле молибденовой флотации на 70%.

На модульной обогатительной фабрике «Рудметал» АД (г. Рудозем, Болгария), перерабатывающей свинцово-цинковые руды установлено шесть флотомашин КФМ-600. Аппараты смонтированы и эксплуатируются в основных и контрольных операциях свинцового и цинкового циклов флотации с пуска фабрики в 2016 году. Результаты проведенных генеральных опробований показали, что флотационные аппараты КФМ-600 обеспечивают значительно более высокие результаты флотации, даже в сравнении с лабораторными показателями, достигнутыми в механических флотомашинах и использованными при разработке технологического регламента (таблица 2). Флотомшины КФМ-600 на МОФ «Рудметал» АД показали себя как надежные и эффективные аппараты. Результатом российских и болгарских специалистов стало достижение высоких показателей обогащения руды на ОФ «Рудметал» АД (таблица 3).

Таблица 2 - Технологические показатели основной свинцовой флотации в аппарате КФМ-600 и механической флотомашине

Показатели, %	Флотомшины	
	КФМ-600 (фабрика)	Механические (лаборатория)
Содержание свинца в исходном продукте	4,51	5,66
Содержание свинца в пенном продукте основной флотации	61,23	35,19
Степень концентрации свинца в пенном продукте основной флотации по сравнению с исходным	13,58	5,89
Извлечение свинца в пенный продукт (от опер.)	82,09	81,41
Продолжительность операции основной свинцовой флотации	3,5 мин	8,0 мин
Циркуляционная нагрузка в цикле свинцовой флотации (от руды)	2,00	20,93

Таблица 3 - Достигнутые показатели обогащения свинцово-цинковой руды на ОФ «Рудметалл» АД (по результатам генопробования)

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
Свинцовый к-т	3,67	70,02	4,93	90,75	13,20
Цинковый к-т	2,10	4,57	50,08	3,39	76,83
Хвосты флотации	64,48	0,17	0,07	3,90	3,29
Общие отвальные хвосты (с хв. ТСУ)	93,71	0,18	0,15	5,85	9,98
Исходная руда	100	2,83	1,37	100	100

Сводные данные по показателям работы флотомашин серии КФМ в «головных» операциях флотационных схем медно-цинковых, медных и свинцово-цинковых руд приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Сводные данные по показателям работы флотомашин серии КФМ в «головных» операциях флотационных схем, %

Тип руды	Содержание			Извлечение		
	в концентраты «головных» операций					
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Медно-цинковая, Ново-Шемурское месторождение	до 13	до 25	-	до 65	до 70	-
Медная, Волковское месторождение	33,2	-	-	53,0	-	-
Свинцово-цинковая	-	2,3	74,0	-	2,3	51,6

Флотомашин серии КМФ отличаются высокой эффективностью работы в «головных» операциях флотационных схем на всех рудах. Для флотационного удаления сульфидной серы из цинковых кеков перед их вельцеванием на ПАО «ЧЦЗ» в 2019 г. запущен в постоянную эксплуатацию участок флотации, укомплектованный двумя флотомашинками серии КФМ в нержавеющей исполнении: КФМ-1400 для основной флотации и КФМ-600 для перерешетки пенного сульфидного продукта основной флотации.

Поступающая на флотацию пульпа цинковых кеков имеет рН 3-4 и температуру 52°C. Дополнительная вода для снижения температуры и повышения рН пульпы не подается. В результате флотационного обогащения цинковых кеков с содержанием сульфидной серы до 1,5% получают: пригодный для обжига сульфидный продукт с содержанием сульфидной серы 17-19%, цинка 38-40% (после фильтрования).

Извлечение сульфидной серы в него составляет до 45%; камерный продукт флотации («обессеренный» цинковый кек) с содержанием сульфидной серы 0,5%, который направляется в вельц-процесс. Снижение содержания сульфидной серы в цинковом кеке, направляемом на вельцевание позволяет сократить расход коксовой мелочи и уменьшить выбросы серы в атмосферу.

Комбинированная технология очистки шахтных, подотвальных, карьерных, оборотных и сточных вод предприятий горно-металлургической отрасли сочетает традиционные химические механизмы очистки с применением пневматических флотомашин серии КФМ (рисунок 2).

Ключевым принципом указанной технологии является подготовка воды к очистке за счет ее насыщения тонкодиспергированными пузырьками воздуха в эжектирующих устройствах указанных флотомашин. Диспергирующие устройства газэрифтного типа, расположенные в нижней части корпуса машины осуществляют дополнительное насыщение всего объема машины тонкодиспергированным воздухом. При этом, за счет остаточного содержания флотореагентов в очищаемой воде на выходе из аэрирующих устройств образуются агрегаты гидроксид-ион – воздух, которые позволяют эффективно выводить гидроксид-ионы тяжелых цветных металлов, а также ионы кальция и магния в осадок.

Химические реакции образования гидроксидов металлов (как и любые другие) проходят одновременно в обе стороны (как образования, так и распада гидроксидов металлов) - $Me^{+2} + 2OH^- \leftrightarrow Me(OH)_2 \downarrow$, причем равновесие направлений протекания реакции, зависит от внешних факторов, в том числе подачи воздуха и механического воздействия.

При обработке воды тонкодиспергированными пузырьками воздуха в аэрирующих устройствах флотомашин (по сравнению с классическим отстаиванием) равновесие приведенной выше химической реакции смещается в сторону образования и сохранения молекул гидроксидов металлов. Это объясняется тем, что большая часть образованных молекул гидроксидов металлов связываются в

гидроксо-группы на границе системы газ-жидкость (поверхности пузырьков воздуха) и выводятся из объема. При этом, из-за уменьшения содержания гидроксид-ионов, наблюдается снижение рН очищаемой во флотомашине воды.

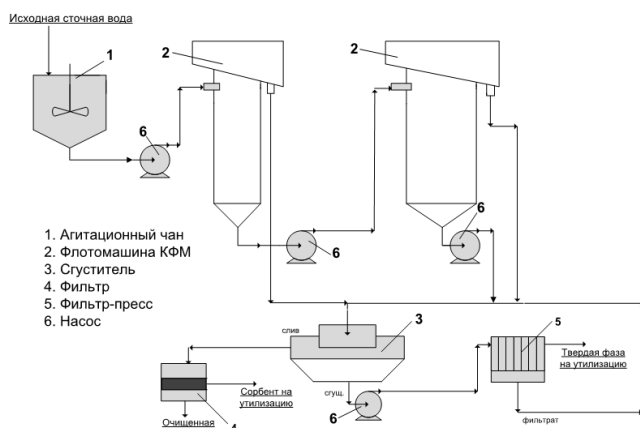


Рисунок 2. Схема цепи аппаратов для очистки шахтных и подотвальных вод с применением аппаратов серии КФМ

Таблица 5 - Содержание загрязняющих веществ до и после очистки

Наименование	Содержание, мг/дм ³		
	до очистки	после очистки	норма для объекта
в смеси подотвальной и шахтной вод АО «Сафьяновская медь»			
Нефтепродукты	0,78	0,01	0,021
Медь	104,4	0,004	0,0026
Цинк	843,2	0,006	0,013
Алюминий	189,3	0,02	0,014
Водородный показатель, рН	8,9	8,1	6,5-10,0
Железо	0,108	0,040	0,10
Кальций	60,0	34,2	303,0
Магний	39,8	25,8	40,0
Сульфат-ион	522,5	222,5	764,0
Сухой остаток	755	112,4	1384,0
в оборотной воде Сорьинского хвостохранилища ОАО «Святогор»			
Медь	16,0	0,02	0,02
Цинк	68,4	0,012	0,023
Железо	105,2	0,012	0,30
Мышьяк	0,40	0,016	0,010
Марганец	1,95	0,015	0,023
Никель	0,23	0,13	0,01
Кальций	641,3	12,6	196,9
Магний	158,1	1,1	40,0
Кадмий	4,27	0,03	0,001

Испытания указанной технологии с применением опытно-промышленной установки КФМ-180 при производительности по исходной (неочищенной) воде до 18 м³/ч на 1 м³ объема флотомашины проведены:

- на смеси подотвальной и шахтной вод ОАО «Сафьяновская медь». Технология их очистки включала обработку исходной воды известью, аэрацию с применением машин КФМ и фильтрацию через слой сорбента. Содержание ионов металлов в очищенной воде ниже, чем в исходной до 1700 раз (таблица 5) и близки к нормативам: алюминий – 0,016-0,02 мг/л, медь – 0,0043-0,0045 мг/л, цинк – 0,049-0,052 мг/л.
- на оборотной воде Сорьинского хвостохранилища ОАО «Святогор». Технология их очистки включала обработку исходной воды содой и щелочью, аэрацию с применением машин КФМ и фильтрацию через слой сорбента. Получена очищенная вода (таблица 5) с содержанием металлов ниже чем исходной до

9000 раз (мг/л): медь – 0,022, цинк – 0,012, железо 0,012, марганец – 0,015, никель – 0,132, мышьяк – 0,016. Также резко снижена жесткость воды (мг/л): кальций – 12,6, магний – 1,1.

Данная технология может быть использована при очистке шахтных, карьерных, подотвальных и оборотных вод предприятий горнодобывающего комплекса и цветной металлургии.

Пилотная полупромышленная флотационная установка КФМ-180 [15] с объемом рабочей камеры 52 л и производительностью по исходной пульпе до 2,0 м³/ч, является лабораторно-полупромышленной моделью промышленных пневматических машин серии КФМ и полностью моделирует процесс флотации в них. Она предназначена для проведения тестовых испытаний в любых операциях технологических схем флотационных фабрик, перерабатывающих руды цветных, черных и благородных металлов, а также неметаллических полезных ископаемых.

По результатам тестовых испытаний определяются типоразмеры, основные конструктивные параметры и необходимое количество промышленных машин КФМ для внедрения в конкретных флотационных операциях обогатительных фабрик. Указанная установка достаточно компактна и при необходимости может быть размещена практически в любом месте фабрики.

Схема автоматического управления КФМ-180 аналогична схемам управления промышленных машин. Результаты полупромышленных испытаний процесса флотации на пилотной установке КФМ-180 в сравнении с применяемыми на фабриках традиционными флотомашинами (таблица 6).

Таблица 6 - Результаты флотации различного сырья на пилотной установке КФМ в сравнении с применяемыми на фабриках традиционными флотомашинами

Предприятие	Вид исходного сырья, операция флотации	Компонент, переходящий при флотации в пенный продукт	Удельная производительность по пульпе (м ³ /ч на 1 м ³ объема машины)	Прирост извлечения ценного компонента в пенный продукт
			по сравнению с традиционными флотомашинами	
филиал ППМ АО «Уралэлектромедь»	шлаки медеплавильного производства, основная медная флотация	медь	выше в 1,7 раза	+ 5,7%
ОАО «Святогор»	медно-железно-апатитовая руда, апатитовая флотация	апатит	выше в 2,0 раза	+ 6,9%
ПАО «Уралкалий»	сильвинитовая руда, шламовая флотация	не растворимый осадок (глина)	выше в 2,2 раза	извлечения сопоставимы
ОАО «Сибирь-Полиметаллы»	Полиметаллическая руда, коллективная флотация	медь свинец цинк	выше в 6,0 раз	медь сопоставима свинец +23,4% цинк +13,9%
	старогодние хвосты, коллективная флотация	медь свинец цинк	выше в 6,1 раза	медь +16,4% свинец +16,9% цинк +23,3%
ЗАО «Урупский ГОК»	медная руда, коллективная флотация	медь	выше в 4,2 раза	+ 21,1%
	медная руда, I осн. флотация	медь	выше в 5,1 раза	+ 14,0%
ПАО «Челябинский цинковый завод»	цинковые кеки. сульфидная флотация	сульфидная сера	выше в 4,1 раза	+ 13,7%
Горно-обогатительный комбинат (Болгария)	медная руда, медная флотация	медь	Выше в 6 раз	+ 2%

Модульная флотационная установка КФМ-600. Как дальнейшее развитие пилотной установки, разработан и изготовлен модуль [15] для проведения тестовых испытаний в условиях обогатительных фабрик.

Главное достоинство модульной установки КФМ-600 состоит в том, что она сборная и сочетает возможность легкого монтажа, демонтажа, перевозки с предприятия на предприятие с **достаточно большой производительностью, сопоставимой с фабричной.**

Площадь, занимаемая модулем, не превышает 10 м², что позволяет перевозить ее автотранспортом в зависимости от требований предприятий. Создание модульной установки на базе пневматической флотомашин КФМ-600М позволяет:

- транспортировать установку в любую точку, где необходимо провести испытания;
- проводить промышленные испытания на полных «фабричных» потоках пульпы или других стоках, поступающих в отдельные операции технологической схемы;
- достоверно фиксировать и анализировать непосредственно в ходе промышленных испытаний влияние использования аппаратов КФМ в отдельных флотационных операциях на конечные показатели всей схемы обогатительной фабрики или всей водоочистки;
- ускорить внедрение новых технологий и промышленных аппаратов серии КФМ на горно-обогатительных, металлургических, химических и др. предприятиях;
- улучшить экологическую обстановку в местах сброса стоков в населенных пунктах во время паводка и других аварийных ситуаций.

Модульная установка на базе пневматической флотомашин КФМ-600 не имеет аналогов в мире.

Выводы

- 1) Пневматические флотомашин КФМ обладают рядом преимуществ перед традиционными флотомашин: подготовка пульпы к флотационному обогащению за счет ее насыщения тонкодиспергированными пузырьками воздуха; использование двух уровней аэрации; оптимальный режим движения пульпы с отсутствием противотока «воздух-пульпа»; разделение восходящих и нисходящих потоков пульпы; возможность осуществления в одном аппарате процессов основной и контрольной флотации.
- 2) Указанные преимущества определяют более высокую (чем у традиционных механических и пневмомеханических, а также колонных машин других конструкций) скорость флотационного процесса. Большая скорость флотационного процесса определяет все остальные технологические преимущества аппаратов КФМ: большая до 6 раз удельная (на 1 м³ рабочего объема) производительность по исходному и пенному продуктам, меньшая в 2-3 раза занимаемая площадь, меньшая в 3 раза энергоемкость.
- 3) Промышленные флотомашин КФМ успешно внедрены на ряде российских и зарубежных предприятий: ОАО «Святогор», ПАО «Челябинский цинковый завод» (Россия), Лос-Пеламбрес (Чили), «Рудметал» АД (Болгария).
- 4) Флотомашин серии КМФ – единственные российские колонные флотомашин, работающие на предприятиях ЕС [1].
- 5) Установка аппаратов КФМ на действующих и вновь построенных предприятиях позволяет получать в голове процесса готовые концентраты при извлечении выше 50%, что резко сокращает общий фронт флотации и позволяет повысить общее извлечение полезного компонента в готовый концентрат более чем на 2%.
- 6) Комбинированная технология очистки шахтных, подотвальных, карьерных, оборотных и сточных вод предприятий горно-металлургической отрасли с применением пневматических флотомашин серии КФМ позволяет снизить содержание тяжелых металлов до 9000 раз, а также снизить до норм НДС жесткость воды.
- 7) Имеющиеся пилотная и модульная установки позволяют проводить промышленные испытания на частичных или полных «фабричных» потоках пульпы или других стоках, поступающих в отдельные операции технологической схемы, ускорить внедрение новых технологий и промышленных аппаратов серии КФМ на горно-обогатительных, металлургических, химических и др. предприятиях.

Список использованных источников

1. Лавриненко А.А. Состояние и тенденции развития флотационных машин для обогащения твердых полезных ископаемых в России //Цветные металлы, №11, 2016.
2. Патент РФ № 2166374 С1 "Устройство для управления процессом флотации».
3. Патент РФ № 37716 U1 "Аэратор для диспергации сжатого воздуха в пульпе".
4. Патент РФ № 2281169 С2 "Флотационная пневматическая колонная машина".

5. Международный патент WO 2006/061265 A1 Флотационная пневматическая машина.
6. Патент РФ № 2441707 С2 "Флотационная пневматическая колонная машина".
7. Патент республики Болгария № 66864 В1 «Пневматическая флотационная машина».
8. Мальцев В.А., Видуецкий М.Г., Гарифулин И.Ф. и др. Концепция развития колонных флотомашин //Горный журнал, 2008, № 6.
9. W. Krieglstein. Higher yield at lower costs //Metals&Mining, 2009, №1.
10. Видуецкий М.Г., Гарифулин И.Ф., Мальцев В.А. и др. Применение пневматических флотомашин серии КФМ при обогащении руд цветных металлов и цинковых кеков. NON-Ferrous Metals, № 1, 2014, с.3-8.
11. Панышин А.М., Гарифулин И.Ф., Мальцев В.А. и др. Эффективность применения пневматических флотомашин серии КФМ при обогащении упорного медно-цинкового сырья. IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов, том II. МИСиС, М., 2013, с. 451.
12. Видуецкий М.Г., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Использование флотации цинковых кеков в аппаратах колонного типа для повышения эффективности вельц-процесса //Цветные металлы, №5, 2015 г., с.59-64.
13. Гарифулин И.Ф., Видуецкий М.Г., Панышин А.М. и др. Построение математической модели флотации цинковых кеков в аппаратах серии КФМ. IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов, том II. МИСиС, М., 2013, с. 456.
14. Mark G. Viduetsky, Andrey M. Panshin, Victor A. Maltse, ect. Application of pneumatic flotation machines CFM for dressing non-ferrous metals and zinc cakes. XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014, Santiago, Chile, s.203.
15. Видуецкий М.Г., Гарифулин И.Ф., Мальцев В.А. и др. Модульные пилотные установки на базе колонных машин серии КФМ //Обогащение руд, № 6, 2018.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА НА АО «ОЛКОН»

Опалев А.С., Хохуля М.С., Карнов И.В., Фомин А.В.

Горный институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: ilich-02@mail.ru

Abstract. A technology has been developed for the production of magnetite concentrate containing about 70% of total iron and hematite concentrate with total iron content of about 60%. The technology of magnetite production is based on the use of fine screening and magnetic gravity separation. Recovery of hematite from tailings of rough magnetic separation was conducted by gravity and magnetic methods.

В современной практике переработки магнетитовых и магнетит-гематитовых руд все большее значение приобретает повышение качества выпускаемой продукции, которое определяет необходимость расширения ее ассортимента - от рядовых железорудных концентратов с массовой долей железа не менее 66% для доменного производства, до концентратов с ее содержанием более 70% при использовании процессов внедоменного получения стали.

Основным решением данной проблемы является создание новых принципов построения технологических схем обогащения с использованием мирового опыта эксплуатации современного технологического оборудования, что обеспечивается развитием следующих направлений:

- увеличением глубины обогащения руд за счет повышения степени раскрытия рудных минералов при переходе к более тонкому измельчению;
- совершенствованием конструкций обогатительных аппаратов и применение новых технологических решений с использованием процессов тонкого грохочения;
- созданием комбинированных схем обогащения.

Одной из трудностей обогащения магнетитовых руд методом магнитной сепарации является низкая селективность разделения материала в пересортичных операциях. Применяемые на отечественных железорудных предприятиях сепараторы типа ПБМ успешно получают отвальные хвосты, однако при наличии тонковкрапленных бедных сростков эффективность разделения резко падает. Традиционный подход, связанный с увеличением числа пересортичек черновых концентратов в совокупности с доизмельчением промпродуктов, как правило, не приводит к требуемому качеству готовой продукции, а приводит к переизмельчению черновых концентратов и дополнительным потерям магнетита.

Кроме того, при увеличении глубины обогащения руд повышается себестоимость получаемого товарного концентрата за счет необходимости использования дополнительного оборудования,

увеличения энергетических затрат на измельчение и дополнительного расхода футеровок мельниц и измельчающих тел.

В частности, различные по вещественному составу железистые кварциты группы месторождений Заимандровского района перерабатываются на дробильно-обогащительной фабрике (ДОФ) АО «Олкон» по двум технологическим схемам: получение магнетитового концентрата происходит по двухстадиальной схеме измельчения и магнитной сепарации, а гравитационное выделение гематитового концентрата из хвостов основной магнитной сепарации осуществляется на основе применения отсадки.

Результаты опробования технологической схемы ДОФ АО «Олкон» показали, что эффективность операций магнитной сепарации снижается к пересчетному циклу до 20-30% при незначительном приросте содержания $Fe_{общ.}$ до 0,2-1,5% и существенном увеличении потерь магнитного железа.

Инновационное решение данной проблемы возможно за счет совмещения процесса тонкого грохочения и магнитно-гравитационной (МГ) сепарации. Это позволяет вывести готовый концентрат уже на начальных стадиях обогащения после разделения МГ-сепарацией подрешетного продукта грохота. Принцип работы МГ-сепарации основан на управлении магнитным агрегированием при воздействии на ферромагнитную суспензию магнитным полем низкой напряженности и центробежно-восходящим водным потоком.

Подбор оптимальных значений индукции магнитного поля и скорости восходящего потока обеспечивает границу селективного разделения рудных зерен, при которой свободные зерна магнетита и богатые сростки остаются в объеме ферросуспензии и выводятся из процесса в виде магнитной фракции, а частицы породы и бедные сростки восходящим потоком воды выносятся в слив, являющийся хвостами.

Совместными работами АО «Олкон» и ГоИ КНЦ РАН по интенсификации процесса производства железорудного концентрата показана возможность получения высококачественного магнетитового концентрата, и в зависимости от крупности подрешетного продукта возможно получение концентрата с содержанием в нем около 70% массовой доли железа (таблица 1). Данная технология была внедрена на ДОФ АО «Олкон». Регулирование параметров магнитно-гравитационной сепарации для достижения необходимого качества получаемых концентратов при изменении вещественного состава руд, поступающих в переработку, осуществляется на основе применения современных средств автоматизации.

Таблица 1 – Показатели обогащения руды с использованием технологии МГ-сепарации

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		$Fe_{общ.}$	$Fe_{магн.}$	$Fe_{общ.}$	$Fe_{магн.}$
Магнетитовый концентрат	28,7	69,8	64,77	80,1	90,7
Общие хвосты	71,3	7,0	2,67	19,9	9,3
Исходная руда	100,0	25,0	20,50	100,0	100,0

В результате использования рассматриваемой технологии качество концентрата повысилось с 67,5 до 69-70% $Fe_{общ.}$ при сохранении текущего уровня извлечения магнитного железа. Кроме того, значительно упростилась технологическая схема производства железорудного концентрата из-за исключения секции дообогащения, на которых смонтированы шаровая мельница, барабанные магнитные сепараторы, насосы и другое оборудование, требующие значительных затрат на электроэнергию и материалы. Это позволило снизить эксплуатационные затраты на производство товарного железорудного концентрата в пределах 10-15 %.

В настоящее время на ДОФ МГ-сепараторами оснащены секции №№ 8-12. В перспективе планируется оснащение ими оставшихся рудных секций, на которых уже проведены промышленные испытания (секции №№ 2-6). Кроме того, за счет применения МГ-сепараторов достигнуто более чем в 2 раза снижение циркуляционной нагрузки во II стадии измельчения, что привело к сокращению фронта измельчения и, соответственно, к снижению на 30-40% энергопотребления при получении магнетитового концентрата.

Содержание в рудах отдельных месторождений, поступающих в переработку на ДОФ, некоторого количества гематита приводит к необходимости использования в отдельных секциях ее технологической схемы гравитационного цикла переработки, основанного на применении процесса отсадки.

Практика работы диафрагмовых отсадочных машин подтвердила низкую степень обогащения хвостов основной магнитной сепарации, что связано в первую очередь сложностью процесса регулировки их основных параметров и недостаточной эффективностью извлечения тонких фракций гематита, которые выносятся в хвосты отсадки. По этой причине извлечение гематитового железа в концентрат сохраняется на низком (не более 30-40 %) уровне при его качестве, не превышающем 45-50% Fe_{общ.}

Промышленными испытаниями действующей гравитационной технологии и продуктов отсадочных машин установлено, что до 80% гематита с высокой степенью раскрытия от сростков сосредоточено в материале крупностью менее 0,3 - 0,4 мм, хотя известно, что отсадочные машины эффективно разделяют железосодержащий материал при нижнем пределе крупности 0,5 мм. Поэтому схема с одной операцией отсадки не подходит для переработки относительно бедных по гематиту руд текущей добычи, что требует применения стадийной технологии обогащения.

Учитывая особенности вещественного состава хвостов основной магнитной сепарации, заключающиеся в различии плотности гематита и минералов породного комплекса (кварц, амфиболы, пироксены, полевые шпаты), а также размера рудных зерен, было предложено использование двух стадий винтовой сепарации, что позволяет вывести в голову процесса отвальный продукт и повысить полноту извлечения гематита в общий концентрат.

Данная компоновка винтовых аппаратов предусматривает, прежде всего, извлечение тонких фракций гематита крупностью -0,2+0,044 мм. В ходе опытно-промышленных испытаний произведена оценка возможности винтовой сепарации на моделях ВС-500 (винтовой сепаратор) и ВШ-500 (винтовой шлюз).

В тяжелую фракцию винтовой сепарации от переработки питания хвостов, содержащего 10,24 % Fe_{общ.} и 7,3 % Fe_{гем.}, и промпродукта основной винтовой сепарации выделяется общий черновой концентрат с качеством более 48% Fe_{общ.} и 45,9% Fe_{гем.} при извлечении 47,6% общего железа и свыше 63% железа гематитового. Доводка промпродукта перечистой винтовой сепарации концентрацией на столе обеспечила повышение содержания общего железа в этой операции почти до 50%, а отдельное дообогащение концентратов стола магнитной сепарацией с повышенной индукцией поля позволило выделить гематитовый концентрат, содержащий примерно 57% гематитового железа при его извлечении на уровне 75% (таблица 2).

Таблица 2 – Технологические показатели получения гематитового концентрата по гравитационно-магнитной схеме обогащения

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe _{общ.}	Fe _{гем.}	Fe _{общ.}	Fe _{гем.}
Гематитовый концентрат	9,6	59,0	56,9	55,1	75,1
Общие хвосты	90,4	5,1	2,0	44,9	24,9
Хвосты основной магнитной сепарации	100,0	10,27	7,27	100,0	100,0

Для подтверждения полученных данных на фабрике была смонтирована опытно – промышленная схема винтовой сепарации, оснащенная оборудованием компании Multotec (ЮАР).

Достигнутые в результате испытаний винтовых сепараторов технологические показатели свидетельствуют о существенном (до 30%) приросте извлечении гематитового железа в концентрат по сравнению с отсадкой. При относительно богатых по гематиту хвостах основной магнитной сепарации (более 12% Fe_{общ.}) возможно получение гравитационного концентрата с содержанием общего железа в пределах 60- 63%. Для стабилизации на этом уровне качества гематитового концентрата на фабрике принято решение о включении в технологическую схему третьей стадии винтовой сепарации.

Секция «КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

СЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КИСЛЫХ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА*

Чантурия В.А., Самусев А.Л., Миненко В.Г., Рязанцева М.В., Копорулина Е.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика

Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: Andrey63vzm@mail.ru

Abstract. The article presents the results of an experimental study of the process of sequential deposition of Zr and rare earth elements (REE) from productive solutions of nitrogen-dense leaching of eudialite concentrate based on the use of calcium and sodium carbonates.

Обеспечение современных отраслей промышленности редкими и редкоземельными элементами имеет важное значение для развития и модернизации высокотехнологичного производства новых материалов. Уровень их потребления свидетельствует о развитии научно-технического прогресса в мире, так как создание современных электронных приборов, интеллектуальных систем управления, новых и возобновляемых источников энергии, ракетно-космической и транспортной техники нового поколения, оптоэлектроники невозможно без использования этих металлов.

Перспективным источником для производства редких металлов и РЗЭ в России являются эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). В ранее проведенных работах разработана эффективная схема азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающая высокое извлечение ценных компонентов (95-97%) и получение продуктивных растворов с концентрациями Zr – 2-3 г/дм³, РЗЭ – 0.5-1 г/дм³. Последующее выделение циркония и РЗЭ из продуктивных растворов в виде отдельных продуктов является актуальной научно-технической проблемой. К «классическим» способам извлечения данных компонентов из растворов относятся: избирательная кристаллизация и осаждение, экстракция и сорбция.

В данной работе проведены экспериментальные исследования процесса последовательного осаждения циркония и РЗЭ из кислых продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата на основе использования карбонатов кальция и натрия. Исследовано влияние значений pH (от 1 до 5), температуры растворов (от 20 до 80°C), исходной концентрации циркония, удельного расхода карбоната кальция на эффективность осаждения циркония, а также влияния значений pH (от 5.0 до 6.5) на эффективность осаждения РЗЭ. Методами сканирующей электронной микроскопии, РФЭ и ИК-спектроскопии изучены морфология, структурно-химические свойства поверхности и вещественный состав образующихся осадков.

В результате исследований установлены оптимальные условия процесса последовательного осаждения ценных компонентов из продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающие эффективное извлечение (95-99 %) и разделение циркония от РЗЭ.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЕРЛИТА МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Баграмян В.В., Саргсян А.А.

Институт общей и неорганической химии им М.Г. Манвеляна НАН

Ереван, Республика Армения, e-mail: v_bagramyan@mail.ru

Abstract. A hydrothermal-microwave method of complex treatment of perlite has been developed. It is shown that during the processing of perlite with alkali solutions, the silica leaching time is reduced by 3-5 times. The resulting solution after cleaning from coloring impurities is used to obtain various silicates, pigments, complex glass mixture, etc. Based on chemical processing wastes, cleaning powders and building materials were obtained.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 16-17-10061-П

Задачей современной химии и материаловедения является разработка новых методов получения материалов с целью снижения энергетических расходов и оптимизации технологических процессов. Весьма перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии получения различных продуктов [1-3]. Микроволновая обработка - эффективный способ проведения химических реакций благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы - разработка нового гидротермально-микроволнового (ГТМВ) метода комплексной переработки перлита для получения различных силикатов, пигментов, терморегулирующих покрытий, комплексной стекольной шихты и т.д. Сущность разработанного метода следующая: путем ГТМВ переработки кремнеземсодержащей породы - перлита растворами NaOH или KOH получают растворы щелочных силикатов ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $n=1-4$). Далее взаимодействием полученных растворов (жидкого стекла) и растворов солей осаждаются целевые силикаты. Осадок фильтруется, промывается и сушится в микроволновой печи.

Кремнеземсодержащие горные породы являются хорошим сырьем диоксида кремния и различных силикатных материалов, однако их использование для получения чистых материалов ограничено из-за большого количества трудноудаляемых примесей. В частности, перлиты содержат следующие основные компоненты, в масс. %: SiO_2 -73,7; Al_2O_3 -13,58; Na_2O - 3,85; K_2O - 4,14; Fe_2O_3 - 0,82; MgO - 0,4; CaO - 0,8; потери при прокаливании + вл. - 2,7. Фундаментальные исследования переработки горных пород с целью получения различных силикатов и высококачественного стекла были проведены в НПО «Камень и Силикаты» под руководством Г.С.Мелконяна [4-6]. В результате была разработана комплексная технология получения высококачественных стекол из горных пород и было организовано промышленное производства жидкого стекла, хрусталя, чистящих порошков и строительных материалов.

Для интенсификации процессов разработан новый ГТМВ способ обработки перлита растворами NaOH или KOH. В результате получают растворы силикатов щелочных металлов и отходы - нерастворимый в воде осадок. Эта непрореагировавшая часть перлита представляет собой щелочные алюмосиликаты (ЩАС).

Разработан эффективный физико-химический метод глубокой очистки растворов силикатов щелочных металлов, при этом содержание красящих примесей в растворе после очистки снижается до 0,001% и ниже. Разработанный способ очистки силикатных растворов в условиях МВ нагрева позволяет получить кремнезем, силикаты и пигменты высокой чистоты, а также специальные стекла и керамику. На основе ЩАСов получены чистящие порошки и строительные материалы.

ГТМВ метод комплексной переработки перлита включает следующие основные стадии: получение жидкого стекла из перлита и его очистка от красящих примесей; синтез силикатов; синтез пигментов; синтез комплексной стекольной шихты, сушка и варка стекла; получение различных материалов из отходов ГТМВ обработки перлита.

Получение жидкого стекла и очистка. ГТМВ обработку перлита осуществляли в тefлоновых автоклавах в мультимодовой микроволновой печи марки “ETHOS” фирмы ”Milestone” по методике [7] при температурах 100 -200°C, частотой микроволн 2.45 ГГц и мощностью 100 Вт. Температуру и давление контролировали автоматически. Очистку полученных силикатных растворов от железа проводили пропуская его через электромагнитную установку, а потом введением в раствор свежеприготовленного известкового молока в качестве осадителя соединений железа [8].

Синтез силикатов. Получение кремнезема, силикатов, комплексной стекольной шихты и ее сушку осуществляли в бытовой микроволновой печи марки CE1073AR фирмы “Samsung” частотой микроволн 2.45 ГГц при мощности 500 Вт. Синтез проводили взаимодействием исходных растворов (очищенного жидкого стекла и кислоты или различных солей). После выдержки в определенное время при интенсивном перемешивании осадок отфильтровывали и тщательно промывали от Na^+ , NO_3^- и Cl^- ионов (до содержания 0,1%) горячей водой путем репульсации.

Синтез пигментов. Получены пигменты циркониевой группы. Синтез шихты пигментов осуществляли в бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”. Для синтеза использовали растворы силиката натрия, солей циркония и хромофоров. Синтезы гидросиликатов циркония и шихт осуществлялись одновременным взаимодействием исходных растворов, поддерживая pH среды в интервале 7-7.2. Высушенные шихты подвергались термообработке с целью получения пигментов в МВ печи MASS– 7000 [9,10].

Синтез комплексной стекольной шихты и варка. Для получения стекольных шихт синтезировали непосредственно смесь силикатов компонентов стекла. На основе теоретических расчетов и данных химических анализов синтезированные силикаты и недостающие компоненты взвешивали и перемешивали. Полученную шихту высушивали в микроволновой печи марки SE1073AR до влажности 8-10%. На основе синтезированной смеси гидросиликатов получены комплексные стекольные шихты различного состава с низким содержанием железа ($Fe_2O_3 < 0,003\%$) для варки специальных стекол. Варку проводили в МВ печи марки “MAS 7000” [11-13].

Получение различных материалов из отходов ГТМВ обработки перлита. На основе отходов ГТМВ перлита – щелочных алюмосиликатов, получены чистящие порошки, цветное стекло, теплоизоляционные материалы и т. д. [14,15].

Закключение. Впервые проведено систематическое исследование возможности использования микроволновой энергии для получения силикатных растворов, силикатов, пигментов и комплексной стекольной шихты на основе перлита. Преимущество использования МВ энергии заключается в разработке более чистых, быстрых и экономически эффективных методов комплексной переработки перлита. Выявлено, что скорость процессов ГТМВ обработки перлита, синтеза силикатов, пигментов и комплексной шихты увеличиваются в 3-5 раза по сравнению с известными методами, а микроволновая сушка идет в десять раз быстрее по сравнению с конвективной. Обнаружено, что стекольная шихта, приготовленная ГТМВ способом, по своим варочным характеристикам имеет определенные преимущества по сравнению с традиционной шихтой: в комплексной стекольной шихте значительно раньше и при более низких температурах (на $200^\circ C$ ниже) заканчиваются процессы стеклообразования; при $1400^\circ C$ гидротермальная шихта проваривается в 2-2,5 раза быстрее традиционной шихты. Это значительное снижение энергопотребления может привести к сокращению образования парниковых газов и, следовательно, будет способствовать сохранению чистоты окружающей среды.

Список использованных источников

1. Thostenson E.T., Chou T.W. //Microwave processing: Fundamentals and application Composites/ Part A.- 1999. -30. –P. 1055 - 1071.
2. Hayes Brittany. Microwave synthesis. - SEM publishing, - 2002. - 296p.
3. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С. и др. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, 220 с.
4. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья на основе горных пород и продуктов их переработки. - Ереван: Айастан, 1977.
5. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИИ-Природа, 2002.
6. Баграмян В.В. Разработка шихты для производства увиолевого стекла методом гидротермального синтеза // Автореферат дисс. к.т.н - Ленинград ЛТИ, 1989.
7. Baghranyan V.V., Sargsyan A.A., Ponzoni C., ect. Microwave-Assisted Preparation of Sodium-Silicate Solutions from Perlite //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015,10, p.731-735.
8. Баграмян В.В., Саркисян А.А. Очистка жидкого стекла микроволновым методом в сочетании с электромагнитной обработкой //Химическая Технология, 2015, №7.
9. Баграмян В.В., Саркисян А.А., Чалян А.Г., Бабаян Г.Г //Микроволновая сушка гидросиликатов // Вестник Инженерный Академии Армении, 2011, 8, 404-407.
10. Baghranyan V.V., Harutyunyan R.V., Sargsyan A.A., ect. // Microwave synthesis of vanadium-zircon pigments/ Chemical Journal of Armenia, 2013, 66,4, 578-587.
11. Баграмян В.В. Получение и варка комплексной стекольной шихты для производства увиолевого стекла микроволновым методом //Химическая Технология, 2015, №8.
12. Баграмян В.В. Микроволновый метод получения комплексной стекольной шихты и варки стекла для летательных аппаратов // Вестник Государственного Инженерного Университета Армении 2019, №2, 67-78.
13. Sargsyan A.A., Baghranyan V.V., Knyazyan N.B.// Synthesis of Complex Charge of Yttrium-Aluminum-Silicate Glass for Radiotherapy by Hydrothermal Method / Armenian Journal of Physics, 2019, 12, 23-27.
14. Чеглокова Л.М., Федорова В.П., Никифорова В.И. Средства для очистки твердой поверхности // А.С. СССР № 1395661.
15. Шатирян Л.О., Баграмян В.В., Григорян А.А. и др. Шихта для получения пеноматериала //А.С. СССР № 1261922.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ НЕКОНДИЦИОННЫХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЫШЬЯКА*

Булаев А.Г.¹, Меламуд В.С.¹, Артыкова А.В.^{1,2}, Елкина Ю.А.^{1,2}, Нечаева А.В.^{1,3}, Бодуэн А.Я.^{1,4}

¹Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН,
Москва, Россия, e-mail: bulaev.inmi@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Российский государственный аграрный университет - МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Abstract. Combined processing of copper-zinc concentrates with high content of tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), which includes stages of sulfide leaching to remove arsenic and bioleaching to extract Cu and Zn into the solution, was studied. It was shown, that combined process provided higher metal extraction in comparison to one-stage bioleaching.

В настоящий момент из-за исчерпания запасов минерального сырья пригодного для получения кондиционных концентратов на многих действующих предприятиях стоит задача вовлечь в переработку руды с высоким содержанием вредных компонентов, а также руды с тонкой вкрапленностью минералов, которая затрудняет эффективное обогащение. Переработка руд и концентратов, которые содержат такие минералы как энаргит Cu_3AsS_4 и теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, с помощью традиционных пирометаллургических технологий связана с высокими экологическими рисками [1]. Слишком высокое содержание в медных концентратах цинка, что является следствием тонкой вкрапленности минералов в полиметаллических рудах, снижает извлечение меди в пирометаллургических переделах, повышая вязкость шлака [2, 3].

Для переработки некондиционных полиметаллических концентратов, которые по различным причинам сложно обрабатывать с помощью используемых пирометаллургических технологий, могут успешно применяться различные гидрометаллургические технологии. Например, реакторное биовыщелачивание успешно применяется для переработки различных мышьяксодержащих сульфидных концентратов, включая золотосодержащие и никелевые концентраты, содержание мышьяка в которых не позволяет направлять их на пирометаллургическую переработку [4, 5].

Биовыщелачивание с помощью ацидофильных микроорганизмов, окисляющих двухвалентное железо и серу, позволяет извлекать цветные металлы, содержащиеся в сульфидных минералах, в раствор.

Другим перспективным подходом для переработки сульфидных концентратов, содержащих теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) и энаргит (Cu_3AsS_4), может быть сульфидное выщелачивание [8], которое предполагает проведение выщелачивания медных концентратов щелочными растворами гидросульфида натрия при температуре 80–90°C. Процесс сульфидного выщелачивания приводит к выходу мышьяка в жидкую фазу в виде тиоарсенита, а медь остается в твердой фазе в виде сульфидов CuS и Cu_2S . Данный метод подходит для кондиционирования медных концентратов и получения продуктов, подходящих для пирометаллургической переработки.

Целью данной работы было проведение лабораторных испытаний по реакторному выщелачиванию медно-цинковых концентратов.

Основными сульфидными минералами концентратов были пирит (FeS_2), халькопирит (CuFeS_2), теннантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), сфалерит (ZnS). Первый концентрат содержал: Fe – 24,4%, As – 1,7%, Cu – 6,2%, Zn – 7,3%, второй содержал Fe – 27,4%, As – 1,7%, Cu – 18,1%, Zn – 6,2%. Таким образом, оба концентрата отличались высоким содержанием мышьяка и цинка и не соответствовали действующему ГОСТ Р 52998-2008 на медные концентраты.

Биовыщелачивание первого концентрата было исследовано в наших предыдущих работах [6, 7]. Было показано, что биовыщелачивание в проточном режиме при 40°C, плотности пульпы Т: Ж= 1: 10 и времени пребывания 7 сут позволило извлечь в раствор из концентрата не более 17% меди и 70% цинка [6]. Кроме того, было показано, что для увеличения степени извлечения цветных металлов из исследуемого концентрата возможно было применить двухстадийное выщелачивание [7].

На первой стадии проводили биовыщелачивание при Т: Ж= 1: 10 и времени пребывания 7 сут (3 сут при 40°C, 4 сут при 50°C). Было извлечено 30% меди и 78% цинка. На второй стадии остаток

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекта № 18-29-24103 МК

биоокисления подвергали выщелачиванию при 90°C, а в качестве выщелачивающего раствора использовали жидкую фазу пульпы, содержащую ионы Fe³⁺, которые накапливались в процессе биоокисления, в которую вносили также 1 М NaCl. Введение второй стадии позволило увеличить извлечение меди и цинка до 48% и 84%. В данных работах было показано, что теннантит был весьма устойчив как к биовыщелачиванию, так и к химическому окислительному выщелачиванию, и его содержание возрастало в продуктах выщелачивания по сравнению с концентратом.

В настоящей работе был исследован комбинированные процессы выщелачивания, которые включали помимо биовыщелачивания и выщелачивания ионами Fe³⁺ стадию сульфидного выщелачивания. Первый концентрат подвергали трехстадийному выщелачиванию. На первой стадии концентрат был подвергнут биовыщелачиванию для частичного извлечения металлов и наработки раствора, содержащего ионы Fe³⁺, на второй стадии твердый остаток биовыщелачивания подвергали сульфидному выщелачиванию, а на третьей стадии продукт сульфидного выщелачивания был подвергнут выщелачиванию при 90°C раствором, полученным при биовыщелачивании.

Биовыщелачивание проводили при 40°C и плотности пульпы Т: Ж=1: 10. Время пребывания составило 4 сут. В результате был получен раствор, содержащий 12,5, 0,37, 0,90 и 5,82 г/л железа, мышьяка, меди и цинка, соответственно. Это обеспечило извлечение 16% меди и 76% цинка.

Твердый остаток биовыщелачивания был подвергнут сульфидному выщелачиванию раствором, содержащим 4М NaOH и 1,5 М Na₂S, в лабораторном реакторе при плотности пульпы Т: Ж= 1: 5, при 90°C в течение 6 ч. Это обеспечило извлечение около 98% мышьяка. Остаток сульфидного выщелачивания, а также остаток биовыщелачивания подвергали выщелачиванию при 90°C в течение 25 часов. В одном из вариантов выщелачивание проводили, добавляя в раствор 1М NaCl.

Результаты испытаний представлены в таблице, было показано, что трехстадийное выщелачивание обеспечило наиболее высокое извлечение меди и цинка из исследуемого концентрата. При этом суммарное время пребывания было намного меньше, чем при обычном одностадийном процессе биовыщелачивания [7]. Второй концентрат подвергали биовыщелачиванию в периодическом режиме (40°C, Т: Ж= 1: 10, 25 сут), а также проводили двухстадийное выщелачивание, в котором на первой стадии проводили сульфидное выщелачивание (3,5 М NaOH и 1,5 М Na₂S, Т : Ж= 1 : 5, 90°C в течение 6 ч), а на второй стадии проводили биовыщелачивание твердого остатка сульфидного выщелачивания в условиях, аналогичных биовыщелачиванию концентрата.

Таблица – Степень выщелачивания цветных металлов

Эксперимент	Извлечение, %	
	Cu	Zn
Биовыщелачивание, 40°C, время пребывания 4 сут, Ж:Т 10 : 1	16	76
Биовыщелачивание + химическое выщелачивание биокека при 90°C	23	83
Биовыщелачивание + химическое выщелачивание биокека при 90°C в присутствии 1М NaCl	54	84
Биовыщелачивание + химическое выщелачивание кека сульфидного выщелачивания при 90°C	66	78
Биовыщелачивание + химическое выщелачивание кека сульфидного выщелачивания при 90°C в присутствии 1М NaCl	84	88

Сульфидное выщелачивание позволило удалить из концентрата около 88% мышьяка. Полученный кек содержал Fe–28,2%, As–0,2%, Cu–17,8%, Zn–6,4%. Биовыщелачивание в течение 25 сут позволило извлечь в раствор 26,5% меди и 45,5% цинка из концентрата и 40,6% меди и 50% цинка из кека сульфидного выщелачивания. Таким образом, было показано, что комбинированные гидрометаллургические процессы, которые включают стадии сульфидного выщелачивания и биовыщелачивания, могут быть перспективны для переработки полиметаллических медно-цинковых концентратов, содержащих теннантит, так как позволяют достичь достаточно высокой степени выщелачивания металлов и избежать образования газовых выбросов, содержащих мышьяк

Список использованных источников

1. Filippou D., St-Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals and other related resources // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2007. – V. 28:4. – P. 247-298.

2. Иванов Б.В., Бодуэн А.Я., Ягудина Ю.Р. и др. Возможность гидрометал-лургического кондиционирования низкосортных концентратов, полученных при переработке медно-колчеданных руд // Цветные металлы. 2014. №.11. – С. 42- 46.
3. Lane D.J., Cook N.J., Grano S.R., Ehrig K. Selective leaching of penalty elements from copper concentrates // Minerals Engineering. 2016, vol. 98.
4. Johnson D.B. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials // Current Opinion in Biotechnology. 2014. – V. 30. P. 24–31.
5. Neale, J. The MONDO minerals nickel sulfide bioleach project: from test work to early plant operation [Text] / J. Neale, J. Seppälä, A. Laukka, P. van Aswegen, S. Barnett, M. Gericke // Solid State Phenomena. – 2017. – V. 262. – P. 28-32.
6. Булаев А.Г., Меламуд В.С., Воробьева К.С. и др. Биоокисление сульфидных мышьяк-содержащих концентратов // В сб.: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. - Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2018.
7. Булаев, А.Г., Меламуд В.С., Елкина Ю.А. и др. Выщелачивание мышьяк-содержащего медно-цинкового промпродукта // В сб.: Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. – Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2019.
8. Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic // Hydrometallurgy. 2017. V.174.

СЕРНОКИСЛОТНАЯ ГРАНУЛЯЦИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД В УСЛОВИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР*

Светлов А.В.¹, Горячев А.А.^{1,2}

¹*Институт проблем промышленной экологии Севера,*

ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия

²*ЛПТУТБА ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия a.svetlov@ksc.ru*

Abstract. The technology of sulfuric acid granulation of tailings with subsequent heap leaching was proposed. Sulfuric acid solutions were used as a binder, Fe³⁺ and NaNO₂ as oxidizing agents. Pellets were pre-stored in two modes – at temperatures of +19 °C and -15 °C, at the same time periods – for six months. The maximum metals recovery into the solution during heap leaching was achieved using NaNO₂, followed by freezing of pellets.

В настоящее время актуальной является проблема переработки горнопромышленных отходов, при этом особое внимание приковывается к хвостам обогащения медно-никелевых руд. Это обусловлено тем, что потери никеля в хвосты при флотации составляют от 25 до 40%. В Мурманской области площадка Заполярный, АО «Кольская ГМК» (КГМК) выполняет промышленный цикл от добычи руды на руднике «Северный» до ее обогащения с получением концентрата и депонированием отходов в хвостохранилище. Для переработки хвостов обогащения перспективна технология кучного выщелачивания. Накопленный мировой опыт гидрометаллургической переработки позволяет ожидать от применения этого метода достаточного с экономической точки зрения уровня извлечения ценных компонентов из отходов горнопромышленного сектора. Условия Арктической зоны не должны становиться препятствием, поскольку имеются примеры ведения работ в сложных климатических условиях.

Поскольку хвосты КГМК представляют собой тонкодисперсный материал с высоким содержанием глинистых минералов, в процессе их кучного выщелачивания возникнет проблема ухудшения проницаемости штабеля с последующей остановкой процесса. Одним из путей решения этой проблемы является предварительное гранулирование материала с использованием различных связующих и соединений, интенсифицирующих процесс. Вследствие непростых климатических условий Арктической зоны целесообразно проводить грануляцию перед продолжительным периодом отрицательных температур, хранение штабеля в зимнее время с последующим выщелачиванием в

* Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0047, частично поддержана средствами гранта РФФИ №18-05-60142 Арктика

теплый период года. В связи с этим следует обратить внимание на тот факт, что скорость окисления в криогенных условиях может увеличиваться. Так, авторами (Птицын А.Б., 1992; Маркович Т.И., Разворотнева Л.И., 2011) было показано, что реакционная способность азотистой кислоты усиливается в криогенных условиях вследствие увеличения ее стабильности, даже в сильноокислой среде.

В лабораторном масштабе проведено моделирование кучного выщелачивания гранулированных хвостов. Содержание металлов в исходных образцах хвостов, %: Ni – 0.20, Cu – 0.073. Грануляцию хвостов фракции -0.2 мм осуществляли на экспериментальном грануляторе ФЛ015-1К-02 (г. Дзержинск) с применением 30%-го раствора серной кислоты при соотношении Т:Ж=5:1. На выходе гранулы по форме представляли собой таблетки 3-4 мм диаметром и 1-1.5 мм толщиной. Полученные гранулы орошали окислителем – 0.5%-ым раствором серной кислоты, содержащим Fe^{3+} и $NaNO_2$ (2 г/л в обоих случаях). В случае использования нитрита натрия конечным окислителем являлась азотистая кислота.

Была поставлена задача оценить перспективы зимнего хранения штабеля, а именно – как влияют низкие температуры на процесс хранения и последующее выщелачивание в условно летний период (интенсивность перехода металлов в раствор). Для решения данной задачи одну часть гранул предварительно хранили в течение шести месяцев при температуре +19 °С, другую – в морозильной камере при температуре -15 °С.

Гранулированные хвосты затем были помещены в стеклянные перколяторы. Масса загрузки составила 180 г, высота слоя – 110 мм, диаметр колонки – 45 мм. Кучное выщелачивание гранул дистиллированной водой проводили при соотношении Т:Ж=4:1 на протяжении 20 суток. Определение концентраций меди и никеля выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследование хранения гранул при температуре +19 °С показало следующие результаты. При использовании Fe^{3+} для продуктивных растворов характерно повышение значения рН с 2.8 в начале эксперимента до 5.3 в конце. Среднее значение рН в ходе всего эксперимента составило 4.1. Окислительно-восстановительный потенциал, наоборот, убывал с течением эксперимента. Минимум отмечен на шестнадцатые сутки и составил 214.5 мВ. Среднее значение Eh равнялось 258.7 мВ. К концу эксперимента в данном опыте извлечено 25.1% никеля и 3.5% меди. Извлечение металлов в раствор снижалось с увеличением продолжительности опыта.

При использовании в качестве окислителя $NaNO_2$ в течение последующего выщелачивания для растворов характерно повышение значения рН с 2.6 в начале эксперимента до 4.9 в конце. Показатель Eh, как и в случае с использованием Fe^{3+} , убывал с течением эксперимента. Минимальное значение зафиксировано на 10 сутки – 200.6 мВ. К концу эксперимента в данном опыте в раствор извлечено 22.6% никеля и 2.2% меди. Максимальные концентрации металлов отмечены в первые сутки эксперимента – 874.0 мг/л никеля и 63.5 мг/л меди.

В процессе хранения гранул отмечено образование сульфатного налета на их поверхности (рисунок). Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что сульфатная корка представлена гипсом. Образование гипса происходит при взаимодействии серной кислоты и кальцита, присутствующего в незначительном количестве в составе хвостов.

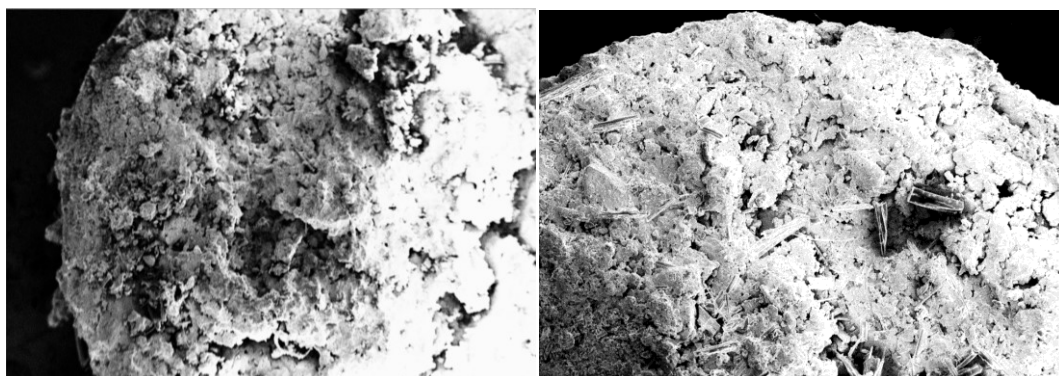


Рисунок – Микроснимки поверхности гранул

В климатических условиях Арктической зоны колебания температуры могут дополнительно обеспечивать контакт окислителя с гранулами вследствие морозного растрескивания. Хранение гранул при температуре -15 °С позволило достичь следующих результатов. При использовании ионов трехвалентного железа в качестве окислителя отмечено, что продуктивные растворы характеризуются

значениями рН в диапазоне от 3.5 до 5.6. Показатель Eh возрастал в течение первых трех суток эксперимента, а затем изменялся в диапазоне от 228.7 до 311.1 мВ, с максимумом на девятые сутки эксперимента. К концу эксперимента в данном опыте в раствор извлечено 19.9% никеля и 0.9% меди. Таким образом, использование в качестве окислителя Fe^{3+} с последующей заморозкой гранул не привело к интенсификации извлечения металлов в раствор. Концентрация металлов в продуктивном растворе росла в первые двое суток, а затем постепенно снижалась. Максимальная концентрация никеля в растворе составила 537.0 мг/л, меди – 15.7 мг/л.

Значения рН растворов при выщелачивании гранул, обработанных нитритом натрия, были несколько ниже, чем при использовании Fe^{3+} . Значения водородного показателя изменялись от 3.1 до 5.3. Величина Eh варьировала в диапазоне от 241.1 до 298.6 мВ. Минимальное значение зафиксировано на восьмые сутки эксперимента. Использование нитрита натрия в данном случае позволило добиться максимального извлечения металлов в раствор. К концу эксперимента в раствор извлечено 36.2% никеля и 5.7% меди. Концентрация никеля в пробах росла в первые двое суток с последующим снижением к концу эксперимента. Максимальная концентрация никеля в растворе составила 1234.0 мг/л, меди – 40.1 мг/л.

В процессе хранения замороженных гранул на перевод металлов в водорастворимую форму оказывает воздействие комплекс факторов. Помимо влияния азотистой кислоты, морозного растрескивания, происходит концентрирование растворов при замораживании, что может положительно влиять на последующее извлечение металлов в раствор при подборе оптимального соотношения Т:Ж и концентрации серной кислоты в процессе грануляции.

Таким образом, показано одно из возможных направлений повышения рентабельности доизвлечения цветных металлов из хвостов обогащения медно-никелевых руд. Получаемые гранулы характеризуются относительно высокой прочностью и низкой слеживаемостью, что способствует достаточной фильтрации раствора в процессе выщелачивания. Наиболее высоких извлечений удалось достичь при использовании в качестве окислителя нитрит-ионов в условиях хранения гранул при температуре -15 °С. Это указывает на целесообразность использования азотистых соединений для перевода цветных металлов в водорастворимую форму в условиях отрицательных температур.

ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА *

*Чантурия В.А., Чантурия Е.Л., Копорулина Е.В., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Миненко В.Г.
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН»,
Москва, Россия, e-mail: elenachan@mail.ru*

Abstract. The mechanism of influence of sulfuric, hydrochloric and nitric acids, as well as energy methods of influence on the structural-chemical and morphometric properties of minerals and the efficiency of leaching of eudialite concentrate was studied using the methods of XRD, SEM and ICP-MS.

На основе анализа литературных данных и результатов исследований с привлечением комплекса современных физических и физико-химических методов вскрыт механизм влияния серной, соляной и азотной кислот, а также энергетических методов воздействия (термические, электрохимические, механо-химические, мощные электромагнитные импульсы, ультразвук) на структурно-химические и морфометрические свойства минералов и эффективность выщелачивания эвдиалитового концентрата.

Наиболее перспективными агентами для выщелачивания концентрата являются азотная и соляная кислоты. Однако, поскольку соляная кислота обладает высокой агрессивностью к металлам с выделением хлористого водорода и склонностью к испарению, она не может быть рекомендована к использованию в промышленности.

Использование же азотной кислоты наиболее экономически и технологически целесообразно, так как обеспечивает высокие качественно-количественные показатели выщелачивания эвдиалитового концентрата и сокращение потерь РЗМ с силикатным гелем.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 16-17-10061-П

Анализ исследований изменения морфологии, структуры, химического и фазового состава поверхности минералов эвдиалитового концентрата при использовании различных энергетических воздействий позволил обосновать процесс интенсификации выщелачивания циркония и редкоземельных элементов.

Эффективность выщелачивания концентрата обусловлена диспергированием коллоидного силикатного геля, предотвращением образования его осадка на поверхности частиц, образованием многочисленных дефектов и микротрещин на поверхности эвдиалита вплоть до его разрушения при воздействии ультразвука.

Экспериментально установлено, что трехстадийное азотнокислотное выщелачивание эвдиалитового концентрата с использованием ультразвуковой обработки на первой стадии обеспечивает максимальное извлечение циркония (97.1%) и редкоземельных элементов (94.5 %) при минимальных потерях ценных компонентов с силикагелем.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА С УЧАСТИЕМ ОЗОНА*

Крылова Л.Н.¹, Селиверстов А.Ф.²

*¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия, e-mail: krulov@yandex.ru*

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия

Abstract. The effect of ionizing irradiation with a power of 110 rad/s of sulfide copper concentrate on the subsequent sulfuric acid leaching of copper with the participation of ozone and pulp irradiation during the leaching of the concentrate was studied. A theoretical explanation of the change in the dissolution of minerals upon irradiation is proposed.

Ионизирующее облучение оксидов железа (III), урана, сульфидов железа, цинка, кобальта, меди и других минералов перед выщелачиванием в водных растворах и облучение пульпы в процессе выщелачивания интенсифицирует растворение минералов и извлечение металлов в раствор [1-5].

Исследовано влияние γ -излучения на выщелачивание меди из сульфидного концентрата с участием озона. Для исследований использован сульфидный медный концентрат флотационного обогащения крупностью 90% - 0,074 мм содержащий 24,5% меди, представленной халькозином 54%, борнитом 33%, ковеллином 5%, халькопиритом 3%, малахитом и брошантитом 5%. Источником ионизирующего излучения служила γ -установка МРХ- γ -100 мощностью излучения до 0,4 Мрад/час, для определения мощности поглощенной дозы использован раствор бихромат калия в серной кислоте, мощность излучения в опытах составляла $P=110$ рад/с. Выщелачивание проводилось при Т:Ж = 1:5, концентрации серной кислоты 80 г/л, перемешивании и диспергировании озона концентрацией 180 мг/л, расход озono-кислородной смеси 2 мл/с.

При выщелачивании предварительно облученного сульфидного медного концентрата в растворе серной кислоты с участием озона в раствор меди переходит больше и быстрее, чем из необлученного концентрата (таблица).

Таблица – Зависимость концентрации меди в растворе при выщелачивании предварительно облученного концентрата от поглощенной дозы γ - излучения

Доза облучения, Мрад	[Cu(II)], г/л
0	8,1
5	9,4
10	11,5
15	12,5
20	12,9

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследования, проект № 19-05-00641

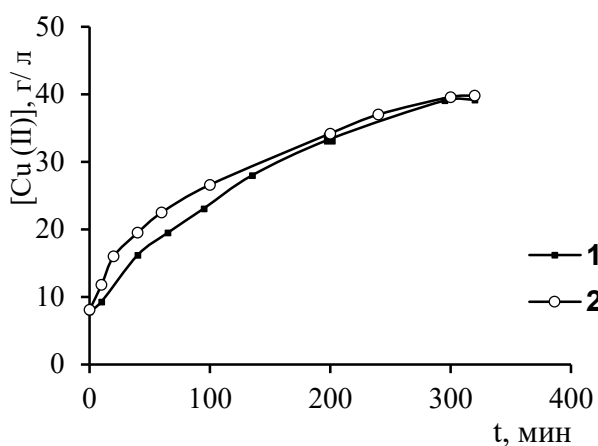


Рисунок. Извлечение меди в раствор при сернокислотном выщелачивании сульфидного концентрата с участием озона: 1 – без облучения в процессе; 2 – с облучением

Концентрация меди в растворе повышается при увеличении дозы облучения, так при дозе облучения 20 Мрад в раствор из облученного образца извлекается меди почти на 60% больше, чем из необлученного. Скорость выщелачивания меди из облученных концентратов первые 20 мин значительно превышает, чем из необлученных, и затем протекает почти с одинаковой скоростью, что, вероятно, связано с существенно большей активностью окисления озоном, чем за счет реакций на радиационно-активированной поверхности.

При действии γ -облучения может происходить разделение зарядов в твердом теле, образование дефектов кристаллической структуры, нестационарных электронных носителей тока - центров и дырок. Структура твердых минералов не благоприятна для рекомбинации электронных центров и дырок, и происходит накопление свободной энергии. Постепенно в твердом теле достигается стационарное состояние вследствие рекомбинационных процессов и распада электронных возбуждений на электронных и дырочных центрах. При контакте минералов с водным раствором происходит освобождение активных частиц, которые могут взаимодействовать с водой, создавая новые активные продукты, в первую очередь пероксид водорода и кислород, вызывающие окислительно-восстановительные реакции на поверхности минералов и способствующие увеличению растворения.

Скорость растворения сульфидов меди при облучении в процессе выщелачивания при $T = 50^\circ\text{C}$ только вначале больше, чем без облучения, и затем постепенно выравнивается (рисунок). Этот результат объясняется возникновением при облучении пульпы дополнительных и очень химически активных ионно-радикальных продуктов радиолитической воды [6], которые участвуют в окислении сульфидов меди вместе с озоном.

При облучении пульпы происходит также радиационная активация частиц твердого тела в жидкой фазе и взаимодействие озона с продуктами радиолитической воды, сопровождающееся образованием химически более активных окислителей – радикалов OH^\cdot и HO_2^\cdot .

При радиолитическом разложении воды образуются продукты: e^-_{aq} (2,9), H (0,6), OH^\cdot (2,7), H_2 (0,45), H_2O_2 (0,7), H^+ (2,6), в скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов продуктов радиолитической воды или разбавленных растворов на 100 эВ поглощенной энергии для легких видов излучения (γ -лучей или ускоренных электронов), линейная передача энергии для которых мала. Гидратированные электроны e^-_{aq} и атомы водорода имеют высокий восстановительный потенциал - 2,9 В и -2,3 В, а гидроксильный радикал OH^\cdot , напротив, обладает высокой окислительной способностью 2,7 В.

В кислой среде гидратированный электрон превращается в атом водорода H :

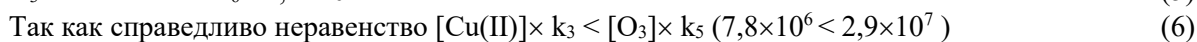


Таким образом, в результате действия ионизирующего излучения в водном растворе кислоты образуется два основных типа активных частиц – атом водорода и гидроксильный радикал. Зная мощность поглощенной дозы и учитывая величины радиационно-химических выходов можно рассчитать концентрацию образующихся радикалов в единицу времени облучения пульпы γ -лучами.

Количество атомов водорода в молях, образующихся за 1 час облучения, составит $G \times D \times m / N_a = (2,9 + 0,6) / 100 \times 0,4 \times 6,24 \times 10^{19} \times 200 / 6,02 \times 10^{23} = 2,9 \times 10^{-4}$ М или $1,45 \times 10^{-3}$ М/л, где G – радиационно-химический выход (мол/100 эВ), D – доза (эВ/г), m – масса воды, N_a – число Авогадро.

Аналогично считается концентрация гидроксильных радикалов – $1,2 \times 10^{-3}$ М/л. Следовательно, в результате γ -облучения происходит образование дополнительного количества как восстановительных так и окислительных частиц.

Гидроксильный радикал и водород, учитывая, что ионы меди концентрацией около $1,3 \cdot 10^{-1}$ М/л (8,2 г/л) присутствуют в растворе в начале γ -облучения пульпы, будут вступать в основном в следующие реакции:



то атом водорода будет расходоваться на образование озонид-иона O_3^- , для которого характерны реакции:



Вследствие этого в последующих реакциях окисления минералов будут участвовать более активные окислители – радикалы OH^\cdot . Возможно, именно это объясняет ускорение процесса выщелачивания на начальном участке при облучении. При повышении концентрации меди в растворе в процессе выщелачивания, численные значения неравенства (6) сближаются, и значительная часть атомарного водорода начинает реагировать с ионом Cu(II) , в результате, влияние атомарного водорода на процесс выщелачивания будет снижаться, характер изменения кривых 1 и 2 становится одинаковым.

Небольшое увеличение извлечения меди в раствор при облучении объясняется тем, что прямое воздействие γ -облучения на пульпу немного увеличивает ее растворимость в кислоте. Доза за время выщелачивания составляет 1,9 Мрад, таким образом, увеличение концентрации меди может составить не более 0,3-0,4 г/л, что находится в пределах ошибки эксперимента.

Образующийся OH^\cdot -радикал будет в основном взаимодействовать с ионом Cu(II) , и, так как справедливо неравенство $[\text{Cu(II)}] \times k_4 > [\text{O}_3] \times k_6$, то OH^\cdot радикал не будет участвовать в реакциях окисления сульфидов.

Исследования показали, ионизирующее облучение сульфидного медного концентрата стимулирует растворение сульфидов в растворе серной кислоты с участием озона и проявляется в течение первых 20 минут процесса выщелачивания. Извлечение меди в раствор повышается при увеличении дозы облучения, при дозе облучения 20 М/рад концентрация меди в растворе на 60% больше, чем без облучения. Ионизирующее излучение мощностью 110 Мрад непосредственно в процессе выщелачивания сульфидного медного концентрата в сернокислых растворах с участием озона способствует ускорению растворения сульфидов меди в начальный момент и нивелируется с увеличением концентрации меди в растворе.

Для эффективного радиационно-химического окислительно-восстановительного процесса растворения сульфидов металлов требуется мощный ускоритель электронов, который может генерировать химически высокоактивные ионы и радикалы в растворе, в концентрации сопоставимой с концентрацией озона и продуктов его разложения в водных растворах.

Список использованных источников

1. Громов В.В. Воздействие ионизирующего излучения на процессы растворения // Успехи химии. – 1978. - Т.47. - №4., - С. 577-602.
2. Маргулис В.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
3. Калязин Н.Н. Влияние гамма-излучение на растворение некоторых оксидов переходных металлов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.09: – Ленинград, 1984. 180 с.
4. Нанобашвили Е.М., Чиракадзе Г.Г., Панчвидзе М.В. Радиолит сернистых соединений. ч.2. - Тбилиси: Мецниереба, 1973. 184 с.
5. Жамбыл А. Рациональное использование руд и минералов и извлечение из них металлов радиационно-стимулированными методами: Автореф. дис. докт. техн. наук: 11.00.11. – Тараз, 1998. - 51 с.
6. Вовк И.Ф. Радиолит подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра, 1979.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЗЦИАНИДНОГО АКТИВАЦИОННОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЛЕЖАЛЫХ КЕКОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
РУДНИКА АПРЕЛКОВО**

Кирильчук М.С.

*ФГБУН «Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук»,
Хабаровск, Россия, e-mail: kirilchukm@mail.ru*

Abstract. A number of new methods of gold leaching from refractory ores are considered. An active chloride solution was used as the leaching solution

В настоящее время достаточно востребовано извлечение полезных компонентов из упорных руд. Золото и другие ценные металлы из таких руд при обычном цианидном выщелачивании, которое применяется в горнодобывающей промышленности, не извлекаются, поэтому ищутся новые способы выщелачивания.

В качестве объекта исследования представлен рудник Апрельково, в качестве проб – кеки цианидного кучного выщелачивания. Данные пробы представлены малосульфидными золотосодержащими метасоматитами переменного минерального состава с преобладанием в нем кварца, серицита, карбонатов. Сульфидные минералы представлены в основном пиритом и пирротинном. Доля извлеченного золота из исходного материала мелкодробленой агломерированной руды не превышает 50%. Кеки были издроблены и расситованы на классы +0,5 мм и -0,5 мм. В ходе входного химического анализа кеков на содержание золота и серебра в отдельных классах крупности были получены следующие результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Содержание золота и серебра в кеках кучного выщелачивания

Класс, мм	Au, г/т	Ag, г/т
+0,5	0,6	0,15
-0,5	1,5	0,3

Возможным вариантом решения проблемы повышения извлечения золота из таких упорных руд при кучном выщелачивании является использование активированных растворов. Такие растворы содержат компоненты, способные проникать вглубь кристаллической решетки минералов, обеспечивая при взаимодействии с атомами катионообразующих элементов (железа, алюминия, магния и др.) их ионизацию, передислокацию и/или окисление кислородом. Соответственно, в кристаллической решетке минералов, с инкапсулированным и дисперсным золотом, развивается система дополнительных микротрещин и пор и обеспечивается доступ к нему окисляющих и комплексообразующих компонентов выщелачивающих растворов.

Активация выщелачивающих растворов в данном эксперименте осуществлялась путем их фотоэлектрохимической обработки. Этапы обработки включают в себя барботаж, электролиз и ультрафиолетовое облучение раствора исходных реагентов.

Было проведено 3 эксперимента по активационному выщелачиванию. Пробы №1 и №2 отбирались из кеков класса +0,5 мм, проба №3 – из кеков класса -0,5 мм. Орошение происходило в лабораторных перколяторах, в качестве реагента был использован активный хлорсодержащий раствор, который получали путем фотоэлектрохимической обработки двухпроцентного раствора хлорида натрия с укреплением и подкислением соляной кислотой. Содержание активного хлора по окончании процесса достигает 13 г/л.

Перед выщелачиванием активным хлорсодержащим раствором пробы в течение четырех суток подвергались диффузионному окислению.

Предварительное окисление перед выщелачиванием необходимо для снижения непродуктивного расхода активного хлора на его реакцию с железом. В качестве окислителя для пробы №1 использовался серноокисло-пероксидный раствор, для пробы №2 – азотнокислый-пероксидный, а для пробы №3 – пероксидно-солянокислый. Весь процесс выщелачивания длился до полного окончания выхода полезных компонентов. Результаты извлечения золота и серебра представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результат выщелачивания

Проба	Извлечение, %	
	Au	Ag
1	46,0	28,4
2	33,7	11,7
3	80,0	53,9

Исходя из результатов исследования, видно, что данные схемы дают положительный результат по извлечению золота из кеков, а соответственно и из упорных руд, особенно во фракции -0,5 мм.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности применения активационного хлоридного выщелачивания из упорных руд рудника Апрельково а также для доизвлечения полезных компонентов из отработанных ранее штабелей кучного выщелачивания.

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РУД И РОССЫПЕЙ ЗОЛОТА

Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.

ФГБУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), г. Владикавказ, Россия, e-mail: eva-ser@mail.ru

Abstract. Individual mining of man-made placer due to small reserves of gold is unprofitable. Joint processing of the extracted concentrates and gold-containing ores allows to obtain a positive financial result, which is proved in laboratory conditions experimentally and by model economic calculation.

За период интенсивного освоения россыпей золота в России накоплено около 110 млрд. т отвалов. С ними потеряно от 25 до 75% золота от его количества в россыпи, что составляет 7-12 % в структуре ресурсов и запасов золота РФ.

Добыча золота из россыпи выгодна при выработке 1-3 кг золота в год на человека. Однако при содержании в техногенных отходах золота на уровне 100-150 мг/м³ количества добываемого металла недостаточно для окупаемости капитальных вложений в приемлемые для инвестора сроки. Для крупных вертикально интегрированных холдингов освоение месторождений с небольшим запасом золота (а также доработка старых месторождений после достижения определенных технологических и экономических границ) в условиях несовершенства налоговой системы, резких изменений конъюнктуры и цен на мировых рынках металлов становится экономически нецелесообразной: капитальные вложения в строительство ЗИФ достигают US\$ 43-50 на 1 т годовой переработки руды, инвестиционные циклы длительные (до 10 лет), рентабельность производства низкая (0-10%).

В звене «спрос-предложение» техногенные отходы приобретут свойство инвестиционного товара при условии, что их будут обрабатывать малые предприятия (артели старателей) высокопроизводительными технологиями.

Увеличение производственной мощности предприятия возможно за счет горизонтальной интеграции (слияния и поглощения - mergers and acquisitions – M&A) территориально сближенных объектов, например, руд со средними и россыпей с малыми запасами золота. Объекты в группе осваивают последовательно или параллельно как участки одного крупного месторождения (холдингом). За счет эффекта масштаба достигается операционная синергия: при сохранении производственных мощностей и численности работников удельные инвестиционные, технологические и организационные затраты уменьшаются; холдинг приносит большую совокупную стоимость, чем действия отдельных предприятий в сумме.

Значимыми доводами в пользу освоения небольших запасов малыми предприятиями (в форме ООО, производственных кооперативов) выступают такие аргументы, как: скромные требования к инфраструктуре при сезонном режиме работы, быстрый ввод в эксплуатацию производственных мощностей, оперативность реагирования на изменение внешних условий, высокая ликвидность, отсутствие рисков, связанных с падением на фондовом рынке цен на акции и необходимости выплаты дивидендов акционерам, выплаты процентов по инвестициям и кредитам менее обременительны, возможна экономия за счет создания новой системы управления.

Совместную переработку россыпей и руд в группе осуществляют по следующей схеме. Из песков россыпи (или гале-эфельных отвалов промывки россыпи) золото мобильными комплексами

гравитационными методами обогащения (МОК-технологиями) выделяют в серые шлихи с извлечением 90-95%.

Шлихи на стационарной ЗИФ смешивают с рудой и полученную шихту перерабатывают флотационными методами обогащения. В лаборатории из руд месторождения Павлик на концентрационном столе выделяли 75,53 % золота в гравикоцентрат. Хвосты стола смешивали с выделенным из эфельных отвалов шлиховым золотом и направляли на флотацию (рисунок). Извлечение золота в продукты для металлургической переработки составило 92,63 % при выходе 4,08 %.

Механизм извлечения золота из шихты состоит в налипании золотосодержащих сульфидов на зерна шлихового (металлического) золота – минералы-носители.

Преимущественная агрегации частиц одного рода доказана результатами исследования агрегативной устойчивости дисперсных систем методом седиментолюметрии и времени индукции при прилипании частиц друг к другу.

Экспериментальные результаты интерпретированы с привлечением теории гидрофобных взаимодействий, смачивания твердой поверхности по механизму Венцеля-Дерягина и Касси-Бакстера, возможности существования стабильных газовых нанодисперсий в симметричных и смачивающих пленках.

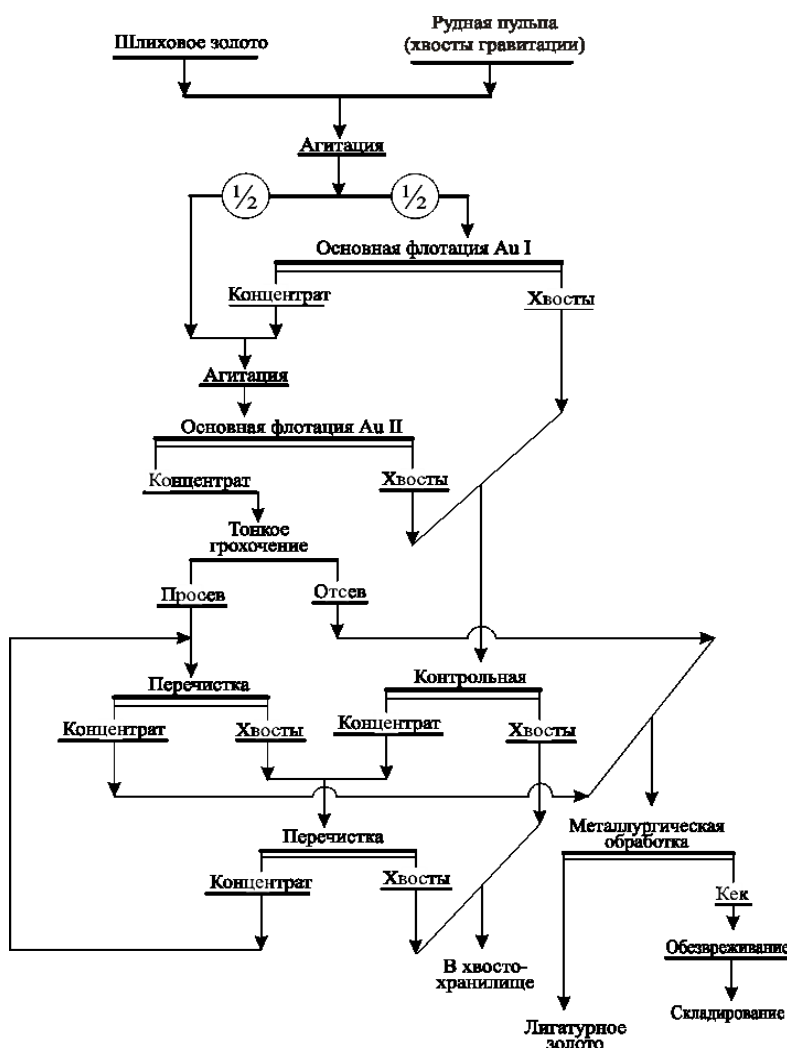


Рисунок. Схема совместной переработки руд и россыпей золота

С целью повышения извлечения золота его содержание в операции основной флотации увеличивали путем смешения чернового концентрата, выделенного из $\frac{1}{2}$ части рудного питания, с другой $\frac{1}{2}$ его частью (т.н. струйной флотации, флотации «в два приема», предварительной концентрации руд методом флотации).

Высокое содержание Au во II струе флотации позволяет выделить селективную «Au головку». Ее выделение осуществляют путем аэрации пульпы во флотомашине смесью воздуха с водяным паром. При внезапном контакте горячего водяного пара с холодной пульпой пар конденсируется на

поверхности пузырьков, и вода в их граничных слоях нагревается за счет теплоты конденсации, что является причиной увеличения извлечения золота в «головку». Механизм образования флотокомплекса – коалесцентный или аэрофлокулярный с участием газовой микро(нано)фазы.

Из результатов модельных расчетов (таблица) следует, что при переходе от индивидуального освоения отходов россыпной золотодобычи к их совместной переработке с золотосодержащей рудой общий экономический эффект становится существенно положительным, суммарные запасы золота группы обеспечивают окупаемость инвестиций в приемлемые для инвестора сроки, внутренняя норма доходности от капложений превышает уровень доходности от помещения средств на банковский депозит.

Таблица – Сравнение двух вариантов переработки золотосодержащих объектов

Наименование	Значение
Показатели индивидуального освоения эфельных отвалов с содержанием золота 0,171 г/м³	
Годовая переработка эфелей, млн.м ³	0,266
Валовая выручка от реализации товарной продукции, млн.руб.	141,55
Общий объем инвестиций, в том числе капитальные затраты (без НДС) и оборотный капитал, млн.руб.	110,66
Цена/полная себестоимость производств 1 г золота, руб/г	2897,96/1171,76
Чистый дисконтированный доход (убыток) при ставке дисконта 20 %, млн.руб.	-2,535
Индекс рентабельности, доли ед.	0,98
Срок окупаемости инвестиций, лет	не окупаются
Показатели совместной переработки эфельных отвалов и руд месторождения Павлик	
Содержание золота в эксплуатационных запасах, г/т	2,8
Годовой выпуск аффинированного золота, кг	1059,5
Валовая выручка от реализации товарной продукции, млн.руб.	2278,5
Общий объем инвестиций, в том числе капитальные затраты (без НДС) и оборотный капитал, млн.руб.	2668,3
Эксплуатационные расходы, в том числе на добычу и обогащение, транспортировку и аффинаж, включаемые в себестоимость налоги	792,0
Амортизация, млн.руб.	141
Чистая прибыль, млн.руб.	667
ЕВИТДА, млн.руб.	1 522
ЕВИТ, млн.руб.	1 381
Чистый дисконтированный доход при ставке дисконта 15%, млн.руб.	3 368,3
Срок окупаемости инвестиций, лет	3,3
Индекс доходности (доход на вложенный капитал), разы	2,26
Внутренняя норма доходности, %	53,6
Рентабельность инвестиций, %	75,2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ШТАБЕЛЯ ПРИ КУЧНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Тчаро Х.

*ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия
Университет Абомеи-Калави, г. Котону, Бенин, e-mail: projectil@mail.ru*

Abstract. Ensuring the continuous flow of technological solutions in a heap leach stockpile is a rather difficult task that to be solved may require the use of mathematical simulation methods. In this work, we calculated the hydraulic characteristics of the solutions, depending on various factors, which allows us to increase their seepage rate through the stockpile..

В настоящее время сооружают штабеля значительной высоты (больше 100 м). Сооружение высоких штабелей кучного выщелачивания имеет несколько недостатков:

- уплотнение рудного (особенно в нижней) массива при формировании штабеля бульдозерами или по другим горно-технологическим факторам;
- образование внутри штабеля малопроницаемых слоев или малопроницаемых зон;
- снижение порового пространства за счет набухания глинистого материала;
- снижение значений показателей фильтрации выщелачивающих растворов с течением времени,
- уменьшение степени извлечения полезного компонента (металла), заключенного в малопроницаемых слоях.

При обработке объектов кучного выщелачивания обеспечение оптимального движения технологических растворов в штабеле является важным аспектом, обуславливающим поддержания необходимого значения.

В процессе просачивания технологические растворы, подвергаясь воздействию сил тяжести и капиллярных сил, избирательно извлекают полезные компоненты, а затем транспортируют их вместе с мелкими частицами через поровое пространство. Продуктивный раствор выходит из кучи штабеля только при условии, что все поры штабеля заполнены растворами, т.е. при полной насыщенности обрабатываемой зоны. Условия разрыва, транспортировки и окончательного осаждения мелких частиц в порах зависят от скорости потока растворов, размера частиц и размера пор. Из-за различия характеристик штабелей, для каждого из них существуют определенные критическая скорость просачивания и предельная скорость, ниже которой частицы осаждаются в порах, вследствие чего возникают трудности к просачиванию. В практике КВ на первоначальном этапе транспортировка частиц размером 63-250 мкм осуществляется быстрее [1, 2]. Причем малофильтрационные слои образуются по определенной закономерности. Крупные частицы (пыльников, глины, илы, шлам), как правило, осаждаются ближе к поверхности штабеля – это первая стадия снижения фильтрационной способности, а частицы пыльников среднего размера будут оседать ближе к центральной области штабеля – вторая стадия снижения гидравлической проводимости. Частицы с наименьшим размером постепенно осаждаются ближе к нижней части штабеля кучного выщелачивания – это третья стадия снижения фильтрационных свойств штабеля.

Необходимо отметить, что осаждение пыльников в порах способствуют снижению фильтрационных свойств штабеля или даже к полному закупориванию порового и пустотного пространства массива руд. К тому же удельная поверхность таких частиц может достигать от нескольких квадратных метров до десятков, даже сотен квадратных метров, что влияет на фильтрационные способности всего массива. Таким образом, возможно образование 3-х основных малофильтрационных слоев в штабелях кучного выщелачивания (рисунок).

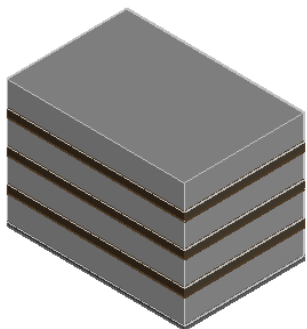


Рисунок. Модель массива с 3-мя малофильтрационными слоями

Моделирование процесса образования антифильтрационных слоев является комплексной задачей, для решения которой нужно учитывать следующие параметры штабеля кучного выщелачивания: размер (диаметр) пыли; количество (масса) пыли; скорость движения растворов; площадь всех каналов для миграции растворов, неоднородность (шершавость) поверхности кусков руды; свойства поверхности кусков руды (гидрофильность, гидрофобность или смачиваемость); мощность малофильтрационных слоев, их поперечное сечение, время их формирования, диапазон изменения температур, наличие примесей, изменение давления и т.д. Для упрощения задачи разработана модель поведения потока технологических растворов в пористой среде, способствующая увеличению пропускной способности штабеля, для достижения более равномерного их просачивания через него.

Основные данные для решения поставленной задачи приведены в таблице.

Таблица - Описание параметров математической модели

Канал	Малофильтрационный слой
d_k – диаметр канала;	a – длина; b – ширина; h – высота;
h_k – высота канала;	m_1 – пористость до образования каналов;
V_k – объем канала;	m_2 – пористость после образования каналов
N – общее число каналов;	V – объем малофильтрационного слоя;
	V_1 – объем пор до образования каналов;
	V_2 – объем пор после образования каналов;
	V_c – объем сокращенных пор.

Метод расчета конечной гидравлической проницаемости

Объем малофильтрационного слоя:

$$V = a \cdot b \cdot h \quad (1)$$

Объем пор до образования каналов:

$$V_1 = m_1 \cdot V \quad (2)$$

$$m_1 = \frac{V_1}{V} \quad (3)$$

Объем занимаемый N пористыми каналами вычисляется по формуле:

$$V_k = \pi N \frac{d_k^2}{4} h_k, \quad (4)$$

где $h_k = h$

При создании N каналов сокращается объем существующих до образования каналов пор в области их образования. Для определения объема сокращенных пор используется следующая формула:

$$V_c = m_1 \cdot V_k \cdot N \quad (5)$$

Таким образом, общий объем пор в малофильтрационных слоях с учетом каналов определяется по формуле:

$$V_2 = V_1 + V_k \cdot N - V_c \cdot N \quad (6)$$

Подставляя значения V_k и V_c в уравнение (6), получаем объем пор после образования каналов:

$$V_2 = V_1 + N(1 - m_1) \frac{\pi h_k d_k^2}{4} \quad (7)$$

Пористость после образования каналов вычисляется по формуле:

$$m_2 = \frac{V_1 + N(1 - m_1) \pi h_k d_k^2}{4V} \quad (8)$$

При учете идеально пористой среды проницаемость вычисляется по формуле:

$$K_{пр} = m_2 \frac{r_k^2}{8} \quad (9)$$

Проницаемость малофильтрационного слоя после образования N каналов диаметром d_k определяется по формуле:

$$m_2 = \left(\frac{V_1 + N(1 - m_1) \pi h_k d_k^2}{4V} \right) \frac{d_k^2}{32} \quad (10)$$

Таким образом, на основе математической модели, можно установить уровень изменения гидравлической проводимости среды за счет создания каналов, которые позволяют увеличить проницаемость антифильтрационных слоев, и всего штабеля кучного выщелачивания.

Список использованных источников

1. Воробьев А.Е., Тчаро Х. Основные факторы, определяющие эффективность орошения штабеля КВ // Вестник Евразийской науки, 2019, №1.
2. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В., Каки К. и др. Интенсификация кучного выщелачивания золота из тонкодисперсных руд с использованием нанотехнологий // ГИАБ. – 2020. – № 1. – С. 160– 174.

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Лукичев С.В., Опалев А.С., Никитин Р.М., Бирюков В.В.

Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, e-mail: remnik@yandex.ru

Abstract. Simulation models of the processes of comminution, classification and separation, allowing to predict the technological indicators of these processes, are created when developing new methodological approaches to the formation of effective flowsheets for mineral processing.

В условиях снижения содержания полезных компонентов в добываемых рудах и увеличения доли труднообогатимых руд требуется внедрение технологий переработки минерального сырья, экономический эффект которых должен компенсировать растущие затраты на производство продукции горнорудных предприятий. Этому в значительной мере может способствовать применение современных цифровых технологий. В Горном институте КНЦ РАН ведется работа по повышению эффективности технологических схем обогащения полезных ископаемых, где одним из направлений исследований, наряду с физическим моделированием в лабораторных экспериментах и промышленной апробацией, выступает имитационное моделирование.

Особенность имитационных моделей заключается в том, что они воспроизводят поведение исследуемой системы во времени на основе заложенных в модель взаимосвязей между ее характеристиками и управляющими параметрами, причем используемые в модели соотношения могут не иметь предметной интерпретации, но должны обеспечивать адекватную динамику характеристик системы. Возможность многократного воспроизведения вычислительного эксперимента с использованием имитационной модели при различных значениях управляющих параметров позволяет осуществлять ее настройку на требуемый результат путем подбора как структуры взаимосвязей, так и их количественных характеристик. На данном этапе исследований, связанных с созданием имитационных моделей разделительных аппаратов и обогатительных процессов актуальной задачей является разработка универсальных принципов формирования функциональных технологических схем обогащения полезных ископаемых.

Теоретические представления о сокращении крупности минеральных частиц исходят из того, что расходуемую на него энергию можно представить как

$$dE = K \frac{dX}{X^m}, \quad (1)$$

где E - энергия на единицу объема разрушаемой частицы, X - средний размер частиц, m - эмпирическая постоянная - безразмерный показатель степени размера частиц и, в случае закона Кирпичева-Кика, ее значение характеризует связь энергии E и линейных размеров минеральных частиц; в случае закона Риттингера, - связь энергии E и размера их поверхности; в случае закона Бонда, - связь энергии E и их объема и формы. Особенности интегрирования уравнения (1) позволяют прогнозировать результат процесса - отношение размера минеральных зерен после сокращения крупности X_2 к их размеру до сокращения крупности X_1 . В общем случае конечный размер минеральных частиц может быть выражен функцией вида

$$X_2 = \omega(X_1, E/K), \quad (2)$$

где постоянная K определена Бондом как "индекс работы". В свою очередь индекс работы зависит от прочностных свойств и крупности измельчаемой руды, а также от метода сокращения крупности.

Разработана имитационная модель процессов дробления и измельчения минеральных частиц, в основу математического аппарата которой положены Гаусса - Лапласа и В(бета) статистические распределения. В работе авторы исходили из того, что имитационная модель сокращения крупности минеральных частиц должна описывать смещения максимума функции плотности распределения классов крупности в область тонких классов с увеличением их доли. Моделирование сокращения крупности в данных ограничениях основано на последовательной модификации функции плотности распределения классов крупности и допущении о том, что результат сокращения крупности частиц, принадлежащих к одному классу крупности, не зависит от результата сокращения крупности частиц, принадлежащих к другому классу крупности.

Математическая модель сокращения крупности, реализованная с использованием отраженного нормального распределения Гаусса - Лапласа, имеет вид

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left[\exp\left(-\frac{(X-X_2)^2}{2\sigma^2}\right) + \exp\left(-\frac{(X+X_2)^2}{2\sigma^2}\right) \right], \quad (3)$$

где: $\sigma = X_1 \left(\exp\left(-\frac{E/K}{2}\right) - \exp(-E/K) \right)$.

Вещественный состав питания операции сокращения крупности можно представить в виде таблицы частных выходов узких фракций (таблица).

Таблица -Форма представления вещественного состава питания дезинтеграции

Grade Classes		Size Classes			$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \gamma_{ji} = 1.$
		1	i	N	
		$-d_1 + 0$	$-d_i + d_{i-1}$	$-d_N + d_{N-1}$	
1	$1 \div \beta_2$	γ_{11}	γ_{1i}	γ_{1N}	
j	$\beta_j \div \beta_{j+1}$	γ_{j1}	γ_{ji}	γ_{jN}	
M	$\beta_M \div 0$	γ_{M1}	γ_{Mi}	γ_{MN}	
		$\gamma_1(\bar{d}_1)$	$\gamma_i(\bar{d}_i)$	$\gamma_N(\bar{d}_N)$	$\sum_{i=1}^N \gamma_i(\bar{d}_i) = 1.$

Используемые обозначения: i - индекс класса крупности; N - количество классов крупности, используемых при построении модели; d - размер границ классов крупности, мм; \bar{d} - средний размер крупности частиц в классе, мм; j - индекс класса содержания полезного компонента; M - количество классов содержания полезного компонента, используемых при построении модели (на диаграмме $M = 10$); β - размер границ классов содержания полезного компонента (доли единицы); γ_{ji} - частный выход узкой фракции (доли единицы); γ_i - выход класса крупности (доли единицы).

Для средней величины вкрапленности полезного минерала в исходной руде введено обозначение - d_0 .

Для среднего содержания полезного компонента в питании дезинтеграции введено обозначение - β_0 . Последовательно применяя к каждому \bar{d}_i преобразования (3) с нормировкой по величине $\gamma_i(\bar{d}_i)$, получаем модификацию плотности распределения каждого класса крупности. Результат этого действия в дискретном преобразовании может быть выражен квадратной ($N \times N$) матрицей элементов γ_{ki} , обладающей свойством

$$\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \gamma_{ki} = 1.$$

В то же время для каждого класса крупности определяются значения параметров В(бета) распределения.

Для их расчета предложены следующие соотношения:

$$\omega_{i1} = \beta_0 \frac{\bar{d}_i}{d_0}, \quad \omega_{i2} = (1 - \beta_0) \frac{\bar{d}_i}{d_0}.$$

Далее для каждого класса крупности на всей области определения В(бета) функции вычисляются интегралы, позволяющие получить прогнозные значения выходов узких фракций минеральных частиц в продукте сокращения крупности в виде, аналогичном таблице:

$$I_{ji} = \int_{\beta_{j+1}}^{\beta_j} \frac{\beta^{\omega_{i1}-1} (1 - \beta)^{\omega_{i2}-1}}{B(\omega_{i1}, \omega_{i2})} d\beta,$$

где

$$\gamma_{ji}^* = \sum_{k=1}^N \gamma_{ki} I_{ji}, \quad \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \gamma_{ji}^* = 1, \quad \sum_{i=1}^N \gamma_i^*(\bar{d}_i) = 1.$$

На рисунке показаны результаты имитационного моделирования сокращения крупности проб железистых кварцитов месторождения АО "Олкон" в лабораторной шаровой мельнице МШЛ-7.

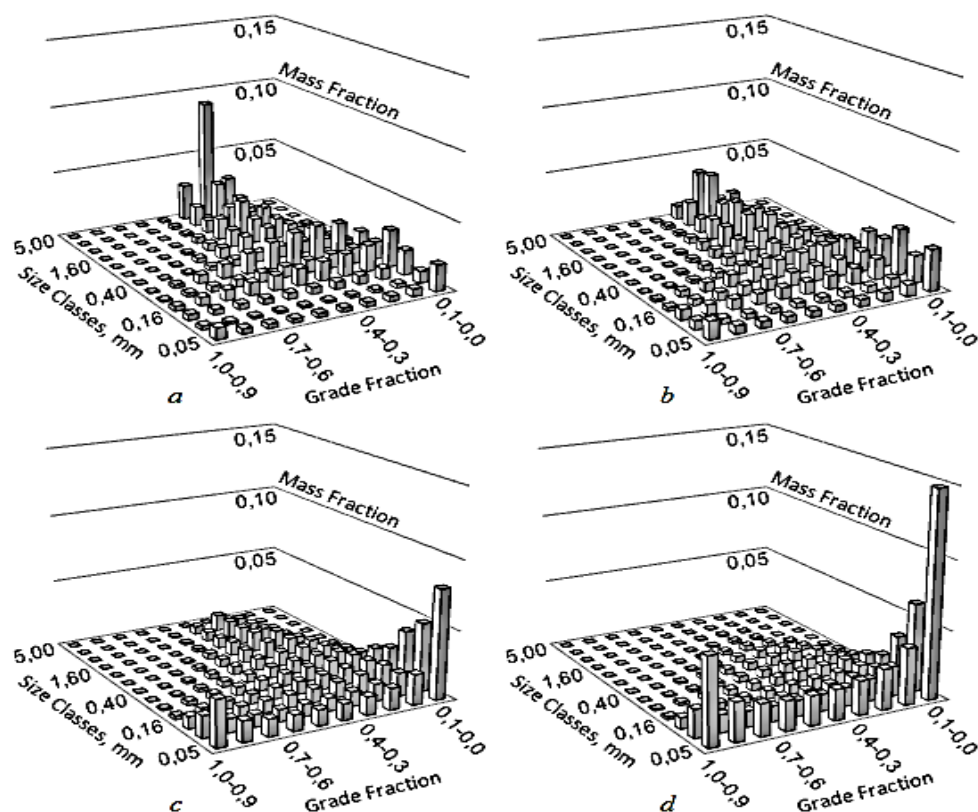


Рисунок. Прогноз распределения выходов узких фракций железистых кварцитов по мере дезинтеграции: время процесса а - 0 мин.; б - 5 мин.; с - 20 мин.; д - 30 мин.

БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ*

Янишевская Е.С.^{1,2}, Меламуд В.С.², Булаев А.Г.²

¹Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН
г. Апатиты, Россия, e-mail: e.yanishevskaya@ksc.ru

²Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

Abstract. The processes of percolation bioleaching of copper-nickel ore and reactor bioleaching of copper-nickel concentrate were carried out. The ore sample contained Ni - 1%, Cu - 0,23%, concentrate contained Ni – 6,2%, Cu – 2,7%. After 57 days of bioleaching in the columns, 1,35% copper and 7,5 % nickel were extracted in the liquid phase. Leaching in reactors for 40 days made it possible to extract 8,8 % of copper and 26,3 % of nickel.

В настоящее время остро стоит проблема истощения запасов никелевых и медно-никелевых руд пригодных для переработки традиционными методами обогащения и металлургии. Активно ведется разработки технологий, позволяющих извлекать цветные металлы из бедных и техногенных руд, а также некондиционных концентратов. Биогидрометаллургические технологии применяются на практике для получения цветных и благородных металлов (золота) из сульфидных руд и концентратов [1, 2]. Так, технологии кучного и отвального выщелачивания обычно применяют для извлечения цветных металлов из бедных руд, тогда как технологии чанового (или реакторного) биовыщелачивания обычно применяются для переработки упорных золотосодержащих концентратов, из-за больших капитальных затрат по сравнению с кучным и отвальным выщелачиванием [1].

Целью данной работы являлось проведение перколяционного биовыщелачивания медно-никелевой руды и реакторного биовыщелачивания медно-никелевого концентрата. Объектами

* Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-35-50073

исследования являлись концентрат и сульфидная руда месторождения Нью II Мончегорского рудного района (Мурманская область).

Образец руды содержал Ni – 1%, Cu – 0,23%, Fe – 19,4%. Основные рудные минералы представлены пентландитом (5%), халькопиритом (0,8%), пирротинном (40%), магнетитом (1,5%), гематитом (1%). Основными нерудными минералами руды являются пироксены (40%), полевые шпаты (13%), оливин (5%), слюды (1,5%). Концентрат содержал Ni– 6,2 %, Cu– 2,7%.

Перколяционное выщелачивание проводили в пластиковых колонках, масса навески руды составляла 1 кг, объем выщелачивающего раствора - 1 л. Для биовыщелачивания использовали смешанные культуры ацидофильных микроорганизмов, которая ранее применялась для биовыщелачивания хвостов флотации и сульфидного концентрата [3, 4].

Эксперимент проводили в нескольких температурных режимах: при 25, 35 и 45°C. Реакторное биовыщелачивание проводили в периодическом режиме в лабораторных реакторах объемом 2.5 л при температуре 39-40°C, плотность пульпы (Т : Ж) составляла 1 : 10 (200 г концентрата на 2000 мл жидкой среды), аэрация – 5 л/мин, скорости вращения турбинной мешалки – 500 об/мин. Параметры жидкой фазы в процессе перколяционного выщелачивания показаны на рисунке 1.

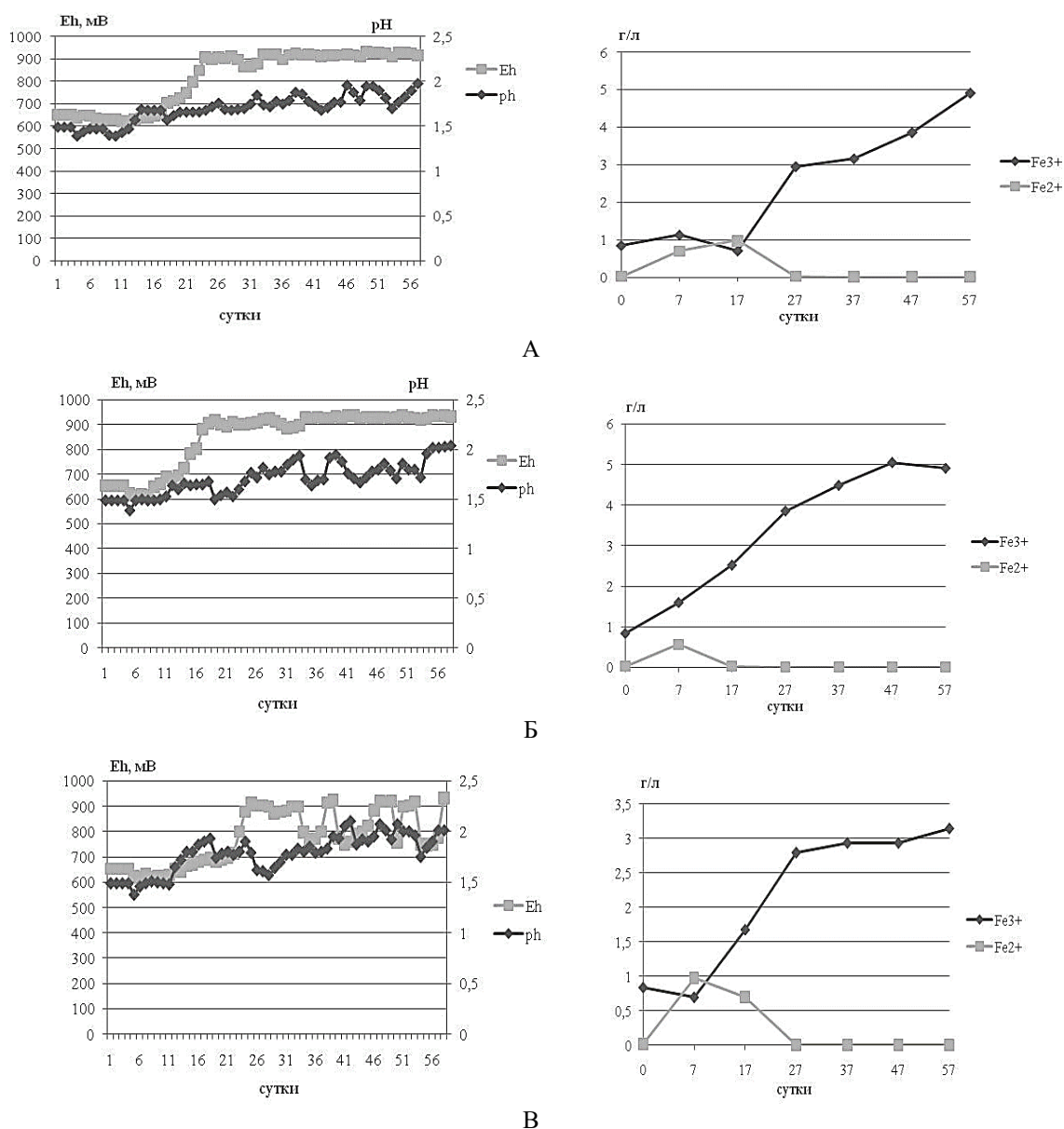


Рисунок 1. Изменения параметров среды в процессе перколяционного биовыщелачивания (А - 25°C, Б - 35°C, В - 45°C).

Значения Eh варьировались от 600 до 937 мВ, значения рН – 1,39-1,94. Перколяционное выщелачивание позволило за 57 суток выщелочить от 0,53 до 1,35% меди и от 6,75 до 7,5% никеля, при этом максимальные извлечения металлов отмечены при температуре 35 °С (таблица 1).

Таблица 1 - Концентрация ионов металлов в продуктивных растворах перколяционного биовыщелачивания и степень извлечения меди и никеля после 57 суток выщелачивания

Температура, °С	Концентрация, г/л		Извлечение, %	
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu	Ni
25	0,033	0,71	1,35	6,75
35	0,033	0,8	1,35	7,5
45	0,012	0,73	0,53	7,0

Вероятно, это может объясняться тем, что повышение температуры до 35°С ускоряло процесс выщелачивания, но более высокая температура подавляла активность микроорганизмов.

В процессе испытания в реакторах отслеживались параметры жидкой фазы (рисунок 2). Значения Eh варьировались от 588 до 909 мВ, значения рН – 1,17-2,65. За 40 суток в раствор перешло 8,8 % меди и 26,3 % никеля (таблица 2).

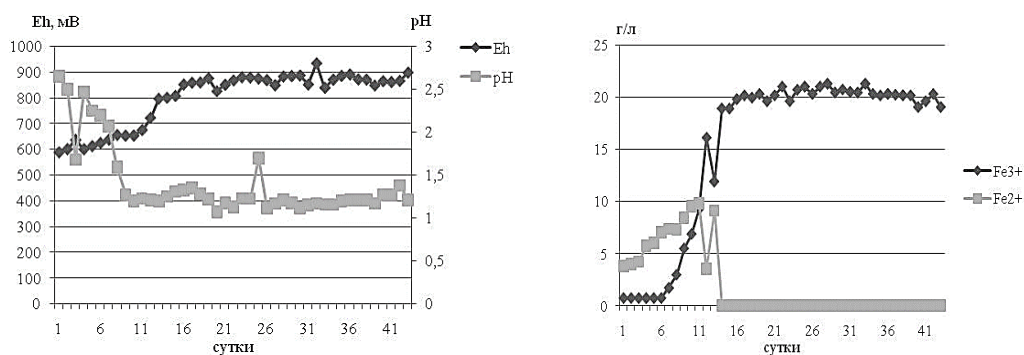


Рисунок 2. Изменения параметров среды в процессе реакторного биовыщелачивания

Таблица 2 - Концентрация ионов металлов в продуктивных растворах реакторного биовыщелачивания при 40°С и степень извлечения меди и никеля

Реактор	Концентрация, г/л		Извлечение, %	
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu	Ni
1	0,22	1,65	8,2	26,6
2	0,25	1,61	9,4	26
Среднее	0,235	1,63	8,8	26,3

Результаты данной работы показывают, что процесс выщелачивания сульфидной руды и концентрата зависит от ряда условий. Так, максимальное выщелачивание металлов из рудного образца отмечено при температуре 35°С, за 57 суток эксперимента в жидкую фазу перешло 1,35% меди и 7,5% никеля. Необходимо отметить, что во всех экспериментах никель выщелачивался намного активнее, чем медь. Это может быть объяснено относительно большей устойчивостью халькопирита, основного минерала, содержащего медь в исследуемых руде и концентрате, к выщелачиванию.

Список использованных источников

- Johnson D. B. Biomining—biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials //Current Opinion in Biotechnology. – 2014. – Т. 30.
- Anjum F., Shahid M., Akcil A. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale //Hydrometallurgy. – 2012. – V. 117. – P. 1-12.
- Булаев А.Г., Меламуд В.С. Биовыщелачивание цветных металлов из отходов обогащения //Международный научно-исследовательский журнал. 2018. №.12, Ч.1.
- Bulaev A., Melamud V., Boduen A. Bioleaching of Non-Ferrous Metals from Arsenic-Bearing Sulfide Concentrate //Solid State Phenomena. 2020. – V. 299. – P. 1064-1068.

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ ПУТЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ*

Горячев А.А.^{1,2}, Макаров Д.В.¹

¹Институт проблем промышленной экологии Севера, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия

²ЛПТУТБА ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия, a.goryachev@ksc.ru

Abstract. The possibility of using ammonium sulfate for the recovery of non-ferrous metals from the sulfidic copper-nickel rough concentrate was shown. The use of ammonium sulfate made it possible to recover over 90% of copper and nickel. The ratio of concentrate:(NH₄)₂SO₄=1:7, grinding of the concentrate to a fraction - 0.04 mm and roasting temperature=400 °C were selected as optimal technological parameters.

Главной проблемой горно-металлургической отрасли является возможность эффективно перерабатывать труднообогатимые руды сложного вещественного состава. Доля таких руд, поступающих на обогащение, неуклонно растет, что приводит к снижению качества получаемых концентратов. До настоящего момента относительная простота и дешевизна традиционных физических методов обогащения (флотация, сепарация и др.) позволяла рентабельно работать многим ведущим предприятиям горно-металлургического комплекса. Однако в настоящее время необходима разработка технологических схем, позволяющих максимально эффективно перерабатывать труднообогатимое сырье. Одним из путей, перспективных с эколого-экономической точки зрения, является низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья с сульфатом аммония ((NH₄)₂SO₄). Высокая растворимость сульфата аммония делает его применение технологически эффективным. Проведенные исследования по обжигу медно-никелевого сырья с сульфатом аммония позволили установить, что сульфиды и оксиды в процессе обжига активно переходят в форму водорастворимых сульфатов.

В качестве объекта исследования нами использован черновой медно-никелевый концентрат, содержащий 2.45% никеля и 1.20% меди. Образцы концентрата смешивали с сульфатом аммония (аммоний сернокислый 98%, х.ч., ГОСТ 3760-78) в различных массовых соотношениях. Полученную смесь обжигали в муфельной печи СНОЛ 3/11 в течение четырех часов в диапазоне температур от 300 °C до 500 °C. После обжига клинкер охлаждали на воздухе и выщелачивали дистиллированной водой при соотношении Т:Ж=1:4. Выщелачивание вели при температуре 80 °C в течение 40 минут при постоянном перемешивании с интенсивностью 230 мин⁻¹. Исследовано влияние на извлечение металлов таких параметров, как степень измельчения шихты (-0.1, -0.071, -0.064, -0.05, -0.04 мм), соотношение концентрата и сульфата аммония при обжиге (1:2-1:7), температура обжига. Определение концентраций никеля и меди в растворах производили методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Исследование окислительного обжига выполнено методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Для диагностики минерального состава концентрата и экспериментальных проб использован метод порошковой рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-2.0, излучение CuK_α.

По результатам рентгенофазового анализа в исходном концентрате установлены три главных нерудных минерала: тальк (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), лизардит (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), клинохлор ((Mg,Fe)₅Al(Si,Al)₁₀(OH)₈) и два рудных минерала: халькопирит (CuFeS₂) и пирротин (Fe_xS_{x+1}), рефлексы пентландита перекрываются рефлексами других минералов. При добавлении к медно-никелевому концентрату сульфата аммония (масканьит – (NH₄)₂SO₄) на рентгенограмме смеси не фиксируется клинохлор, что, вероятно, связано со снижением его относительного содержания в пробе. Остальные минералы исходного концентрата надёжно диагностируются.

Различные подходы к переработке медьсодержащих руд указывают на сложность вскрытия зерен халькопирита и обеспечения его контакта с реагентами. Как следствие, медь зачастую извлекается из сырья гораздо менее интенсивно по сравнению с никелем. По этой причине проведено исследование обжига синтезированного халькопирита с сульфатом аммония при соотношении 1:2 при 400 °C. В процессе обжига происходит спекание компонентов смеси, приводящее к образованию агломератов, состоящих преимущественно из следующих минералов: сабитт ((NH₄)Fe(SO₄)₂), пуатвенит (CuSO₄·H₂O), собственно халькопирит, дигенит (Cu₉S₅), халькозин (Cu₂S). Полученные результаты

*Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0047 и частично поддержана средствами гранта Российского фонда фундаментальных исследований - №18-05-60142 Арктика

указывают на необходимость увеличения расхода сульфата аммония при обжиге, так как в обожжённом образце фиксируются медные сульфиды.

Исследование влияния температуры обжига смеси концентрата и сульфата аммония крупностью -0.1 при соотношении 1:2 показало, что при температуре 300 °С происходит минимальное извлечение металлов в раствор при последующем водном выщелачивании: 8.0% никеля, 7.9% меди. После выщелачивания клинкера фиксируется исходный рудный минерал халькопирит, а также тальк и лизардит. Таким образом, при обжиге взаимодействие протекает не полностью, и часть сульфидов не переходит в сульфатную форму, в пробе остаются силикатные минералы.

Методом ДТА установлено, что активное разложение пирротина и халькопирита начинается при температуре 350-370 °С. Это отражается на интенсивности извлечения металлов в раствор при последующем выщелачивании. Так, при повышении температуры обжига до 400 °С в раствор извлечено 40.9% никеля и 31.0% меди. После обжига концентрата с сульфатом аммония при температуре 400 °С в пробе обнаружены другие сульфатные минералы – морит $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и кокимбит $((\text{Fe},\text{Al})_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$. Фиксируется тальк $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$. При выщелачивании часть металлов сульфатных минералов переходит в раствор (морит полностью исчезает), но в пробе фиксируется невыщелоченный кокимбит, обнаруживается тальк. Последующее повышение температуры обжига не привело к существенному увеличению извлечения металлов, что можно объяснить снижением количества реагента, участвующего в реакции, из-за разложения сульфата аммония с образованием SO_3 и NH_3 .

Анализ извлечения металлов в раствор при использовании различного соотношения концентрата и сульфата аммония (при 400 °С) показал, что наибольшее извлечение никеля было достигнуто при соотношении 1:7, в раствор извлечено 77.0%. Отмечен рост извлечения меди с увеличением доли сульфата аммония в спекаемой смеси. При соотношении 1:7 удалось извлечь 79.3% меди, тогда как при соотношении 1:2 – 31.0%.

Исследование влияния степени измельчения на извлечение металлов в раствор показало, что более тонкое измельчение позволяет значительно увеличить извлечение обоих металлов. Наилучшие результаты достигнуты при измельчении смеси до крупности -0.04 мм, в раствор извлечено 95.3% никеля и 92.1% меди.

Опыты по извлечению меди и никеля из сульфидного сырья с применением сульфата аммония показали эффективность данного реагента. По результатам исследований в качестве оптимальных выбраны следующие параметры: температура обжига 400 °С, соотношение концентрат : сульфат аммония 1:7, степень измельчения смеси -0.04 мм. Следует принять во внимание, что температура обжига, равная 400 °С, значительно ниже температуры традиционных пирометаллургических процессов. Возможность улавливания отходящих газов позволит регенерировать реагент и сделать рассмотренную технологию еще более экономически привлекательной.

ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ НА ОСНОВЕ ОБЖИГА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

*Александров П.В.¹, Имидеев В.А.¹, Медведев А.С.¹, Бербенев А.О.¹,
Кочуров К.И.²*

¹ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: alexandrovpv@mail.ru

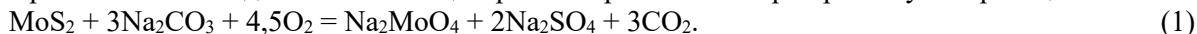
²АО «Компания «ВОЛЬФРАМ», Москва, Россия

Abstract. Processing method of molybdenum concentrates based on the low-temperature roasting with sodium carbonate has been developed. Lab scale test of process flosheet including roasting and water leaching of calcine was carried out. Through recovery of Mo was 97,8%.

В настоящее время молибденитовые концентраты перерабатывают, в основном, по технологии, включающей окислительный обжиг при температурах 580-600 °С с получением огарка, который в зависимости от качества концентрата либо сразу направляют на выплавку ферромolibдена, либо подвергают гидрометаллургической переработке. Недостатком является выделение сернистых газов в атмосферу и большой пылеунос (особенно если обжиг проводят в высокопроизводительных печах кипящего слоя).

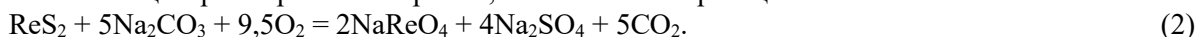
В качестве альтернативы традиционной технологии рассматривается применение комбинированного способа переработки сульфидного медного концентрата, включающего предварительную подготовку – обжиг с карбонатом натрия с целью полной деструкции сульфидов и последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Одним из преимуществ такого подхода является образование в ходе обжига сульфата натрия, что при оптимальных режимах ведения процесса позволяет практически полностью сократить выделение сернистых газов в атмосферу. Другим существенным преимуществом является перевод практически всего молибдена в результате обжига в водорастворимый молибдат натрия, что упрощает передел выщелачивания получаемого огарка и сокращает расход выщелачивающих реагентов.

При обжиге молибденитового концентрата с карбонатом натрия реализуется реакция:



Процесс ведут при температурах 550-600 °С, при этом в результате реакции весь молибден переходит в водорастворимый молибдат натрия, а сера связывается в сульфат натрия. Огарок выщелачивают водой, фильтрат направляют на получение молибденосодержащих продуктов, например на осаждение молибдата кальция.

Если в концентрате пристывает рений, то имеет место реакция:



В этом случае рений в ходе обжига переходит в перренат натрия и остается в огарке, в процессе водного выщелачивания которого перренат также, как и молибдат, растворяется и переходит в фильтрат. В этом случае переработка фильтратов предполагает сорбционное или экстракционное разделение молибдена и рения.

Способ опробован на концентрате следующего состава, определенным методом ICP, % масс: Мо – 52,6; Fe – 2,3; Cu – 1,4.

Основные минералы – молибденит и халькопирит, пустая порода представлена кварцем. Навеску шихты, состоящую из концентрата и карбоната натрия, смешанных в массовом соотношении: 1:1, обожгли при температуре 550°С в присутствии кислорода воздуха в течение 1,5 часа.

Полученный огарок выщелачивали водой в течение 1,5 ч, при температуре 90°С.

Извлечение молибдена в воду из огарка составило 97,8%.

Исследования будут продолжены в направлении изучения механизма реакций, сопровождающих обжиг, а также отработки технологической схемы с получением конечных продуктов.

ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОБЖИГОМ С ХЛОРИДОМ НАТРИЯ И ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕХНИЧЕСКОГО ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА

Имидеев В.А.¹, Александров П.В.¹, Медведев А.С.¹, Бербенеv А.О.¹, Кочуров К.И.²

¹ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: vimideev@gmail.com

²АО «Компания «ВОЛЬФРАМ», Москва, Россия

Abstract. Processing method of molybdenum concentrates based on the low-temperature roasting with sodium chloride has been developed. It was found that calcination at a temperature of 380-400 °С, but with an increased duration, allows you to convert a significant part of molybdenum into trioxide and thereby concentrate it in cake.

Как известно, в основе традиционной технологии переработки молибденитовых концентратов лежит их окислительный обжиг при температурах 580-600 °С. В результате обжига получают огарок, который в зависимости от качества концентрата либо сразу пригоден к выплавке ферромолибдена, либо нуждается в очистке от примесей методами гидрометаллургии. Основным недостатком окислительного обжига является выделение SO₂ в атмосферу.

Ранее авторами в качестве альтернативы традиционной технологии переработки молибденитового концентрата был предложен способ, включающий низкотемпературный обжиг (450°С) с хлоридом натрия и двустадийное выщелачивание огарка: на первой стадии водой, а на второй – раствором щелочи. Далее фильтраты можно объединять с молибденосодержащими растворами, полученными при растворении сконденсированных оксидов и окихлоридов, и направлять на получение товарной продукции, например, молибдата кальция известными способами (рисунок 1).

Одним из главных недостатков предложенной на рисунке 1 принципиальной технологической схемы является практически равномерное распределение молибдена между продуктами технологической схемы –

фильтратом водного выщелачивания, (водорастворимые полимолибдаты натрия), фильтратом щелочного выщелачивания (триоксид молибдена) и возгонами (хлориды и оксихлориды молибдена), что делает технологию более «громоздкой».

В настоящей работе авторами установлено, что обжиг смеси при температуре 380–400 °С, но при увеличенной до 2–4 часов продолжительности (по сравнению с ранее предлагаемыми 1,5 часа) позволяет перевести значительную часть молибдена (до 85%) в триоксид и тем самым сконцентрировать его в кеке водного выщелачивания (таблица).

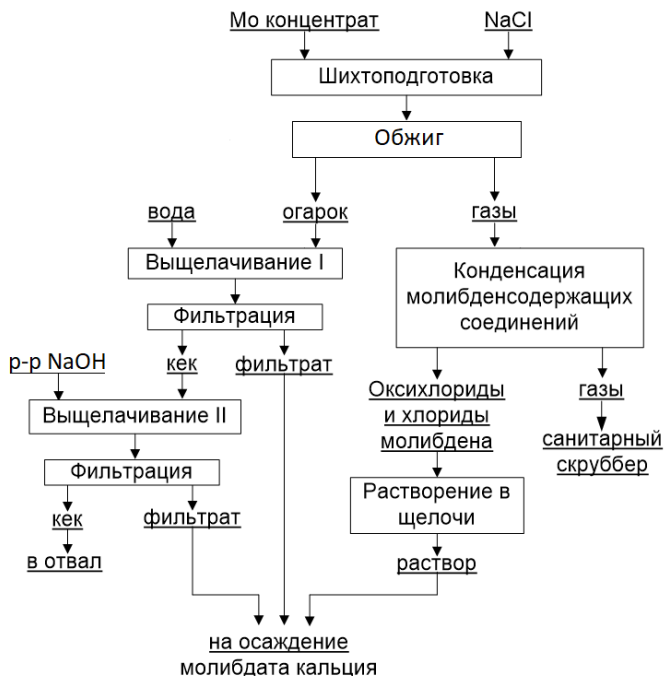


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема переработки молибденитовых концентратов на основе обжига с хлоридом натрия

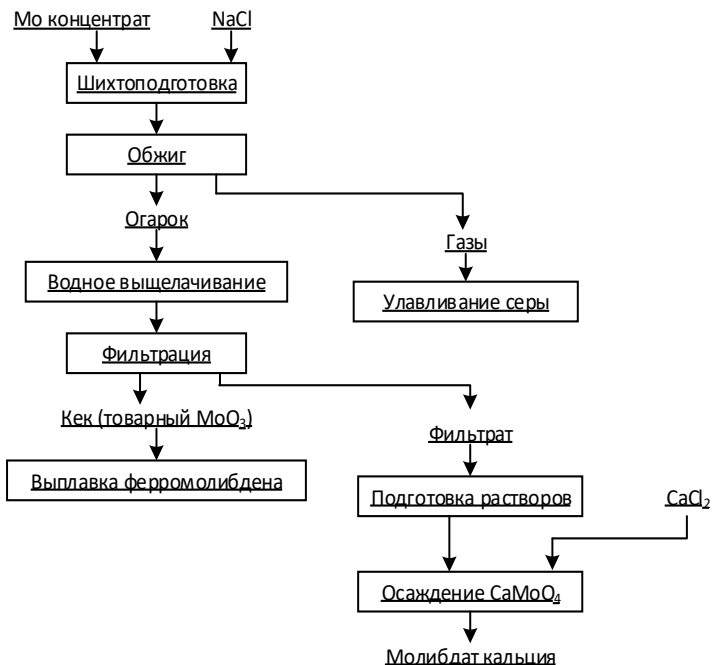


Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема переработки молибденитовых концентратов с получением технического MoO3

Таблица – Распределение молибдена по продуктам в результате обжига при температуре 380 °С и в течение 3 ч.

Полимолибдаты (водорастворимая форма), %	Триоксид, %	Исходный молибденит, %	Хлориды и оксихлориды (газообразная форма), %
15,1	84,2	0,1	0,6

При таком распределении молибдена целесообразно вести только водное выщелачивание, поскольку в ходе обжига сера частично выгорает, а частично сульфатизируется, также, как и примесные металлы (в первую очередь медь), и удаляются на стадии водного выщелачивания, таким образом как водного выщелачивания по сути является техническим триоксидом молибдена. Такой триоксид молибдена может использоваться для выплавки ферромolibдена напрямую без дополнительной гидрометаллургической очистки, при условии, что исходный молибденовый концентрат был приемлемого качества. Фильтрат же в этом случае предлагается направлять на получение гидрометаллургическими методами чистых соединений, пригодных для выплавки ферромolibдена (например, молибдата кальция).

Предлагаемая технологическая схема представлена на рисунке 2.

РЕАГЕНТНО-СОРБЦИОННАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ*

Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Маслова М.В., Петров А.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Россия, e-mail: v.ivanenko@ksc.ru

Abstract. Effective methods of reagent-sorption deactivation of high-salt liquid radioactive waste containing transition metal radionuclides, strontium and organic complexes in the form of ethylenediaminetetraacetate, oxalate and citrate ions have been developed.

На атомных электростанциях России и ряда других стран накоплены сложные по химическому составу жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Наиболее трудными для переработки являются кубовые остатки - высоко солевые растворы, содержащие анионы борной кислоты и органических комплексонов, продукты деления, радионуклиды коррозионного происхождения и вещества, используемые для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования.

Экологические соображения, а также экономические, инфраструктурные и организационные последствия захоронения таких отходов делают необходимой их глубокую (практически полную) химическую переработку, адаптированную к существующему производству и природоохранному законодательству. При этом выделенные ценные компоненты (например, борная кислота, растворы кислот и щелочей) могут быть повторно использованы непосредственно в производственном цикле предприятия. В этой связи кубовые остатки рассматривают как техногенное сырье. Радикальное минимизирование объемов высокосолевых жидких радиоактивных отходов требует предварительной дезактивации. Основная активность таких ЖРО, как правило, определяется наличием радионуклидов цезия, стронция и кобальта ($^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr и ^{60}Co). В растворах, содержащих органические комплексоны, радионуклиды $^{134,137}\text{Cs}$ присутствуют в «свободном» состоянии, в то время как радионуклиды ^{90}Sr , ^{60}Co и других переходных металлов в широком диапазоне значений pH образуют с органическими лигандами устойчивые комплексные соединения, что не позволяет эффективно проводить дезактивацию традиционными (сорбционными или осадительными) методами.

Для переработки используют методы окислительного разрушения комплексонов: озонирование, автоклавное окисление в присутствии пероксида водорода и другие. Главная трудность при использовании этих методов связана с тем, что для разрушения комплексов необходимо практически полное окисление органических лигандов, поскольку даже ничтожного количества последних достаточно для удержания в химически связанном состоянии радионуклидов кобальта, массовое содержание которых в растворах очень мало, а рекомендуемая величина остаточного «химического потребления кислорода (ХПК)» 50 мг O_2 на литр обрабатываемого раствора слишком велика. Достичь необходимой полноты окисления органических комплексонов трудно, особенно, при использовании гетерогенного процесса озонирования, поскольку по мере уменьшения содержания комплексообразователей в растворе значительно снижается скорость окисления. Это определяет высокий расход окислителей, длительность проведения процесса и большой расход энергии. При

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-48-510350

использовании автоклавных методов окисления возникают дополнительные проблемы обеспечения безопасности.

С целью повышения эффективности и удешевления технологии разработаны подходы реагентно-сорбционной дезактивации высоко солевых жидких радиоактивных отходов, содержащих радионуклиды переходных металлов, стронция и органические комплексоны в виде этилендиаминтетраацетат-, оксалат- и цитрат-ионов.

Разработанные подходы базируются на том, что для извлечения катионов стронция и кобальта(II) из раствора необходим их предварительный перевод из закомплексованного с остатком органической кислоты состояния в «свободное». В связи с этим изучен процесс конкурентного замещения радионуклидов в органическом соединении на катионы металла при введении в исходный радиоактивный раствор декомплексующего реагента, обладающего большим сродством к органическим комплексонам. В качестве такого реагента выбраны водорастворимые соединения железа(III), поскольку последнее образует с органическими ацидолигандами более прочные, чем стронций и кобальт(II), соединения, и его введение в раствор обеспечивает ионное замещение стронция и кобальта(II) на железо(III).

Изучено влияние температурного, концентрационного и временного факторов на процесс ионного замещения радионуклидов в высокосолевых растворах. Установлено, что избыток органического лиганда в исходном растворе практически не влияет на эффективность замещения в комплексе катионов кобальта(II) катионами железа(III). В равновесных условиях, несмотря на низкую степень диссоциации комплексов, достигается практически полное (99.99%) замещение в них катионов кобальта(II) катионами железа(III). Повышение температуры приводит к увеличению диссоциации и, следовательно, увеличению скорости обмена.

При образовании с органическим лигандом более устойчивого комплекса, в котором центральным ионом является кобальт(III), восстановление последнего до кобальта(II) предложено проводить введением в раствор водорастворимых соединений железа(II) или сульфид-ионов с последующим замещением в органическом комплексе катионов стронция и кобальта(II) на железо(III), а выделение несвязанных с органическим лигандом радионуклидов из раствора осуществлять ионным обменом на титанофосфатных сорбционных материалах или сосаждением на носителе.

Показана перспективность использования титанофосфатных сорбентов, полученных в ИХТРЭМС КНЦ РАН, способных эффективно сорбировать указанные радионуклиды из ЖРО на фоне высоких концентраций более легких близких по химическим свойствам компонентов.

Способность к ионному обмену таких соединений обусловлена подвижностью протонов функциональных гидрофосфатных групп вследствие их поляризации в поле центрального атома титана. Термическая обработка отработанного сорбента приводит к образованию минералоподобных кристаллических фаз, прочно удерживающих сорбированные радионуклиды, обеспечивая их надежную иммобилизацию при захоронении.

Определены оптимальные условия дезактивации высокосолевых растворов жидких радиоактивных отходов с учетом особенностей их состава. В жидких радиоактивных растворах с активностью $2 \cdot 10^5$ Бк/кг и общей концентрацией нитратов натрия и калия до 660 г/дм³, содержащих комплексоны (химическое потребление кислорода 6800 мг О₂/дм³), оптимальными условиями замещения являются значения pH 3-3,5 и температура 70-80°C. Исследования показали, что разработанные подходы позволяют снизить активность дезактивируемых растворов до уровня, соответствующего санитарным нормам, которая практически соответствует требуемым нормативам (не превышает 410 Бк/кг), обеспечивают минимальную по отношению к очищаемому раствору массу подлежащего захоронению радиоактивного осадка.

Разработанный подход обеспечивает: возможность эффективной дезактивации содержащих органические комплексоны ЖРО до уровня, соответствующего санитарным нормам; значительное снижение энергозатрат и количества используемых реагентов; минимальную по отношению к очищаемому раствору массу подлежащей захоронению радиоактивной фазы; использование выпускаемых российской промышленностью дешевых легко доступных реагентов и типового химического оборудования; простоту аппаратного оформления процесса; отсутствие химически агрессивных газообразных веществ, приводящих к повреждению оборудования; проведение процесса при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 70°C.

Дальнейшая глубокая переработка полученного после дезактивации высоко солевого раствора позволяет: выделить ценные компоненты, которые могут быть повторно использованы непосредственно в производственном цикле предприятия; радикально минимизировать образование вторичных химических отходов в целом и исключить полностью образование отходов I и II класса опасности.

ЩЕЛОЧНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В УСЛОВИЯХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ*

Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А.
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН»,
Москва, Россия, e-mail: vladi200@mail.ru

Abstract. The article presents the results of evaluating the technological efficiency of alkaline decomposition of eudialyte concentrate depending on the temperature, the ratio of L:S, the duration of the process, and the concentration of NaOH. The morphology, structural and textural features and the material composition of solid sediments of the alkaline decomposition of eudialite concentrate are studied.

Редкие металлы и редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют важное стратегическое значение; объемы их потребления определяют научно-технический уровень современного промышленного производства и перспективы его развития.

Дефицит наиболее востребованных редкоземельных элементов (неодима, празеодима) обуславливает необходимость изыскания альтернативных сырьевых источников и разработку эффективных технологических решений для их извлечения. К таким ресурсам можно отнести эвдиалитовые руды Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров), запасы которых практически неограниченны.

В литературе (исследования ГИРЕДМЕТ, ИХТРЭМС, ВНИИХТ, ИПКОН и др.) предложены различные гидрометаллургические способы переработки эвдиалита, основанные на кислотном выщелачивании, большинство из которых затруднительны в промышленной реализации из-за образования в процессе выщелачивания плохо фильтруемого геля аморфного диоксида кремния.

Одним из способов снижения потерь циркония и РЗЭ является сочетание щелочного и кислотного выщелачивания, включающего первичную щелочную обработку эвдиалитового концентрата для максимального и селективного извлечения кремния в раствор и получения концентрата РЗМ и циркония пригодного для последующего их эффективного извлечения в процессе кислотной переработки (Хохлова О.В., Богатырева Е.В., Чижевская С.В., Маслобоев В.А.).

В данной работе изучена эффективность щелочного разложения в эвдиалитового концентрата в условиях физико-химических и энергетических воздействий с последующим переводом циркония и РЗМ в продуктивный раствор из образованных осадков раствором азотной кислоты.

Исследовано влияние параметров щелочного разложения эвдиалитового концентрата (температура, соотношение Т:Ж, продолжительность процесса, концентрация NaOH), предварительных (измельчение, ультразвуковые воздействия и др.) воздействий на эффективность щелочного разложения эвдиалитового концентрата и последующего кислотного растворения.

Методами сканирующей электронной микроскопии, РФЭ и ИК-спектроскопии исследованы морфология, структурно-текстурные особенности и вещественный (элементный, фазовый) состав твердых осадков щелочного разложения эвдиалитового концентрата; проведена оценка технологической эффективности щелочного разложения эвдиалитового концентрата и последующего кислотного растворения.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА*

Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Самусев А.Л.
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика
Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: ryzanceva@mail.ru

Abstract. The research results aimed to the recovery of valuable components from the productive solutions of eudialyte acid leaching using sorption methods of concentration are presented.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061-П).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-17-10061-П)

Несмотря на тот факт, что по запасам РЗЭ Россия находится на втором месте после Китая, а прогнозные ресурсы редкоземельных металлов в России оцениваются как крупные и составляют 5,2 млн.т., собственное производство РЗЭ в РФ весьма ограничено. На текущий момент завод «АКРОН» (г. Великий Новгород) – единственное предприятие ведущее переработку фосфорно – апатитовых руд с получением на выходе концентратов РЗЭ с разделением на отдельные элементы.

Руды Кольского полуострова имеют реальные перспективы длительной промышленной эксплуатации (Ловозерское месторождение).

Выделение РЗЭ из продуктивных растворов и их разделения на группы и отдельные элементы представляет собой актуальную научно – практическую задачу. Для ее решения используются сорбционные и экстракционные способы. Доминирует экстракционная технология, один из вариантов которой для получения индивидуальных РЗЭ из концентрата использует 21 разделительный каскад с 1948 ступенями и 16 выпарными установками.

В данной работе проведены исследования, направленные на изучение возможности использования сорбционной технологии для селективного концентрирования ценных компонентов из продуктивных растворов кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Исследованы кокосовый активированный уголь марки EXTRASORB GAC – 12 x 40, а также полистирольные сорбенты “Purolite International Ltd” (Великобритания).

Анализ результатов (рисунок) показал перспективность использования сверхсшитых полистирольных сорбентов для селективного разделения продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата.

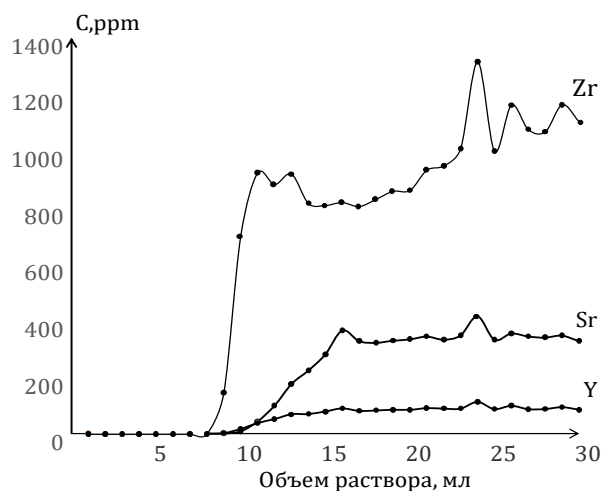


Рисунок - Кривые элюции продуктивного раствора кислотного выщелачивания эвдиалита через нанопористый сверхсшитый полистирольный сорбент, объем колонки 44 мл

Было установлено, что концентрация Zr в максимуме концентрационной волны увеличивается с 267,5 мг/л до 922,2 мг/л, т.е. в 3,4 раза по сравнению с его концентрацией в исходном растворе, а концентрация Се и Y – в 2,6 – 2.8 раза (с 42,2 мг/л до 113,5 мг/л и с 31,0 мг/л до 113,45 мг/л). При этом, концентрационный пик Zr выходит из колонки с объемом 11 мл., Sr и Y – с объемом 16 мл.

Другими словами, наблюдается эффект концентрирования Zr, и вместе с тем, отмечена селективность разделения Zr от Се, Sr и Y. Для увеличения эффективности разделения необходимо проведения дальнейших исследований в указанном направлении.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ УГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Злобина Е.В.¹, Троеглазова А.В.², Калина И.А.¹

¹*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Республика Казахстан, e-mail: Elena.Zlobina@kaznu.kz*

²*Сибирский госуниверситет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия*

Abstract. The patterns of rhenium sorption by coal sorbents obtained by carbonization of waste of wheat processing and ash and slag from thermal power plants are considered. The effectiveness of new coal sorbents for the extraction of rhenium is shown.

Рений относится к чрезвычайно редким и рассеянным металлам. Его получают попутно при комплексной переработке медных, молибденовых и полиметаллических урановых руд. Рений извлекают из промышленных растворов, получающихся на разных технологических стадиях, преимущественно методами экстракции и сорбции. В последнее время преобладают сорбционные методы. Минеральные сорбенты имеют ряд преимуществ перед синтетическими ионообменными смолами: доступность, селективность, простота утилизации отработанных материалов.

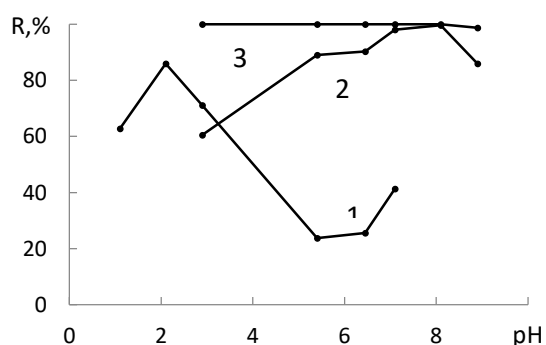
Целью настоящей работы является исследование закономерностей сорбции рения модифицированными угольными сорбентами, полученными карбонизацией отходов переработки пшеницы и золошлаковых отходов тепловых электростанций.

В качестве сорбентов использовали угольные сорбенты. Модифицированные активированные угли были получены в лаборатории композиционных материалов ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби. Угольные сорбенты получены карбонизацией (пиролизом в атмосфере инертного газа) и химической модификацией нитратом аммония отходов переработки пшеничного зерна. В работе применяли угольные сорбенты АУ-3, АУ-5 и АУ-7 (цифра указывает процентное содержание селитры при модификации) [1]. В качестве сорбентов применяли также образцы золошлаковых отходов тепловых электростанций, полученные после сжигания бурых углей (далее ЗС). Пробу гидропульпы золошлакового отхода ТЭЦ отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. В работе применяли фракцию – 0,5-1 мм. Сорбцию рения проводили в статических условиях.

Исследована сорбция рения угольными сорбентами в зависимости от кислотности водной фазы, соотношения твёрдой и жидкой фаз, времени контакта фаз и исходной концентрации рения в растворе.

Сорбент АУ-7 практически полностью извлекает рений во всём изученном интервале кислотности водной фазы, количественное извлечение рения АУ-5 происходит в интервале значений рН 5,5 – 8,0, максимальное извлечение рения АУ-3 85,5 % достигается при рН=2,0 (рисунок 1).

При получении кинетических кривых сорбции рения (рисунок 2) значения рН растворов поддерживали оптимальными для каждого угольного сорбента: АУ-3 рН = 2; АУ-5 и АУ-7 рН = 8,0. Время достижения сорбционного равновесия уменьшается в ряду АУ-3 < АУ-5 < АУ-7.



Сорбенты: 1 – АУ-3; 2 – АУ-5; 3 – АУ-7; $C_{Re} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ М, Т:Ж = 1:100

Рисунок 1. Влияние кислотности раствора на извлечение R_e угольными сорбентами

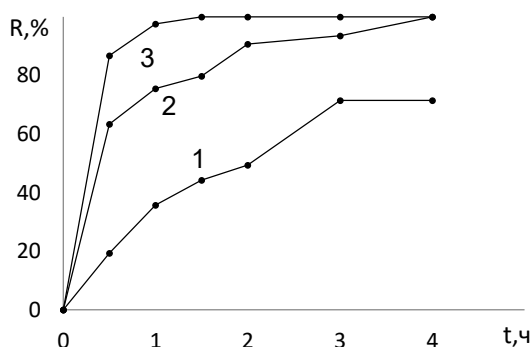


Рисунок 2. Кинетические кривые сорбции рения угольными сорбентами

Установлено, что увеличение соотношения Т:Ж больше 1:100 для всех использованных сорбентов приводит к уменьшению степени сорбции рения.

Получены изотермы сорбции, они удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Такие изотермы возможны при высоком сродстве сорбата к сорбенту и характеризуют сильную энергию адсорбции, которая может привести к хемосорбции на поверхности сорбента, в частности, к процессам ионного обмена. Возможным механизмом сорбции рения активными углями является анионный обмен, протекающий согласно схеме: $\text{ReO}_4^- + \text{C}[\text{OH}] \rightarrow \text{C}[\text{ReO}_4]_{\text{адс}} + \text{OH}^-$. Рассчитанные значения параметров сорбции по теории Ленгмюра приведены в таблице

Таблица - Рассчитанные значения параметров сорбции

Сорбент	АУ-3	АУ-5	АУ-7
Γ_{max}	3,09	4,72	3,62
K	3,18	3,64	1,37

Кинетические кривые сорбции рения сорбентами, изготовленными на основе золошлаковых отходов ТЭЦ, представлены на рисунке 3.

В начальный период сорбции (первые 10 мин) наблюдается высокая скорость поглощения, которая замедляется по мере приближения к состоянию равновесия. Резкое увеличение скорости в начальный момент может свидетельствовать как о быстром массопереносе перренат-ионов из раствора к активным центрам сорбента, так и о высокой скорости химического связывания крупных ReO_4^- -ионов с активными центрами на поверхности ЗС. С ростом концентраций рения растет и степень извлечения.

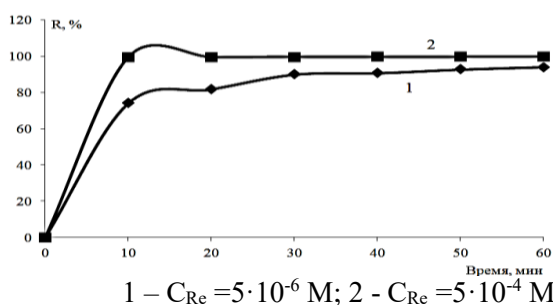


Рисунок 3 - Кинетические кривые сорбции рения сорбентами на основе золошлаковых отходов ТЭЦ

Состояние равновесия устанавливается через 20 мин с момента начала сорбционного процесса при pH=2. Величина сорбционной емкости ($A_{\text{равн}}$) золошлаковых отходов по отношению к Re (VII) не превышает 42,88 ммоль/кг.

Список использованных источников

1. Тасибекоев Х.С., Кишибаев К.К., Бекишев Ж.Ж. и др. Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки // Вестник КазНУ, серия химическая, 2018 г., 89, №2. - С.28-35.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕТОДОМ ОТСАДКИ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ

Лучко М.С.¹, Федотов П.К.²

¹АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов «Иргиредмет», Иркутск, Россия, e-mail: lums@irgiredmet.com

²Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия, e-mail: fedotovpavel@yandex.ru

Abstract. The parameters affecting the intensification of processing using a centrifugal jigging machine developed by JSC Irgiredmet were determined and ranked by their significance. It was found that the main parameters include jig chamber rotation frequency and movable cone vibration frequency.

Известно, что извлечение ценного компонента, в частности золота, гравитационными способами применяется на около 30% ЗИФ РФ, однако гравитация без сочетания с другими процессами обогащения (флотация и/или цианирование) практически не применяется.

Современное гравитационное обогащение представлено как классическими аппаратами – диафрагмовыми отсадочными машинами, применяемыми, как правило, в операциях предконцентрации, так и регулярно усовершенствующимися центробежными аппаратами: Нельсон, Фалькон, Кэлси, ЦОМ.

В АО «Иргиредмет» создан и испытан в промышленных условиях на двух ЗИФ в Амурской и Иркутских областях экспериментальный образец центробежной отсадочной машины производительностью до 15 т/ч (ЦОМ-5), принцип действия которой основан на одновременном использовании двух факторов – воздействия на сепарируемую минеральную смесь восходящих и нисходящих пульсаций, реализуемых в серийно изготавливаемых отсадочных машинах, и наложения центробежных сил, на основе которых действуют центробежные обогатительные аппараты (патент №2430784).

Одно из ключевых отличий центробежной отсадочной машины от центробежного концентратора заключается в способе вывода концентрата из процесса обогащения.

В большинстве центробежных концентраторов концентрат (обогащённый материал) накапливается в межрифловом пространстве и выводится из процесса (разгружается) во время остановки ротора концентратора. Флюидизированная вода, подаваемая в чашу концентратора с внешней стороны, необходима для разрыхления слоя обогащенного материала во время работы центробежного концентратора.

В центробежной отсадочной машине заложены принципы, применяемые в классических диафрагмовых отсадочных машинах: вывод обогащенного материала осуществляется через сетчатую боковую поверхность отсадочной камеры, разрыхление естественной и искусственной постели, которая должна в обязательном порядке присутствовать, происходит при воздействии на сепарируемую минеральную смесь восходящих и нисходящих пульсаций, создаваемых диафрагмой ЦОМ.

Основной целью испытаний было определение значимых параметров, влияющих на процесс обогащения в центробежной отсадочной машине и ранжирование этих параметров по значимости. Второстепенной целью – определение конструктивных недостатков ЦОМ-5 и её механической надежности.

Предполагалось, что на процесс обогащения в ЦОМ будет влиять:

1. Скорость вращения отсадочной камеры, а точнее величина силы центробежного ускорения.
2. Частота и амплитуда колебаний диафрагмы.

Считалось, что характеристики обогащаемого материала (грансостав, удельный вес и т.д.) являются значениями постоянными, а объём подаваемой подрешётной воды зависит от частоты и амплитуды колебаний подвижного конуса и должен быть равен вытесненному объёму в процессе совершения конусом ЦОМ возвратно поступательного движения, в единицу времени равному одному циклу отсадки.

Предполагалось, что при увеличении скорости вращения отсадочной камеры и возрастании ускорения «G» потребуется увеличение частоты и/или амплитуды восходящих и нисходящих пульсаций, разрыхляющих постель ЦОМ.

При проведении натурных испытаний с применением опытно-промышленного образца центробежно-отсадочной машины ЦОМ-5 последовательно изменялись три параметра: частота вращения отсадочной камеры; частота пульсаций подвижного конуса (диафрагмы); амплитуда колебаний подвижного конуса.

Было установлено, что основными технологическими параметрами, влияющими на интенсификацию обогащения золотосодержащих руд в ЦОМ, являются: скорость вращения отсадочной камеры, в пределах 200-220 мин⁻¹, и частота колебаний диафрагмы (подвижного днища) в пределах 220-240 мин⁻¹.

При нахождении оптимального значения амплитуды колебаний, зависящего от характеристик обогащаемого материала, это значение остаётся оптимальным при комбинировании в любом сочетании двух других параметров.

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕСЦИАНИДНЫХ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД*****Размахнин К.К., Василюк П.А.***ФГБУН Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия**e-mail: igdranchita@mail.ru*

Abstract. The technology of cyanide-free leaching of gold from oxidized gold-bearing ores is substantiated and developed, rational parameters and modes of the technological process are determined.

Современная горная промышленность широко применяет цианид натрия в технологиях выщелачивания рудного золота, однако использование данного реагента несет значительные риски для окружающей природной среды и здоровья человека. В первую очередь опасность цианида натрия определяется выделением паров синильной кислоты, а также попаданием растворов реагента в почву, грунтовые и поверхностные воды, что приводит к негативным последствиям для флоры и фауны горнопромышленных регионов. В этой связи все большее внимание начинает уделяться вопросам экологичности и безопасности при использовании цианида натрия в технологиях гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд. При этом наносимый ущерб окружающей природной среде, а также риск для здоровья людей при обращении с данным реагентом, определяют актуальность поиска менее опасных реагентов для выщелачивания золота из руд и разработки технологий на основе его применения с определением соответствующих параметров и режимов ведения технологического процесса.

В настоящее время химическая промышленность предлагает достаточно широкий выбор реагентов для выщелачивания золота из окисленных руд, однако технологии с применением таких веществ не получили промышленного применения и ограничиваются исключительно лабораторными экспериментами. При этом особое значение приобретает необходимость внедрения наиболее эффективных и экологически безопасных реагентов для выщелачивания рудного золота, а также определение технологических особенностей их использования в условиях промышленного производства.

В процессе проведения исследований были изучены факторы, влияющие на эффективность выщелачивания золота из руд месторождения «Дельмачик» (Забайкальский край). По данным дифрактометрического анализа основными минералами, слагающими руды месторождения «Дельмачик», являются: кварц, полевые шпаты и комплекс глинисто-слюдистых минералов, в состав которых входят мусковит и каолинит, в незначительном количестве в руде присутствует монтмориллонит, карбонаты (доломит), пирит и арсенопирит.

Исследование процесса выщелачивания золота из окисленных руд месторождения «Дельмачик» проводилось в перколяционных колоннах с применением реагента на основе тиоцианата натрия, цианата натрия и карбоната натрия с соблюдением следующих параметров: отношение Ж:Т=1,55 концентрация бесцианидного реагента - 0,5 г/л; рН раствора составлял 10,5-11,5; сорбент - активированный уголь. Руда загружалась в колонну небольшими порциями для предотвращения её сегрегации по классам крупности. При этом орошающий раствор подавался со скоростью 4,1 мл/мин при строгом контроле состояния поверхности руды в колонне с целью обеспечения равномерного орошения.

В процессе проведения исследований контролировалось содержание золота, рН и остаточная концентрация бесцианидного реагента в продуктивном растворе, при необходимости проводилось его донасыщение реагентом с дальнейшим направлением на орошение руды в колонне. Продолжительность выщелачивания руды определялась контролем параметра снижения концентрации золота в продуктивном растворе ниже значения 0,05 мг/л. Основные условия и результаты проведения исследований по выщелачиванию руды месторождения «Дельмачик» представлены в таблице.

В результате проведенных исследований установлена возможность переработки окисленной золотосодержащей руды месторождения «Дельмачик» методом кучного выщелачивания с использованием экологически щадящего бесцианидного реагента. При этом извлечение золота в раствор при крупности руды -10 мм достигает значения 84%, а содержание золота в кеке выщелачивания составляет 0,38-0,41 г/т. На основании полученных в результате проведения исследований экспериментальных данных установлено, что изменение крупности окисленной руды

* Работа выполнена в рамках проекта ФНИ № гос. регистрации АААА-А17-117092750073-6.

месторождения «Дельмачик» с -40 мм до -10 мм приводит к значительному увеличению извлечения золота в продуктивный раствор, что определяет необходимость использования в технологическом процессе материала крупностью -10 мм.

Таблица - Результаты проведения исследований по выщелачиванию руды месторождения «Дельмачик»

Параметры эксперимента	Номер эксперимента						
	1	2	3	4	4/1	5	6
Содержание в исходной руде Au, г/т	0,71	0,86	0,86	0,88	0,92	1,06	1,26
Крупность, мм	+25-40	-40	+10-25	-10	-10	-10	-10
Добавка СаО, кг/т	-	-	-	-	-	10,77	3
Период исследований, сут	18	36	18	15	41	21	21
Период активного перехода золота в раствор, сут	18	36	18	15	41	18	21
Ж:Т	1,55	2,5	1,02	1,87	3,75	3,43	3,43
Расход выщелачивающего реагента, кг/т	0,6117	0,9552	0,4572	0,7479	1,1264	0,5805	0,8485
Содержание в кеке выщелачивания Au, г/т	н/д	0,31	н/д	-	0,38	0,3	0,41
Извлечение, %	51,9	58,73	43,69	79,5	65,4	84,0	76,1

Наиболее высокие показатели извлечения золота получены при добавлении извести к исходной руде в пропорции - 10 кг на 1 тонну руды, что обеспечивает поддержание значения уровня pH растворов выщелачивания не ниже 10,5 в течении 8 суток с начала орошения, после чего маточный раствор требует реагентного донасыщения. Зависимость извлечения золота от продолжительности выщелачивания при крупности руды -10 мм и расходе извести 10 кг/т представлена на рисунке.

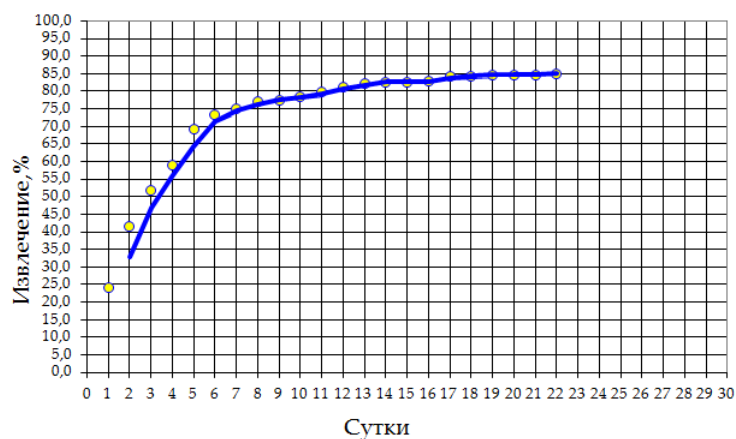


Рисунок. График динамики извлечения золота в раствор при крупности руды -10 мм и расходе извести 10 кг/т

В ходе проведения исследований определено, что активный переход золота в раствор заканчивается (для руды с добавлением извести 10 кг/т и крупностью -10 мм) по истечении 18 суток выщелачивания, при этом 50% извлечения достигаются уже на 3 сутки, а 80 % извлечения на 11 сутки. На основании полученных результатов для процесса выщелачивания золота из руд месторождения «Дельмачик» с применением бесцианидного реагента определены следующие оптимальные параметры: крупность дробления руды -10 мм; окомкование руды с расходом извести 10 кг/т; плотность орошения 200 л/(м²·сут) при Ж:Т ≥ 3,5; расход бесцианидного реагента не менее 0,58 кг/т; при снижении уровня pH в продуктивном растворе, а также своевременное добавление в орошающий раствор едкого натра для стабилизации уровня pH = 11.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана технология бесцианидного кучного выщелачивания золота окисленных руд месторождения «Дельмачик» на основании применения экологически щадящего реагента, обоснована эффективность данного реагента и определены основные параметры ведения технологического процесса. В комплексе с применением

передовых технологий в формировании сети орошающих систем, укладке руды в штабель, предотвращении попадания растворов выщелачивания в грунтовые и поверхностные воды, использование реагента на основе тиоцианата натрия, цианата натрия и карбоната натрия обеспечивает значительное снижение негативного воздействия на окружающую природную среду и здоровье человека, в том числе за счет отсутствия выделения паров синильной кислоты.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Морозов Ю.П.¹, Шевченко А. С.²

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия; e-mail: tails2002@inbox.ru

²ООО НПП «Обогащение полезных ископаемых», Екатеринбург, Россия

Abstract. The results of a theoretical analysis of the processes of electrochemical chlorination in terms of the passage of current through the electrolyte and determination of the resistance to the discharge of ions are presented.

При подаче напряжения на электроды в жидкой фазе (растворе электролита) создается поле напряженностью E (в/м). Наличие поля сообщает ионам направление движения к электродам. Катионы и анионы имеют противоположные знаки зарядов и движутся навстречу друг другу. Общий ток (i), обусловленный движением ионов

$$i = i_a + i_k, \text{ А}, \quad (1)$$

где i_a и i_k – соответственно, сила тока, обусловленная движением соответственно анионов и катионов.

Сила тока, обусловленная движением анионов

$$i_a = \eta_a \cdot v_a \cdot F, \text{ А}, \quad (2)$$

а сила тока, обусловленная движением катионов

$$i_k = \eta_k \cdot v_k \cdot F, \text{ А}, \quad (3)$$

где η_a и η_k – соответственно, концентрация ионов и катионов в растворе, гр·экв/мл; v_a и v_k – соответственно, скорость движения ионов и катионов в растворе, см/с; F – число Фарадея, равное 26,8 А·ч/гр·экв.

Из выражений (2) и (3)

$$v_a = \frac{i_a}{\eta_a \cdot F}, \text{ см/с}, \quad (4)$$

$$v_k = \frac{i_k}{\eta_k \cdot F}, \text{ см/с}. \quad (5)$$

Из выражений (4), (5) следует, что при заданной силе тока i чем больше концентрация ионов η_a и катионов η_k в растворе, тем меньше будет абсолютная скорость движения ионов.

В теоретической электрохимии введено понятие подвижности ионов [1, 2], под которым понимается произведение абсолютной скорости движения ионов при напряженности поля 1 В/см на число Фарадея.

$$v_a = v_{oa} \cdot F, \quad v_k = v_{ок} \cdot F, \quad (6)$$

где v_a и v_k – соответственно подвижности ионов и катионов; v_{oa} и $v_{ок}$ – соответственно абсолютные скорости движения анионов и катионов при напряженности поля 1 В/см.

Сумма подвижности анионов v_a и катионов v_k равна суммарной электропроводности при бесконечном разбавлении λ^∞ , когда степень диссоциации ионов в растворе $\alpha \approx 1$.

$$v_a + v_k = \lambda^\infty. \quad (7)$$

Подвижности ионов при бесконечном разбавлении в водных растворах определены и могут быть найдены в справочной литературе, например в [2].

В таблице 1 приведены некоторые значения чисел переноса ионов и катионов при бесконечном разбавлении в водных растворах при температуре 25 °С.

Для примера в таблице 2 приведены числа переноса ионов Cl^- и SO_4^{2-} в водных растворах различных электролитов при температуре 19 °С. Числа переноса катионов могут быть получены путем вычитания из единицы чисел переноса анионов.

Зная подвижности анионов и катионов, можно определить числа переноса, n :

$$n_a = \frac{v_a}{v_a + v_k}, \quad n_k = \frac{v_k}{v_a + v_k} \quad (8)$$

где n_a и n_k – соответственно числа переноса анионами и катионами.

Таблица 1 - Подвижности ионов при бесконечном разбавлении в водных растворах при $t = 25$ °С

Ион		Подвижность
Анионы	OH^-	200,00
	HCl^-	76,32
	SO_4^{2-}	79,80
	CO_3^{2-}	72,00
Катионы	H^+	349,70
	Na^+	50,10
	K^+	73,50
	$1/2 \text{Fe}^{+2}$	53,50
	$1/3 \text{Fe}^{+3}$	68,00
	$1/2 \text{Cu}^{+2}$	56,00
	$1/2 \text{Zn}^{+2}$	53,50

Таблица 2 - Числа переноса ионов Cl^- и SO_4^{2-} в водных растворах при концентрации 0,01 г·экв/л различных электролитов [2]

Электролит	Концентрация 0,01 г·экв/л	Электролит	Концентрация 0,01 г·экв/л
HCl	0,167	H_2SO_4	0,175
NaCl	0,604	Na_2SO_4	0,605
KCl	0,504	K_2SO_4	0,506

Числа переноса анионов изменяются при переносе от одного катиона к другому. Резко выражено влияние ионов водорода, число переноса которого очень велико. Подвижность ионов пропорциональна скорости их движения. При этом абсолютная скорость движения ионов зависит от действующей на ион силы, радиуса иона и сопротивления среды, выражаемое вязкостью.

Вязкость среды изменяется с изменением температуры. Чем выше температура, тем ниже будет вязкость среды, тем выше абсолютная скорость движения ионов. Например, для водных растворов NaCl повышение температуры от 0 до 100°С уменьшает вязкость среды в пять раз.

Поскольку электрохимические процессы протекают с нагревом среды, изменение абсолютной скорости движения ионов от изменения температуры среды должно быть учтено при расчете абсолютных скоростей движения ионов. Для протекания электрохимического процесса на электроде необходимо чтобы ион прошел через двойной электрический слой либо из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля двойного слоя [2].

Двойной электрический слой представляет собой систему, в которой разноименные заряды электрода и прилегающих к нему ионов в растворе разделены слоем, в котором зарядов нет. Следовательно, двойной электрический слой (ДЭС) можно рассматривать как конденсатор, одной из обкладок которого является заряженная поверхность электрода, а другой – прилегающий слой ионов противоположного знака заряда, находящихся в растворе [3].

Расстояние между обкладками такого конденсатора находится в пределах от радиуса сольватных ионов δ до эффективной толщины d диффузной части ДЭС.

Радиус сольватных ионов δ составляет малую величину. Так для иона калия, кристаллохимический радиус которого составляет 1,33 А, можно принять величину радиуса гидратированного иона $\delta_0 \approx 15 \cdot 10^{-8}$ см [2].

Толщина d зависит не только от природы ионов, образующих ДЭС, но и от потенциала. Чем больше разность потенциалов между обкладками ДЭС, тем большая электрическая деформация ионов возможна в

ДЭС. При этом происходит деформация ионов в ДЭС, что приводит к уменьшению δ_0 и увеличению емкости ДЭС. При наличии явно выраженного диффузионного строения ДЭС, например, при сильном разбавлении раствора, толщина обкладки конденсатора d будет значительно больше δ_0 . Чем больше толщина диффузной части ДЭС, тем меньше будет её емкость C .

Ёмкость ДЭС также зависит от диэлектрической проницаемости ε среды, заполняющей пространство между обкладками ДЭС. Диэлектрическая проницаемость ε в свою очередь зависит от природы растворителя и концентрации растворенного вещества. Расстояние между обкладками такого конденсатора зависит от потенциала. Чем больше разность потенциалов между обкладками ДЭС, тем меньше будет толщина обкладки [1].

Экспериментальными исследованиями А.Н. Фрумкина и М.А. Проскурина [3] показано, что удельная емкость ДЭС электрода весьма велика по сравнению с емкостью обычных конденсаторов, что обусловлено весьма малой величиной толщины обкладки. Например, для ртутного электрода в случае ДЭС, образованного анионами, C составляет около 35 мкф/см², а в случае катионного ДЭС – около 18 мкф/см², при этом диэлектрическая проницаемость между обкладками ДЭС $\varepsilon \approx 3$. Для сравнения диэлектрическая проницаемость для воды составляет около 80. Емкость ДЭС отличается от емкости обычно конденсатора наличием большой «утечки», обусловленной как наличием емкости, так и обычной проводимости. Следовательно, электрическая схема, эквивалентная поверхности электрода, должна представлять емкость и омическое сопротивление.

Согласно закону Ома омическое сопротивление в случае ДЭС прямо пропорционально его толщине, которая составляет малую величину. Сопротивление разряду ионов на поверхности электрода обусловлено главным образом емкостным сопротивлением ДЭС.

Электрическая система, эквивалентная двум электродам в растворе электролита представлена на рисунке 1.

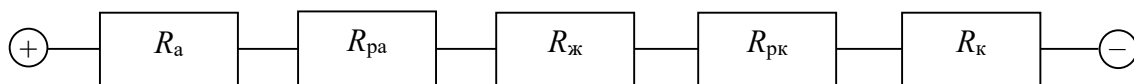


Рисунок 1. Электрическая схема, эквивалентная двум электродам в растворе электролита: R_a и R_k – соответственно сопротивление анода и катода; R_{pa} и R_{pk} – соответственно сопротивление разряду ионов на аноде и на катоде; $R_{ж}$ – сопротивление электролита

При подаче напряжения на электроды электрический ток должен преодолеть сопротивление анода R_a , сопротивление разряду ионов на аноде R_{pa} , сопротивление раствора электролита $R_{ж}$, сопротивления разряду ионов на катоде R_{pk} и катода R_k .

Сопротивление анода R_a и катода R_k зависит от удельного сопротивления, длины и площади электрода:

$$R_a = \rho_a \frac{l_a}{S_a}, \text{ Ом} \quad (9)$$

$$R_k = r_k \frac{l_k}{S_k}, \text{ Ом} \quad (10)$$

где ρ_a и ρ_k – соответственно удельное сопротивление анода и катода, Ом·м; l_a и l_k – соответственно длина анода и катода, м; S_a и S_k – соответственно площадь анода и катода, м².

Удельное сопротивление электролита зависит от концентрации электролита, поскольку электрический ток в растворе переносится ионами. Чем больше концентрация ионов в растворе, тем больше должна быть электропроводность раствора.

Удельная электропроводность раствора χ (обратная величина удельного сопротивления) является функцией концентрации электролита в растворе и степени диссоциации на ионы (α).

Для конкретного случая прохождения электрического тока через электролизер сопротивления R_a , R_k , $R_{ж}$ могут быть определены через удельные сопротивления или прямыми замерами.

Сопротивления разряду ионов R_{pa} и R_{pk} в сумме можно определить разницей общего сопротивления системы R и сопротивлений R_a , R_k , $R_{ж}$.

$$R_{pa} + R_{pk} = R - R_a - R_k - R_{ж}. \quad (11)$$

Раздельное определение R_{pa} и R_{pk} можно установить дополнительными исследованиями. Одним из приемов раздельного определения R_a и R_k является определение через удельное сопротивление на единицу площади электрода при переменной площади данного электрода и постоянных остальных параметрах электрической системы.

Электрохимическая хлоринация исследована применительно к извлечению золота из труднообогатимых сульфидных руд и хвостов их обогащения.

Разработана технология, обеспечивающая получение медного и цинкового концентратов и золотосеребряного сплава.

Новые технические решения защищены патентом РФ на изобретение [5].

Список использованных источников

1. Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов электролитов. Ч. I. Электропроводность: Уч.пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 66 с.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е. – Л. «Химия». 1974.
3. Фрумкин А.Н. Двойной слой в электрохимии. «Наука и жизнь». 1935, т. 4, вып. 7.
4. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. Перевод под ред. А.Н. Фрумкина. – М.: Мир., 1965.– 498 с.
5. Патент № 2721107 (РФ). Электролизер / Морозов Ю.П., Чантурия В.А., Апакашев Р.А. и др. // Заявл. 18.10.2019 – № 2019133198 – Оpubл. 15.05.2020.

ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ*

Малинникова О.Н., Белоусов Ф.С., Пашичев Б.Н., Докучаева А.И.

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: olga_malinnikova@mail.ru

Abstract. A device has been developed for determining the sorption properties of coal, which is a combination of weight and volume methods for determining sorption. Previously research had allowed us to determine sorption values of coal at various methane pressures and to calculate the sorption constants.

Одной из основных причин, ограничивающих производительность угледобычи при интенсивном ведении работ подземным способом на газоносных угольных пластах, является загазованность выработок, снижающая безопасность горных работ, а иногда и приводящая к катастрофическим последствиям. Поскольку с возрастанием глубины разработки увеличивается горное давление и газопроницаемость угольных пластов стремительно снижается, то отмечается и снижение эффективности заблаговременной и предварительной дегазации угольных пластов [1,2].

Опасные по метану шахты в РФ составляют до 95% общего числа действующих угольных шахт. Травматизм на подземных работах представлен преимущественно вспышками или взрывами метановоздушных, а при крупных авариях, метанопылевоздушных смесей. Смертельные случаи от взрывов метана и пыли составляют в среднем 36,6%.

Для эффективности мероприятий по комплексной дегазации высокогазоносных угольных пластов и обеспечению безопасных по газовому фактору условий работы необходимы расчеты параметров дегазации и вентиляции горных выработок, основанные на исходных данных для конкретных пластов, в том числе, на сорбционных свойствах угля, определяющих возможности угольных пластов по накоплению и удержанию метана. Проведенные ранее исследования показали, что систематический контроль сорбционных свойств угля является необходимым условием обеспечения эффективности мероприятий по повышению безопасности труда в угольных шахтах. Однако, несмотря на большое число фундаментальных исследований и значительный прогресс в расширении знаний в указанной области, проблема кинетики массопереноса в ископаемых углях и определения их газоносности остается на данный момент актуальной. Кроме того, большинство ранее выполненных исследований посвящено

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования, Соглашение №075-15-2019-1903 (05.616.21.0122), Номер государственного учета НИОКТР АААА-А19-119123090079-2, Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61619X0122

изучению условий Донбасса, заметно отличающихся от условий Кузнецкого бассейна, в котором необходимо провести комплексное обследование угольных пластов с созданием банка данных по газоносности, сорбционным константам, проницаемости и др., как это делалось в Донбассе.

Сущность современных способов определения сорбционной ёмкости природных углей заключается в том, что они являются косвенными способами, и искомая величина является не результатом прямых измерений, а следствием целой цепи расчётов, которые проводятся при определенных физических допущениях как о структуре пористого пространства вещества угля, так и форме нахождения в нём сорбированного газа. Так, в объемном методе ключевым параметром является свободный объём сорбционных ампул, заполненных углем, для вычисления которого необходимо определить истинный удельный вес угля, что является не простой задачей и во многом определяет точность результата. Кроме того, плотная упаковка угля в сорбционные ампулы для уменьшения свободного объема приводила к большим ошибкам в определении величин сорбции из-за эффекта набухания угля, влияния которого можно избежать, если использовать весовой сорбционный метод. Весовой метод представляет особый интерес именно потому, что он является прямым методом измерения. Основные погрешности весового метода определения сорбционных констант заключаются в расчете выталкивающей силы, действующей на уголь в газовой среде. В нашей установке мы уходим от этого, располагая на аналитических весах целиком ампулу с углем, при этом весы с ампулой находятся в термостатирующей оболочке. В нашем случае уголь в ампуле вакуумируется, затем газ по капилляру подается в ампулу из промежуточной емкости известного объема. Газ подается в ампулу постадийно с подъёмом давления до очередной стабилизации веса ампулы с углем и давления в ней.

Компьютерная программа обеспечивает получение и запись данных от датчиков и весов, визуализацию данных измерений и режимов работы, архивирует данные на диске. В программе задается температурный режим и частота опроса датчиков. На рисунке 1 показано окно программы, высвечивающееся на экране компьютера.



Рисунок 1. Окно программы

На экран выводятся: показания датчиков давления в промежуточной (буферной) емкости и в ампуле с сорбентом; показания весов, на которых размещена ампула с углем (в представленном случае весы показывают вес поступившего в него газа, т.к. за ноль был принят вес ампулы с углем после вакуумирования); температура при которой находится ампула с углем. Все перечисленные параметры непрерывно записываются в файл, имя которого указано в левом нижнем углу экрана. В правом верхнем углу указаны параметры, которые вводятся вручную в начале эксперимента: объемы емкостей, вес ампулы с углем и без, вес ампулы при вакуумировании и применяемый газ. Это видно на автоматически строящемся графике изменения давления в ампуле, где давление плавно падает в результате сорбции. Пока расчеты не автоматизированы, эта ошибка не вносит искажений.

В дальнейшем предполагается, что расчеты сорбции будут проводиться автоматически с учетом параметров газа и такие ошибки станут недопустимы. Горящие зеленые индикаторы показывают, что включен режим термостатирования и все параметры записываются в файл.

Созданная установка дает возможность проведения экспериментов в различных режимах сорбции, при различных температурах и давлениях. Опрос датчиков и запись регистрируемых параметров могут происходить с достаточно большой частотой (до 10 Гц) и тем самым отслеживать все происходящие в

системе уголь-метан процессы. Все узлы установки: ампула с углем, промежуточная емкость, капилляры, игольчатые краны – рассчитаны на работу с достаточно высоким давлением газа. В настоящее время основным ограничением являются датчики давления фирмы Siemens QBE2103-P60, которые обеспечивают измерение в диапазоне 0-60 атмосфер с точностью измерений в пределах $\pm 0,3\%$ от полной шкалы измерений, т.е. $\pm 0,18$ атм. Разрешающая способность составляет $0,1\%$ от полной шкалы измерений, т.е. $0,06$ атм.

Определение сорбционных констант угля процесс длительный. Для установления равновесия в ампуле с 117 г угля пласта “Мощный” (участок 7) СП “Шахта Воргашорская”, АО “Воркутауголь”, понадобилось приблизительно 16 часов (рисунок 2), это позволило определить одну точку в зависимости сорбции от давления. Для расчета сорбционных констант необходимо получить несколько точек (минимум 2, но для достоверности результатов, лучше несколько дополнительных точек при разных давлениях метана). Поэтому в дальнейшем мы перешли на работу с ампулой меньшего объема и количеством угля в ней приблизительно 10 г.

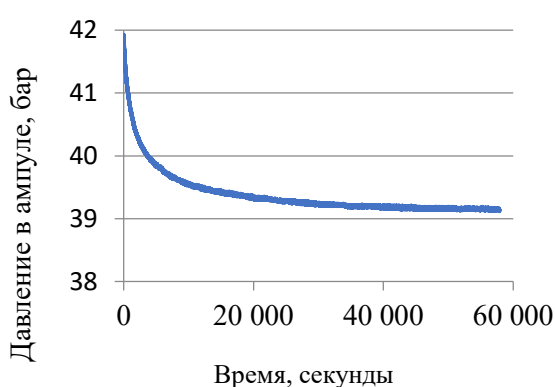


Рисунок 2. Установление сорбционного равновесия в ампуле с углем

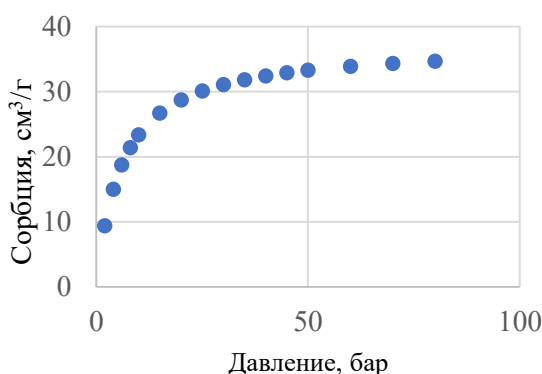


Рисунок 3. Изотерма сорбции угля пласта “Мощный”

На рисунке 3 показана зависимость величины сорбции от давления метана для угля пласта “Мощный” (Воркута), рассчитанная по экспериментально определенным нами константам сорбции уравнения Ленгмюра $a_0 = 37,03$ см³/г; $b = 0,16$ атм⁻¹. Для сравнения в данных ИГД им. А.А. Скочинского для участка № 8 пл. «Мощный» $a_0 = 42$ см³/г; $b = 0,22$ атм⁻¹ (отчет «Систематизация данных по сорбционной метаноемкости...», 1973 г.).

Проведены испытания установки под вакуумом и давлением, а также отладка всех узлов установки.

Тестовые испытания, проведенные на угле из Печорского месторождения, позволили определить величины сорбции в зависимости от давления метана до 45 атм и рассчитать константы сорбции. При проведении исследований непрерывно регистрируется давление в сорбционной ампуле, температура и масса колбы с сорбентом (углем).

Все данные, в соответствии с разработанным алгоритмом обработки получаемой от датчиков информации, выводятся на экран компьютера и заносятся в его память. Считывание данных происходит с заданным шагом, который можно менять, в настоящий момент задано ежесекундное считывание указанных параметров. Примененная методика удачно сочетает плюсы весового и объемного методов определения сорбции, поскольку контроль давления в промежуточной емкости позволяет точно определить количество метана перешедшего из неё в реактор с углем, а постоянный весовой контроль и контроль давления в реакторе позволяет учесть свободный объем в нем и величину сорбции метана.

Список использованных источников

1. Рубан А.Д., Забурдяев В.С., Артемьев В.Б. и др. Опыт высокопроизводительной работы очистных забоев на метаносных угольных пластах/ Уголь, 2009. – №10. – С. 3-6.
2. Родин Р.И., Плаксин М.С. Особенности повышения газопроницаемости угольных пластов // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности, 2016. – №1. – С. 42-48.

ОСОБЕННОСТИ УГЛЕЙ, СКЛОННЫХ К САМОВОЗГОРАНИЮ*Докучаева А.И., Пашичев Б.Н., Долгова М.О.**ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова
Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: ana-anastasia2015@yandex.ru*

Abstract. The paper is shown that coals with different propensities to spontaneous combustion (prone and not prone to spontaneous combustion) are characterized by different degrees of the microstructure order and decompose at different rates in the air at pyrolysis in the temperature range from 100 to 250 °C.

Ведение горных работ довольно часто сопровождается возникновением эндогенных пожаров. Особое место среди них занимают пожары, вызванные самовозгоранием угля. Своевременное обнаружение и последующее устранение очагов самовозгорания осложняется влиянием различных факторов, зависящих как от морфологии угля, так и от внешних воздействий окружающей среды. При этом в отдельных угольных месторождениях такие факторы проявляют себя неоднозначно, что затрудняет предупреждение самопроизвольного возгорания породы. Поэтому для безопасного ведения добычных работ необходимо учитывать особенности углей, которые могут спровоцировать возгорание угольного вещества в условиях доступа кислорода атмосферного воздуха, влияния влажности и затрудненной циркуляции тепла из массива в окружающую среду [1].

Нами были проведены лабораторные испытания проб каменных углей, отобранных из шахт «Комсомольская» и «Воргашорская» АО «Воркутауголь». В работе применялась методика оценки склонности к самовозгоранию углей по их химической активности [2]. Методика основана на окислении угля молекулярным кислородом в статических изометрических условиях. Сущность метода состоит в измерении скорости сорбции кислорода углем, определяемой по уменьшению концентрации кислорода в сорбционном сосуде. Результаты лабораторных испытаний оформлены в таблице, где каждый лабораторный образец обозначен номером пробы, из которой он был отобран.

Таблица - Результаты определения химической активности углей

№ лаб. образца	Наименование шахты, пласта	U(25), см ³ /Г·ч	V ^{daf} , %	A ^{daf} , %	W, %
183	Комсомольская, пл. Четвертый	0,019	28,65	7,11	1,34
184	Комсомольская, пл. Четвертый	0,020	28,56	7,45	1,17
185	Комсомольская, пл. Четвертый	0,024	30,06	17,07	2,02
193	Воргашорская, пл. Мощный	0,036	31,94	5,46	2,60
195	Воргашорская, пл. Мощный	0,042	30,36	5,70	2,03
196	Воргашорская, пл. Мощный	0,037	32,18	5,03	2,05
197	Воргашорская, пл. Мощный	0,024	31,46	6,11	2,13
198	Воргашорская, пл. Мощный	0,031	30,12	5,38	2,26

Для отнесения углей к какой-либо категории опасности по самовозгоранию согласно нормативным документам [3] необходимо оценить показатель его химической активности по сорбции кислорода U(25). Угли считаются малоопасными по склонности к самовозгоранию, если химическая активность угля $U(25) < 0,025$ см³/г ч, опасными в интервале значений $0,025 \div 0,05$ и весьма опасными при $U(25) > 0,050$ см³/г ч. Исходя из представленных данных таблицы образцы с номерами 183-185, а также 197 следует относить к малоопасным по самовозгоранию.

Для дальнейших исследований была применена методика анализа термической устойчивости компонентов молекулярной структуры угля. Термические изменения в угольных образцах исследовались на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 фирмы Лесо. Метод анализа углей на TGA-701 заключается в определении изменения массы исследуемой навески вещества при изменении его температуры до 1000 °C (пиролиз). В ходе исследований определялась потеря массы угольного вещества Δm , что происходит вследствие его разложения при увеличении температуры.

На процесс пиролиза значительное влияние оказывают условия проведения экспериментов [4, 5], поэтому повышение температуры до 1000 °C проводилось с фиксированной скоростью 10 °C/мин, в окислительной среде (на воздухе). В процессе пиролиза обнаружено, что угли склонные и несклонные к самовозгоранию разлагаются до 300 °C с разной скоростью потери массы. Угли склонные к самовозгоранию проявляют большую химическую активность в интервале температур 140

– 160 °С, чем несклонные. При дальнейшем повышении температуры в интервале 200 – 250 °С угли склонные к самовозгоранию активно окисляются при этом их вес увеличивается.

Поскольку $U(25)$ равно 0,024 см³/г ч, полученное для образцов № 185 и 197, близко к критическому, были проведены дополнительные исследования разложения этих углей на термогравиметре (рисунок 1).

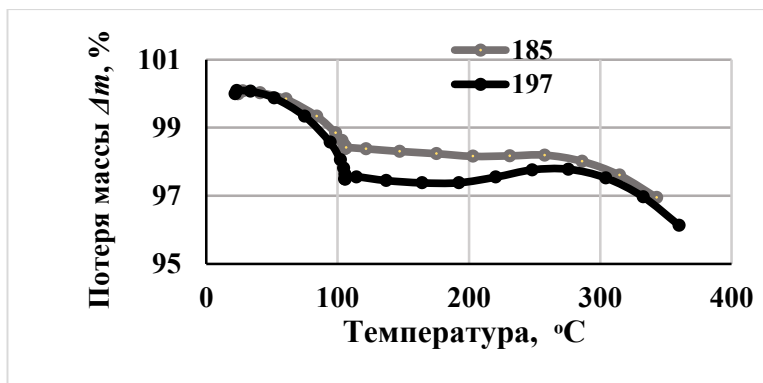


Рисунок 1. Зависимость потери массы Δm от температуры углями № 185 не склонным и № 197 склонным к самовозгоранию

На графиках потери массы для угля № 197 видно, что после 200°С происходит набор массы, связанный с активным окисления угля, что, по нашим исследованиям, соответствует пиролизу углей, склонных к самовозгоранию. Для угля № 185 просматривается незначительное увеличение массы вблизи 250°С, такой ход кривой характерен для углей, не склонных к самовозгоранию.

Ключевым фактором в развитие процесса самовозгорания, на наш взгляд, может являться разная степень упорядоченности микроструктуры угля.

Были сделаны оценки пространственной сложности и энтропии для углей с наибольшими значениями $U(25)$ равными 0,042 и 0,037 см³/г·ч и наименьшими равными 0,019 и 0,02 см³/г·ч.

Расчеты проводились по методике, описанной в работе [6]. Получено что для углей не склонных к самовозгоранию диапазон разброса значений энтропий H небольшой примерно 0,2 отн. ед., тогда как для углей склонных к самовозгоранию диапазон разброса составляет примерно 0,4 отн. ед.

На рисунке 2 приведены диапазоны изменения значений энтропий для исследованных образцов. Из рисунка видно, что структура углей склонных к самовозгоранию представляет собой сочетание участков как со сравнительно упорядоченными элементами структуры (диапазон значений H от 0,4 до 0,6 отн. ед.), так и значительно более хаотично организованными структурными элементами (изменение значений H от 0,6 до 0,9 отн. ед.).

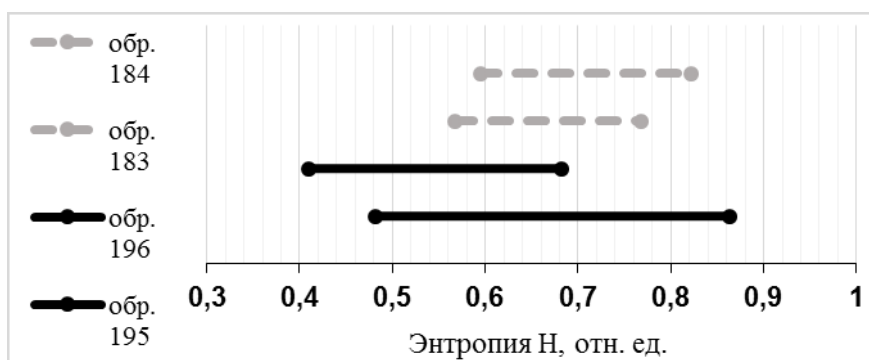


Рисунок 2. Разброс значений энтропии для углей, склонных (№195, 196) и не склонных (№183, 184) к самовозгоранию

При хаотичной организации микроструктуры угля, повышается его удельная поверхность и контакт угля с кислородом происходит на большей площади, а также возможна и лучшая доступность к разупорядоченными элементами вблизи поверхности. Эти факторы, видимо, и способствует самовозгоранию. Угли не склонные к самовозгоранию обладают более однородной микроструктурой. Угли, отличающиеся разной склонностью к самовозгоранию (склонный и не склонный к самовозгоранию) характеризуются разной скоростью разложения при пиролизе в интервале температур от 100 до 250°С, в условиях доступа воздуха и разной степенью упорядоченности микроструктуры.

Список использованных источников

1. Веселовский, В.С., Алексеева Н.А., Виноградова Л.П. Прогноз и профилактика эндогенных пожаров. – М.: Наука, 1975. – 160 с.
2. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию. Введена приказом № 151 от 29 апреля 1998 г. Минтопэнерго РФ «О введении в действие нормативных документов по обеспечению безопасных условий на шахтах, обрабатывающих склонные к самовозгоранию пласты угля».
3. ГОСТ Р 57012-2016 Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200137235> (дата обращения: 27.04.2020).
4. Феоктистов А.В., Якушевич Н.Ф., Страхов В.М. и др. Термогравиметрический анализ изменения параметров литейного кокса и антрацита // Известия высших учебных заведений. 2015. Т. 58, № 11.
5. Mohalik N.K., Lester E. & Lowndes I.S. Application of TG technique to determine spontaneous heating propensity of coals // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. DOI: 10.1007/s10973-019-09237-x.
6. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н. и др. Микроструктура ископаемых углей до и после газодинамических явлений // ФТПРПИ. – 2019. – №4.

**СОРБЦИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД**

Маковская О.Ю., Колмачихина О.Б. Польшгалов С.Э., Лобанов В.Г., Брянцева Н.И.

*ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия, e-mail: makovskaya@inbox.ru*

Abstract. The sorption of nickel from sulfuric acid solutions of leaching of oxidized nickel ores of the Buruktal deposit was studied. Ionites Lewatit TP207 and Lewatit TP220 are used. Options of resin-in-pulp process and sorption from a clarified solution are considered.

Окисленные никелевые руды (ОНР) являются важным сырьевым источником. Невысокое содержание в них никеля компенсируется значительными запасами данных руд.

Крупные месторождения окисленных никелевых руд находятся на Урале в Челябинской, Свердловской и Оренбургских областях.

Бедные уральские серпентиновые руды, содержащие менее 1 % никеля, ранее перерабатывали методом восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки на штейн с получением огневого никеля.

Подобная технология была нерентабельна, что привело к остановке уральских никелевых предприятий. Однако наличие значительных разведанных запасов окисленной никелевой руды в Уральском регионе вызывает интерес к поиску способа их переработки.

Основной проблемой, которую необходимо решить при переработке ОНР, является высокое содержание железа. Как правило, содержание железа составляет 40–50%, никеля 0,8-1,5%, кобальта 0,1-0,2%.

Промышленная переработка ОНР осуществляется путем либо путем кислотного автоклавного выщелачивания (HPAL) или кислотного выщелачивания при атмосферном давлении (AL) с использованием серной, азотной, соляной кислот в качестве выщелачивающего агента.

Известны случаи применения аммиачно-карбонатного выщелачивания. Для извлечения ценных компонентов из раствора выщелачивания используют процессы жидкостной экстракции, сорбции на ионообменных смолах и осаждения в виде труднорастворимых соединений.

Для переработки руд Буруктальского месторождения, содержащих 0,92 % никеля, 0,064 % кобальта и 35-45 % железа, предложена гидрометаллургическая технология.

Основной операцией является выщелачивание руды серной кислотой при атмосферном давлении. Получаемые растворы выщелачивания содержат 4,5 г/дм³ никеля, 40 г/дм³ железа, H₂SO₄ 42 г/дм³. Кроме основных компонентов растворы выщелачивания содержат магний, марганец, алюминий, кобальт, медь.

Одним из наиболее перспективных методов выделения никеля является ионный обмен на синтетических ионитах. Для сорбционного извлечения никеля предложены хелатные иониты Lewatit TP207 и Lewatit TP220. Lewatit TP 207 представляет собой хелатообразующий катионит с

иминодиацетатной функциональной группой, плотностью 1170 кг/м³, сшитой полистирольной матрицей, макропористой структурой и рабочим диапазоном pH 0–14. Теоретический ряд селективности следующий: Fe (III) > Cu > Ni > Zn > Fe (II) > Mn > Mg.

Lewatit TP 220 – хелатообразующий катионит с бис-пиколиламиновой функциональной группой, плотностью 1100 кг/м³, матрицей из сшитого полистирола, макропористый, с рабочим диапазоном pH 0–14. Теоретический ряд селективности следующий: Cu > Ni > Fe (III) > Co > Mn > K > Ca > Na > Mg > Al.

Хорошо известно, что пульпы сернокислотного выщелачивания ОНР трудно фильтруются. Данная проблема в гидрометаллургии решается применением технологии сорбционного выщелачивания. Зернение изученных ионитов позволяет легко отделить их от пульпы.

Сорбцию вели при Ж:Т:ионит=5:1:0,3 в течение 12 часов при постоянном перемешивании. Иониты использовали в H⁺ и Na⁺ формах. Отмечена существенная конкурентная сорбция ионов Fe(III), присутствие ионов Mg(II) не оказывало влияния на сорбцию никеля. Можно предположить, что несмотря на преимущества сорбционного выщелачивания, целесообразно проводить фильтрацию пульпы, очистку растворов от Fe(III) и вести сорбцию никеля и кобальта из осветленных растворов.

Основной недостаток гидролитической очистки растворов выщелачивания от железа заключается в захвате ионов никеля гидратным осадком. Но при увеличении pH раствора до 2,5, концентрация железа в растворе снижается до 4 г/дм³, а потери никеля не превышают 10% от исходного количества. Концентрация никеля в растворе после сорбции на ионите Lewatit TP207 составляла 0,023 г/дм³, что соответствует извлечению 97,3 %. При использовании ионита Lewatit TP220 концентрация никеля в растворе после сорбции составляла 0,013 г/дм³, что соответствует извлечению 98,4%.

VANADIUM REMOVAL FROM MINING DITCH EFFLUENT USING IRON-BASED SORBENTS

Zhang R., Leiviskä T.

University of Oulu, Chemical Process Engineering, Oulu, Finland, e-mail: tiina.leiviska@oulu.fi

Abstract. Mining ditch effluent sampled from a closed mining site was investigated for vanadium(V) removal through sorption by using four iron sorbents: poorly crystallized akaganéite (GEH 101), ferric oxyhydroxide with some goethite (CFH-12), ferric groundwater treatment residual (GWTR), and GTWR-modified peat (GWTR-Peat). All four sorbents efficiently removed vanadium from the studied effluent. Their performance was slightly affected by the properties of the materials.

Introduction. As vanadium is one of the most valuable metals in industry and vanadium(V) ions are considered to be toxic species, vanadium sorption has been widely studied. Iron materials are excellent sorbents due to their strong chemical affinities for various water pollutants, their large specific surface area, and possibility of reuse.

Iron materials contain hydroxyl groups, which can form complexes with various ions [3, 6]. Several iron materials such as akaganéite [2], amorphous iron hydroxide [2, 4], zerovalent iron [1, 5], and Fe-loaded peat [7] have been used for the removal of vanadium from water.

Although various sorbents have achieved excellent vanadium sorption capacities, it has been rarely studied how sorbents cope with the challenges of real effluents, i.e., in the presence of multiple ions.

This study investigated the vanadium removal from mining ditch effluent collected from the former Mustavaara vanadium mine in Finland. The main goal was to compare the efficiency of different iron sorbents in batch and column mode. Sorbents included two commercial iron sorbents, iron waste sludge from groundwater treatment, and iron-modified peat.

Efficiency of iron sorbents. The two commercial sorbents used were CFH-12 (Kemira Oyj) and GEH 101 (GEH Wasserchemie). CFH-12 is granulated ferric oxyhydroxide that also contains some goethite and gypsum. GEH 101 is ferric hydroxide containing akaganéite (β -FeOOH) and ferrihydrite. Ferric groundwater treatment residual (GWTR) was collected from a groundwater treatment plant. GWTR-modified peat (GWTR-Peat) was prepared according to our previous study [7].

Mining ditch effluent was sampled from a closed vanadium mine site (Mustavaara, Finland). The pH values of the effluent were 7.0 and 7.8, and the vanadium concentration was 4.66 and 6.85 mg/L for the first and second sampling times, respectively.

The influence of dosage and time were studied by shaking the sorbent with the effluent sample in a plastic bottle, after which the sample was centrifuged. The supernatant was separated and sent for residual

vanadium analysis using ICP-OES. Detailed water analysis was carried out on the selected samples. All batch sorption experiments were run in duplicate.

Three sorbents (CFH-12, GEH 101, and GWTR-Peat) were selected for the fixed-bed column studies.

The column (inner diameter 19 mm; height 30 cm) was first packed with quartz followed by filling with a certain amount of the sorbent and quartz to the top. The mining ditch effluent was pumped from the bottom to top at a flow rate of 2.6–2.7 mL/min. In comparison, CFH-12 was also studied in column mode using a synthetic vanadium solution (5 mg/L).

All of the sorbents proved to be efficient for vanadium removal from real effluent. However, the sorbent dosage and contact time had a crucial impact on the sorption performance. Vanadium removal efficiency improved with increasing dosage and contact time. GWTR performed slightly better than the other three materials when using the lower dosage (1 g/L) and lower contact time (1 h).

The higher efficiency was probably related to the powder form of the GWTR and thus its greater surface area. Each sorbent also removed iron and aluminum from the mining ditch effluent. Reaching equilibrium was slow with all the sorbents, which was in agreement with our previous work performed with synthetic vanadium solutions [2, 7].

The kinetic data followed the pseudo-second order model. All the selected sorbents performed well in the column studies, while GEH 101 presented slightly better performance than CFH-12 and GWTR-peat. When comparing the efficiency of CFH-12 using synthetic vanadium solution and real mining ditch effluent, the breakthrough point was observed later with the synthetic solution.

Further optimization (bed depth, flow rate) can be performed to improve the performance. The experimental data was reasonably fitted with the Thomas and Belter models.

This study showed that all the selected iron-based sorbents efficiently removed vanadium from real mining effluent. The performance was affected to some extent by the properties of the sorbents, such as surface area, porosity, mineralogy, and Fe content. This study also confirmed that iron waste material can be regarded as a potential sorbent for the treatment of mining effluents.

Acknowledgments. The research has been conducted as part of the VanProd project “Innovation for Enhanced Production of Vanadium from Waste Streams in the Nordic Region,” funded by the European Union program Interreg Nord 2014–2020 and the Regional Council of Lapland.

References

1. Bello A., Leiviskä T., Zhang R., Tanskanen J., Maziarz P., Matusik J., Bhatnagar A. (2019) Synthesis of zerovalent iron from water treatment residue as a conjugate with kaolin and its application for vanadium removal. *J. Hazard. Mater.* 374: 372–381.
2. Leiviskä T., Leskelä T., Tanskanen J. (2019) Effect of alkali regeneration on pore characteristics and performance of ferric oxyhydroxide and akaganéite sorbents. *J. Water Process Eng.* 31: 100838.
3. Liu H, Chen T, Chang J, Zou X, Frost RL. (2013) The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal. *J. Colloid Interface Sci.* 398: 88–94.
4. Naeem A, Westerhoff P, Mustafa S. (2007) Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Res.* 41: 1596–1602.
5. Yayayürük AE & Yayayürük O. (2017) Adsorptive performance of nanosized zero-valent iron for V(V) removal from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92.
6. Zelmanov G & Semiat R. (2015) The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe+3) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. *J. Water Process Eng.* 5: 143–152.
7. Zhang R, Leiviskä T, Tanskanen J, Gao BY & Yue Q. (2019) Utilization of ferric groundwater treatment residuals for inorganic-organic hybrid biosorbent preparation and its use for vanadium removal. *Chem. Eng. J.* 361: 680–689.

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОКСИДНОЙ ОСНОВЕ ПО ПЛАТИНОВЫМ МЕТАЛЛАМ

Кшуманева Е.С., Касиков А.Г.

Обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Анатиты, Россия, e-mail: e.kshumaneva@ksc.ru

Abstract. Research has been carried out on the hydrochloride processing of intermediate products of the Kola MMC on an oxide basis. A method has been developed for obtaining 80% of platinum metal concentrates from Nickel powder hydrochlorination residues.

Как отмечал И.Н. Плаксин, начиная с середины прошлого века медно-никелевое сырье стало основным источником в мире для получения платиновых металлов (ПМ) [1]. При переработке медного и никелевого сырья в АО «Кольская ГМК» в значительных количествах благородные металлы концентрируются в ряде промежуточных продуктов на оксидной основе: в пылях от плавки никелевых анодов (ПНА), остатках водного выщелачивания пыли КС (ОКС), в камерном продукте флотации медных шламов (КПШ), в остатках производства меди по схеме обжиг-выщелачивание-электроэкстракция (ОВМ) и остатках гидрохлорирования никелевого порошка (ОВН) [2, 3]. Поскольку содержание ПМ в указанных материалах на порядок ниже, чем в электролитных шламах, их направляют в оборот (обжиг/плавка), что, как следствие, приводит к их частичным потерям.

Основными фазовыми составляющими таких промежуточных продуктов являются оксид никеля (NiO) и/или феррит никеля (NiFe₂O₄). Гидрометаллургическая переработка указанных оборотных материалов, может способствовать повышению извлечения ценных компонентов и снижению энергозатрат.

Гидрохлоридные технологии имеют ряд преимуществ как при извлечении, так и при разделении металлов, поскольку позволяют увеличить скорость протекающих реакций, получать концентрированные растворы и использовать эффективные процессы для разделения металлов и получения конечных продуктов, такие как жидкостная экстракция органическими растворителями [4, 5].

Известны многочисленные системы выщелачивания рудного и вторичного сырья, а также техногенных полупродуктов, содержащих благородных металлов, в хлоридной среде в присутствии окислителей, таких как газообразный Cl₂, H₂O₂, HNO₃, NaClO и Ca(ClO)₂ [6].

Для получения кондиционных концентратов ПМ рассмотрены два направления гидрохимического обогащения остатков переделов медно-никелевого производства на основе оксидов никеля. Первое – селективное извлечение цветных металлов при выщелачивании HCl с концентрированием платиновых металлов в твердом остатке и последующее извлечение ПМ из них при окислительном выщелачивании в системе NaCl-NaClO-HCl; второе – прямое селективное извлечение ПМ в раствор при окислительном выщелачивании в системах Cl₂/Cl⁻ и NaCl-NaClO-HCl с последующим концентрированием из раствора известными методами и направлением твердых остатков, содержащих основные металлы, или растворов от их переработки в действующее производство.

Химический состав исследованных образцов представлен в таблице. Данные рентгенофазового, минералогического и микронзондового анализов показали, что состав ПНА представлен четырьмя основными составляющими: бунзенином (NiO) – 50÷60 %, силикатным стеклом условного состава (Si,Mg,Fe,Al)O₂ – 20÷30 %, металлическим никелем – 5÷10 % и графитом 3-5 %. Остальные фазы (шлак, магнетит, шпинели, оксиды железа, селен, металлическая медь, халькопирит спек) присутствуют в небольшом количестве в форме агломератов или в виде единичных зерен.

Таблица - Химический и фазовый состав исследованных образцов

№ п/п	Образец	Основные компоненты, масс. %					Основные фазы
		ΣPt	Ni	Co	Cu	Fe	
1	ПНА	0.03	44.4	1.5	10.4	3.8	NiO, Ni, Ni ₂ O ₃
2	ПКС		68.0	1.4	2.5	2.0	NiO, Ni, SiO ₂
3	КПШ	0.07	57.1	0.3	1.3	1.1	NiO, SiO ₂
4	ОВМ	0.01	25.3	1.0	8.3	35.7	NiFe ₂ O ₄ , NiO
5	ОВН	0.70	51.0	2.4	0.6	8.0	NiO, Ni ₂ O ₃

В состав ПКС после водного выщелачивания и удаления селена входит 85% NiO и 10% силикатов. Камерный продукт (КПШ) (~ 75-80% NiO) содержит оксид кремния и силикаты. Содержание магния и алюминия в камерном продукте составляет 8.3% и 3.8%, соответственно. Для фазового состава образцов ОВМ и ОВН характерно присутствие помимо бунзенита феррита никеля, NiFe₂O₄, ~75% и 16%, соответственно. Содержание ПМ в исследованных промежуточных продуктах колеблется от 100 до 7000 г/т.

При растворении никельсодержащих оксидов из исследованных образцов в HCl изучено влияние концентрации кислоты (1÷8 моль/л HCl), температуры (50÷110°C), продолжительности процесса (15÷300 минут), массы твердого образца в растворе (50÷350 г/л) и введения в процесс восстановителя в виде металлического никеля на извлечение контролируемых элементов.

Установлено, что основными параметрами, влияющими на полноту извлечения контролируемых элементов в раствор, являются концентрация кислоты и температура процесса. Причем максимальные извлечения всех составляющих достигаются только при крайних изученных значениях. Исключение составляет образец 2 (ПКС), для которого определяющим параметром является продолжительность процесса, поскольку по данным минералогического анализа частицы оксида никеля капсулируются силикатами, и через 60 минут процесс растворения начинает лимитироваться диффузией растворителя к их поверхности.

Повышение содержания твердого в пульпе от 50 до 350 г/л с целью оптимизации расхода HCl приводит к снижению извлечения по каждому из компонентов на 5-10 % и для получения аналогичного результата требует увеличения продолжительности процесса от 1.5 до 5 ч.

В процессе выщелачивания образцов в HCl подавляющая часть платиновых металлов концентрируется в твердом остатке, однако, при высокой её концентрации наблюдается заметный переход в раствор ПМ (>10%). Проведение растворения образцов в восстановительных условиях (окислительно-восстановительный потенциал раствора (отн. Ag/AgCl) ≤200 мВ) с расходом восстановителя не более 20 масс.% от массы исходного образца позволяет избежать перехода ПМ в раствор, и одновременно увеличить скорость и полноту растворения шпинелей (Ni,Me)Fe₂O₄ и (Me)Fe₂O₄ (где Me = Cu,Co), содержащихся в образцах 4 (ОВМ) и 5 (ОВК), соответственно. При этом переход ПМ в раствор для всех образцов не превышал 0.005 %, а их суммарная концентрация в растворе не превышала 0.005 мг/л.

Последующая очистка никелевых растворов (110 г/л Ni, 0.1÷1.0 г/л Co, 1÷30 г/л Cu, 1÷20 г/л Fe) от примесей экстракцией с применением органической смеси (30 об.% ТиОА, 20 об.% октанол, 50 об.% эскайд) при О:В = 1:1 и времени контакта 2 минуты за 1 ступень позволяет получить рафинаты, содержащие не более 0.5 г/л Fe. Присутствие силикатов и оксида кремния в некоторых образцах не дает возможности получить кондиционные концентраты ПМ для последующей переработки.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение прямого извлечения ПМ из образца ОВН, концентрация ПМ в котором выше, чем в других образцах, с использованием системы NaCl/NaClO/HCl при ОВП = 1000 мВ.

Установлено, что при температуре 80°C, концентрации 100 г/л NaCl и pH = 1.5÷4.0 за 3 ч извлечение Pd и Pt в раствор составляет 99%, каждого, при этом Rh переходит в раствор только на 69%, а извлечение Ni, Co и Fe не превышает 1%, каждого. Растворение меди в зависимости от условий составляет 10-20%.

Поскольку одним из основных параметров, влияющих на полноту извлечения ПМ в раствор, является pH среды, как с точки зрения устойчивости окисляющих форм Cl₂/HClO/ClO⁻, так и относительно образования комплексов ПМ и/или их гидролиза в исследованных системах, изучение поведения, в частности Rh и Au, требует дальнейших исследований. При цементации ПМ металлическим Fe из растворов окислительного выщелачивания нами получен концентрат с содержанием 80% ПМ.

На основании проведенных исследований можно предложить следующую двухступенчатую технологическую схему переработки остатков различных переделов медно-никелевого производства на основе оксидов никеля:

- первая ступень – выщелачивание исследованных образцов в относительно мягких условиях (70-80°C, 8 моль/л Cl⁻/HCl) для перевода большей части цветных металлов в раствор с высокой концентрацией хлоридного для последующей эффективной очистки раствора хлорида никеля от примесей методом жидкостной экстракции;
- вторая ступень – окислительное выщелачивание остатков от первой ступени в системе NaCl/NaClO/HCl с получением растворов ПМ и их концентратов из полученных растворов известными методами, например, цементацией.

Список использованных источников

1. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов М. «Металлургиздат» 1958 .
2. Касиков А.Г., Хомченко О.Ф., Скороходов В.И. и др. Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» // Цветные металлы. 1996. № 7. С. 16-20.
3. Келлер В.В., Волчек К.М., Беседовский С.Г. и др. Разработка технологий получения концентратов благородных металлов из промпродуктов Кольской ГМК // Цветные металлы. 2013. № 10. С. 56-60.
4. Harris G.B. Making use of chloride chemistry for improved metals extraction processes // Hydrometallurgy 2014. Proceedings of the 7th International symposium on hydrometallurgy symposium on hydrometallurgy. Victoria, British Columbia, Canada. 2014. V. I. P. 171-184.
5. Sole K., Ferron C.J. A Review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum group elements, highlighting recent process innovations // SGS Minerals Services Technical Paper. 2002-03.
6. Harjanto S., Cao Y., Shibayama A., Naitoh I., and ect. Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions // Materials Transactions. 2006. V. 47, N. 1. P. 129-135.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛЬСКОЙ ГМК

Дьякова Л.В., Касиков А.Г.

Обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, г. Апатиты, Россия, e-mail: l.diakova@ksc.ru

Abstract. The results of nickel extraction by liquid extraction from sulfate-chloride solutions of olama MMC with neodecanoic acid in sodium form are presented. Extensive laboratory tests of the conversion of a sulfate-chloride solution into a pure nickel sulfate solution were carried out, from which a reactive $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt containing 21.8% Ni and less than 0.01% impurities was isolated during crystallization.

В промышленности широко востребованы соединения никеля, например, его соли. Особым спросом в последнее время пользуется сульфат никеля, который является прекурсором при производстве электродных материалов [1].

В АО «Кольская ГМК для получения сульфата никеля можно использовать очищенные от железа, меди и кобальта электролиты, поступающие на получение катодного никеля. Однако эти растворы не могут применяться для получения чистого сульфата никеля путем их выпарки, так как содержат значительное количество ионов хлора и натрия, а также борную кислоту, кальций и магний.

Разделение никеля и примесей возможно осуществить двумя способами-произвести удаление примесей из сульфатного никелевого раствора или селективно извлечь сам никель.

Поскольку удаление некоторых примесей (например, натрия) практически невозможно, осуществляли селективную экстракцию никеля с целью получения чистых растворов сульфата никеля.

В качестве исходного раствора для проведения экстракции применяли никелевый раствор Кольской ГМК состава, г/л: 67.1- Ni; 0.12- Mg; 13.0- Na; 0.27- В; 0.3- Са; мг/л: 0.2-Сo, 1.4-Сu, 0.2-Fe, 34.7- Cl, 81.5-SO₄. Экстрагентом служила синтетическая разветвленная третичная C₁₀ карбоновая кислота, представляющая собой смесь изомеров – неodeкановая кислота (Versatic10), которая нашла применение для извлечения никеля из солевых растворов [2,3].

Для определения оптимальных условий процесса катионообменной экстракции определена концентрация неodeкановой кислоты в экстракционной смеси, степень перевода кислоты в Na⁺-форму и соотношение фаз. Учтена и вязкость экстрактов, которая оказывает значительное влияние на гидродинамику экстракционного процесса.

На основании проведенных исследований в качестве экстрагента применяли 30%-ый раствор неodeкановой кислоты в инертном разбавителе Shellsol 2046 с добавкой 5% смеси спиртов C₈ - C₁₀, которые служили модификаторами для устранения третьей фазы. Для получения чистого раствора сульфата никеля в непрерывном режиме проведены испытания на лабораторном экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник. Принципиальная схема экстракционного каскада представлена на рисунке.

Экстракция никеля осуществлялась на 2-х ступенях каскада, для промывки экстракта на трех ступенях и реэкстракции на двух ступенях использовали растворы H₂SO₄, (концентрации 0.15 моль/л и 1.8 моль/л, соответственно).

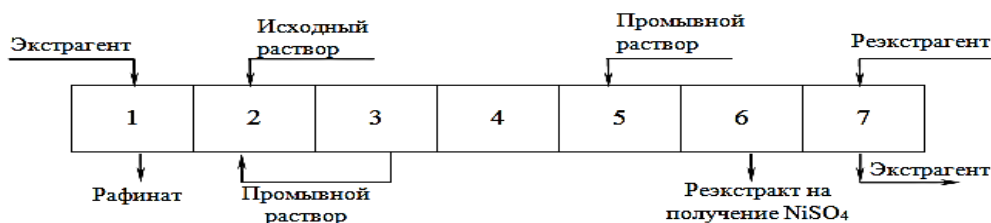


Рисунок. Схема экстракционного извлечения никеля на каскаде экстракторов: 1, 2 - камеры экстракции, 3-5 - камеры промывки, 6-7 - камеры реэкстракции

Из данных, приведенных в таблице, следует, что в указанных режимах при экстракционном извлечении никеля из сульфатно-хлоридного раствора получается чистый никелевый реэкстракт, содержащий <0,001 г/л примесей.

Высокая степень разделения никеля и натрия достигалась за счет того, что экстракция никеля велась при его постоянном избытке и в экстракт извлекалось только около 50 % никеля. Реэкстракт (водная фаза) после подкисления серной кислотой с целью снижения растворимости органических веществ, контактирования с растворителем Shellsol при O:B=1:1 и дополнительной глубокой очистки на угле направлялся на выпарку и далее - на кристаллизацию сульфата никеля.

Таблица - Распределение элементов по ступеням экстракционного каскада при экстракции никеля 30% Versatic10, Na⁺-форма.

Ступени процесса		Содержание элемента, г/л						
		Ni	Na	Ca	Fe	B	Mg	Cl
Экстракция	1	39.8	24.0	0.40	<0.001	0.28	0.13	31.9
	2	61.5	13.1	0.40	<0.001	0.27	0.14	27.6
Промывка	3	17.2	0.65	0.016	<0.001	0.015	0.006	0.48
	4	19.7	-	-	-	-	-	0.10
	5	23.0	-	-	-	-	-	0.02
Реэкстракция	6	82.5	0.001	<0.001	0.001	0.003	<0.001	<0.001
	7	4.12	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001

Сульфат никеля, представляющий собой готовую продукцию, содержащий 21.8% Ni и менее 0.01% примесей, соответствовал по содержанию примесей реактивной соли сульфата никеля марки х.ч.

Список использованных источников

1. Корнеев С.И. Никель и электромобиль-совместные проекты // Цветные металлы. 2018. №7. С.19-26.
2. Jaaskelainen E., Paatero E. Properties of the ammonium form of Versatic 10 in a liquid-liquid extraction system // Hydrometallurgy. 1999. V.51. P. 47-71.
3. Jaaskelainen E., Paatero E. Characterisation of organic phase species in the extraction of nickel by pre-neutralised Versatic 10 // Hydrometallurgy. 2000. V. 55. P. 181-200.
4. Sole K. C. The Evolution of Cobalt-Nickel Separation and Purification Technologies: Fifty Years of Solvent Extraction and Ion Exchange. Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. 2018. PP. 1167-1191.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ

Наумов К.Д., Лобанов В.Г.

*ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия,
e-mail: naumov.konstantin@urfu.ru*

Abstract. The regularities of electrochemical production of zinc powders from alkaline solutions at different Zn, NaOH and current densities are studied. Physical properties of the obtained powders are determined.

Рост интереса к гидрометаллургическим технологиям переработки вторичных и техногенных цинксодержащих продуктов посредством выщелачивания в щелочных средах поднимает вопрос возможных методов получения металлического цинка или иных товарных продуктов из образующихся растворов. Одним из возможных способов завершения технологической цепочки является производство цинковых порошков методом электроосаждения из растворов выщелачивания. В частности, при выщелачивании техногенных цинксодержащих продуктов в растворах NaOH цинк переходит в анионную форму. По этой причине, а также за счёт применения высоких плотностей тока удаётся осаждать цинк из растворов в виде мелкодисперсных порошков. Изучение свойств таких порошков необходимо для развития гидрометаллургического метода переработки техногенных продуктов.

Получение цинковых порошков и определение их свойств проводили при изменении условий электроэкстракции (концентрация Zn и NaOH в растворе, плотность тока). Установлено, что увеличение концентрации цинка ведёт к увеличению средней величины зерен образующихся зародышей и уменьшению удельной поверхности цинкового порошка. Увеличение концентрации щелочи, в свою очередь, даёт обратный эффект (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 - Показатели средней крупности частиц и удельной поверхности полученных порошков при изменении концентрации цинка в электролите ($C_{\text{NaOH}} = 300 \text{ г/дм}^3$, $j = 1500 \text{ А/м}^2$)

C_{Zn} , г/дм ³	30	35	40	45	50
$D_{\text{ср.}}$, мкм	68	73	81	89	121
$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	2.15	2.00	1.87	1.66	1.40

Таблица 2 - Показатели средней крупности частиц и удельной поверхности полученных порошков при изменении концентрации щелочи в электролите ($C_{\text{Zn}} = 30 \text{ г/дм}^3$, $j = 1500 \text{ А/м}^2$)

C_{NaOH} , г/дм ³	200	250	300	350	400
$D_{\text{ср.}}$, мкм	87	76	68	65	59
$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	1.69	1.95	2.15	2.25	2.30

Из полученных данных следует, что чем мельче размер частиц получаемых порошков, тем выше их удельная площадь поверхности. Установленный диапазон значений удельной поверхности для исследованных порошков в 1.2-2 раза выше, чем у сферических цинковых порошков крупностью 10 мкм, получаемых методом дистилляции расплава. Высокая удельная поверхность обеспечивается дендритной формой электролизных порошков. Насыпная плотность полученных порошков коррелирует с их средним размером частиц. Насыпная плотность меняется от 0.61 г/см³ до 0.75 г/см³ при уменьшении средней крупности с 121 мкм до 68 мкм. К сравнению, насыпная плотность сферических порошков, применяемых в различных отраслях промышленности в настоящее время составляет 2.45-2.6 г/см³.

Гораздо больший эффект в изменении физических свойств порошков даёт варьирование плотности тока. Так, при снижении плотности тока ниже 500 А/м² наблюдалось образование крупных чешуйчатых осадков; по мере увеличения плотности тока с 500 А/м² до 3000 А/м² крупность осадка снижалась; свыше 3000 А/м² значительного уменьшения крупности не происходило (таблица 3).

Таблица 3 - Показатели средней крупности частиц и удельной поверхности полученных порошков при изменении плотности тока ($C_{\text{Zn}} = 40 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{NaOH}} = 300 \text{ г/дм}^3$)

j , А/м ²	750	1500	2500	3000	3500
$D_{\text{ср.}}$, мкм	104	81	63	49	47
$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	1.54	1.87	2.23	2.43	2.45

Таким образом, для получения цинковых порошков, обладающих высокой удельной площадью поверхности, которые могут найти применение в процессах цементации цветных и благородных металлов, следует снижать концентрацию цинка, увеличивать концентрацию щелочи и увеличивать плотность тока. Однако необходимо иметь ввиду, что снижение концентрации цинка и увеличение плотности тока неизбежно ведёт к снижению выхода по току. Для выбора оптимального режима получения цинкового порошка следует также учитывать показатели энергетической эффективности процесса.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОТ ЖЕЛЕЗА ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Соколов А.Ю., Касиков А.Г., Багрова Е.Г.

Обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, Россия, e-mail: aiu.sokolov@ksc.ru

Abstract. The extraction of iron(III) from sulfuric acid solutions of di-2-ethylhexylphosphoric acid was investigated. The optimal extraction conditions were determined. The possibility of extracting iron(III) from a solution of copper electrolyte was established.

Электрохимическое осаждение является одним из наиболее распространенных способов получения меди из сульфатного электролита, который получается при растворении медных анодов или при растворении оксида меди [1]. Наиболее нежелательной примесью в электролите является железо. В связи с тем, что оно обладает переменной валентностью, в ходе электролиза на аноде происходит окисление железа до Fe^{3+} , а на катоде – восстановление до Fe^{2+} . Кроме того, $Fe_2(SO_4)_3$ вызывает химическое растворение уже осажденной меди, а также дополнительную коррозию оборудования. С ростом концентрации меди в растворе также снижается качество катодного металла. Поэтому содержание железа в исходных растворах стремятся поддерживать не более $1,5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ [2].

В целях снижения концентрации железа в электролите его часть отсекают из общего потока и направляют на переработку. Существуют разные способы утилизации отработанных медных электролитов. Так, например, возможно получение черного никелевого купороса из электролита после его обезжелезивания и упарки [3, 4]. В АО «Кольская ГМК» в настоящее время используют отсечной раствор после цинкоочистки вместо чистой серной кислоты в никелевом производстве [5].

На многих предприятиях, занимающихся переработкой вторичного сырья для получения меди, производят полную нейтрализацию отсечного электролита известью, в результате которой образуется кальциевый кек, содержащий никель и медь. Однако основным недостатком метода является вывод части меди из основного производства, что ведет к снижению производительности. Снизить объем электролита, выводимого на утилизацию, возможно при проведении его очистки от примеси железа с использованием жидкостной экстракции.

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) является одним из наиболее распространенных экстрагентов для извлечения железа(III). Однако чистая Д2ЭГФК плохо экстрагирует железо(III) из сернокислых растворов [6].

Экстракционная способность Д2ЭГФК возрастает при добавлении модификаторов, например, аминов [7]. В тоже время наличие в Д2ЭГФК примесей моно-2-этилгексилфосфорной кислоты создает синергетический эффект, и техническая кислота, содержащая 65% Д2ЭГФК, проявляет повышенную экстракционную способность по отношению к железу(III) [8].

Целью работы было установление оптимальных условий извлечения железа(III) из сернокислых растворов и апробирование экстрагента для железоочистки медного электролита. В ходе работы изучено влияние температуры процесса и концентрации экстрагента в инертном алифатическом разбавителе на извлечение железа(III) из сернокислого раствора (таблица 1).

Установлено, что экстракция протекает более полно при повышенной температуре и концентрации Д2ЭГФК 30%. Однако при такой концентрации экстрагента в инертном разбавителе затруднена его регенерация, поэтому в дальнейшем использовали 20%-ный раствор экстрагента. Установлено влияние концентрации серной кислоты на извлечение железа(III) (рисунок). Так, степень

извлечения постепенно уменьшается с ростом концентрации H_2SO_4 до 2 моль·дм⁻³ и выходит на плато при дальнейшем увеличении концентрации до 6 моль·дм⁻³.

Таблица 1 – Влияние концентрации Д2ЭГФК и температуры на извлечение железа(III) из раствора серной кислоты, содержащего 2 моль·дм⁻³ H_2SO_4 и 2,35 г·дм⁻³ Fe(III) при О:В=1:1

Концентрация экстрагента, об.%	Температура процесса, °С			
	20		50	
	Остаточная концентрация	Извлечение, %	Остаточная концентрация	Извлечение, %
10	0,75	68,0	0,61	74,0
15	0,65	76,6	0,22	90,6
20	0,41	82,6	0,11	95,3
30	0,12	94,9	0,02	98,7

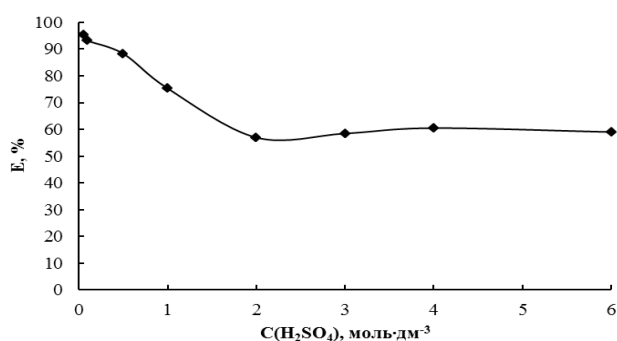


Рисунок. Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения Fe(III). $C(Fe^{3+}) = 5,6$ г·дм⁻³, $C(Д2ЭГФК) = 20$ об.%, $O:V = 1:1$, $t = 25$ °С, $\tau = 5$ мин.

При изучении зависимости экстракционной способности Д2ЭГФК от состава инертного разбавителя в качестве исходного раствора использовался медный электролит, полученный при переработке вторичного медьсодержащего сырья. Количественное окисление железа проводилось концентрированной перекисью водорода. Установлено, что ароматические соединения подавляют извлечение железа(III) (таблица 2).

Также выявлено, что при указанных условиях не происходит соэкстракция цинка. При дальнейшем изучении экстракционной очистки медного электролита от железа установлено, что после его полного окисления до Fe(III), степень извлечения превысила 99% на одной ступени при О:В = 2:1, 50°С и $\tau = 5$ мин.

Таблица 2 – Изучение влияния состава инертного разбавителя при экстракции железа(III) из медного электролита состава, г·дм⁻³: Cu – 42,24, Ni – 10,35, Zn – 5,47, Fe – 1,46, SO_4^{2-} – 216. $C(Д2ЭГФК) = 20$ об.%, $O:V = 1:1$, $t = 25$ °С, $\tau = 5$ мин

Разбавитель	E(Fe), %	E(Zn), %	$\beta(Fe/Zn)$
Ароматический (Solvesso 150 ND)	56,2	0,05	2323
Алифатический (додекан)	77,4	0,13	2641

В ходе изучения способов регенерации экстрагента установлено, что железо(III) реэкстрагируется соляной кислотой концентрацией 6 моль·дм⁻³. В ходе реэкстракции при соотношении О:В = 1:1, концентрации железа(III) в экстракте 1,13 г·дм⁻³, $t = 25$ °С и $\tau = 5$ мин, на первой ступени в реэкстракт переходит более 70% Fe(III).

Таким образом, раствор Д2ЭГФК в инертном разбавителе является эффективным экстрагентом для очистки серноокислых растворов и медного электролита от железа. Регенерация экстрагента возможна соляной кислотой.

Список использованных источников

1. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 440 с.
2. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Металлургия, 1974.

3. Садыков Р.Р., Шульга Е.В., Петров А.Ф., Котухов С.Б. Нейтрализация медно-никелевых сернокислых растворов медного завода // Цветные металлы. 2015. № 6.
4. Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф., Набойченко С.С. Получение солей сульфата меди и никеля сернокислого на ОАО «Уралэлектромедь». – Екатеринбург: УрГУ, 2015.
5. Захаров А.В., Мальц И.Э., Хомченко О.А. и др. Освоение экстракционных технологий в АО «Кольская ГМК» при производстве кобальта и меди // Цветные металлы. – 2013. – № 10. – С. 51-55.
6. Le T., Xiao B., Ju S., Peng J., Jiang F. Separation of indium from impurities in T-type microreactor with D2EHPA // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 183. – pp. 79-86.
7. Yu S., Chen J. Synergistic extraction of ferric iron is sulfate solutions by tertiary amine and 2-ethylhexyl-2-ethylhexylphosphoric acid (HENEHP) or dialkylphosphonic acid // Hydrometallurgy. – 1989. – Vol. 22. – pp. 183-192.
8. Касиков А.Г., Соколов А.Ю., Багрова Е.Г. Экстракционное извлечение железа из растворов медно-никелевого производства // Тезисы докладов VI Всерос. конф.с межд. участием «Техническая химия. От теории к практике». Пермь 2019. С. 133.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЗЭ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРОВСКИТА

Мудрук Н.В., Николаев А.И., Дрогобужская С.В.

Обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, г. Апатиты, Россия, e-mail: n.mudruk@ksc.ru

Abstract. REE extraction with tributyl phosphate (TBP) from acid solutions obtained after decomposition of perovskite concentrate with nitric acid was studied. The distribution of REE of the cerium and yttrium groups has been studied. The conditions of the effective extraction of REE with simultaneous decrease of impurity content in the extracts have been found.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) нашли широкое применение в высокотехнологичных отраслях техники и промышленности. Благодаря своим уникальным свойствам, РЗЭ используются в электронике, производстве люминесцентных материалов и разнообразных сплавов для постоянных магнитов [1-3]. Находят применение как соединения индивидуальных элементов, так и смеси различных РЗЭ – например, в качестве комплексных лигатур или полировочных композитов.

В настоящее время существует множество разнообразных органических соединений, используемых для экстракционного выделения РЗЭ из растворов, которые относятся к таким классам экстрагентов, как кислотные, нейтральные и основные [4]. При экстракции из нитратных растворов трибутилфосфатом (ТБФ) РЗЭ и HNO_3 практически полностью переходят в органическую фазу за счёт присутствия высаливателей, в роли которых могут выступать нитраты Ca и Na [7]. В работе [8] изучалось выделение и разделение РЗЭ экстракцией из нитратных растворов, получаемых от переработки такого сырья, как бастнезит и монацит.

На рисунке 1 приведены изотермы экстракции индивидуальных элементов.

Насыщение экстрагента идёт от концентраций 160-180 г/л по Ln_2O_3 и по молекулярному весу соответствует экстрагируемому комплексу $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$. Изотермы экстракции свидетельствуют о возможности эффективного извлечения РЗЭ. Разделение элементов данным методом возможно при концентрации РЗЭ в водной фазе свыше 300 г/л. В области низких концентраций изотермы, по видимому, носят линейный характер.

Целью настоящей работы являлось изучение распределения РЗЭ при экстракции из технологических растворов после вскрытия перовскитового концентрата (ПК) азотной кислотой. Особенностью раствора являются низкие концентрации изучаемых элементов на фоне высоких содержаний кальция и железа. Изучение распределения РЗЭ и примесных элементов, а также U и Th, присутствующих в растворе, позволит разработать способ выделения ценных элементов из подобных технологических растворов с одновременной очисткой от примесей.

Объектом исследования был выбран раствор, полученный после вскрытия ПК азотной кислотой [6]. Содержание HNO_3 в исследуемом растворе составляло 8.2 моль/л. Экстракцию проводили в стеклянных делительных воронках, время перемешивания составляло 15 мин, время расслаивания – 2

ч. В экспериментах варьировали соотношение объемов фаз ($V_{org}:V_{aq}$). В качестве экстрагента использовали ТБФ, для рекстракции использовали раствор HNO_3 3М при соотношении объемов фаз $V_{org}:V_{aq} = 1:3$. Реагенты имели квалификацию: HNO_3 – ч.д.а., ТБФ – ч. Определение содержаний элементов проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оснащенный динамической реакционной ячейкой ELAN 9000 KRC-e (PerkinElmer, USA) с системой лазерного пробоотбора UR 266 MACRk (NewWaveResearch, UK).

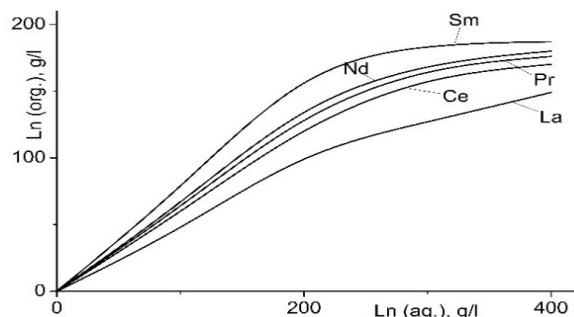


Рисунок 1. Изотермы экстракции РЗЭ из нитратных растворов

Зависимость извлечений элементов от соотношения объемов фаз $V_{org}:V_{aq}$ показали, что с увеличением доли органической фазы от 0.5 до 3 извлечения РЗЭ цериевой группы значительно возрастает, как и экстракция элементов иттриевой группы за исключением экстракции Lu, которая не зависит от объема ТБФ и достигает значений 92-94% (таблица).

Экстракция Th и U также не зависит от увеличения доли органической фазы и достигает значений 99,98-99,99% для обоих элементов при всех выбранных значениях $V_{org}:V_{aq}$. Столь высокие извлечения РЗЭ при сравнительно невысоких концентрациях элементов в исходном технологическом растворе объясняются повышенным содержанием HNO_3 и высаливающим действием нитрата Ca.

Таблица – Степени извлечения элементов из раствора при различных соотношениях $V_{org}:V_{aq}$

Элемент	Извлечения элементов при $V_{org}:V_{aq}$				Элемент	Извлечения элементов при $V_{org}:V_{aq}$			
	0.5:1	1:1	2:1	3:1		0.5:1	1:1	2:1	3:1
Ca	29.08	27.23	35.25	39.88	Ho	55.00	68.43	80.62	86.89
Fe	23.40	25.43	32.04	31.22	Er	11.13	19.89	53.10	70.56
Y	65.80	68.89	75.74	80.97	Tm	11.80	43.97	71.55	76.28
La	10.07	37.38	53.64	76.40	Yb	39.71	54.11	65.34	71.67
Ce	23.90	40.37	55.14	75.87	Lu	92.80	91.96	93.58	94.13
Pr	12.08	22.62	54.46	73.30	Th	99.97	99.97	99.98	99.99
Nd	16.18	29.37	61.94	72.88	U	99.99	99.99	99.99	99.99
Sm	19.01	36.34	70.35	83.43	Na	18.18	22.72	36.36	36.36
Eu	32.19	42.63	71.97	83.74	Ti	16.92	21.54	35.38	35.38
Gd	10.62	21.82	52.52	71.55	Al	10.64	21.07	35.10	40.12
Tb	11.23	17.52	53.86	72.67	Mg	10.04	15.33	30.09	36.36
Dy	10.82	19.84	53.59	70.80					

Исходя из полученных данных, можно заключить, что для отделения U, Th и суммы РЗЭ от примесей Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg необходимо трёхкратное увеличение доли органической фазы по отношению к водной фазе. Практически полное удаление Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg из раствора может быть достигнуто с увеличением количества ступеней экстракции, которое может быть рассчитано по формуле Крэмсера [5].

На рисунке 2 приведены коэффициенты распределения элементов и зависимость от их порядкового номера. Наблюдаемые коэффициенты разделения при таких величинах D малы, что не позволяет использовать ТБФ для разделения групп или выделения отдельных элементов (за исключением Lu, для которого $D_{Lu/Ln} > 2.4$ и достигает значения 11.1 по отношению к La). Результаты, полученные в ходе работы, позволяют говорить об успешном применении ТБФ в качестве экстрагента для выделения РЗЭ из нитратных растворов и их очистки от Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg. Выбор соотношения

водной и органической фаз и увеличение количества ступеней экстракции позволяют очистить технологический раствор от данных примесей.

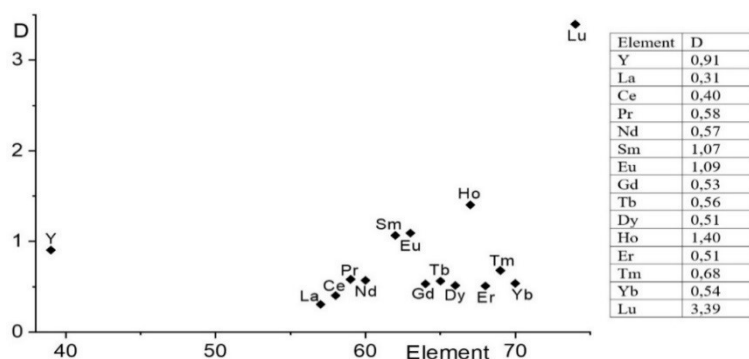


Рисунок 2. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от их порядкового номера при экстракции ТБФ из нитратных растворов от переработки ПК ($V_{org}:V_{aq} = 3:1$)

Изучен состав раствора после вскрытия перовскита азотной кислотой и экстракция РЗЭ из данного раствора с помощью ТБФ. ТБФ может служить экстрагентом для выделения суммы РЗЭ из подобных нитратных растворов с их одновременной очисткой от примесей Ca, Fe, Na, Ti, Al, Mg. Повышенное содержание кальция в технологическом растворе является фактором, способствующим высоким значениям извлечений РЗЭ, т.к. нитраты кальция выступают в роли высаливателя при данном процессе. Расчёт коэффициентов разделения РЗЭ свидетельствует о том, что при данных условиях возможно извлечение суммы РЗЭ из растворов без одновременной возможности их разделения.

Список использованных источников

1. Brown D., Ma B.-M., Chen Z. Developments in the Processing and Properties of NdFeB-Type Permanent Magnets // ChemInform. 2003. Т. 34. № 11. С. 27709.
2. Nazarov M., Noh D.Y. Rare earth double activated phosphors for different applications // J. Rare Earths. 2010. Т. 28. № SUPPL. 1. С. 1–11.
3. Rapaport A. ect. Review of the Properties of Up-Conversion Phosphors for New Emissive Displays // J. Disp. Technol. 2006. Т. 2. № 1. С. 68–78.
4. Rydberg J., Cox M., Musikas C. C.G.R. Solvent Extraction Principles and Practice. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
5. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. : М: Изд. иностр. лит., 1962. 258 с.
6. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Петров В.Б. и др. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента //Цветные металлы. 2017. Т.5.
7. Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Сергеева С.Д. и др. Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита: Апатиты: КНЦ РАН, 1997. 104 с.
8. Лебедев В.Н., Белокосков В.И., Корпусов Г.В. и др. Р.А.В. Изучение распределения редкоземельных элементов при выделении концентратов из их смеси экстракцией трибутилфосфатом. Л.: Наука, 1983. С. 74–79.

ELECTRODEPOSITION OF INDIUM USING PROTONATED BETAINIUM BIS-(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE IONIC LIQUID

Avchukir Kh.¹, Burkitbayeva B.D.¹, Tassibekov Kh.S.^{1,2}, Nauryzbayev M.K.¹

¹ Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: khaisa.avchukir@cjhma.kz

² Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Abstract. High economic importance of indium production allows increasing of indium market in the world, and shows ability to growth from 5% to 10% annually. If take into account the global demand for primary indium, that varies from 600 to 800 tonnes per year, the growth of 10% necessitates development of alternative technologies of the indium recovery from secondary rough materials [1].

In this reason, the development of green technologies on indium recovering and purification is important issue of rare metal manufacture of nowadays. The ability to regenerate, incombustibility, wide window of electrochemical stability as well as air- and water-stability makes low temperature ionic liquids perspective electrolyte for electrochemical deposition (ECD) of metals. In this work protonated betainium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid (IL) have been used for electrodeposition of indium on glassy carbon electrode (GCE). Above mentioned IL was used as selective extraction agent on indium extraction from model solutions and demonstrated high separation ratio due to formation of stable complexes betainium with In^{3+} ions [2-4]. This effect can be applied in electrochemical refining of indium and would provide high purity of cathodic deposited indium.

As we know, current technologies of indium purification are complex and requires numerous stages before ECD of indium, such as primary extraction, sorption purification of electrolyte and chemical deposition. Using betainium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid gives opportunity to combine high selective dissolution with electrodeposition. However, betainium based ILs less studied and lack of information about ECD of indium from this ILs explains importance of this work.

Electrochemical reduction of indium on GCE (Metrohm™) from $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ IL have been investigated in three-electrode electrochemical cell by cyclic voltammetry and chronoamperometry methods using the potentiostat/galvanostats Bio-Logic VSP 300. All electrochemical experiments were performed in the $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ IL containing $0.1 \text{ mol l}^{-1} [\text{Inbet}_3][\text{Tf}_2\text{N}]_3$ complex salt at 80°C . Synthesis of $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid have been realized from aqueous solutions according to method given in the literature [5].

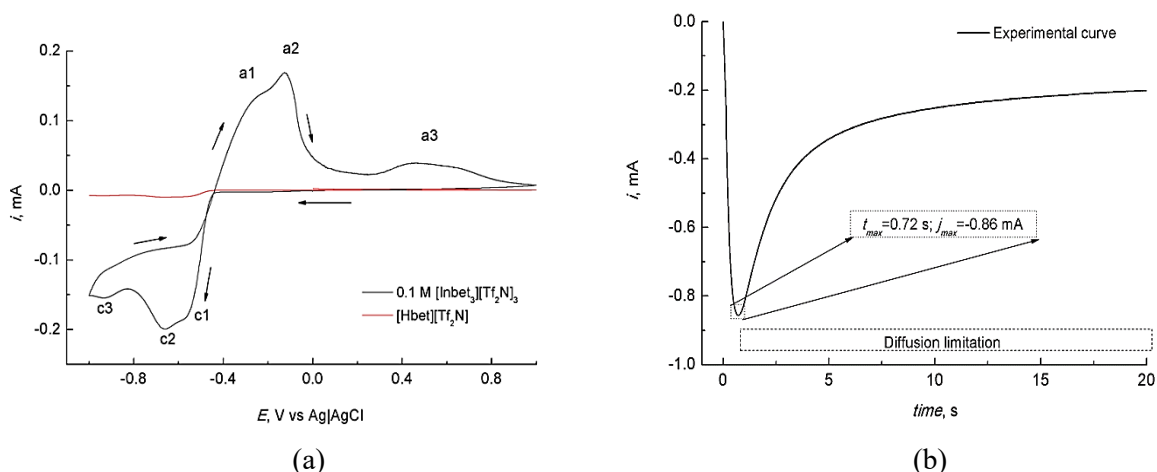


Figure 1. (a) Voltammograms obtained at 80°C , in $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ IL containing $0.1 \text{ M } [\text{Inbet}_3][\text{Tf}_2\text{N}]_3$ for GCE at scan rate = 10 mV/s ; (b) Current transients obtained at 80°C for ECD of indium on a GCE in a $[\text{Inbet}_3][\text{Tf}_2\text{N}]_3$ IL solution, at $E = -0.9 \text{ V}$

The cyclic voltammogram of the discharge-ionization process of indium are shown in Fig. 1 (a). We can assume that the cathodic current in C1 and C2 is mainly due to the reduction of In^{3+} ions to indium metal. Electroreduction of indium from IL solutions can be represented as follows: $\text{In}(\text{bet})_3^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}^0 + 3\text{bet}$

The limiting stage of the electrode process was established by varying a scan rate of the applied potential ($5\text{--}160 \text{ mVs}^{-1}$) and the cathodic peak (C2) current density (j_p) rises with increasing of scan rate (ν). The dependence of j_p versus $\nu^{1/2}$ affords calculation of the diffusion coefficient of Inbet^{3+} ions by using Randles-Sevcik equation and it is equal to $4.93 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Strong linearity of j_p vs. $\nu^{1/2}$ curve shows diffusion limitation of the electroreduction process. Also, potentiostatic current transient of indium electroreduction at $E = -0.9 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-$ is plotted in Fig. 1 (b).

According to chronoamperometric study at $E = -0.4 \text{ V}$ cathodic current was not observed; at potentials equal -0.5 V or higher the cathodic current density increases due to the formation of new active centers of growth. For example, at $E = -0.9 \text{ V}$ (Fig. 1 (b)) after having reached a maximum the cathodic current decreases towards the limiting diffusion current. From the results shown in Fig. 1 (b), the dependence of current density from the square root of the measuring time was plotted. The diffusion coefficient calculated on the basis of Cottrell law, from the slope of the above mentioned linear dependence has a value of $5.86 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, and in excellent agreement with the result of cyclic voltammetry.

The mechanism of indium nucleation have been studied using the chronoamperometric data. Main characteristics of electrochemical phase formation process: nucleation rate – AN , saturation nucleus density –

N_s and average grain radius (r_{av}) of indium deposits for 3D progressive nucleation with diffusion control were calculated from the maximum values of the t_{max} , j_{max} of the current transients, according to the well-known equations based the theoretical models of nucleation developed by Scharifker and Hills (table) [6].

Table - Calculated values of the AN , N and r_{av} for different overpotentials at 80 °C.

E , V (vs. Ag AgCl, Cl ⁻)	AN , $10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	N_s , 10^5 cm^{-2}	r_{av} , μm
-0.5	0.393	3.34	30.6
-0.6	0.939	5.17	24.6
-0.7	3.282	9.57	18.0
-0.8	13.973	19.95	12.5
-0.9	84.924	49.17	8.0

The analysis of current transients, using theoretical nucleation models, showed that the electrodeposition of indium in agreement with three-dimensional progressive nucleation under diffusion control.

Table shows positive effect of overpotential to the nucleation rate and the density of active sites. This leads to a decrease in the average grain radius of the electrodeposited indium. In conclusion, we would like to say that the possibility of indium electrodeposition from protonated betainium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid was shown first in this work and presence of dense indium deposits on glassy carbon electrode confirmed by EDX and SEM analysis.

References

1. Ciacci, Luca, et al. "Backlighting the European indium recycling potentials." *Journal of Industrial Ecology* 23.2 (2019): 426-437.
2. T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, K. Binnemans, Homogeneous liquid–liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid, *The journal of physical chemistry letters*. 4(2013) 1659-1663
3. Vander Hoogerstraete, Tom, Bieke Onghena, and Koen Binnemans. "Homogeneous liquid–liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid." *The journal of physical chemistry letters* 4.10 (2013): 1659-1663.
4. Volia, M. F., et al. "Indium and thallium extraction into betainium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid from aqueous hydrochloric acid media." *New Journal of Chemistry* 44.6 (2020): 2527-2537.
5. P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, K. Binnemans, Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2006), 20978-20992
6. Avchukir, Khaisa, et al. "Influence of tetrabutylammonium chloride on the electrodeposition of indium from chloride solution on a glassy carbon electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 842 (2019): 176-183.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРОШЕНИЯ ШТАБЕЛЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Воробьев А.Е.¹, Чекушина Т.В.², Тчаро Х.¹, Воробьев К.А.¹

¹ ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия

² ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия, council-ras@bk.ru

Abstract. The efficiency of operation of heap leaching facilities is determined by the characteristics and indicators of their irrigation. Irrigation of stacks is carried out using various technological solutions. The article substantiates the main factors that determine the effectiveness of irrigation pile leaching.

Эффективность эксплуатации объектов кучного выщелачивания (КВ) во-многом определяется характеристиками и показателями их орошения. Орошение штабелей КВ осуществляется с применением различных технологических растворов, причем реагенты варьируются в зависимости от вида извлекаемых из руд металлов. Так, для извлечения золота и серебра применяют преимущественно цианид натрия (NaCN) или цианид калия (KCN) концентрацией 0,01–0,05 %, меди, никеля, урана и др. – серную кислоту (H₂SO₄).

Главным требованием к оросительной системе является обеспечение равномерности (однородности) кусков выщелачиваемой руды по всему штабелю КВ.

В процессе распределения технологических растворов на поверхности штабеля руды наибольший контакт получают относительно небольшие (20-30 мм) куски. Крупные куски, как правило, не полностью обволакиваются растворами. В этом случае контакт между кусками руды и растворами выщелачивания осуществляется путем омыwania поверхности кусков в виде струй и отдельных капель. Независимо от направления их движения, миграция растворов осуществляется из смоченных кусков до соседних кусков воздушно-сухого или влажного состояния.

Эффективность выбора системы орошения определяется с учетом экономического фактора, географических и климатических условий, ветрового усилия и скорости выпуска продуктивных растворов через основание штабеля КВ. Однако повышение экологической безопасности (в том числе, защита подземных и наземных водных ресурсов от технологических растворов) за счет исключения испарения растворов и реагентов, а также снижение воздействия атмосферных осадков является не менее важным фактором.

По виду обработки штабеля КВ применяют следующие способы подачи технологических растворов: орошение разбрызгиванием или распылением, затоплением и их рассредоточением с помощью взрыва [1]. В результате на практике кучного выщелачивания, способы подачи технологических растворов делятся на: гидростатические, фильтрационные, инфильтрационные и импульсные.

Широкое применение в геотехнологической практике нашел инфильтрационный способ, который предусматривает просачивание выщелачивающих растворов с поверхности внутрь массива штабеля КВ при неполном его насыщении под воздействием гравитационных сил, тянущих растворы вертикально вниз независимо от вида их поступления в штабель. Основным условием обеспечения инфильтрации является наличие немонолитности горных пород, т.е. присутствие в матрице массива горных пород пор, пустот и трещин самых различных формы и размера [5].

Один из альтернативных методов подачи выщелачивающих растворов, обеспечивающий повышение эффективности проникновения растворов внутри штабеля, является импульсное нагнетание - кратковременную подачу рабочих растворов под некоторым более повышенным давлением. В результате создается напряжение в виде волновых сил, способствующих образованию разветвленных трещин в массиве штабеле КВ. Чередувание циклов «смачивание – сушка» увеличивает скорость инфильтрации.

Считается, что метод объединения ирригационных и покоящихся импульсов снижает эффекты каналирования из-за выхода растворов из пор в течение остаточного цикла, что позволяет пористым капиллярным силам направить следующий импульс жидкости в кусок руды. По результатам исследования сконструированного штабеля КВ низкосортной руды было рекомендована более низкая частота его орошения или импульсное выщелачивание для улучшения процесса выщелачивания металла.

При инфильтрационном выщелачивании горная масса обрабатывается в процессе разбрызгивания рабочих растворов на ее поверхности, при затоплении (с помощью канавок, прудков или траншей) матрицы горных пород технологическими растворами, подачи их через перфорированные оросительные трубопроводы, обработки с помощью взрыва или сочетанием различных способов.

Разбрызгивание по поверхности массива – это оптимальный способ равномерного смачивания особенно при одноэтажной обработке штабеля КВ [3]. При многоэтажной обработке штабелей предусматривается прежде всего подача рабочих растворов с помощью канавок, прудков, установленных на поверхностях штабеля (на верхнем основании и / или боковых поверхностях).

Затопление обычно применяется в засушливом климате для снижения величины испарения и осуществляется путем предварительного образования неглубоких однопромежуточных канавок по всей ширине поверхности штабеля КВ. Затем в этих канавах устанавливаются перфорированные трубы 100 мм диаметром и засыпают их гравием, и на подготовленную таким образом площадку с приемным дренажем укладывают 25 мм куски руды до образования слоя мощностью 6-9 м [1]. На концах заглубленных труб соединены две параллельные трубы из поливинилхлорида диаметром 150 мм, по которым продуктивные растворы после выщелачивания направляют в приемные баки.

Выбор данного способа осуществляется при выявлении неэффективности разбрызгивания, а также при выщелачивании низкопористых штабелей. При пористости материала более 30 м/сут применение затопления приводит к перенасыщению рудного штабеля, что крайне нежелательно.

Необходимость процесса агломерации (окомкование) обусловлена снижением уровня остаточной влажности руды, что определяется до укладки штабеля кучного выщелачивания при изучении водопроницаемости дробленной до заданной крупности материала [7]. Агломерацию осуществляют путем спекания или добавления разнообразных связующих элементов (таких как портландцемент с дополнением 90 г/т руды, цианистый раствор, известь для золота, серная кислота для меди, вода и т.д.).

Все перечисленные выше мероприятия не обеспечивают полноценную эффективность интенсификации процесса КВ, предотвращение испарения технологических растворов, их разбавления, охлаждения и другие проблемы.

Список использованных источников

1. Воробьев А.Е., Каргинов К.Г., Одинцова Е.С. и др. Типизация систем орошения выщелачиваемой руды и сбора продуктивных растворов // ГИАБ, №9, 2002.
2. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Классификация штабелей кучного выщелачивания металлов // Горный журнал. 1997. № 3. С. 36-42.
3. Воробьев А.Е., Чекушина Т.В. Кучное выщелачивание металлов. С. 541-558 // В кн.: Физико-химическая геотехнология – М.: МГГУ, 2001. – 656 с.
4. Лузин Б.С. Экономические проблемы золотодобывающей промышленности. М. Ассоциация горной книги. 2002., 113 с.
5. Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. М.: АГН, 2001.
6. Шейпак А.А. Гидравлика и гидродневопривод. Часть 1. Основы механики жидкости и газа. — М.: МГИУ, 2003. — 192 с.
7. Zhengwen zeng, Reid Grigg. A Criterion for Non-Darcy Flow in Porous Media // <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11242-005-2720-3.pdf>.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПШЕНИЧНОГО ЗЕРНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИИ РЕНИЯ

*Тасибеков Х.С., Бекишев Ж.Ж., Злобина Е.В., Исмаилова А.Г., Кишибаев К.К., Токпаев Р.Р.,
Атчабарова А.А., Наурызбаев М.К.*

Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Abstract. Production of activated carbon on the basis of waste of wheat processing. The main adsorption characteristics of activated carbon are determined. The effectiveness of new coal sorbents for the extraction of rhenium is shown.

Рений, один из самых редких и наиболее рассеянных металлических элементов, который уже давно получил широкое промышленное применение, обладает свойствами, превосходно подходящими для применения в качестве тугоплавкого металла, в качестве легирующего элемента, в высокотемпературных термopарах, в компонентах электроники, а также в качестве катализатора в нефтепереработке [1]. Рений не встречается в своем естественном или чистом виде, а только в сочетании с другими элементами, и никаких собственных минералов рения еще не выявлено [1, 2]. Коммерческий рений в настоящее время получают в Казахстане из медных, свинцовых, урановых, молибденовых и полиметаллических концентратов добываемых в Центральном, Восточном и Южном Казахстане. Из-за большого количества рений-содержащего сырья наша страна является крупнейшим производителем рения из первичных минеральных ресурсов среди стран Евразийского таможенного союза и пятым по величине производителем рения в мире (5% от мирового производства) [3-7].

Рений получают в Казахстане в виде перрената аммония из растворов меди, молибдена и свинца [8-9]. Сорбционные и ионообменные методы широко используются для извлечения перренат-ионов из больших объемов многокомпонентных сульфатных, нитратных, хлоридных растворов и промышленных сточных вод, полученных при выщелачивании концентратов и продуктов их переработки, а также из других отходов с использованием импортных активированных углей на основе каменноугольной смолы [10], растительного сырья [11] и синтетических анионитов.

Целью данной работы является получение активированных углей на основе отходов переработки пшеничного зерна (ОППЗ) и использование данных сорбентов в статической сорбции рения из модельных растворов.

Материалы и методы

Получение активированных углей на основе ОППЗ. К влажному первичному сырью добавляли рассчитанное количество порошка нитрата аммония (3, 5 и 7% масс. - NH_4NO_3). Полученную смесь подвергали карбонизации в инертной атмосфере аргона путем плавного нагрева смеси до температуры 750 °С (скорость подъема температуры 15-20 °С/мин) и с выдержкой при заданной температуре в течение 60 минут. Полученные углеродные материалы после процесса карбонизации активировали перегретым водяным паром при температуре 750 °С в течение 60 минут.

Определение адсорбционной активности по йоду [12]. Для определения адсорбционной активности по йоду 0,5 г угля встряхивали в течении 15-30 мин со 100 мл 0,1 н. раствора йода в KI, затем пробу объемом 10 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор крахмал). Йодное число рассчитывали по формуле:

$$E_1 = 12,7 \frac{(V_1 - V_2)}{m_y}$$

где V_1, V_2 – объемы 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, для титрования 10 мл исходного йодного раствора и после добавления сорбента, мл; m_y – масса образца угля, г.

Определение удельной поверхности активированных углей. Удельная поверхность исследуемых активированных углей была определена по одноточечному методу БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера) на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр», РФ.

Изучение морфологии поверхности активированных углей с помощью сканирующей электронной микроскопии. Данные о структурных характеристиках активированных углей при различном увеличении получены в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе «Quanta 200i 3D», FEI Company, США.

Исследование сорбции рения активированным углем на основе ОППЗ. В работе использовали стандартный раствор рения с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-4}$ М, который готовили растворением точной навески перрената аммония в воде. Сорбцию рения проводили в статических условиях по следующей методике. Навеску угольного сорбента помещали в широкогорлую коническую колбу, добавляли аликвотную часть раствора металла с заданным значением рН и при перемешивании (с помощью перемешивающего устройства ЭКРОС 6410М), либо без перемешивания выдерживали в течение заданного времени. Через определенные промежутки времени отбирали аликвотные части раствора, в которых определяли концентрацию металла. Концентрацию ионов водорода контролировали с помощью иономера 160МИ со стеклянным комбинированным электродом ЭСЛ-43-07, который стандартизировали по буферным растворам. Содержание рения в растворах определяли фотометрически по поглощению в УФ-области при $\lambda=230$ нм на спектрофотометре LEKI SS1207 UV.

Результаты и их обсуждение

В рамках проведенной работы получены активированные угли на основе отходов переработки пшеничного зерна. Проведена модификация сорбента путем импрегнирования в состав исходного сырья ОППЗ 3,0; 5,0 и 7,0% масс. NH_4NO_3 , что является оптимальным условием химической модификации получаемого активированного угля. Определены основные адсорбционные характеристики активированных углей, такие как: удельная поверхность, адсорбционная активность по йоду. Изучена морфология поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. Модификация активированного угля 7% масс. нитратом аммония с последующей карбонизацией и активацией, позволила добиться высокой удельной поверхности – 213 м²/г и адсорбционной активности по йоду – 53,74 %.

АУ-7 также показал высокую сорбционную активность в процессе статической сорбции рения из модельных растворов: извлечение – 99%, широкий интервал значений рН 2-8, время сорбции 1-1,5 ч.). Установлено, что увеличение соотношения Т:Ж более чем 1:100 приводит к уменьшению степени извлечения рения. Полученные изотермы сорбции рения в области низких концентраций металла подчиняются закону Ленгмюра, коэффициенты корреляции близки к 1, что может свидетельствовать об ионообменном механизме сорбции.

Список использованных источников

1. R.U. King, in: D.A. Brobst, W.P. Pratt (Eds.). United States mineral resources. Geological survey professional paper, U.S. Government Printing Office, Washington, 1973. Iss. 820.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007.
3. E. Safirova. The Mineral Industry of Kazakhstan. U.S. Geological survey minerals yearbook: 2013, 2016. P. 1-13.
4. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. ect. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan //Hydrometallurgy. 2011. Vol. 109. №1-2.
5. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2002. V. 63. № 1. P. 55-63.
6. Абишева З.С., Загородняя А.Н. Вклад Института металлургии и обогащения руд в организацию производства рения и осмия-187 в Казахстане // Вестник Московского института тонкой химической технологии. 2013. Вып. 8. № 3.
7. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Букуров Т.Н. и др. Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе // Цветные металлы. 2003. № 6.
8. Исабаев С.М., Ким В.А., Кузгибекова Х.М. и др. Сорбционные способы извлечения рения из ренийсвинцовосодержащих продуктов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Том 6. Выпуск 6.
9. Пономарева Е.И., Загородняя А.Н., Абишева З.С. О разработке и внедрении технологии извлечения редких дисперсных металлов из минеральных ресурсов Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. 1995. № 3.
10. I.D. Troshkina, K.Z. Naing, O.N. Ushanova, V. P'o, A.A. Abdusalomov, Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals//Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 9. P. 1419-1422.
11. Troshkina I.D., Ushanova O.N., P'o V., Mukhin V.M., Zubova I.D., Girda T.V. Rhenium sorption from sulfuric solutions by active carbons/Proceedings of Higher Schools Nonferrous Metallurgy. 2005.
12. ГОСТ 6217-74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. «Метод определения сорбционной емкости по йоду». П.4.5. «Определение прочности».

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА (VI)
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Исмаилова А.Г., Тасибеков Х.С., Рашиит Д.Р.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
e-mail: Akmaral.Ismailova@kaznu.kz*

Abstract. In this paper, the sorption of tungsten (VI) with modified carbon sorbents is investigated. It was found that the most effective sorbent is AU-3, which helps to extract metal by 98.8% from solutions at pH=2 in 30 minutes.

Вольфрам входит в число особо важных редких металлов, необходимых для производства современной техники. Интерес к этому металлу связан с его особыми физическими и химическими свойствами, востребованными при изготовлении отливок, проводников, покрытий и катализаторов, устойчивых к воздействию агрессивной среды и высокой температуре. Распространенность вольфрама в земной коре составляет 0,00013%, причём основной ареал его распространения находится в Тихом океане. В Республике Казахстан 59% месторождений вольфрама сосредоточено в Центральном Казахстане (Акмая, Аксарлы, Акшатау, Западное, Восточное Коньратское, Дальненское, Жанет, Кайракты, Караоба, Катпар), 23% – в Южном Казахстане (Агынкатты, Бугыты, Каракамыс, Карой), 12% – в Северном Казахстане (Аксоран, Баян) и 6% – в Восточном Казахстане (Верхняя Баймурза).

Вольфрам извлекается при комплексной переработке медных, молибденовых и полиметаллических руд. Его извлекают из промышленных растворов, получающихся на разных технологических стадиях преимущественно методами осаждения, экстракции и сорбции. В последнее время преобладают сорбционные методы, причем предпочтение отдается минеральным сорбентам, имеющим ряд неоспоримых преимуществ перед синтетическими смолами: доступность, селективность, простота утилизации отработанных материалов. Это увеличивает интерес к созданию

новых, эффективных сорбентов, применяемых в анализе и технологии получения металлов. Интерес представляет модифицированные угольные сорбенты, полученные в ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби.

Данные сорбенты получены карбонизацией отходов производства пшеничного зерна, модифицированы аммиачной селитрой и активированы водяным паром.

Цель работы – изучение закономерности сорбции вольфрама угольными сорбентами, модифицированными аммиачной селитрой.

В работе использовали стандартный раствор вольфрама с концентрацией 10^{-3} М, в качестве сорбентов применяли угольные сорбенты - модифицированные активированные угли - АУ-3, АУ-5 и АУ-7 (цифра указывает процентное содержание селитры при модификации). Сорбцию проводили в статических условиях, из растворов с исходной концентрацией вольфрама $1 \cdot 10^{-3}$ М, при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100. Значения рН растворов варьировали в интервале 0,5 – 6,0. Полученные результаты приведены на рисунке.

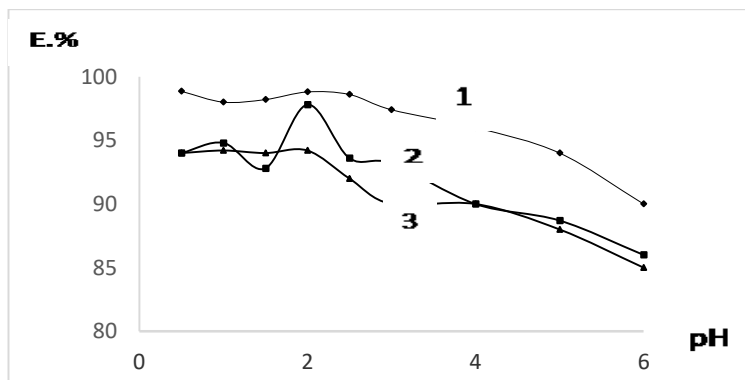


Рисунок. Влияние кислотности раствора на извлечение вольфрама угольными сорбентами:
1 – АУ-3; 2 – АУ-5; 3 – АУ-7; $C_w = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\tau = 30$ мин Т:Ж = 1:100.

Лучшие результаты получены при использовании в качестве сорбента АУ-3. Оптимальные значения кислотности водной фазы вольфрама $\text{pH} = 2 \sim 2,5$. Максимальное извлечение вольфрама достигается после 30 минут контакта фаз, и уменьшается после 2 часов. Все использованные угольные сорбенты показали хорошие результаты. Для дальнейшего практического применения для сорбции вольфрама следует использовать модифицированные активированные угли - АУ-3.

Секция «ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИАНИСТОГО НАТРИЯ

Василькова А.О., Бывальцев А.В., Хмельницкая О.Д., Войлошников Г.И.
АО «Иргиредмет», г. Иркутск, Россия, e-mail: anastasiya.perepelkina.94@mail.ru,
lab15@irgiredmet.ru, greg@irgiredmet.ru

Abstract. This article shows the results of experiments to assess the applicability of the cyanidation process in the field of ultra-low concentrations at three selected objects of different composition, and provides initial data for conducting semi-industrial tests. The complex of research shows that the technology for processing mining and metallurgical technogenic raw materials based on the use of ultra-low concentrations of sodium cyanide is promising.

Промышленные отходы горного производства представляют собой техногенные месторождения, которые являются перспективными для вовлечения их в разработку в виду высокого содержания черных, цветных, редких и благородных металлов. В настоящее время наиболее важными техногенными ресурсами для извлечения черных, цветных и благородных металлов являются огарки сернокислотного производства, получаемые на предприятиях химической промышленности, а также хвосты флотации медно-цинкового производства.

Целью исследования явилось проведение экспериментов для оценки применимости процесса цианирования в области ультранизких концентраций на трех выбранных объектах различного состава.

Первым объектом исследования явились пиритные огарки с содержанием ценных компонентов Au – 1,8-2,3 г/т, Ag – 13-22 г/т, Fe – 48,52%, Cu – 0,15-0,3%, Zn – 0,3-0,6%. Исследуемая проба представляет собой смесь оксидов, гидроксидов железа - гематита, гидрогематита, гетита, гидрогетита, менее, ярозита. В небольшом количестве присутствуют мелкие обломки кварца, сульфатов, слюдястых силикатов и тонкозернистые остатки недообоженного пирита.

Первоначально были проведены эксперименты по влиянию предварительных обработок: водной отмывки, известковой обработки с продувкой и без продувки воздуха, а также щелочной обработки на извлечение золота в цианистые растворы и расход реагентов.

Исходя из результатов выполненных исследований, в качестве предварительной обработки был выбран вариант: водная отмывка от цветных металлов с последующей известковой обработкой.

Дальнейшее осаждение меди из водных растворов проводили с помощью цементации металлическим железом, для осаждения цинка использовали Na_2CO_3 . Извлечение в товарную продукцию составило для меди – 98,5%, для цинка – 86%. Отмытый огарок исходной крупности подвергали цианированию.

Изучена зависимость извлечения золота от расхода цианида натрия в диапазоне от 0,075 до 3 кг/т.

Результаты цианирования пиритных огарков представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость извлечения золота и серебра от расхода цианида натрия при цианировании пиритного огарка исходной крупности

Расход NaCN, кг/т		Концентрация в растворе, мг/л			Содержание в кеке, г/т		Извлечение, %	
Общий	Химический	NaCN _{кон.}	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
0,075	0,02	37	0,62	1,00	1,28	16,7	42,9	8,2
0,150	0,04	76	0,59	2,81	1,23	13,5	45,1	25,8
0,3	0,16	93	0,58	3,13	1,25	13,1	44,2	28,0
3,0	2,40	400	0,70	9,20	1,25	6,0	44,2	67,0

Примечание: Ж:Т=1,5:1, продолжительность – 8 ч, Расход CaO=7,5 кг/т, pH= 10,7

При увеличении расхода цианида с 0,075 до 3 кг/т извлечение золота повышается незначительно от 42,9 до 44,2%. Более заметное влияние увеличение расхода цианида оказывает на извлечение серебра, которое повысилось с 8,2 до 67%.

Для цианирования пиритного огарка оптимальным является расход 0,15 кг/т, при котором извлечение золота составляет 45,1-48,2 %. Уменьшение расхода NaCN с 3 кг/т до 0,15 кг/т (в 20 раз) позволило снизить концентрацию цветных металлов в растворах цианирования: меди – с 50,0 мг/л до 28,6 мг/л; цинка – 15,7 мг/л до 0,029 мг/л и железа с 1,08 мг/л до <0,5 мг/л.

Второй пробой золотосодержащего техногенного сырья, на которой испытан процесс цианирования при ультранизких концентрациях цианида натрия явились лежалые хвосты медно-цинковой флотации (проба I) с содержанием Au – 0,8 г/т, Ag – 7 г/т, Fe – 17,2 %, Cu – 0,212 %, Zn – 0,207 %, исходная массовая доля класса минус 0,071 мм – 70 %. Основными минералам, слагающими пробу являются: пирит (55%), кварц (32%), полевые шпаты (плаггиоклаз) (6%), хлорит (4%), слюдисто-гидрослюдистые образования (3%).

Перед цианированием проба хвостов подвергалась отмывке от кислоты и цветных металлов в четыре стадии при Ж:Т=3:1 с последующей известковой обработкой в течение 16 ч. Расход известки составил 8 кг/т. Расход NaCN в процессе цианирования варьировался в диапазоне от 0,25 до 2,2 кг/т. Продолжительность цианирования на бутылочном агитаторе составляла 24 ч.

Извлечение золота в изученном диапазоне концентраций цианида натрия менялось от 36,6 до 46,4 %. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности ведения процесса выщелачивания данного сырья при ультранизких концентрациях цианида на уровне 0,10-0,15 г/л, что позволяет снизить расход NaCN в 1,5 раза.

Следующим объектом явились медно-цинковые хвосты флотации обогатительной фабрики (проба II), в которых Au – 1,22 г/т, Ag – 15,2 г/т, Cu – 0,13 %, Zn – 0,23 %. Проба на 38,8 % состоит из порообразующих минералов. Из них существенно преобладает кварц – 21,7 %.

Ввиду значительного окисления сульфидов и закисления продукта опыты проводили после его водной отмывки. Отмывку проводили свежей водой путём последовательного проведения циклов распульповки-сгущения-декантации. Для достижения приемлемого значения pH на уровне 10,5-11, перед цианирование проводили защелачивание (обработка CaCO₃ в течение 4 ч до pH>6), затем известковую обработку с продувкой воздухом в течение 2 ч до pH>10.

Цианирование хвостов (проба II) проводили в диапазоне 0,15-1,2 кг/т NaCN. Результаты опытов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Зависимость извлечения золота от расхода цианида натрия при цианировании хвостов флотации (проба II) исходной крупности

Расход NaCN, кг/т	Концентрация NaCN при выщелачивании, г/л	Концентрация в растворе		Содержание в кеке, г/т		Извлечение (по балансу), %	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
0,15	<0,05	0,19	0,20	0,90	15,3	24,1	1,9
0,3	<0,05	0,29	1,57	0,78	14,4	35,8	14,1
0,5	<0,05	0,30	2,00	0,83	13,8	35,2	17,9
0,8	<0,05	0,26	3,57	0,78	10,3	33,3	34,2
1,2	0,2	0,25	4,17	0,84	11,0	30,9	36,3

Опыты показали, что процесс цианирования хвостов флотации можно проводить при пониженных концентрациях (менее 0,05 г/л) и расходах NaCN без снижения показателей извлечения золота.

Для цианирования хвостов исходной крупности оптимальными условиями являются: расход NaCN – 0,3-0,5 кг/т, при этом извлечение золота составило 35,8-35,2%. Однако, в указанных режимах в условиях пониженной концентрации NaCN серебро практически не выщелачивается – его извлечение не превышает 10%. Заметное извлечение серебра на уровне 24,1-36,2 % наблюдается только при расходе NaCN свыше 0,8 кг/т.

ТЭР хвостов флотации исходной крупности методом цианирования при пониженной концентрации NaCN показали рентабельность процесса. По результатам выполненных исследований выданы исходные данные для проведения полупромышленных испытаний.

В целом, комплекс проведенных исследований свидетельствует о перспективности технологии переработки горно-металлургического техногенного сырья на основе использования ультранизких концентраций цианистого натрия.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ГЛУБОКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Броницкая Е.С., Кыджы М.В., Сычева Н.А., Ануфриева С.И., Гришаев Г.С.
ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
им. Н. М. Федоровского», г. Москва, Россия, e-mail: anufrieva.05@mail.ru

Abstract. At the present time, about 10 billion tons of waste, which is a potential source of valuable metals, had been accumulated in sludge dumps. The question of the possibilities of recycling technogenic raw materials to produce marketable products is considered had been.

В настоящее время на предприятиях горнодобывающей, металлургической, химической и других отраслей промышленности в России ежегодно складывается порядка 10 млрд. тонн отходов. Из них используется лишь 30% от общего объема. В связи с этим в отвалах и шламохранилищах происходит накопление твердых отходов, в которых суммарная ценность накопленных металлов в несколько раз превышает стоимость известных запасов их в недрах [1, 4].

В данных условиях актуальной становится задача вторичной переработки накопленных техногенных ресурсов с доизвлечением из них металлов, представленных сильно измененными минеральными комплексами.

Технологические свойства такого сырья изменяются в широких пределах и нередко имеют нивелирующие свойства (твердость, хрупкость, дробимость, измельчаемость, магнитная восприимчивость, удельный вес и др.). Как правило, переработка данного вида сырья по существующим традиционным технологиям характеризуется низкими технологическими показателями, низкой рентабельностью, следовательно, повторным образованием отходов. Для разработки схем глубокого обогащения необходимо проводить предварительную оценку эффективности применения методов глубокого обогащения с использованием современного оборудования для получения товарных концентратов.

Объектом исследования являлась технологическая проба лежалых хвостов обогащения окисленной железосодержащей руды.

Технологическая проба сложена железистыми оолитами, их обломками, обломками ожелезненного глинистого цемента (22%) и нерудными минералами (9%), представленными кварцем, карбонатами и калиевым полевым шпатом.

Главными рудными минералами являются гидроксиды железа - гетит и гидрогетит (41%). Гидроксиды железа преимущественно формируют оолиты, в меньшей степени – обломки цемента, их незначительная часть развивается по нерудным минералам. Среди рудных минералов также отмечается присутствие гематита (4%). Химический состав железной руды во многом предопределяет ее металлургическую ценность. Содержание железа (Fe) в отходах довольно значительное и составляет 35,2%, при этом содержание FeO составляет менее 0,1%, а Fe_{магн} менее 1%.

Содержание полезных примесей, таких как марганец (MnO - 1,85%), который значительно улучшает механические свойства чугуна и стали и, кроме того способствует десульфурации жидкого металла в ковшах, а также хрома (Cr₂O₃ - 0,028%), повышающих коррозионную стойкость стали, ее свариваемость и физико-механические свойства – невелико. Содержание ванадия (V) - 0,07%.

Содержание вредных примесей (S, As, Zn, Pb, P) также невелико, за исключением фосфора (P), содержание которого в отходах составляет 1,17%. Фосфор вызывает хладноломкость стали. В ходе агломерации и доменной плавки весь фосфор руды переходит в агломерат и чугун. В чугуне содержание фосфора по ГОСТ 805-95 допускается от 0,02% в высококачественном до 2% в фосфористом.

Технологические исследования по предварительной оценке применения методов глубокого обогащения для переработки техногенного железосодержащего сырья проводились с изучением: гранулометрического состава; магнитных свойств различных классов крупности; эффективности предварительного магнетизирующего обжига с последующей магнитной сепарацией; флотационных свойств. Изучение гранулярного состава и анализ распределения компонентов по классам крупности показал, что материал крупностью -2+0,3 мм представляет собой *железосодержащий концентрат*, содержащий 50% Fe; 1,13% P и 0,07% V при выходе от руды 24,64% и извлечения 34,79; 24,7 и 22,57% соответственно. В настоящее время концентраты обогащения оолитовых бурых железняков считаются кондиционными при содержании Fe в них 48-49% [2-3].

Магнитный анализ мелкодисперсных классов крупностью $-0,3+0,044$ мм показал, что при напряженности магнитного поля 700 мТл выделяются магнитные фракции с содержанием Fe > 50%, суммарный выход которых составил 4,55% при извлечении от руды 4,89%.

Из результатов высокоинтенсивной полиградиентной сепарации шламов крупностью $-0,044+0$ мм, проведенной в широком диапазоне величин напряженности магнитного поля, следует, что концентрации железа не происходит в какой-либо определенной фракции, что свидетельствует о низкой контрастности руды по магнитным свойствам. Это обусловлено наличием в материале большого количества глинистых минералов, железистых пленок на минеральных поверхностях, что затрудняет проведение селективной магнитной сепарации и концентрации железа в конкретном продукте.

Выявлены оптимальные параметры обжига, обуславливающие превращение слабомагнитных составляющих (гетита, гематита, гидроксидов железа) в сильномагнитный минерал – магнетит, что позволило получить положительные результаты по обжигмагнитному методу (Fe – 58,7%). Содержание фосфора (P) в концентрате составляет 1,8%.

Обжигмагнитный процесс не получил большого распространения в промышленности ввиду своей высокой стоимости. Его применение целесообразно осуществлять только в том случае, когда другие более дешевые методы обогащения (сепарация в сильном магнитном поле на полиградиентных сепараторах, гравитация, флотация или комбинация этих методов) малоэффективны.

При оценке применения флотации техногенного железосодержащего сырья было установлено, что данный метод неэффективен, т.к. позволяет повысить содержание оксида железа на лишь на 4,49% по сравнению с исходным содержанием (Fe – 35,2%). Материал слабоконтрастен по флотационным свойствам вследствие низкого содержания гематита (4%) и высокого содержания нефлотоактивных минералов – гетита и гидрогетита (41%), а также высокого содержания глин, представленных монтмориллонитом (22%), пропитанного гидроксидами железа.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о возможности получения железосодержащего концентрата из зернистого материала крупностью $-2+0,3$ мм с содержанием железа > 50% по схеме, предусматривающей промывку и классификацию материала по классу крупности 0,3 мм. Для мелкозернистого материала крупностью $-0,3+0$ мм необходимо проверить эффективность гравитационного обогащения с применением оборудования с различным принципом действия (винтовые сепараторы или шлюзы, концентрационный стол) по чисто гравитационному или гравитационно-магнитному вариантам.

Для усиления слабых контрастных магнитных свойств возможно введение операции предварительной оттирки от минерализованных пленок или магнетизирующего обжига. Укрупненные технологические испытания по чисто гравитационному и гравитационно-магнитному вариантам, вероятно, позволят повысить технологические и экономические показатели обогащения отходов керченских железных руд, представляющих ценное техногенное сырье.

Список использованных источников

1. Ануфриева С.И., Быховский Л.З., Лихникевич Е.Г. и др. Природные техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. - № 2. - С.118-121
2. Ануфриева С.И., Кыдзы М.В., Соколова В.Ни и др. Комплексные технологии обогащения и переработки бедных труднообогатимых руд черных металлов // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья». Екатеринбург, 2019. - С.170-174.
3. Кыдзы М.В., Астахова Ю.М., Броницкая Е.С. и др. Выбор метода комплексной переработки железных руд Серовского месторождения // Разведка и охрана недр. 2019. - №6 - С. 31-48
4. Шадрунова И.В., Колодежная Е.В., Артамонов А.В. и др. Обоснование способа дезинтеграции труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения-2014): материалы международного совещания. Москва, 2014. — С.105-110.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ТОНКОЗЕРНИСТЫХ ХВОСТОВ КОВДОРСКОГО ГОКА**Бармин И.С.¹, Морозов В.В.²**¹ *ОАО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим»», Москва, Россия, e-mail: igor.barmin@eurochem.ru*² *Научно-исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия, e-mail: dchmggu@mail.ru*

Abstract. The scheme and regime of preparation and flotation of the slurry product of technogenic deposit was developed, involving additives to the thickening product of sulfite-alcohol bard, soda ash and the reagent "Neonol AF 9-8" and mixture of collectors consisting of 20% FATO and 80% MD 20542.

Техногенное месторождение лежалых хвостов АО «Ковдорский ГОК» было вовлечено в переработку в 2011 г. По мере отработки месторождения обогатимость извлекаемых лежалых хвостов существенно ухудшалась. Основные потери P_2O_5 связаны с тонкими классами фосфатных минералов, извлечение которых на 25-40% меньше чем из классов средней крупности. Повышение показателей обогащения апатитсодержащих техногенных продуктов требует оптимизации режимов сгущения и флотации тонких классов апатита.

Наиболее эффективное сгущение достигается при использовании флокулянта Праестол-2540. Однако происходит неселективное сгущение с захватом в осадок тонких классов породных минералов, что не способствует последующему процессу флотации. Для повышения показателей флотации необходимо разрушить неселективные флокулы фосфатных и породообразующих минералов, для чего была предложена технология кондиционирования шламового продукта с реагентами диспергаторами, используемыми в технологическом процессе. Результатами экспериментов было показано, что эффект дефлокуляции сгущенных шламов достигается при расходах ССБ и КС 300-500 г/т. Для достижения максимального селективного дефлокулирующего эффекта также было исследовано влияние на устойчивость дисперсной фазы подачи «Неонола АФ 9-8» в операцию диспергирования сгущенных шламов вместе с ССБ и КС.

Также было исследовано применение Неонола АФ 9-8, который при расходе от 60 до 80 мг/л обеспечивает эффективное диспергирование и удаление из сгущенного продукта шламовых классов породообразующих минералов.

Разработанный режим подготовки шламов к флотации предполагает их сгущение с использованием флокулянта «Праестол- 2540», обработку сгущенного шламового продукта смесью реагентов – диспергаторов (ССБ, КС и Неонола АФ 9-8) его дополнительное сгущение с последующим объединением полученного осадка с песковой частью хвостов, их кондиционирование с собирателем и подачу на флотацию. Результаты замкнутых опытов показали, что добавки реагента смеси реагентов – диспергаторов (кальцинированная сода, ССБ, Неонол АФ-9-8) позволяет повысить извлечение P_2O_5 в концентрат и улучшить качество апатитового концентрата как при обогащении тонкозернистых, так и и сильноошламованных хвостов. Проведенные исследования позволили рекомендовать предварительное кондиционирование сгущенного продукта перед операцией флотации смеси ССБ, КС и Неонола АФ 9-8 для сильноошламованных хвостов.

Испытания режима обогащения лежалых хвостов проводились на укрупненной флотационной установке АО «Ковдорский ГОК». Для сильноошламованных песков была использована схема с последовательными операциями классификации и сгущения-обесшламливания с использованием добавок флокулянтов в процесс сгущения. Согласно выбранной схеме слив измельчения поступал на операцию классификации в гидроциклон, где отделялась песковая фракция. Слив гидроциклона направлялся в радиальный сгуститель, где с использованием флокулянта получали сгущенный продукт высокой плотности. Из сгущенного продукта после добавок реагентов диспергаторов отделялся слив, в котором концентрировались шламы породных минералов. Плотный продукт направлялся на объединенную флотацию. Результатами испытаний показана возможность снижения потерь P_2O_5 на 1,5% и повышения массовой доли P_2O_5 в концентрате на 0,33%.

Для решения задачи повышения эффективности флотации апатита была проведена апробация нового амфотерного собирателя «MD 20542» фирмы «Akzo Nobel». Результаты опытов показали, что увеличение расхода «MD 20542» до уровня 600 - 700 г/т позволило увеличить извлечение P_2O_5 и качество получаемого апатитового концентрата. При дальнейшем увеличении расхода «MD 20542» (до 1000 г/т) извлечение P_2O_5 в концентрат увеличивается незначительно и при этом снижается качество концентрата (рисунок 1).

В дальнейших замкнутых опытах применяли смесь собирателей ЖКТМ и MD 20542. Применение комбинированного собирателя позволило увеличить и выход, и качество концентрата. Так при использовании собирательной смеси, состоящей из 20 % ЖКТМ и 80 % «MD 20542», был получен концентрат с содержанием P_2O_5 37,1% при извлечении (от исходных хвостов) 46,3 %. При увеличении доли «MD 20542» в собирательной смеси до 90% повышается качество апатитового концентрата (до 37,4% P_2O_5), однако происходит существенное снижение извлечения P_2O_5 (до 38,3%). Полученные результаты позволили рекомендовать соотношение 15-20 % ЖКТМ и 80-85% «MD 20542» при суммарном расходе 800-850 г/т. Достижение задачи повышения извлечения P_2O_5 в концентрат из тонкозернистых хвостов возможно путем использования отдельного цикла флотации промпродуктов.

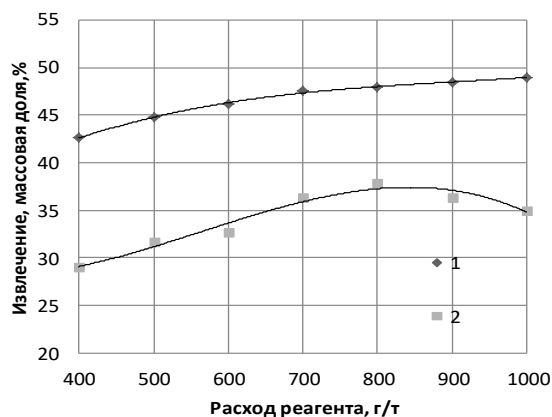


Рисунок 1. Влияние расхода собирателя «MD 20542» извлечение (1) и на массовую долю (2) P_2O_5 во флотационном концентрате

Испытанная схема флотации включала основной цикл флотации, состоящий из основной, контрольной и двух перечистных операций и промпродуктовый цикл. Промпродукты - пенный продукт контрольной флотации, камерные продукты 1 и 2 перечисток - направлялись на сгущение. Сгущенный продукт флотировался по схеме, состоящей из основной и двух перечистных операций (рисунок 2).

Таблица - Параметры и показатели обогащения ошламованных лежалых хвостов

Характеристики сырья – лежалых хвостов	
Выход кл. -0,071 мм в исходных хвостах, %	76,2-88,7
Масс.доля P_2O_5 в исходных хвостах, %	9,0-9,8
Расход реагентов, г/т питания флотации:	
Собиратель ЖКТМ	100
Собиратель «MD 20542»	730
Неонол	150
Кальцинированная сода	1000
Жидкое стекло	80
Показатели флотации	
Содержание P_2O_5 в концентрате, %	37,1
Извлечение P_2O_5 в концентрат, %	45,0

Результаты укрупненных испытаний процесса флотации с промпродуктовым циклом, приведенные в таблице, показали, что разработанная схема и технология обогащения тонких лежалых хвостов хвостохранилища, содержащих до 90 % классов менее 0,071 мм, с использованием в качестве собирателя апатита амфотерного реагента MD 20542 (Akzo Nobel) и выделением в отдельный цикл флотации промпродуктов позволяет получить кондиционный апатитовый концентрат.

Основные режимные параметры и показатели переработки демонстрируют, что разработанная схема и реагентный режим обогащения хвостов подрудковой зоны (из наиболее труднообогатимой части техногенного месторождения) позволяют достичь приемлемых результатов: извлечение P_2O_5 составило 45% (от исходного питания) а массовая доля P_2O_5 в апатитовом концентрате составила 37,1%. Полученные показатели были подтверждены при последующей промышленной эксплуатации разработанной схемы и режима флотации.

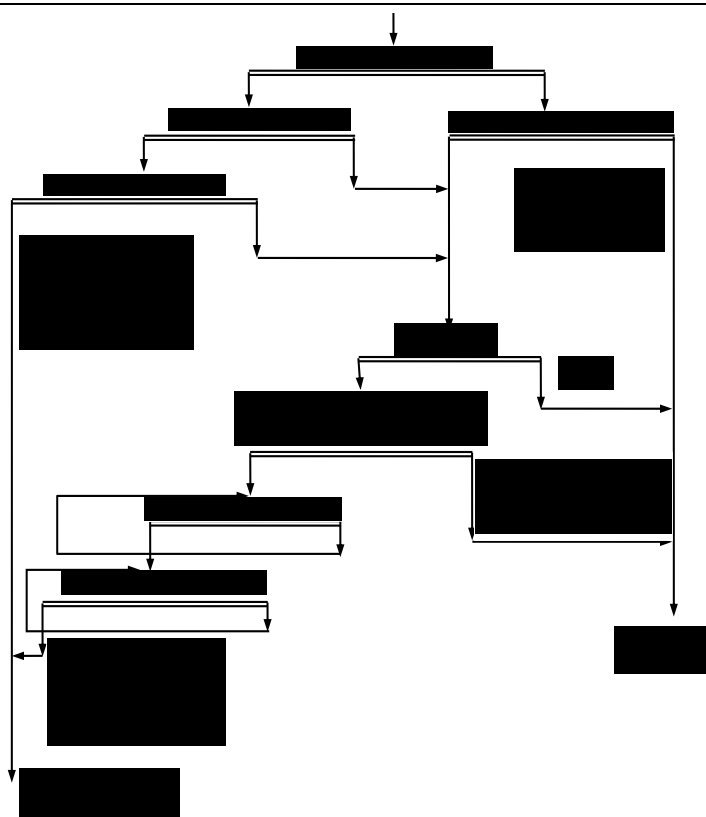


Рисунок 2. Схема обогащения тонкозернистых хвостов с промпродуктовой флотацией

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ФЛОТОМАШИН ДЛЯ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Ксенофонтов Б.С.¹, Якушкин В.П.²

¹ ФГБОУ ВО «Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана»,
Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», Москва, Россия

Abstract. The issues of flotation extraction of unburned coal from coal ash are considered in the work. It is shown that the extraction of unburned coal from coal ash depends on many factors, including the composition of the initial ash and the flotation mode. Studies have shown that under certain conditions it is possible to achieve a residual content of unburned coal in coal ash of less than five percent, which makes it possible to use such ash for cement production and use as a material for road filling.

Во всем мире увеличение объемов образования угольной золы на тепловых электростанциях приводит к негативному влиянию на окружающую среду вследствие воздействия присутствующих в золе тяжелых металлов и других вредных ингредиентов. Кроме того, складирование зольных отходов приводит к отчуждению больших площадей, включая городские территории и земли сельскохозяйственного назначения [1-2].

В последние годы практически во всех развитых странах мира зольные отходы или побочные продукты сжигания угля (ПСУ) пытаются как можно в большем объеме утилизировать, например, в 2003 году в США было использовано 38% ПСУ, а в Польше 83,7%. Одной из основных причин более полного использования ПСУ является присутствие в золе несгоревшего угля, доля которого в золе достигает 15-25%. При использовании ПСУ для получения бетонов доля несгоревшего угля не должна превышать 5%, а при строительстве дорог – 10%. В связи с указанными обстоятельствами актуальным является дополнительная обработка золы для снижения содержания в ней несгоревшего угля до 5-10% в зависимости от возможностей использования ее в данном регионе. В связи с поставленной задачей были проведены испытания в опытных условиях с использованием флотационной технологии.

На рисунке 1 представлены сравнительные данные по остаточному содержанию угля в различных пробах золы после флотационной обработки с содержанием угля в исходной пробе и с

нормативами, действующими в странах ЕЭС. В качестве реагента в процессе флотационной обработки использовался керосин с расходом 0,5 г/кг.

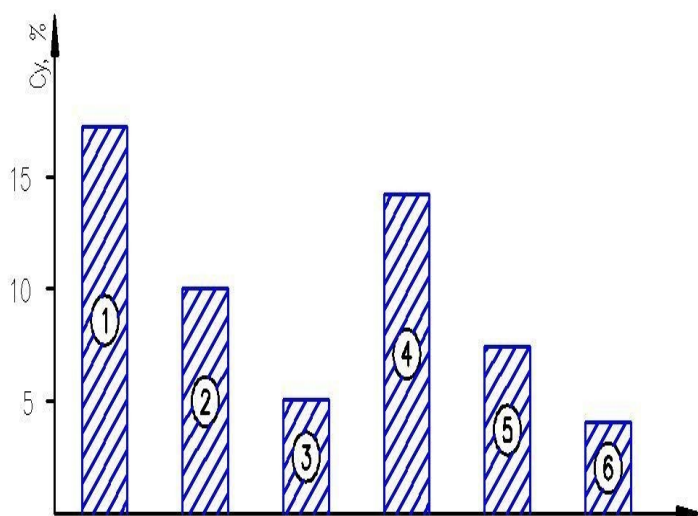


Рисунок 1. Сравнение полученных экспериментальных данных с нормативами ЕС:
 1 – среднее содержание угля в исходных образцах золы; 2 – норматив содержания угля в золе с использованием ее при строительстве дорог; 3 – норматив содержания угля в золе при использовании ее в качестве добавки в цемент или бетон; 4-6 – концентрация угля в золе после флотации соответственно в пробах из Польши, ТЭЦ-22, ТЭЦ-12

Проведенные в опытно-лабораторных условиях эксперименты позволили разработать усовершенствованный способ обработки зольных отходов [3], выбрать тип флотомашины и определить оптимальный режим флотационной обработки с оборотной системой водопользования (рисунок 2).

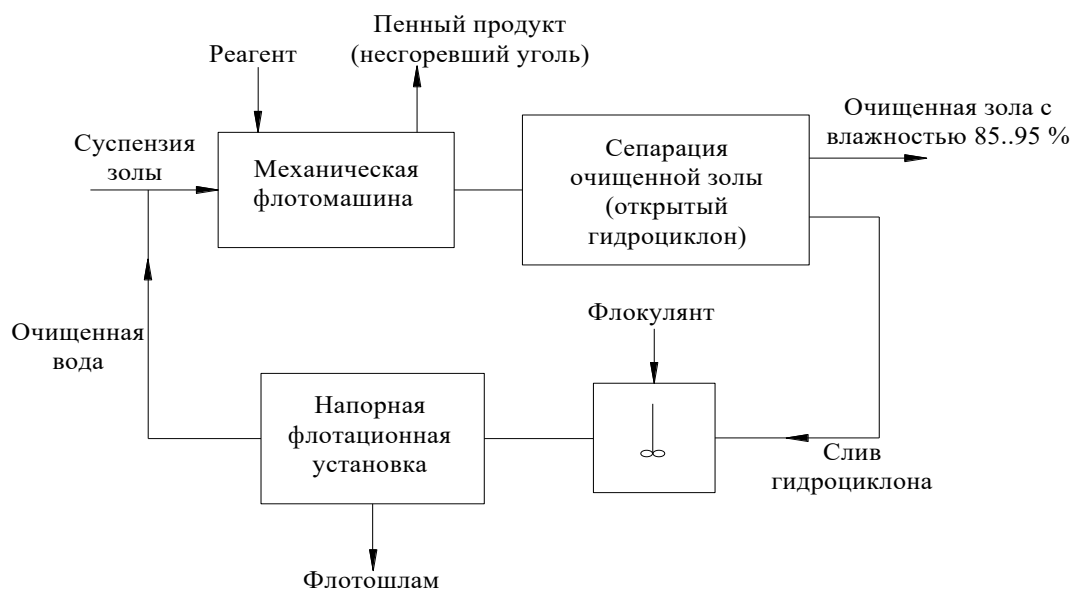


Рисунок 2. Принципиальная схема обработки зольных отходов с оборотной системой водопользования

Суть предлагаемого подхода заключается в следующем. Зольные отходы, образующиеся после сжигания угля смешивают с водой с получением тонкодисперсной суспензии, в которую вводят углеродсодержащий реагент. Флотационную обработку суспензии золы проводят в механической флотомашине с временем флотации 15-18 мин и расходом воздуха примерно 0,7-0,8 м³/м²мин.

Камерный продукт в виде очищенной зольной суспензии поступает на разделение (сепарацию) в открытый гидроциклон. При этом сгущенный продукт в виде зольного продукта с влажностью примерно 85...95% отводится на специальную складскую площадку, а слив гидроциклона обрабатывается катионоактивным флокулянт, например, типа праестола и после этого направляется на очистку в напорную флотационную установку.

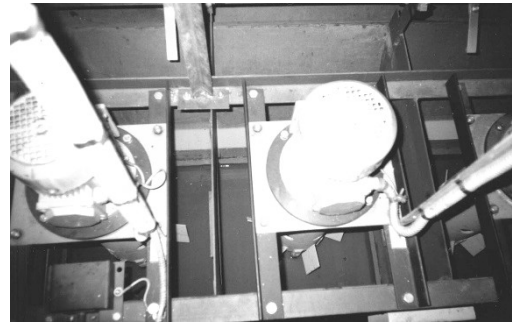
В качестве механической флотомашины наиболее подходящей для этих целей оказалась комбинированная флотационная механическая машина ФКМО-0,15 [4], общий вид которой показан на

рисунке 3. Последовательность обработки золы во флотомашине такого типа включает гомогенизацию золы с водой и реагентом (рисунок 4).

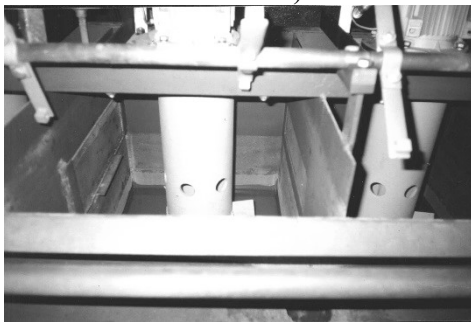
Гомогенизация золы с водой происходит в первой камере многокамерной (4 камеры) флотомашине. При этом импеллер имеет линейную скорость вращения конца лопасти импеллера примерно 4-5 м/с, что не приводит к существенному засасыванию воздуха во флотокамеру. Последнее приводит к тому что не наблюдается процесса флотации. На выходе из первой камеры в суспензию золы добавляется реагент, например, керосин. После этого обработанная суспензия поступает во вторую камеру флотомашинны.



а)



б)



в)

Рисунок 3. Флотационная механическая машина ФКМО-0,15:

а - общий вид машины, б - вид на импеллеры сверху, в - вид на импеллеры сбоку

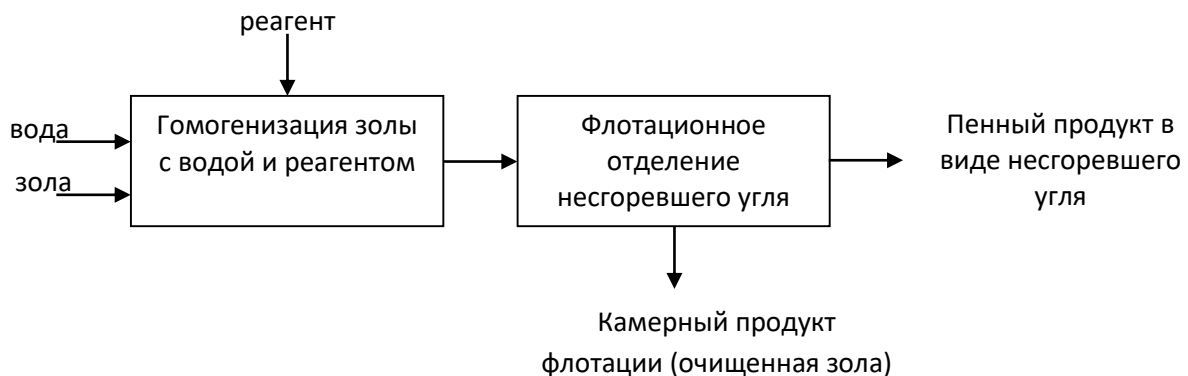


Рисунок 4. Схема процесса флотационной обработки золы

Во второй камере механической флотомашинны происходит флотационная обработка суспензии золы. В результате которой в пену выделяются частицы несгоревшего угля. Очищенная от несгоревшего угля зольная суспензия выводится из флотомашинны в виде камерного продукта. При этом очищенная зольная суспензия содержит не более 5% несгоревшего угля. Содержание угля в пенном продукте составляет примерно 12-25%. После 15-40-минутной флотационной обработки содержание несгоревшего угля в золе не превышает 5- 12%.

Для осуществления процесса флотационной обработки угольной золы с оборотной системой водопользования была использована напорная флотационная установка (рисунок 5).

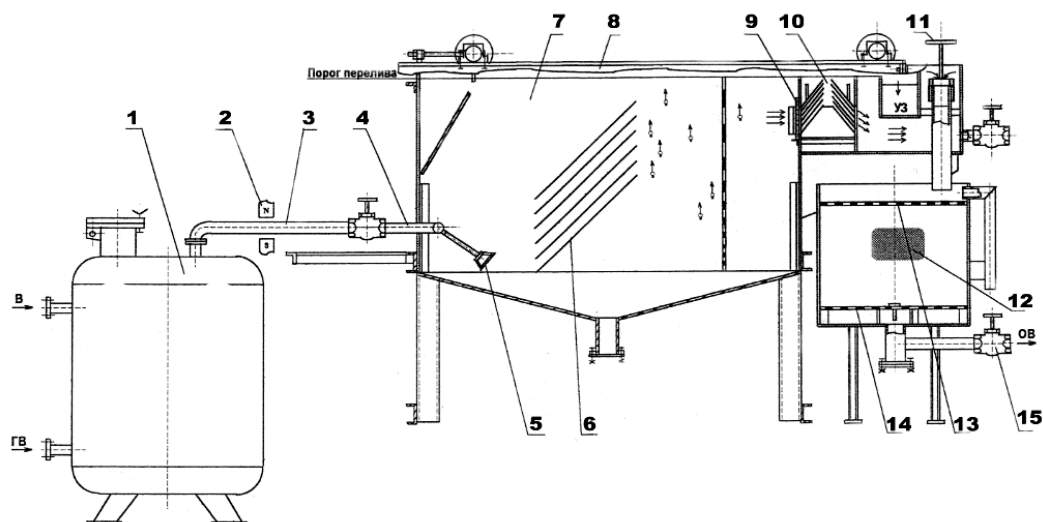


Рисунок 5. Напорная флотационная установка:

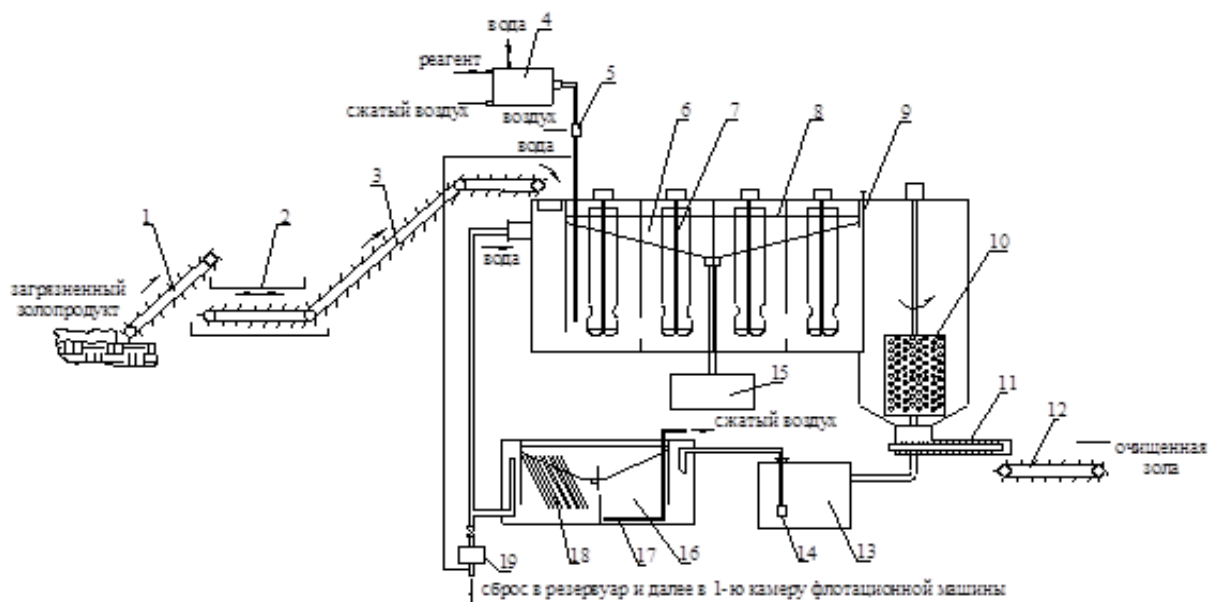
1 - напорный резервуар, 2 - узел магнитной обработки, 3 - трубопровод подачи газовой смеси, 4 - дроссельное устройство, 5 - раструб, 6 - блок тонкослойного освещения, 7 - рабочее пространство флотокамеры, 8 - пеносъемное устройство, 9 - тонкослойное устройство улавливания микропузырьков, 10 - канал вывода скоалесцированных микрофлотокомплексов, 11 - устройство регулирования уровня жидкости, 12 - адсорбционный фильтр, 13, 14 - удерживающие сетки, 15 - запорное устройство на линии вывода осветленной жидкости, в – подача грязной воды, гв – подача газозадушенного потока, ов – вывод осветленной воды, уз – вывод загрязнений в виде пенного продукта

Использование такой напорной флотационной установки позволяет получить очищенную воду с показателями по взвешенным веществам не более 5-8 мг/л, а по общему углероду соответственно 0,5-1 мг/л. Такие значения указанных показателей позволяют применить в данном процессе обратную систему водопользования. В целом, технологический процесс флотационной обработки угольной золы может быть осуществлен по схеме, показанной на рисунке 6. Отдельные элементы этой схемы проработаны на опытных объектах в промышленных условиях.

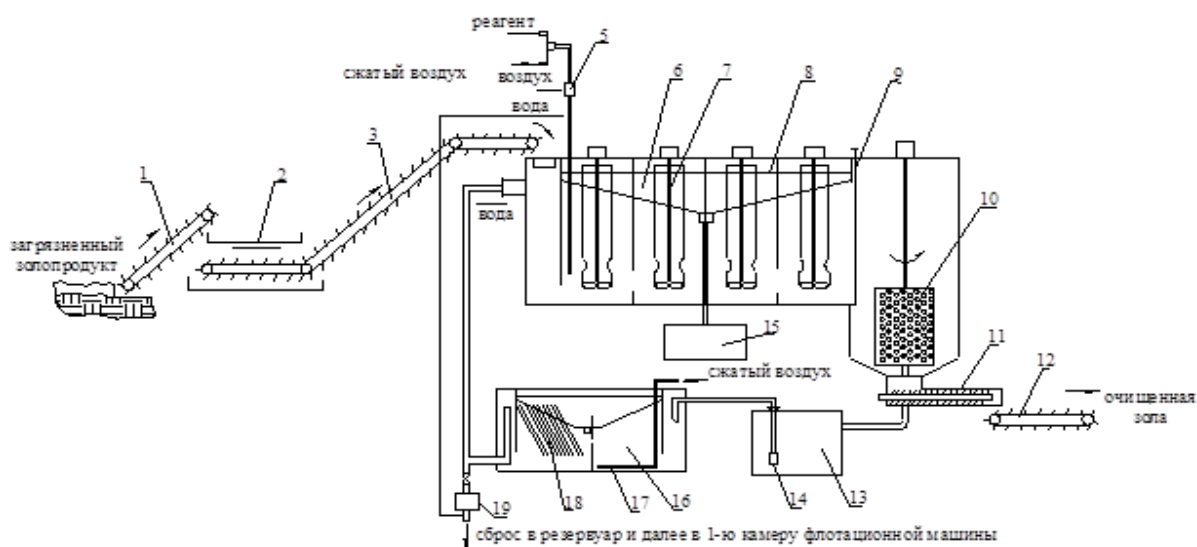
Другой вариант аппаратного оформления может быть представлен в виде грунтофлотокомбайна [5], который включает корпус, внутри которого расположены перегородки, а с внешней стороны установлены патрубки соответственно подвода рабочей жидкости, очищаемой воды и почвы, крышки, пенного желоба с патрубком отвода пенного продукта, патрубка отвода очищенной воды, шнекового сгустителя, имеющего внешний привод, причем между перегородками расположены мешалки с приводами, установленными на крышке корпуса, и при этом патрубок очищенной воды последовательно соединен трубопроводом с узлом контактной коагуляции, представленного в виде зернистого фильтра с устройством подачи реагента, выходной патрубок которого соединен с промежуточным резервуаром с погружным насосом, и далее последовательно с фильтром доочистки, и резервуаром для обеззараживания воды.

Устройство подачи реагента включает насос – дозатор плунжерного типа и загрузка фильтра доочистки включает активированный уголь и дробленый антрацит в соотношении соответственно от 5:1 до 1:3.

Предлагаемый грунтофлотокомбайн (рисунок 7) включает корпус 1, внутри которого расположены перегородки 40, между которыми установлены мешалки 41, а с внешней стороны установлены патрубки соответственно подвода рабочей жидкости 2, сточной воды 3, крышка 4, приводы мешалок 5, 6, 7, 8, пенный желоб 9 с отводом пенного продукта по трубопроводу 39, соединенного через патрубок 38 со сборником 37, патрубок отвода очищенной воды 10, соединенного трубопроводом 11 с зернистым фильтром 12, и далее через патрубок 13 трубопроводом 14 со сборником 15, с находящимся в нем насосом-дозатором 16, например, плунжерного типа.



а



б

Рисунок 6. Схема установки для обработки зольных отходов

(а – сухого зольного отхода; б – зольного отхода из системы гидрозолоудаления):

1 - устройство для забора шлама и грунта; 2 - решетка; 3 - транспортер; 4 - узел приготовления раствора реагента; 5 - узел дозирования – эжектор; 6 - механическая флотомашина; 7 - аэраторы; 8 - пенный желоб; 9 - устройство регулирования уровня суспензий; 10 - самоочищающийся фильтр; 11 - шнековый механизм; 12 - транспортер; 13 - промежуточный резервуар; 14 - насос; 15 - пеносорбник; 16 - пневматическая флотомашина; 17 - аэраторы; 18 - тонкослойный блок; 19 - фильтр доочистки

Выход из зернистого фильтра соединен с промежуточным сборником 17, а также соединен трубопроводом 25, на котором установлен регулировочный вентиль 26, с резервуаром 24 для выпуска промывочной воды. При этом промежуточный сборник 17 гидравлически последовательно связан с помощью насоса 23 и трубопровода 18 с фильтром доочистки 19 и далее трубопровода 20, резервуаром обеззараживания воды 21, имеющего выходной патрубок 22.

Загрузка фильтра доочистки 19 включает активированный уголь и дробленый антрацит в соотношении соответственно от 5:1 до 1:3. Коническая часть 27 корпуса 1 связана с трубопроводом 28 со шнековым сгустителем 29, имеющего внутри шнек 33 с приводом 30. При этом на внешней стороне шнекового сгустителя 29 расположены на его цилиндрической части трубопровод отвода осветленной

воды 31, соединенного со сборником 32, а в конической части трубопровод 35 для отвода очищенной почвы в сборник 36.

Принцип работы предлагаемого водофлотокомбайна заключается в следующем. Водная суспензия золы через патрубок 3, а рабочая жидкость через патрубок 2 поступают внутрь корпуса 1, где происходит комбинированный флотационный процесс извлечения несгоревшего угля из водной суспензии золы.

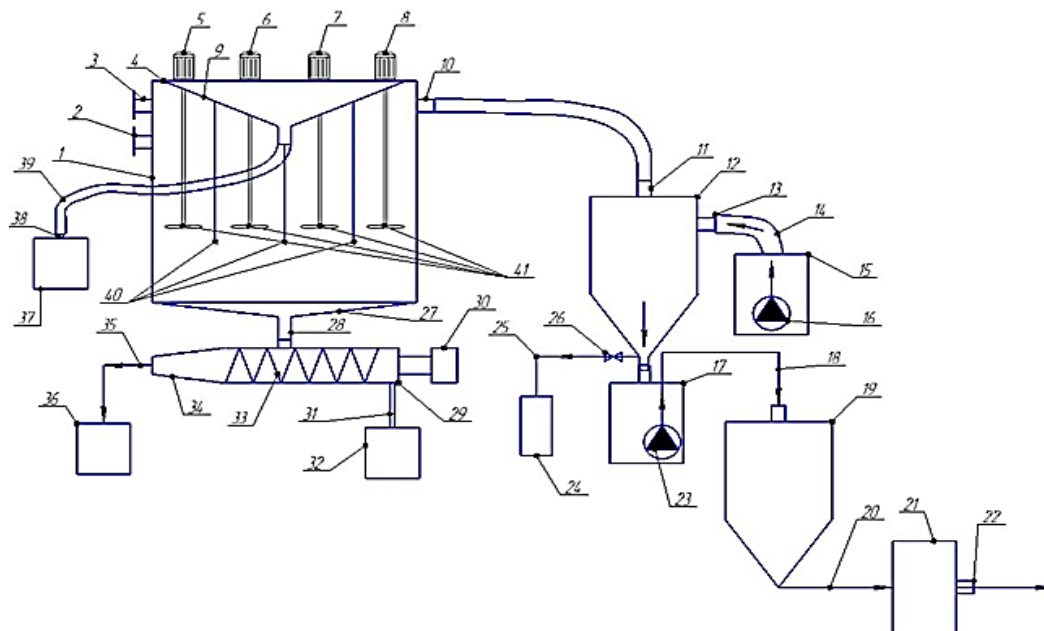


Рисунок 7. Схема грунто-флотокомбайна

Дальнейший процесс доизвлечения происходит в зернистом фильтре 12, в котором размещена загрузка, например, из сорбента АС, и в который подается раствор коагулянта, например, сернокислого алюминия.

Далее предварительно очищенная вода поступает в промежуточный сборник 17, из которого с помощью насоса 23 по трубопроводу 18 подается в фильтр доочистки 19 с загрузкой из активированного угля и дробленого антрацита в соотношении соответственно от 5:1 до 1:3. После фильтра доочистки 19 вода по трубопроводу 20 поступает в резервуар обеззараживания 21 с применением гипохлорита натрия и далее вода из которого выводится через патрубок 22 готовая к использованию в различных целях.

Пенный продукт отводится по трубопроводу 39 через патрубок 38 сборник 37, а осадок (зола) выводится через патрубок 28 и подается в шнековый сгуститель 29 и далее концентрат золы по трубопроводу 35 в сборник 36.

По данным испытаний лабораторной установки содержание несгоревшего угля в зольной суспензии (концентрате) после такой обработки не превышает 3-4%. С учетом экономической и экологической важности указанной проблемы можно считать целесообразным реализацию указанной технологии как на больших золоотвалах ТЭЦ в виде отдельных установок или при благоприятных сопутствующих условиях на бывших обогатительных фабриках.

Список использованных источников

1. Ксенофонтов Б.С. Очистка воды и почвы флотацией. - М.: Новые технологии, 2004.
2. Ксенофонтов Б.С. Флотационная обработка воды, отходов и почвы. М.: Новые технологии. 2010.-272 с.
3. Ксенофонтов Б.С. Патент 2306981 РФ: Способ переработки зольных отходов, 2006.
4. Ксенофонтов Б.С. Патент 2130897 РФ: Флотационная машина для очистки сточных вод, 1997.
5. Ксенофонтов Б.С. Патент на полезную модель 195504 РФ: Грунтофлотокомбайн, 2019.

**МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПО ОЦЕНКЕ УРОВНЯ ПЫЛЕВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
АТМОСФЕРЫ НА БАЗЕ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ****Амосов П.В.¹, Бакланов А.А.²**¹Институт проблем промышленной экологии Севера - обособленное подразделение
ФГБУН Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии
наук", г. Апатиты, Россия, e-mail: p.atosov@ksc.ru**²Всемирная метеорологическая организация, Женева, Швейцария*

Abstract. The history and strategy of further research of the processes of dust pollution of the atmosphere from the ANOF-2 tailings storage facility on the basis of numerical modeling are presented. The methodological approach used and the functional dependence of the level of atmospheric pollution on wind speed and dusting area are described.

Исследования специалистов КНЦ РАН по проблеме пыления хвостохранилищ на базе численного моделирования имеют определенную историю. Начало исследованиям было положено в 80–90 гг. прошлого столетия, когда под руководством А.А. Бакланова проводились работы по численному моделированию процессов распространения пыли на ближайшем к городу Апатиты хранилище «хвостов» – отходов обогащения руд апатитонепелиновой фабрики АНОФ-2. Расчеты выполнялись по авторским моделям и компьютерным программам, в которых уравнения аэротермогазодинамики решались конечно-разностными методами на неравномерных прямоугольных сетках.

Возобновились исследования в 2012 г. Расчеты аэродинамических параметров обтекания неровностей поверхности и конвективно-диффузионного переноса мультidisперсной пыли при вариации высоты пылящей поверхности на основе двухмерной CFD-модели в программе COMSOL спрогнозировали существенное (от 50 до 150%) возрастание загрязнения приземного слоя атмосферы вниз по потоку с ростом высоты пляжа хвостохранилища. Аэродинамические параметры модели (скоростные поля, коэффициенты турбулентной вязкости) рассчитывались на базе модели воздушной динамики обтекания неоднородной поверхности в рамках приближения несжимаемой жидкости, дополненной стандартной ($k-\varepsilon$)-моделью турбулентности. Для определения пространственного распределения пылевого загрязнения использовалось уравнение конвективно-диффузионного переноса с учетом скорости оседания.

Создание в 2014 г. цифровых трехмерных компьютерных моделей района «хвостохранилище АНОФ-2 – г. Апатиты» позволило выполнить прогнозную оценку влияния высоты пылящей поверхности хвостохранилища на уровень загрязнения атмосферы в г. Апатиты [1].

Было показано, что при линейном увеличении интенсивности пыления с высотой на 30% концентрация пылевых частиц крупностью до 60 мкм в районе г. Апатиты возрастет на 10-15%.

Итогом исследований 2015 г. стало освоение подхода по оценке интенсивности пыления хвостохранилища АНОФ-2 при изменении скорости ветрового потока и высоты пылящей поверхности. Предложен переход по определению динамической скорости на высоте пыления и скорости ветра на высоте +10 м над пылящей поверхностью, необходимых для выполнения прогнозных расчетов потоков пылевой массы. Выполнен сравнительный анализ расчетных кривых вертикального потока массы пыли (схемы DEAD и GOCART, зависимости О. Е. Семенова и D.L. Westphal et al.). На примере аэродинамической модели при максимальной проектной высоте хвостохранилища и вариации скорости ветрового потока в диапазоне 5÷23 м/с показано, что наиболее приемлемыми для исследований загрязнения приземного слоя атмосферы вниз по ветровому потоку можно считать схему DEAD и зависимость D.L. Westphal et al.

В выполненных численных экспериментах на базе трехмерных моделей в качестве источника пыления задавалась общая площадь пляжа хвостохранилища, но при анализе результатов (в терминах концентрации пыли) в расчеты вводили корректирующий коэффициент, учитывающий реальную площадь пыления (рисунок 1).

Согласно отчету ЗАО «Механобр Инжиниринг» по результатам натурных наблюдений в 2006–2008 гг. площадь пыления хвостохранилища составляла от 8,2 до 10,9 га. В условиях имеющейся

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 19-05-50065 Микромир «Комплексная оценка воздействия микрочастиц в выбросах горных и металлургических предприятий Мурманской области на экосистемы и состояние здоровья населения Арктики»

неопределенности в задании конкретных участков пыления на поверхности пляжа, применение корректирующего коэффициента вполне обосновано. Анализ представленных на рисунке 1 кривых свидетельствует (степенная зависимость), что при скоростях ветра менее 8 м/с превышение порогового уровня загрязнения не прогнозируется. Однако, дальнейший рост скорости ветра будет приводить к увеличению концентрации пыли и превышению значения ПДК. При штормовых ветрах это превышение становится уже значительным. Заметим, что значения скорости ветра выше 8 м/с хотя и редки (вероятность превышения менее 5%), но возможны.

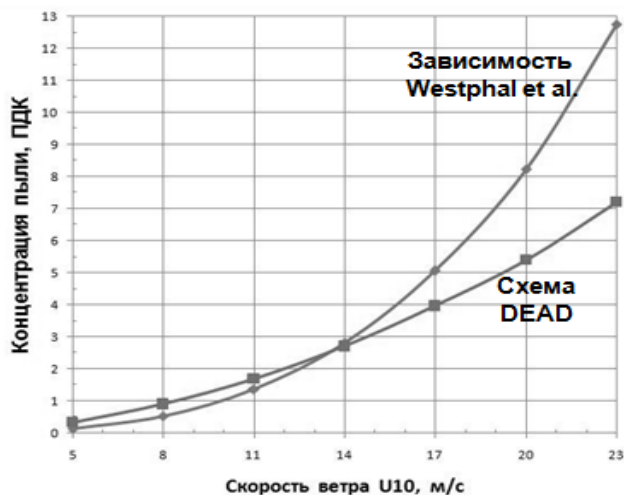


Рисунок 1. Расчетные значения концентрации пыли (в единицах ПДК) в зависимости от скорости ветрового потока для площади пляжей поверхности 10,9 га

Исследования по проблеме численного моделирования процессов пыления хвостохранилища АНОФ-2 были отмечены в докладе Генеральной Ассамблеи ООН в 2016 году [2].

Дальнейшее развитие исследования получили в 2017 г., когда в дополнение к сплошному способу задания источника пыления был использован дискретный на различных участках пляжа.

Дискретный способ задания площади пыления апробирован для скорости ветра на высоте +10 м над основанием модели равной 23 м/с, т.е. штормовой ветер, при котором прогнозируется максимальное загрязнение атмосферы. Из бесконечного количества возможных вариантов дискретного распределения источников пыления рассмотрено 4 варианта «компактного» расположения участков пыления размером 500x200 м: Site I, Site II (продольные), Site III и Site IV (боковые).

Анализ поведения кривых пространственного распределения пылевых загрязнений показал:

- для центральной части модели г. Апатиты наиболее серьезное превышение уровня ПДК прогнозируется для участка пыления Site IV. В этом отношении остальные рассмотренные участки пыления равноценно менее опасны (практически вдвое по уровню загрязнения);
- оба продольных участка пыления Site I и Site II, а также боковой Site III оказывают максимально негативное воздействие на район «Старые Апатиты», что объясняется влиянием предгорья Хибин на формирующуюся структуру поля скорости (рисунок 2).

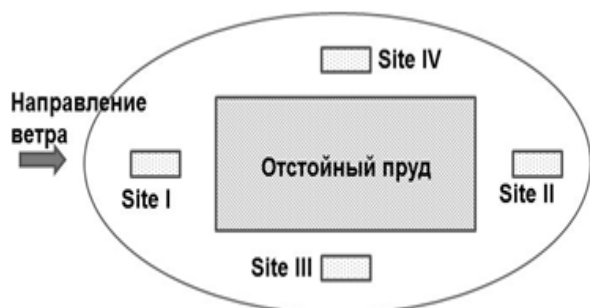


Рисунок 2. Схематическое расположение хвостохранилища участков пылящих поверхности при вариации их местоположения

В 2019 г. на примере участка пыления II выполнена оценка уровня загрязнения атмосферы города в зависимости от скорости набегающего ветрового потока и площади пыления при более мелком дискретном расположении пылящих участков. Принятые в расчетах параметры варьирования следующие: скорость ветрового потока на высоте +10 м от основания модели – 5, 11, 17 и 23 м/с; площадь пыления – 2, 4, 6, 8 и 10 га.

На рисунке 3 представлены зависимости максимальной концентрации пыли от площади пыления при вариации скорости ветрового потока. Расчетные зависимости с высоким коэффициентом достоверности описываются линейными функциями, что позволяет сделать прогноз критической площади пыления, при которой уровень загрязнения атмосферы достигает ПДК.

Вид обобщенной функции двух переменных, с помощью которой можно приблизительно прогнозировать уровень максимальной концентрации пыли в атмосфере центра города, выглядит следующим образом $C_m = 10^{-12} \cdot (9,510S + 1,932) \cdot V^{2,975}$, кг/м³, где S – площадь пыления, га; V – скорость ветра, м/с. Справедливость выражения проверена в указанных выше диапазонах.

Представляется, что формулу можно экстраполировать и на большие площади пыления. Диапазон скорости ветрового потока достаточен.

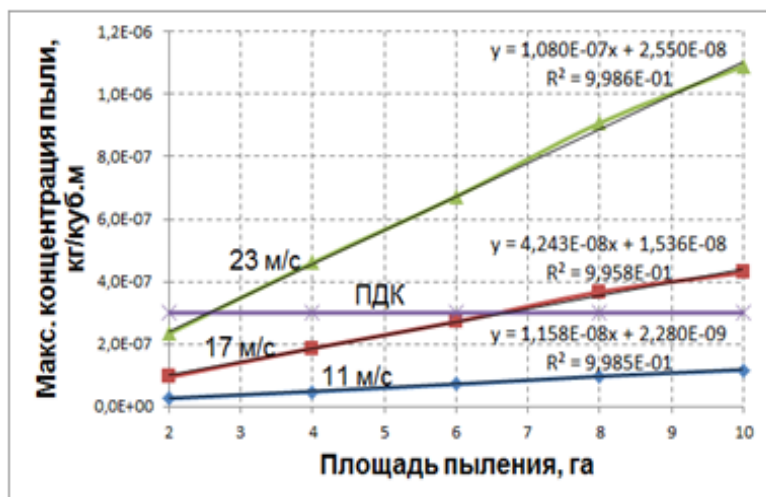


Рисунок 3. Зависимость максимальной концентрации пыли от площади пыления при вариации скорости ветра

Представленный материал является методическим подходом по оценке уровня загрязнения атмосферы г. Апатиты при пылении хвостохранилища АНОФ-2. Учитывается роль двух параметров (площадь пыления и скорость ветра), которые оказывают существенное влияние на уровень загрязнения атмосферы вниз по потоку.

Стратегия дальнейших исследований, выполняемых в русле программы [2], предполагает разработку подходов и методологии по оценке влияния пыльных бурь на разные секторы экономики, транспорта, здоровья населения региона. Речь идет об оценке ущерба, наносимого пыльными бурями, и способах его снижения, определении эффективности мероприятий, направленных на уменьшение негативных последствий пылевого загрязнения. Естественно, что такого рода междисциплинарные исследования могут быть выполнены в тесной кооперации специалистов разных научных дисциплин (экономистов, медиков, физиков, математиков, компьютерщиков и др.) КНЦ РАН.

Список использованных источников

1. Амосов П., Бакланов А., Ригина О. Численное моделирование процессов пыления хвостохранилищ // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 109 с.
2. Shepherd, G., E. Terradellas, A. Baklanov, et al. Global Assessment of Sand and Dust Storms. UNEP, WMO, UNCCD, United Nations Environment Programme. Nairobi, 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СТАДИЙНОЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ ЕГО ОБОГАЩЕНИЯ*

Уракаев Ф.Х.¹, Шумская Л.Г.¹, Кириллова Е.А.¹, Кондратьев С.А.²

*¹ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия, e-mail: urakaev@igm.nsc.ru*

*²ФГБУН Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН,
Новосибирск, Россия, e-mail: kondr@misd.ru*

Abstract. The process of selective disclosure of the mineral associations of lithium-containing technogenic raw materials based on the use of staged destruction implemented in the DESI-II disintegrator has been investigated.

В работе получило дальнейшее развитие научное направление о влиянии вида и интенсивности механических воздействий при диспергировании на процессы раскрытия минеральных сростков, что стало возможным на основе применения современных диспергирующих высокоэнергонапряженных аппаратов, характеризующихся свободным ударным воздействием, реализуемого в дезинтеграторе. Превалирующее внимание уделено основной технологической операции в процессе рудоподготовки – селективной дезинтеграции техногенного сырья с целью совершенствования технологии тонкого измельчения за счет использования дозированного стадийного разрушения.

В качестве объекта исследования выбрана проба техногенного сырья Забайкальского ГОКа, содержание Li_2O в которой составляло около 0.22% [1-5]. Основным литийсодержащим минералом являлся сподумен, особенность которого заключается в способности в атмосферных условиях легко подвергаться различным процессам выноса лития за счет превращения во вторичные фазы – слюду и глинистые минералы.

При изучении минерального состава и структурных преобразований минералов проб использовались рентгенофазовый анализ (РФА, прибор Дрон-4), химические анализы выполнялись на атомно-эмиссионном спектрометре JRIS (фирма “Thermo Elemental”, США). Эффективность раскрытия минеральных сростков оценивалась по результатам флотационного обогащения. Флотация сподумена проводилась по известным режимам: щелочная обработка (оттирка) пульпы (50÷70% твердого) NaOH – 7 кг/т, Na_2CO_3 – 1 кг/т в течение 30 минут при температуре 50÷70°C; в качестве флотореагента использовался олеат натрия — 500 г/т; вспенивателем служило сосновое масло.

В проведенных исследованиях с целью повышения селективности разрушения, сохранности структуры и снижения дефектообразования, как новый методический подход, использовано ударное разрушение сростков минералов при ступенчатом возрастании подведенной механической энергии, начиная с наименее прочных зон сростания. Раскрытые минералы быстро выводились из пространства механических воздействий, а оставшаяся часть с более высокой прочностью межминеральных контактов подвергалась разрушению уже при увеличенных значениях подвода энергии.

В качестве основного параметра селективного раскрытия минералов из сростшегося состояния при возрастающей энергии разрушения использована относительная частота оппозитного вращения роторов дезинтегратора в оборотах в минуту от 2400 до 6000, позволяющие разделять сростки минералов для последующих процессов обогащения. Проведенными исследованиями показано, что повышение энергии разрушения сростков сопровождается получением продукта флотационной крупности за меньшее число стадий (циклов) измельчения. Так, если при 2400 об/мин эта величина равна 6, то при 6000 об/мин результат достигается за 3 стадии. При этом наибольший выход ($\approx 70\%$) продукта необходимой степени дисперсности имеет место за первые 2–3 цикла.

Важной задачей при исследовании процесса селективного раскрытия минеральных ассоциаций литийсодержащего техногенного сырья являлась разработка таких режимов механических воздействий, которые бы позволяли минимизировать потери целевого минерала за счет сокращения процесса шламообразования.

Из анализа данных по содержанию фракции -0.02 мм в продуктах, полученных при различных энергиях разрушения следует, что наименьшим суммарным выходом (4.8%) характеризуется продукт,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №18-05-00434А и № 19-45-540003р_а.

полученный измельчением при 2400 об/мин. Возрастание частоты вращения роторов дезинтегратора увеличивает степень измельчения и приводит к росту выхода частиц шламовой фракции в несколько раз (до 16.6%).

Учитывая вышеописанные характеристики гранулометрического состава диспергированных проб техногенного сырья, и тот факт, что не представлялось возможным при однократном прохождении пробы через систему пальцев дезинтегратора получить с приемлемым выходом материал заданной крупности была использована экспериментально созданная схема стадийной дезинтеграции, которая включала следующие числа стадий измельчения и классификации: при 2400 об/мин – 3, 3600 об/мин – 2, суммарный максимальный выход фракции –0.02 мм составлял 6%.

Эффективность процесса измельчения в условиях стадийного повышения энергии разрушения подтверждена результатами флотационного обогащения, продуктов, полученных по разработанной схеме. В результате флотационного обогащения выделен концентрат с содержанием Li_2O 1.2% при выходе 17%.

Возможности получения сподумена из пегматитового сырья флотационным методом в значительной мере зависит от степени дисперсности сподумена.

В настоящее время изыскиваются возможности по совершенствованию реагентных режимов флотации и применения флотореагентов разного состава, что применительно к техногенному сырью, подвергнутому стадийному измельчению по предложенной схеме с целью раскрытия минеральных сростков, создает перспективы дальнейшего повышения качества флотационного концентрата.

Список использованных источников

1. Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е. и др. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири //Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 1. С. 3-20.
2. Азарова Ю.В., Казанцев В.В., Кольцов В.Ю. и др. Отвалы Завитинского литиево-бериллиевого месторождения как сырье для получения лития //Обогащение руд. 2015. № 2. С. 42-46.
3. Кольцов В.Ю., Новиков П.Ю., Сарычев Г.А. и др. Экспериментальные исследования при разработке технологии сернокислотной переработки сподуменного концентрата // Цветные металлы. 2016. № 4. С. 18-22.
4. Егоров А.М., Лаврентьев А.В., Сарычев Г.А. и др. Технология флотационного обогащения концентратов при переработке отвалов Завитинского литиево-бериллиевого месторождения // Цветные металлы. 2016. № 5 (881). С. 23-26.
5. Kol'tsov V.Y., Yudina T.B., Azarova Y.V. et al. Comparative geological and mineral-petrological analysis of ore-bearing rock in lithium and beryllium deposits for modeling the behavior of ore minerals during processing // Atomic Energy. 2017. V. 122. Iss. 2.

ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО РЕАКТОРА *

Луканин А.А., Сосновский С.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск,
Россия, e-mail: lukanin54@bk.ru*

Abstract. The results of processing man-made titanium-containing solutions in a high-temperature spray reactor are considered. A facility has been developed for experimental studies of the processing of technogenic titanium-containing solutions in the conditions of a high-temperature spray reactor.

Производства, связанные с химической обработкой руд и металлов, являются одними из наиболее вредных для окружающей среды. Поэтому вопросы эффективной утилизации жидких техногенных отходов (ЖТО) в настоящее время остаются весьма актуальными. Выбор того или иного метода утилизации обуславливается, прежде всего, химическим составом и физическим состоянием жидких техногенных отходов. Для группы промышленных ЖТО применение механического, биохимического, физико-химических и других методов очистки зачастую не даёт положительных результатов. Особенно затруднительна утилизация галогенсодержащих ЖТО, с большим набором и

* Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.

высокой концентрацией минеральных веществ. В этих случаях применяются термические методы обезвреживания, заключающиеся в окислении при повышенной температуре примесей в жидкости с образованием нетоксических соединений.

Одним из термических методов обезвреживания промышленных ЖТО является термохимическое обезвреживание, проводимое в высокотемпературном распылительном реакторе (ВРР).

Суть этого метода заключается в том, что жидкость в распылённом состоянии вводится в высокотемпературную зону ВРР. При этом капли жидкости полностью испаряются, токсические примеси подвергаются термохимическому разложению и окислению. Содержащиеся в жидкости минеральные примеси образуют твёрдые частицы, которые уносятся с газами и улавливаются в фильтрационном блоке установки.

На этом принципе построены процессы, идущие в аппаратах по регенерации отработанных травильных растворов металлургических предприятий. В основе этих процессов лежит пиролиз гидролиз отработанного раствора в распылительном термохимическом реакторе с последующим отделением твёрдой фазы в виде высокодисперсного порошка и конденсацией паров кислоты в массообменных колоннах [1].

В качестве примера применения высокотемпературного процесса утилизации жидких титаносодержащих техногенных отходов, рассмотрим исследование переработки отработанного галогенсодержащего травильного раствора, образующегося после травления титановых сплавов.

В отличие от известной классической схемы в данном случае мы имеем дело с регенерацией двух кислот. Кроме того, травлению подлежит не просто титан, а титановые сплавы с различными легирующими добавками, ассортимент и количество которых меняются в достаточно широком диапазоне. Совершенно очевидно, что при травлении определенная доля этих легирующих добавок вместе с основным металлом будет переходить в раствор.

Для среднестатистического титанового сплава в худшем варианте, когда все примеси переходят в травильный раствор и при терморазложении остаются в твердом продукте в виде высших оксидов содержание TiO_2 в твердом остатке терморазложения будет равно 89,6%. С учетом примесей в исходном материале, из которого готовят травильный раствор, эта цифра может понижаться до 80%. Такое содержание примесей может отвечать и их заметному взаимодействию с титаном и образованию помимо TiO_2 титаносодержащих веществ, осложняющих утилизацию твердого продукта.

Относительно возможных реакций при терморазложении отметим основные процессы отдельно для хлоридов и фторидов титана, известные из литературы [2, 3]. Можно утверждать, что при травлении образуются галогениды трехвалентного титана [2, 3]. Об этом, в частности свидетельствует и темно-фиолетовый цвет раствора. При нагреве уже свыше $100^\circ C$ наряду с потерей свободной кислоты и кислоты, освобождающейся при распаде различных комплексов, например, $HTiG_4$, H_2TiG_5 , где $G = F, Cl$, должно идти окисление кислородом воздуха до титана (IV) с образованием $TiCl_4$ и TiF_4 . При дальнейшем нагреве они должны гидролизироваться за счет имеющихся паров воды и через цепочку гидроксо- и оксогалогенидов превратиться в TiO_2 .

Для нашей технической задачи это означало возможность гидролиза TiF_4 в парогазовой фазе с образованием мелко дисперсионной трудноуловимой двуокиси титана.

Указанная выше возможность возгонки некоторых галогенидов означает, что часть процессов может протекать не по классической схеме распылительной химической реакции, когда сначала идет обезвоживание и сушка капли диспергированного раствора, а затем топочимическая реакция в твердом остатке, а иным путем – по схеме химической конденсации. Как известно [4,5], такой процесс заключается в том, что при взаимодействии двух газообразных веществ образуется новое вещество, в данном случае оксид металла, с низкой упругостью пара, которое конденсируется в условиях высокого прессыщения. Продуктом такого процесса являются частицы размером не более 100 ангстрем.

Во время работы технологическая схема выглядела так, как показано на рисунке.

ВРР 1 был снабжен пневматической форсункой, в которую поступал обрабатываемый раствор из напорного бака. В процессе, который происходит в нисходящем прямотоке, твердые продукты полностью выносились из распылительной камеры снизу и улавливались в двухступенчатой системе циклонов 2.

Очищенный от твердой фазы газовый поток проходил через колонный насадочный аппарат 5.

Транспорт газа через установку происходил за счет разрежения, создаваемого хвостовым вакуум насосом. Здесь: 3- шнек, 4- бункер, 6-циклон, 7-сборник.

ВРР работал в режиме нисходящего прямотока. Пневматическая форсунка, через которую впрыскивается раствор, располагалась в центре крышки реактора. Подача реагента-теплоносителя

происходила через тангенциальное отверстие верхней части распылительной камеры. Стендовый реактор работал с полным уносом твердой фазы.

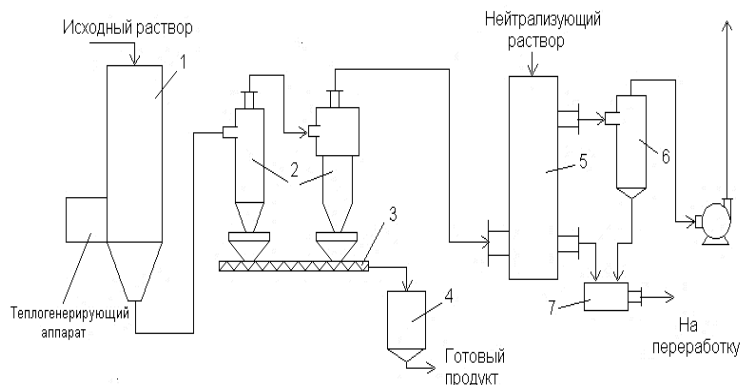


Рисунок. Конструктивная схема реактора для проведения процесса высокотемпературного распылительного гидролиза

Для контроля температуры в ВРР установлены несколько термодатчиков: на входе теплоносителя в распылительную камеру, в верхней части камеры, в нижней части камеры, в газоходе на выходе из реактора.

В качестве определяющей принималась температура аэрозольного потока на выходе из реактора, так как эта температура дает наиболее полную характеристику уровня теплового воздействия на реагенты, и не зависит от многочисленных случайных факторов, действующих в рабочей зоне реактора.

В ходе работы была проведена серия экспериментов при различных температурах и получены образцы твердого и жидкого продуктов регенерации. Длительность отдельного опыта определялась количеством твердого и жидкого продукта, которое должно было быть достаточным для анализа его свойств.

Самая общая оценка физико-химических свойств порошков, на основе оксида титана полученных в ходе регенерации, которую удалось получить в ходе исследований, сводится к следующему:

1. продукт представляет собой хорошо текучий дисперсный порошок серого цвета с насыпным весом 40-50 г/л;
2. по химическому составу это в основном диоксид титана;
3. по структуре продукт представляет собой смесь анатаза и рутила, соотношение между которыми определяется температурой терморазложения исходного раствора;
4. удельная поверхность порошка от 30-75 м²/г;
5. по предварительной оценке размер частиц от 0,01 до 0,5 мкм.

Совокупность указанных свойств даёт основание говорить о нескольких возможных областях применения твёрдого продукта регенерации.

Во-первых, это применение в качестве пигментного материала.

Во-вторых, использование полученного порошка для производства катализаторов и адсорбентов.

В-третьих, применение в качестве наполнителей резины, пластмасс и других высокомолекулярных материалов.

Полученный порошок может найти применение и в качестве стабилизирующей добавки, загустителя и т.д. для различного рода жидких продуктов типа суспензий, лаков, красок, эмульсий, обмазок сварочных электродов.

В настоящее время прорабатывается плазмохимическая схема процесса регенерации отработанных фторсодержащих растворов титановых, стекольных и рудо перерабатываемых производств, с возвратом регенерированной кислоты.

Список использованных источников

1. Гуренко В.Д., Файнштейн В.М. Травление полос и листов в соляной кислоте. - М.: Металлургия, 1971. – 126 с.
2. Лучинский Г.П. Химия титана. - М.: Химия, 1971. – 472 с.
3. Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1970. – 415 с.
4. Осаждение из газовой фазы /Под. ред. К. Пауэла, Дж. Оксли и Дж. Блочера мл. - М.: Атомиздат, 1970. – 479 с.
5. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. - М.: -Химия, 1972. – 298 с.

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Шевченко А.С.¹, Морозов Ю.П.², Шаутинов М.Р.³, Хамидулин И.Х.²

¹ООО НПП «Обогащение полезных ископаемых», Екатеринбург, Россия, e-mail: ori96@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

³Satbayev University. г. Алматы, Казахстан

Abstract. An innovative technology for processing complex tungsten-containing tailings has been developed, which is proposed for industrial implementation.

Одним из перспективных видов техногенного сырья являются хвосты переработки вольфрамсодержащих руд, которые отличаются повышенным содержанием ценных компонентов, таких как вольфрам, молибден, медь, олово.

Экспериментальные исследования выполнены в лабораторных условиях при использовании методов циркуляционной концентрации, флотоклассификации, электрохимической хлоринации и турбулизационной центробежной сепарации. Для реализации методов разработаны и изготовлены лабораторные установки.

Циркуляционная концентрация заключается в накоплении минералов повышенной плотности в циркулирующих потоках гидравлической классификации. Для вольфрам содержащих хвостов циркуляционная концентрация является эффективным методом предварительного обогащения.

Флотоклассификация заключается в совмещении процессов флотации и гидравлической классификации в одном аппарате. Флотоклассификатор можно отнести к чановым или колонным флотомашинам, достоинствами которых являются высокая производительность, низкие капитальные и эксплуатационные затраты. Флотоклассификация отличается от флотации в чановых машинах возможностью получения пенного продукта, слива и песков, а также возможностью работы в замкнутом цикле с измельчением.

Электрохимическая хлоринация является частным случаем гидрохлорирования, заключается в выщелачивании ценных компонентов хлорактивными агентами, образующимися при электролизе хлорида натрия непосредственно в массе обрабатываемого материала. Турбулизационная центробежная сепарация отличается от других методов центробежной сепарации турбулизацией пристеночного слоя изнутри конуса, обеспечивая извлечение в тяжелую фракцию более тонких частиц. Исследования выполнены на пробе вольфрамсодержащих хвостов обогащения руды месторождения Кара-Оба массой 500 кг.

Минералогическим анализом установлено, что рудные минералы в хвостах представлены шеелитом, молибденитом, халькопиритом и касситеритом. Минералы по классам крупности распределены относительно равномерно. Массовая доля ценных компонентов в хвостах: W – 0,16%; Mo – 0,09%; Cu – 0,16 %; Sn – 0,13%. Результаты предварительного обогащения в циркуляционном модуле приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели предварительного обогащения вольфрамсодержащих хвостов в циркуляционном модуле

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля, %				Извлечение, %			
		W	Mo	Cu	Sn	W	Mo	Cu	Sn
Тяжёлая фракция	5,1	2,61	1,43	2,59	2,10	83,2	81,0	82,6	82,4
Лёгкая фракция	94,9	0,028	0,018	0,029	0,024	16,8	19,0	17,4	17,6
Исходные хвосты	100,0	0,16	0,09	0,16	0,13	100,0	100,0	100,0	100,0

Установлено, что в тяжелую фракцию при выходе 5 % извлекается 83,2 % вольфрама, 81,0 % молибдена, 82,6 % меди и 82,4 % олова.

Концентрат предварительного обогащения подвергнут измельчению в замкнутом цикле с двойной флотоклассификацией. Реализована флотоклассификация сульфидных минералов с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената калия. Результаты сульфидной флотоклассификации концентрата предварительного обогащения представлены в таблице 2.

В результате двойной флотоклассификации в пенном продукте получен медно-молибденовый промпродукт с массовой долей молибдена 4,4%, меди – 7,8% при извлечении молибдена 92%, меди – 91%.

В камерном продукте получен вольфрамо-оловянный промпродукт с массовой долей вольфрама 3,6 % и олова 2,9% при извлечении вольфрама 95,8 %, олова 96,4 %.

Таблица 2 – Показатели сульфидной флотоклассификации концентрата предварительного обогащения

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля, %				Извлечение, %			
		W	Mo	Cu	Sn	W	Mo	Cu	Sn
Пенный продукт	30,2	0,36	4,39	7,78	0,25	4,2	92,7	90,7	3,6
Камерный продукт	69,8	3,58	0,15	0,34	2,89	95,8	7,3	9,3	96,4
Тяжёлая фракция	100,0	2,61	1,43	2,59	2,10	100,0	100,0	100,0	100,0

Пенный продукт флотоклассификации подвергнут переработке по схеме, включающей процессы электрохимической хлоринации и флотоклассификации в замкнутом цикле измельчения.

Кек ЭХХ направляли в процесс флотоклассификации, в результате которой получены молибденовый концентрат с массовой долей Мо 50,5 % и отвальные хвосты. Из продуктивного раствора ЭХХ методом осаждения получен медный концентрат с массовой долей меди 48,8 %. Камерный продукт сульфидной флотоклассификации подвергнут ЭХХ с растворением и осаждением олова. В результате ЭХХ получен оловянный концентрат с массовой долей олова 47,1%. Кек ЭХХ подвергнут турбулизационной центробежной сепарации с получением вольфрамowego концентрата с массовой долей вольфрама 50,5 % и отвальных хвостов.

По результатам выполненных исследований произведен расчет баланса по конечным продуктам, приведенный в таблице 3.

Таблица 3 – Баланс по конечным продуктам технологии переработки вольфрамсодержащих хвостов

Наименование продукта	Выход, %	Массовая доля, %				Извлечение, %			
		W	Mo	Cu	Sn	W	Mo	Cu	Sn
Вольфрамовый к-т	0,23	50,5				72,59			
Молибденовый к-т	0,13		50,5				72,94		
Медный к-т	0,24			48,82				73,23	
Оловянный к-	0,19				47,1				68,84
Хвосты предварительного обогащения	99,21	0,044	0,024	0,043	0,04	27,41	27,06	26,77	31,16
Исходные хвосты	100,0	0,16	0,09	0,16	0,13	100,0	100,0	100,0	100,0

Установлено, что разработанная технология комплексной переработки вольфрамсодержащих хвостов обеспечивает высокие показатели обогащения и может быть рекомендована к внедрению для переработки хвостов обогатительной фабрики Жамбыл месторождения Кара-Оба.

Рекомендуется разработка технологического регламента и проектная документация на обогатительный комплекс по переработке техногенных образований.

ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНО-ШЛАМОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПУЛЬПЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИИ ФЛЮОРИТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Киенко Л.А., Воронова О.В.

*ФГБУН «Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук»,
Хабаровск, Россия, e-mail: kienkola@rambler.ru*

Abstract. The data of research on optimization of disperse-slime characteristics of pulp at flotation of technogenic fluorite-containing tailings are presented. The mode, providing an increase of the selectivity of the process allows to obtain high-grade concentrates, containing more than 95 % CaF₂, 0,99 % SiO₂ at extraction of fluorite 58,5 %.

Истощение сырьевой базы работающих продолжительный период горнодобывающих предприятий, снижение качества добываемых руд является на сегодняшний день одной из основных проблем отрасли. При этом накопленные за годы эксплуатации месторождений отходы обогащения содержат зачастую заметные количества недоизвлечённых ценных компонентов.

Месторождения флюорита Вознесенского рудного района Приморского края, являющиеся сырьевой базой Ярославской горнорудной компании, относятся к числу наиболее крупных по запасам флюорита в России. Однако с 2013 года предприятие остановлено по ряду причин, основные из которых находятся в

области решения проблем экономически и технологически доступных сырьевых источников. Добыча качественных руд, залегающих на низких горизонтах эксплуатируемого рудного района, возможна лишь после проведения большого объёма вскрышных работ на месторождении, что потребует значительных капиталовложений. С учётом того, что отходы обогатительной фабрики содержат недоизвлечённые ценные минералы, в частности до 13-22% флюорита, перспективным путём обеспечения предприятия сырьём представляется использование их для вторичной переработки. Однако, при этом необходимо решение комплекса технологических проблем, обусловленных тем, что основным способом обогащения флюоритовых руд является, как известно, флотация. В результате первичного обогащения и длительного пребывания материала в водно-солевой среде хвостохранилищ на поверхности зёрен, являющейся определяющим фактором селекции при флотационном разделении минералов, присутствуют различные покрытия из реагентов и вторичных минерально-солевых новообразований. В связи с этим разработка технологий обогащения вторичного флюоритсодержащего сырья предполагает специфическую подготовку материала и прежде всего включение в схему операций, обеспечивающих преобразование поверхности минеральных частиц.

Необходимо отметить, что руды месторождения сами по себе относятся к разряду труднообогатимых. В составе их присутствуют близкие по флотационным свойствам минералы, в частности флюорит и кальцит. Перед остановкой работы предприятия в доступных для добычи рудах содержалось не более 26-29 % флюорита. При этом содержание кальцита, в значительной степени влияющего на результаты флотации, составляло 20-25 % и более [1, 2]. Кроме того, для них характерно чрезвычайно тонкое взаимное прораствание минеральных компонентов. Даже в тонкоизмельчённом сырье (80-90 % класса -0,044 мм), как показывают данные минералогических анализов, большая часть минералов представлены в виде агрегатов.

На стадии первичного обогащения руд основная часть флюорита, содержащегося в сростках, попадала в хвосты и сбрасывалась в хвостохранилище. В связи с этим большое значение при обогащении материала хвостохранилища имеет повышение тонины помола, что обеспечит раскрытие минеральных сростков. Вместе с тем, повышение тонины помола сопровождается образованием большого объёма трудно разделяемых шламовидных частиц.

Из опыта исследований по флотации тонкоизмельчённых материалов, в частности раздельной флотации песковой и шламовой части, повышения однородности [3] питания флотации известно, что повышение селективности процесса разделения особо тонких фракций измельчённой руды может наблюдаться в условиях разжиженных пульп.

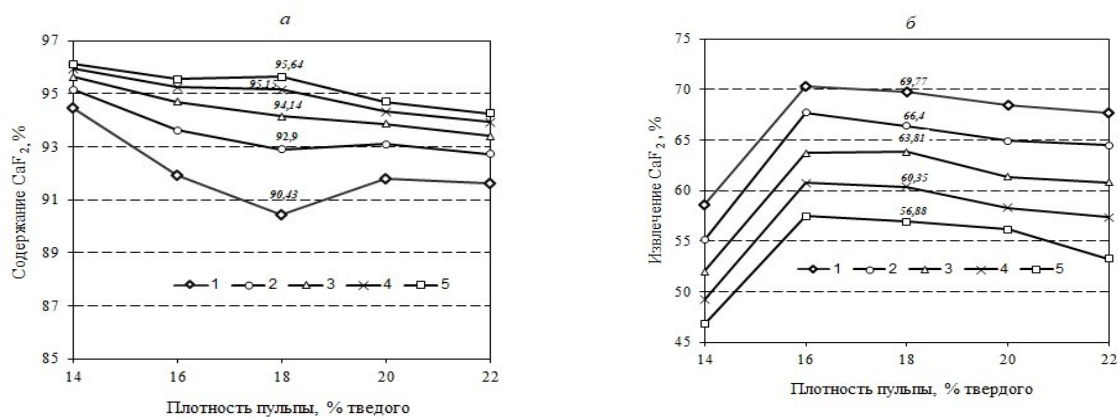


Рисунок. Влияние плотности пульпы на показатели обогащения при флотации флюорита из техногенных хвостов с переменным числом перечистных операций:

1 – концентрат четвертой перечистки; 2 – концентрат пятой перечистки; 3 – концентрат шестой перечистки; 4 – концентрат седьмой перечистки; 5 – концентрат восьмой перечистки

Исследования влияния плотности пульпы в основной флотации на показатели обогащения проводились на материале пробы техногенных хвостах с содержанием CaF₂ – 19%, CaCO₃ – 12,9%. Эксперименты проводилась по схеме открытого цикла, включающей восемь перечисток пенного продукта основной флотации. Оценка полученных результатов проводилась также по вариантам с сокращённым до четырех-семи количеством перечисток. В качестве собирателя использовались жирные кислоты таллового масла. С целью селекции флюорита и кальцита дозировался комплексный модификатор на основе фторида аммония [4]. На рисунке представлены графики зависимости показателей обогащения от плотности пульпы

на стадии основной флотации. Содержание CaF_2 в концентратах шестой, седьмой, восьмой перечисток умеренно снижается с повышением плотности флотации. При этом извлечение флюорита в концентраты заметно возрастает при росте плотности от 14 до 16 %, мало изменяется в промежутке от 16 до 18 % и далее медленно снижается. По совокупности показателей оптимальной является плотность пульпы – 18 % твёрдого в основной флотации.

В условиях оптимальной плотности были проведены исследования, направленные на получение флюоритового концентрата высокой чистоты. Проблема дефицита высокосортных флюоритовых концентратов на сегодняшний день стоит довольно остро, т.к. основные потребители - предприятия по производству криолита переводятся в настоящее время на технологии, построенные на использовании концентратов, содержащих не менее 95% CaF_2 . При этом в них жёстко лимитируется содержание двуокиси кремния, оказывающей крайне негативное действие в процессе химического передела.

Определяющее значение для достижения максимально возможной чистоты концентратов имеет степень раскрытия зёрен. В таблице представлены результаты исследований по флотации пробы техногенных хвостов при переменном времени измельчения исходного материала, а также с включением в схему операции доизмельчения пенного продукта третьей перечистки.

Таблица – Результаты флотации флюорита из техногенных хвостов при различном времени измельчения в условиях повышенного разжижения пульпы

№ оп	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлече- ние CaF_2 , %	Примечание
			CaF_2	SiO_2		
1	Концентрат	11,23	93,26	2,18	55,32	Измельчение 35 мин. Класс +0,044 мм – 8,3 %
	Питание флот.	100	18,92	-	100	
2	Концентрат	12,05	94,7	1,65	59,97	Измельчение 40 мин. Класс +0,044 мм – 6,42 %
	Питание флот.	100	19,02	-	100	
3	Концентрат	11,39	95,22	1,51	57,61	Измельчение 45 мин. Класс +0,044 мм – 5,59 %
	Питание флот.	100	18,83	-	100	
4	Концентрат	12,03	94,67	1,61	60,24	Измельчение 50 мин. Класс +0,044 мм – 3,97%
	Питание флот.	100	18,9	-	100	
5	Концентрат	11,70	95,26	0,99	58,50	Измельчение 45 мин. Класс +0,044 мм – 5,4% Доизмельч. пенного прод. третьей перечистки 10 мин.
	Питание флот	100	19,05	-	100	

Концентрат с содержанием CaF_2 свыше 95 % получен при времени измельчения 45 минут. Увеличение времени помола позволяет увеличить извлечение флюорита с 57,61% до 60,24 %, однако не приводит к росту качества концентрата. Лучшие показатели как по содержанию CaF_2 , так и по двуокиси кремния (95,26 % CaF_2 , 0,99 % SiO_2) получены по схеме с промежуточным доизмельчением пенного продукта. Извлечение флюорита в концентрат при этом составляет 58,5 %, что для техногенного низкокачественного сырья можно оценить как вполне удовлетворительный результат.

Список использованных источников

1. Киенко Л.А., Саматова Л.А., Зуев Г.Ю. и др. Флотация флюорита из карбонатных руд // Обогащение руд. – 2007. – № 4. – С. 11-14.
2. Киенко Л.А., Саматова Л.А., Воронова О.В. К проблеме повышения селективности флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд месторождений Приморского края // Горный журнал. – 2013. – № 12. – С. 63-67
3. Киенко Л.А., Воронова О.В. Селективная флотация тонковкрапленных карбонатно-флюоритовых руд в условиях повышения дисперсной однородности пульпы // ФТПРПИ – 2014. – № 1. – С. 176-82.
4. Киенко Л.А., Воронова О.В. Использование высокоселективных модификаторов при флотации карбонатно-флюоритовых руд Приморья // ГИАБ. 2015. № S30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТХОДОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА*

Вишнякова И.Н., Черноусенко Е.В.

*Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук
г Анатимы, Россия, e-mail: potapova514@mail.ru, chern@goi.kolasc.net.ru*

Abstract. The granulometric, chemical, and mineralogical composition of two samples of stored of the copper-nickel ore processing waste taken from different parts of the tailing dam was studied. Comparative studies of their beneficiation by flotation and magnetic methods have been carried out.

За время работы горно-металлургических предприятий, перерабатывающих медно-никелевые руды, накоплено большое количество отходов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Доизвлечение цветных металлов из отходов позволит, кроме снижения экологической нагрузки и получения дополнительной продукции, использовать их нерудную составляющую для производства строительных материалов.

Одним из видов отходов горно-металлургического производства являются флотационные хвосты обогатительных фабрик. Хвосты обогащения транспортируются в хвостохранилища, в которых в процессе хранения происходит сегрегация материала по крупности и удельному весу, окисление сульфидов и переход их в водорастворимые сульфаты. В результате этого хвостохранилище представляет собой неоднородный массив с чередованием обогащенных и обедненных металлами участков.

В данной работе исследованы две пробы лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд, отобранные с разных участков действующего хвостохранилища обогатительной фабрики АО Кольская ГМК.

Основными пороодообразующими минералами хвостов являются серпентин, пироксен, амфиболы, оливин, тальк. Главные рудные минералы представлены: сульфидами – пирротином, пентландитом, халькопиритом; и оксидами - магнетитом, хромшпинелидом, ильменитом.

Материал проб характеризуется незначительным отличием по содержанию полезных компонентов, но различен по гранулометрическому составу. Так, содержание класса -0,071 мм в пробе №1 составляет 49,7%, в пробе №2 – 77,9%. Для всех классов крупности проб характерны близкие содержания Ni и Cu. Содержания Fe_{общ} и S увеличиваются с уменьшением класса крупности в 1,6-1,8 и 2,4 раза, что обусловлено повышением количества пирротина и магнетита в более мелких классах.

Исследование технологических свойств осуществлялось с использованием флотационных и магнитных методов. Схема флотации включала основную и контрольную операции. Опыты проводились в щелочной среде, создаваемой кальцинированной содой. В качестве собирателей использовались бутиловый ксантогенат калия (Кх), и бутиловый аэрофлот натрия (Аф), для активации сульфидных минералов — медный купорос. Магнитная сепарация выполнялась на лабораторном электромагнитном сепараторе для сухого обогащения слабомагнитных руд СЭ-138 Т.

Флотационные исследования проводились при изменении крупности питания от исходной (содержание класса -0,045 мм в пробе №1 - 34%, в пробе №2 – 55,2%) до 90% класса -0,045 мм. С уменьшением крупности, за счет раскрытия сростков, происходит увеличение извлечения цветных металлов в пенный продукт и снижение их содержания в хвостах флотации, характерное для обеих проб. Результаты флотации при крупности 90% класса -0,045 мм приведены в таблице 1.

Флотация пробы №2 характеризуется повышенным выходом пенного продукта и меньшим содержанием в нем цветных металлов. При обогащении этой пробы получено более высокое извлечение никеля, преимущественно за счет большего выхода продукта. В целом, несмотря на указанные различия, флотация проб в одинаковых условиях (крупность питания, реагентный режим) позволяет получить близкие содержания цветных металлов в камерном продукте.

*Работа выполнена в рамках проекта KO1030 по Программе Kolarctic CBC «Исследование экологических, экономических и социальных воздействий на окружающую среду».

Таблица 1 – Результаты флотации при крупности питания 90% класса -0,045 мм

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Расход реагентов, г/т
		Ni	Cu	Ni	Cu	
Проба 1						
Пенный	27,50	0,383	0,185	46,85	62,16	Kx — 135 Af — 95 CuSO ₄ — 30
Камерный	72,50	0,165	0,043	53,15	37,84	
Исходный	100,0	0,225	0,082	100,0	100,0	
Проба 2						
Пенный	40,53	0,282	0,113	55,39	63,41	Kx — 135 Af — 95 CuSO ₄ — 30
Камерный	59,47	0,155	0,044	44,61	36,59	
Исходный	100,0	0,207	0,072	100,0	100,0	

Магнитная сепарация осуществлялась на материале исходной крупности при напряженности магнитного поля 30 и 260 кА/м. Класс -0,045 мм сепарации не подвергался, ввиду низкой эффективности его разделения на данном оборудовании (таблица 2).

Проведенные исследования показали, что применение магнитной сепарации для обогащения обеих проб позволяет получить немагнитную фракцию с содержанием никеля ниже, чем в камерном продукте флотации.

При сепарации пробы №1 получены более высокие показатели по извлечению цветных металлов в магнитный продукт, чем при обогащении пробы №2 и большее извлечение никеля по сравнению с пенным продуктом флотации. Более низкое извлечение цветных металлов в магнитный продукт пробы №2 от руды, обусловлено большим, по сравнению с пробой №1, содержанием класса-0,045 мм, не участвовавшим в сепарации.

Таблица 2 – Результаты сухой магнитной сепарации

Наименование продукта	Выход		Содержание		Извлечение от операции		Извлечение от руды	
	от опер.	от руды	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
Проба №1								
H = 30 кА/м								
Магнитная фракц.	59,17	39,07	0,268	0,105	72,33	71,23	48,99	50,59
Немагнитная фр.	40,83	26,96	0,149	0,061	27,67	28,77	18,74	20,43
Итого по ЭМС	100	66,03	0,220	0,087	100	100	67,73	71,02
H = 260 кА/м								
Магнитная фракц.	78,22	51,65	0,248	0,097	88,26	86,81	59,78	61,65
Немагнитная фр.	21,78	14,38	0,118	0,053	11,74	13,19	7,95	9,37
Итого по ЭМС	100	66,03	0,220	0,087	100	100	67,73	71,02
Проба №2								
H = 30 кА/м								
Магнитная фракц.	32,18	14,41	0,261	0,110	43,11	40,70	18,74	20,22
Немагнитная фракц.	67,82	30,37	0,164	0,076	56,89	59,30	24,73	29,46
Итого по ЭМС	100	44,78	0,195	0,087	100	100	43,47	49,68
H = 260 кА/м								
Магнитная фракц.	55,09	24,67	0,247	0,105	69,80	66,97	30,34	33,27
Немагнитная фракц.	44,91	20,11	0,131	0,064	30,20	33,03	13,13	16,41
Итого по ЭМС	100	44,78	0,195	0,087	100	100	43,47	49,68

Таким образом, исследуемые пробы незначительно отличаются по содержанию цветных металлов, но различны по гранулометрическому составу. В целом при измельчении до одинаковой крупности обладают близкими флотационными свойствами. Отличающиеся показатели, полученные при обогащении методом магнитной сепарации, обусловлены в большей степени существенным различием в гранулометрическом составе проб.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ В КУЗБАССЕ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Черкасова Е.В., Головачев А.А.

*ФБГОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово, Россия, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru*

Abstract. In Kuzbass, which is a coal-mining region, annually accumulate gigantic ash and slag masses that pollute the environment. At the same time, ash and slag materials are a unique resource containing rare, dispersed, rare earth metals. The efficiency of flotation and chemical methods of concentration of materials in order to extract valuable components are evaluated in the paper.

При работе предприятий теплоэнергетики образуется огромное количество золошлаковых отходов (ЗШО), которые загрязняют окружающую среду. По статистике, в России каждый год образуется около 30 млн. т этих отходов, что создаёт определённую экологическую угрозу.

В Кузбассе, который является угледобывающим регионом, ежегодно накапливаются гигантские по масштабам массы золошлаков. Они складываются на огромных площадях, нанося ущерб почвенным и водным ресурсам региона, причем только менее 10 % всех ЗШО направляется на утилизацию. Как правило, применение отходов ограничивается строительной отраслью, где они используются в качестве замены песка, а также как добавки к строительным смесям. При этом, золошлаковые материалы являются уникальным ресурсом, содержащим редкие, рассеянные, редкоземельных и многие другие металлы, которые находятся на поверхности и не требуют расходов на их извлечение.

Кузнецкие угли содержат такие редкие и рассеянные элементы, как германий, ниобий, иттрий, цирконий, серебро, стронций, ванадий, а также промышленно значимые концентрации редкоземельных металлов. Соединения этих элементов повсеместно используются для создания различных функциональных материалов и современных высокотехнологичных устройств.

В работе рассмотрена методика переработки золошлаковых отходов путем вскрытия их химическими реагентами в качестве которых используются минеральные кислоты и последующая переработка растворов выщелачиванием. Зола углей марки «Г» шахты Котинской и «Д» разреза Камышинского обрабатывали 2,5 М азотной кислотой, после выдержки в течение одного дня образовывался гель ортокремниевой кислоты и силикатов.

В результате многократной промывки и фильтрации полученной смеси была получена вытяжка, которую нейтрализовали раствором аммиака до pH 5, при этом выпадало большое количество бурого осадка Fe(OH)₃.

После фильтрования осадка pH вытяжки доводили до 8,5 раствором аммиака для совместного осаждения гидроксидов редкоземельных элементов и алюминия. В процессе дальнейшей переработки полученные гидроксиды повторно растворяли в 0,5 н азотной кислоте и проводили переосаждение оксалатов редкоземельных металлов щавелевой кислотой при pH 1. При повышении уровня pH раствора до 8 происходит полное осаждение, но при этом выпадают в осадок оксалаты щелочноземельных металлов и, частично, гидроксиды элементов. Полученные вещества были высушены на воздухе.

Для концентрирования ценных компонентов в золошлаковых отходах, эффективным методом является ионоселективная флотоэкстракция.

Метод подходит для извлечения веществ, в том числе редких, рассеянных и редкоземельных металлов из растворов с очень низкой концентрацией компонентов вплоть до 10⁻⁸ моль/л. Ионная флотация обладает высокой скоростью проведения процесса и избирательностью. В качестве реагентов собирателей и ПАВ в работе были использованы тетрадецилсульфат и додецилсульфат натрия, органической фазой являлся изооктиловый спирт.

Флотоэкстракцию проводили в лабораторной флотомашине ФЛ-240 при pH 7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз от 1:20 до 1:60.

В результате реакции редкоземельные элементы образуют с собирателями устойчивые гидрофобные комплексные соединения, при этом наибольшая их концентрация в пенных продуктах образуется при использовании в качестве реагента-собирателя додецилсульфата натрия, т.к. является высокоселективным реагентом для образования комплексов с лантаноидами. Процесс повторяли несколько раз.

После флотации пенные продукты собирали, высушивали и прокаливали при температуре 1000°C до получения концентратов, содержащих оксиды редких, рассеянных и редкоземельных металлов, пригодных для дальнейшей переработки.

Содержание ценных компонентов в продуктах переработки золошлаковых отходов было определено методом ИК-спектроскопии, выполненном на ИК Фурье спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000-650 см⁻¹ и оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO.

На основании результатов исследований можно сделать выводы, что методика азотнокислого выщелачивания с отделением гидроксида железа(III) и дальнейшим осаждением редкоземельных металлов в виде оксалатов или гидратов, является сравнительно простой, т.к. не требует дорогостоящего оборудования и реактивов. С другой стороны, более эффективно использовать ее при более высоких содержаниях редкоземельных компонентов в образцах.

Для обогащения и концентрирования ценных металлов в обедненном золошлаковом сырье перспективно использовать наряду с химическими методами флотоэкстракционные.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИОННОЙ ФАБРИКИ

*Рыспанов Н.Б., Пирматов Э.А., Мукушева А.С.,
Рыспанов Н.Н., Федянин Ю.В.*

Национальная Академия Горных Наук Казахстана, Республика Казахстан

Abstract. The article presents the results of research on percolation leaching of useful components from the tailings of a flotation factory

Перспективные направления развития цветной металлургии Республики Казахстан предусматривают создание и широкое применение технических средств и технологий для комплексного извлечения полезных компонентов не только из бедных и сложных по химическому и фазовому составу руд, но и разработку технологий переработки способами подземного и кучного выщелачивания (геотехнологии) отвальных забалансовых, некондиционных и потерянных в недрах руд, и других техногенно-минеральных образований ТМО.

Эти технологии позволяют, не производя большого объема тяжелых дорогостоящих горных работ, получать металл непосредственно на местах их залегания и складирования.

Анализ минерального и химического состава руд показывает, что руды месторождения Акжал (Центральный Казахстан) являются комплексными, основные компоненты: цинк и свинец; попутные – серебро, кадмий и ряд других. В настоящее время в процессе обогащения руд месторождения Акжал попутно извлекаются только кадмий и серебро.

Изучение и анализ материалов по современному состоянию и условиям хранения хвостов флотации позволил определить участок хвостохранилища для отбора проб и проведения лабораторных исследований по агитационному и перколяционному выщелачиванию полезных компонентов, которым является рекультивированный участок нового хвостового хранилища. Определены координаты бурения скважин.

Для проведения полного объема НИР и проектирования дальнейших опытных и добычных работ отбор исследуемых ТМО выполнен в объеме 1 т из 6 скважин. Бурение скважин и выемка рудного материала произведено с применением буровой ударно-канатной установки УРБ – 74СП.

Результаты пробных экспериментов по выщелачиванию полезных компонентов из хвостов обогащения Акжальской ОФ показали, что высокая карбонатность исключает кислотное выщелачивание, что обусловлено интенсивным протеканием процесса коагуляции (гипсования).

Проведены предварительные исследования по агитационному выщелачиванию цинка из технологических проб, которые показали принципиальную возможность гидрометаллургической переработки хвостов Акжальской ОФ. Исследования процесса агитационного выщелачивания полезных компонентов из хвостов флотации с использованием 25 вариантов различных реагентов и их комбинаций, (в том числе – биовыщелачивание) показали лучший эффект в варианте применения гидрооксидов металлов совместно с растворами солей.

Выполненный комплекс исследований по выщелачиванию полезных компонентов в перколяционных трубках показал возможность извлечения ряда металлов из хвостов флотации Акжальской ОФ. Так, достигнуто извлечение титана – 99%, меди – 90%, цинка – 84,5%, золота – 76%.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема производства с получением следующих товарных продуктов: чушкового цинка; катодной меди; свинца металлического; плава Доре (золото); титановой губки.

Разработан проект Технического задания на создание опытно-промышленной установки для проведения натурных испытаний технологии ПСВ на хвостохранилище Акжальской обогатительной фабрики.

ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

*Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю.,
Лусинян О.Г., Кравченко В.Н.*

*ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова
Российской академии наук», Москва, Россия, e-mail: lavrinenko_a@ipkonran.ru*

Abstract. To involve ash and slag waste from burning coal of various deposits in complex processing to produce useful products, it's necessary carrying out an experimental study of processes and development of appropriate flowsheets. Technological problems in the extraction of valuable components are associated with the low content, uneven distribution of valuable components in ash and slag waste and their content in refractory matrices of complex mineral composition.

В результате работы тепловых электростанций (ТЭС), работающих на твердом топливе, образуются золошлаковые отходы (ЗШО), представляющие собой смесь золы и шлака. Количество накопленных в России золошлаков составляет, по разным оценкам, 1,7-2 млрд. т, а занимаемая ими площадь - 22-30 тыс. га. Ежегодно их количество увеличивается на 20-30 млн. т в год из-за низкого КПД, технического состояния ТЭС и потребления низкокачественного топлива, что требует дополнительных площадей для их размещения. В результате образование золошлаковых отходов приводит к отчуждению и загрязнению огромных земельных площадей, а также к постоянному негативному воздействию на окружающую среду из-за рассеивания пылевидных частиц в атмосферный воздух и попадания токсичных и радиоактивных элементов ЗШО в почву и грунтовые и поверхностные воды.

В России наибольшее распространение получила мокрая схема золошлакоудаления. Расход воды на удаление ЗШО составляет 10-100 м³/т золы. На многих ТЭС золоотвалы переполнены, и ограждающие дамбы находятся в аварийном состоянии, что составляет угрозу их прорыва. ТЭС затрачивают на содержание золошлакоотвалов порядка 150 млн. руб./год, что составляет 5-7% от себестоимости производства электроэнергии. Степень использования золошлаковых отходов в последние годы повышается и достигает, по разным источникам, 10-27% от годового выхода, в основном – утилизация в строительной отрасли вместо природного минерального сырья. За рубежом степень использования достигает 80-100%, что связано во многом с отдельным удалением золы и шлака и сухим складированием, а также законодательной поддержкой (плата перерабатывающим предприятиям за вывоз ЗШО с золошлакоотвала, штрафы производителям за неиспользование ЗШО).

При утилизации ЗШО в строительных отраслях происходит безвозвратная потеря ценных компонентов, которые одновременно снижают качество получаемых материалов и вновь становятся потенциальными источниками загрязнения окружающей природной среды. Извлечение ценных компонентов ЗШО в промышленных масштабах пока не получило распространения. Несмотря на достаточно большое внимание к проблеме утилизации и полезного использования ЗШО в последние 20 лет, она до сих пор является актуальной. Ситуация с использованием ЗШО в России практически не улучшается, несмотря на то, что еще в 1994 г. была принята Федеральная программа по переработке золошлаковых отходов ТЭС России до 2000 г., предусматривающая строительство предприятий по переработке их в стройматериалы с последующей рекультивацией земель. В информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям «Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии» ИТС 38-2017 не отражены рекомендации переработки золошлаковых отходов с возможностью извлечения ценных попутных компонентов. Принятая в 2019 г. программа модернизации ТЭС предусматривает лишь замену или

установку золоулавливающего оборудования и реконструкцию золошлакоотвалов, но не включает добавление вспомогательного оборудования для обращения с золошлаками. Комплексная переработка золошлаковых материалов позволит российским регионам решить проблему накопленных отходов ТЭЦ, а также использовать их как вторичное сырье для разных отраслей промышленности.

Научные исследования комплексной переработки золошлаковых отходов проводятся в направлениях:

- разработка методов получения товарных продуктов, в том числе компонентов смесей в строительной отрасли (минеральной добавки при изготовлении цементов, заполнителей при получении бетонов, а также при изготовлении керамических изделий, теплоизоляционных материалов и др.) и новых материалов (сорбентов, геополимерных материалов), а также методов извлечения различных металлов;
- повышения эффективности процессов комплексной глубокой переработки и создания рациональных схем комплексной переработки.

Применяя комплексную схему переработки ЗШО с использованием различных комбинированных процессов, можно получить следующие продукты:

- углеродсодержащий продукт,
- магнитную железосодержащую фракцию,
- алюмосиликатные микросферы,
- инертную массу алюмосиликатного состава,
- золото, редкие элементы и другие ценные компоненты.

Для установления рациональных способов комплексной переработки ЗШО и оценки возможности попутного извлечения ценных элементов конкретного золошлакоотвала проводится анализ особенностей элементного, минералогического и гранулометрического составов отходов, связанных со свойствами исходных углей, режимов сжигания углей, конструкцией топок, методов золоудаления и складирования.

В ИПКОН РАН проведены исследования состава и процессов комплексной переработки золы, шлака и золошлаковых отходов теплоэлектростанций, использующих бурые и каменные угли Канско-Ачинского, Кузнецкого и Экибастузского бассейнов, а также Приморья.

Анализ состава золошлаковых отходов Каширской ГРЭС, полученных при сжигании каменных углей Кузнецкого бассейна, показал, что основным компонентом золошлаковых отходов являются алюмосиликаты и силикаты переменного состава, в частности, амфиболы и высокотемпературный кварц. Это преимущественно тонкодисперсный материал крупностью -40 мкм (43,4%) и -71+40 мкм (32,0%).

Микроскопическим анализом установлено наличие в ЗШО алюмосиликатных микросфер с гладкой поверхностью различных размеров, как правило, 1-5 мкм. Основными примесями ЗШО являются полевой шпат, магнетит, гидрослюда, оксид кальция.

Железо содержится в золошлаковых отходах в виде магнетита, гематита и смеси оксидов – окалины. Часто железо находится в виде микрошариков размером 0,5 - 250 мкм. Чем меньше диаметр шариков, тем они ближе к сферической форме и богаче по содержанию железа (до 80-85%), крупные шарики менее совершенны и содержат железа 52-54%. В ЗШО содержится порядка 11,55% недожженного углерода, 46% которого сосредоточено в классе крупности -200+71 мкм.

Также установлено наличие относительно высокого содержания кобальта – 0,04%, марганца – 0,09%, ванадия – 0,0015% (>0,001%, величины, характеризующей промышленно ценное содержание).

Ценные микроэлементы находятся в основном в тонких классах (-71 мкм). Содержание суммы редкоземельных элементов и циркония составляет около 0,075%, в т.ч. циркония 0,05%, церия 0,013%, лантана 0,008%, иттрия 0,005%. Проблемы извлечения ценных компонентов связаны с низким содержанием, неравномерностью распределения ценных компонентов в золошлаковых отходах и содержанием их в упорных матрицах сложного минерального состава.

В зависимости от состава золошлаковых отходов и поставленных задач, переработка ЗШО может включать следующие процессы в различной очередности:

- выделение органической массы несгоревшего угля флотацией классифицированных ЗШО (может применяться сепарация в воздушном потоке или электростатическом поле);
- магнитное обогащение для получения железосодержащего продукта;
- флотация алюмосиликатного продукта из немагнитной фракции;
- гравитационное обогащение (винтовой сепаратор, концентрационный стол и др.) с выделением в тяжелую фракцию РЭ и в легкую - алюмосиликатного продукта;

- химическая обработка для получения редких, рассеянных элементов и благородных металлов (германия, галлия, скандия, иттрия, рения, золота и др.).

Исследования магнитной сепарации золошлаковых отходов сухим и мокрым способом показали, что более качественный концентрат получается при использовании мокрой сепарации.

На сепараторе Итомак ММС-0,1ПМ с индукцией магнитного поля не менее 190 мТл за одну стадию получен магнитный продукт с содержанием железа 47,5% при выходе 2,6% и извлечении металла 23,7%. По данным рентгенофазового анализа, он состоит в основном из магнетита (48,7%) с примесью гематита (10,3%). Концентрат содержит также примеси марганца (0,81%) и титана (0,07%). При магнитной сепарации фракции -71+40 мкм выход магнитного продукта практически в 2 раза больше по сравнению с неклассифицированными ЗШО и составляет 5,5%, извлечение достигает 40% за счет снижения содержания сростков с алюмосиликатами. При этом содержание железа снижается незначительно – до 45,7%. При использовании перечистных операций содержание железа в концентрате достигает 65%.

По данным электронно-микроскопических исследований, хвосты магнитной сепарации ЗШО содержали 9% недожога в виде пористых углеродных частиц неправильной формы. Около половины его сосредоточено в классе крупности -200+71 мкм.

Для выделения недожженного углерода из пробы хвостов магнитной сепарации ЗШО фракции -100+71 мкм исследован метод флотации с применением керосина, дизельного топлива и смеси дизельного топлива с собирателем ФМД из отходов нефтехимического производства.

Показана возможность получения углеродсодержащего концентрата с содержанием углерода 43% при выходе 27% с использованием смеси дизельного топлива и ФМД (1:1) при суммарном расходе 0,77 кг/т. Использование керосина в качестве собирателя дало возможность получить из хвостов магнитной сепарации, содержащих 10,9% углерода, флотационный углеродный концентрат с содержанием углерода около 60% при выходе 7%. Он может быть использован как дополнительное топливо на ТЭС или предприятиях по получению ферросплавов.

Хвосты мокрой магнитной сепарации ЗШО содержали ценные микроэлементы (Zr 0,055%, Ce 0,012%, Co 0,025%, Nb 0,0012%), которые далее были извлечены гидрометаллургическим методом.

Была разработана двухстадийная схема выщелачивания, включающая солянокислотную обработку при pH 0,3-0,5 на 1-й стадии и с применением комплексобразующих реагентов тиокарбамида и гипофосфита натрия (1:1) при pH 3-4 на 2-й стадии.

Установлено, что более селективное извлечение ценных микроэлементов может обеспечить выщелачивание тонкодисперсной фракции -70+40 мкм.

Получены продуктивные растворы ценных микроэлементов с содержаниями 0,15-0,55 мг/л для их последующего выделения методами сорбции и алюмосиликатный кек, который после фильтрования и сушки является товарным продуктом. Он может быть использован в производстве строительных материалов (кирпича и др.) или подвергнут более глубокой переработке для получения кремнезема с использованием методов осаждения, глиноземного концентрата (сырья для производства гидроксида алюминия или коагулянта) и сырья для производства цементных материалов на основе оксидов кремния и кальция.

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ ТЭЦ С ДОБАВКОЙ ПРИРОДНОГО КАЛЬЦИТА*

*Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский НЦ РАН», г. Апатиты, Россия,
e-mail: a.kalinkin@ksc.ru*

Abstract. The cementitious properties of a geopolymer composition based on fly ash with the addition of natural calcite using mechanical activation have been studied. It has been shown that addition of calcite and mechanical activation significantly increases the reactivity of the raw material in geopolymer synthesis and the compressive strength of the geopolymers.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, в рамках научного проекта № 20-13-50083

В РФ общее количество отходов предприятий угольной энергетики (золы уноса и шлака), оценивается в 1.5 млрд т. Эти техногенные месторождения занимают большие территории и негативно влияют на окружающую среду. В последние годы зола уноса тепловых станций широко исследуется в качестве сырья для получения геополимеров. Геополимеры относятся к вяжущим щелочной активации, которые получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (растворы гидроксида натрия, жидкое стекло). Геополимеры рассматривают как потенциальную альтернативу портландцементу благодаря наличию у них ценных физико-механических свойств, среди которых - высокая механическая прочность, огнестойкость и кислотостойкость.

Для повышения прочностных и других свойств геополимеров на основе золы уноса большое внимание уделяется применению различных природных и техногенных минеральных добавок.

Целью данной работы является исследование вяжущих свойств геополимерной композиции на основе золы уноса с добавкой природного кальцита. Для повышения реакционной способности сырья применялась его механоактивация (МА).

Для получения геополимеров использовалась низкокальциевая зола уноса Апатитской ТЭЦ (Мурманская обл.). Основу золы составляет стеклофаза, в качестве кристаллических фаз присутствуют кварц и муллит. Природный кальцит (~98% CaCO_3) был отобран из карбонатита - магматической породы Ковдорского массива, Мурманская область. В виде примесей в кальците в небольших количествах присутствуют авгит и полевой шпат. Кальцит измельчали и просеивали через сито 300 мкм. Химический состав золы и кальцита приведен в таблице.

МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде при центробежном факторе 40 g; продолжительность МА - до 400 с. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм при отношении массы шаров к массе загрузки 6:1.

Таблица – Химический состав золы и кальцита, мас. %

Состав	зола	кальцит	Состав	зола	кальцит
SiO_2	56.26	0.24	SO_3	0.18	0.15
Al_2O_3	18.39	0.47	Na_2O	4.04	1.76
Fe_2O_3	8.58	0.69	K_2O	1.32	0.56
FeO	0.67	-	C	0.88	-
CaO	2.14	52.1	P_2O_5	0.32	0.05
MgO	2.60	1.44	TiO_2	1.13	0.05
			п.п.п.	2.28	43.0

Для изготовления кубических образцов размером 1.41x1.41x1.41 см механоактивированные композиции (зола + кальцит) смешивали с раствором NaOH до получения теста нормальной густоты, из которого формовали кубики. Расход щелочи составлял 6 % в пересчете на Na_2O по отношению к массе сырья. Образцы твердели на воздухе при влажности 95-100% и температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы композиции (95% зола+5% кальцит), механоактивированной в течение 30 с и 180 с, показаны на рисунке 1 (кривые 1 и 2). Из сравнения интенсивностей пиков следует, что для кальцита вызванное МА разупорядочение структуры минерала и/или уменьшение размеров его кристаллитов заметно более выражены, чем для кварца и муллита в составе золы. Это можно объяснить различиями в твердости минералов: для кварца, муллита и кальцита твердость по шкале Мооса составляет 7, 6.3-7.5 и 3 соответственно.

На рисунке 2 представлены прочностные кривые при сжатии геополимеров на основе изученных механоактивированных композиций (зола + кальцит) в возрасте 28 сут.

Из приведенных данных следует, что прочность возрастает с увеличением доли кальцита в композиции. Так, для композиции (90 % зола + 10 % кальцит) прочность в 2.5, 1.9 и 2.2 раза выше, чем для композиции на основе 100 % золы для 30, 180 и 400 с времени МА соответственно. Установлено, что оптимальное время МА композиций составляет 180 с. В качестве типичного примера на рисунке 1 (кривая 3) приведена рентгенограмма геополимера на основе композиции (95 % зола + 5 % кальцит) после МА в течение 180 с в возрасте 28 сут.

В рентгенограмме геополимера новых пиков по сравнению с исходной композицией не наблюдается, и интенсивности пиков остаются неизменными. Следовательно, продукт геополимеризации является рентгеноаморфным. Его образование подтверждается появлением гало в области углов $2\theta = 25-35^\circ$.

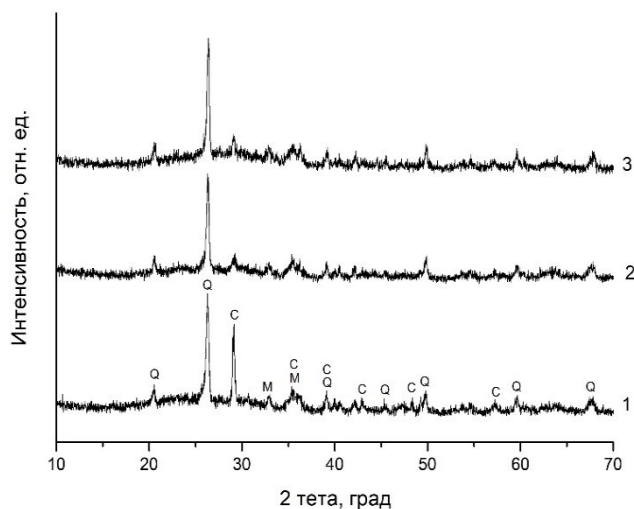


Рисунок 1. Рентгенограммы механоактивированной композиции золы с добавкой кальцита и геополимера на ее основе: Q – α-кварц, M – муллит, C – кальцит. Композиция (95% зола + 5% кальцит) после МА в течение 30 с (1) и 180 с (2); 3 – геополимер на основе этой же композиции после МА в течение 180 с в 28-сут возрасте

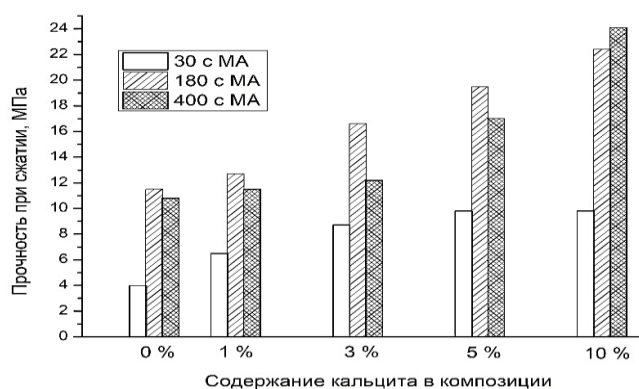


Рисунок 2 - Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе механоактивированных композиций (зола + кальцит) в возрасте 28 сут от содержания кальцита в композиции

Исследование микроструктуры образцов геополимеров проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения геополимеров на основе 100 % золы и композиции (95 % зола + 5 % кальцит) при продолжительности МА 180с в возрасте 28 сут показаны на рисунке 3. В случае золы без добавки (рисунок 3 а) микроструктура геополимера характеризуется большим количеством пор. Геополимер на основе композиции (95 % зола + 5 % кальцит) (рисунок 1 б) имеет значительно более плотную однородную структуру, что согласуется с данными по прочности (см. рисунок 2).

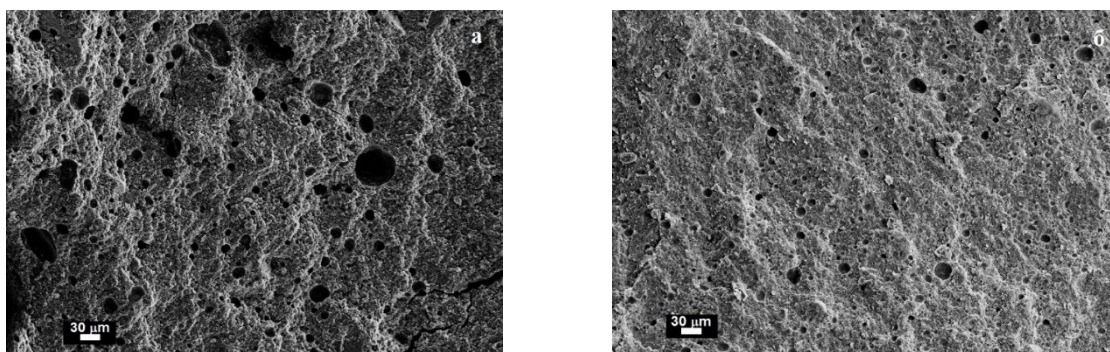


Рисунок 3 - СЭМ-изображения геополимеров на основе 100 % золы (а) и композиции (95 % зола + 5 % кальцит) (б) в возрасте 28 сут. Время МА – 180 с.

Таким образом, добавка природного кальцита к золе способствуют существенному повышению прочности геополимеров. Это можно объяснить тем, что частицы кальцита в составе композиции являются центрами формирования алюмосиликатного геля – основной цементирующей фазы геополимера. Применение механоактивации повышает реакционную способность золы в отношении щелочного агента, а также приводит к уменьшению размеров частиц кальцита и росту их количества, что ускоряет процесс гелеобразования.

ПЫЛЕНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД И МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕПЛОГО ПЕРИОДА В XXI ВЕКЕ*

Макаров Д.В., Светлов А.В., Горячев А.А., Коница О.Т., Маслобоев В.А.

*Институт проблем промышленной экологии Севера, ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,
г. Апатиты, Россия, mdv_2008@mail.ru*

Abstract. The change of the warm season climatic parameters in the city of Apatity in the 21st century was analyzed. The relationship between the meteorological conditions and the dusting rate of tailings of the apatite-nepheline concentrating factory No. 2 was evaluated.

Пыление хвостовых отвалов отходов обогащения руд оказывает негативное влияние на воздушный и водный бассейны, почвы, экосистемы прилегающих территорий и здоровье населения прилегающих территорий. Одно из двух эксплуатируемых хвостохранилищ КФ АО «Апатит» предназначено для складирования отвальных хвостов апатит-нефелиновой обогатительной фабрики №2 (АНОФ-2). Хвостохранилище АНОФ-2 расположено в губе Белой озера Имандра на расстоянии около 3.1 км от границы селитебной зоны. Хвостохранилище является крупнейшим на территории Мурманской области, занимая около 1650 га. Высыхание поверхности хвостов обеспечивает быструю потерю влаги верхними слоями и под воздействием ветра возникает пыление, приводящее к ухудшению санитарно-гигиенической обстановки в г. Апатиты. Климатические параметры региона складирования отходов обогащения вносят основной вклад в масштабы ветрового переноса загрязняющих веществ. Как известно, потепление проявляется в той или иной степени на всей территории России и, в особенности, в ее Арктической зоне. Повышение среднесезонных температур, увеличение продолжительности бесснежного и безморозного периода будет способствовать усилению негативного воздействия на окружающую среду хвостов обогащения. Анализ метеорологических параметров теплого периода показал, что в последнее десятилетие наблюдается существенное, более чем на 2 °С повышение среднемесячной температуры в мае. С этим связан более ранний сход снежного покрова и увеличение продолжительности потенциальной возможности пыления хвостов. В летние месяцы и в сентябре, за исключением июня, также зафиксировано заметное повышение среднемесячной температуры.

Для оценки связи метеорологических параметров теплого периода и интенсивности пыления хвостов, были использованы данные, полученные от ФГБУ «Мурманское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» для стационарных постов контроля атмосферного воздуха ПНЗ №№2, 3, расположенных в г. Апатиты.

Ряд данных покрывает временной промежуток 2001-2019 гг. и насчитывает 110 среднесуточных отчетов по 5 параметрам (среднесуточная концентрация в долях ПДК, температура, влажность, скорость/направление ветра). Ряд использован для первичного статистического анализа метеорологических факторов и интенсивности пыления хвостохранилища АНОФ-2. Установлено, что количество случаев превышения ПДК пыли в воздухе г. Апатиты за период 2001-2019 гг. варьирует от 1 до 15 случаев в год. Максимальное число раз повышенной концентрации пыли зафиксировано в июле – 35 случаев. В мае и июне зафиксировано по 22 случая, в августе 13, в сентябре 1 случай.

Прослеживается связь между температурными параметрами теплого периода и интенсивностью пыления хвостов. Так, наибольшее число случаев превышения ПДК зафиксировано в 2014 году – 15. Из них 8 случаев приходится на июль и август, когда температуры были существенно выше климатической нормы. В то же время, 6 случаев превышения ПДК зафиксированы в июне, который был холоднее обычного. В 2016 году зафиксировано 7 случаев превышения ПДК, все они пришлись на май-июль. В этот период температура была выше климатической нормы. В 2018 году зафиксировано 5 случаев превышения ПДК в мае, когда среднемесячная температура превысила многолетнюю на 4 °С. В то же время, в 2019 году отмечено 7 случаев превышения ПДК в июле, хотя среднемесячная температура была почти на 2 °С ниже климатической нормы.

На рисунке показано число случаев превышения ПДК при различных среднесуточных метеорологических данных. Как видно, наиболее часто превышение наблюдалось при температуре воздуха в интервале 10-15°С, влажности 60-80% и скорости ветра 2-4 м/с. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что для превышения ПДК достаточно кратковременных порывов ветра в районе хвостохранилища. Закономерно, что наибольшее число случаев приходится на ветры северо-западного направления.

* Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0047, частично поддержана средствами гранта РФФИ №18-05-60142 Арктика

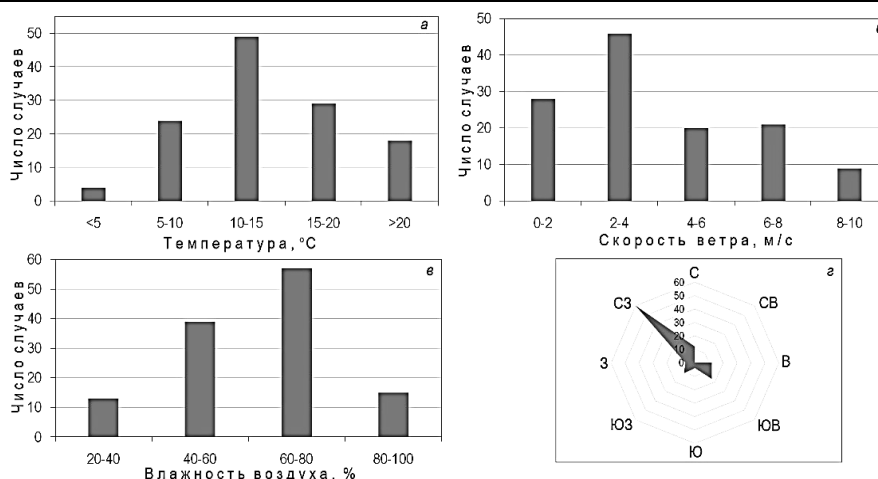


Рисунок. Число случаев превышения ПДК пыли в воздухе г. Анатиты при различных среднесуточных метеорологических данных за период 2001-2019 гг.

Отметим, что сила ветра, регистрируемая на гребне дамбы хвостохранилища, достигает 28-30 м/с («сильный шторм» по принятой классификации – шкале Бофорта), что делает гребни центрами массового срыва наносимых покрытий и основными источниками выносимой за пределы санитарно-защитной зоны хвостохранилища мелкой пыли. Натурные исследования влажности верхних слоев хвостов, проведенные весной 2019 г. показали, что через 10-15 дней после схода снежного покрова при отсутствии атмосферных осадков, даже когда среднесуточная температура ниже 5-8°C, хвосты представляют потенциальную опасность для загрязнения атмосферного воздуха пылью.

Изучение метеоданных и результаты исследований состояния поверхности хвостов свидетельствует о целесообразности проведения мониторинга с отбором разовых проб воздуха, определений направления и скорости ветра, температуры и влажности воздуха непосредственно на хвостохранилище при наступлении неблагоприятных метеорологических условий.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР И РЕЖИМОВ УВЛАЖНЕНИЯ*

Мазухина С.И., Сандимиров С.С., Маслобоев В.А., Макаров Д.В.

Институт проблем промышленной экологии Севера, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Анатиты, Россия, e-mail: simazukhina@mail.ru

Abstract. Thermodynamic modeling of supergene processes in the waste from copper-nickel ores mining and processing activities was performed. The temperature varied 3-20°C, as well as the amount of water in the systems - 0.05-0.001. The modeling results indicate that an increase in average seasonal temperatures, as well as the frost-free period duration will lead to the intensification of supergene processes during waste storage and an increase of negative environmental impact.

Изучение влияния изменений климата на стабильное функционирование и развитие предприятий горнопромышленного комплекса в арктических условиях является актуальной научной и практической задачей. В настоящее время все в большей степени проявляется негативное воздействие процессов добычи и переработки минерального сырья на окружающую среду. Наблюдаемое и прогнозируемое изменение климата окажет влияние как на механизмы и интенсивность гипергенных процессов при хранении отходов, так и на технологические свойства потенциально извлекаемых полезных минералов из отходов как техногенных месторождений.

* Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0047, частично поддержана средствами гранта РФФИ №18-05-60142 Арктика

Целью данной работы было методом физико-химического моделирования (программный комплекс «Селектор») исследовать гипергенные процессы в отходах добычи и переработки медно-никелевых руд в условиях различных температур и режимов увлажнения.

Рассмотрены отвалы Аллареченского месторождения (система 1), хвосты обогащения медно-никелевых руд (система 2) и отвалы шлаков медно-никелевого производства (система 3).

Физико-химическое моделирование гипергенных процессов минералов хвостов выполнено с использованием программного комплекса (ПК) «Селектор». Применена базовая модель «вода – порода – газ», включающая широкий спектр независимых и зависимых компонентов. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в ПК баз данных. Расчеты выполнены при температурах 3 и 20°C, общем давлении 10^5 Па. Количество воды в системах составляло 0.5 л/дм² (годовое количество осадков). Значения рН модельных дождевых вод при указанных температурах составляет 5.60 и 5.65 соответственно. Процесс испарения исследован при количестве воды 0.05 и 0.001 л. Степень взаимодействия ($10^{-\xi}$, где $6.0 < \xi < 0$, количество вещества отходов, вступившее в реакцию) имитирует скорость протекания химических процессов.

В лабораторных опытах образцы рудного материала измельченного до –100 мкм массой 100 г заливали дистиллированной водой (рН=5.9) при отношении Т:Ж равном 2:3. Эксперименты продолжали 160 суток при перемешивании раствора. Периодически измеряли рН раствора и концентрации никеля и меди.

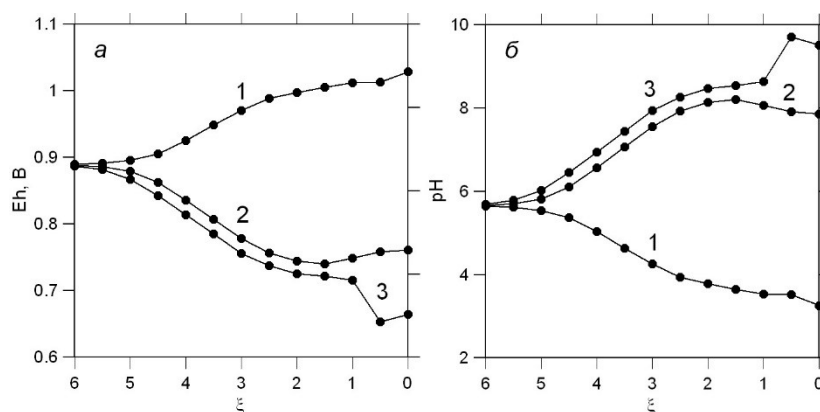


Рисунок 1. Изменение Eh (а) и рН (б) в растворе в зависимости от степени взаимодействия ξ при температуре 20°C. Цифрами обозначены системы: отвалы Аллареченского месторождения (1); хвосты обогащения медно-никелевых руд (2); шлаки медно-никелевого производства (3)

Для системы 1 с увеличением степени взаимодействия наблюдается плавный рост величины Eh и синхронное снижение водородного показателя (рисунок 1). Наоборот, для систем 2 и 3 с увеличением степени взаимодействия зафиксировано снижение окислительно-восстановительного потенциала и повышение рН. Это согласуется с лабораторными экспериментами и исследованиями поровых растворов указанных техногенных объектов.

Основными катионами поровых растворов рассмотренных систем являются ионы магния, кальция, алюминия, никеля и меди, преобладающими анионами – сульфат-, гидросульфат- и гидрокарбонат-ионы (рисунок 2). Концентрации ионов при температурах 3 и 20°C отличаются незначительно. Для ионов никеля установлено, что в системах 1 и 2 с усилением степени взаимодействия металл интенсивнее выщелачивается при более низкой температуре.

Для системы 1 зафиксированы существенно более высокие концентрации никеля, меди и алюминия, а также гидросульфатов, чем для систем 2 и 3.

С уменьшением количества воды в системе и с увеличением степени взаимодействия растворы становятся более концентрированными по основным катионам и анионам.

Наиболее высокие концентрации никеля и меди характерны для системы 1 (рисунок 2а). Концентрации Ni в системах 2 и 3 практически при низких степенях взаимодействия. Затем концентрация никеля в системе 3 начинает $\xi=0.5$ она ниже по сравнению с системой 2 более чем в 100 раз. Концентрации ионов меди в системах 1 и 2 в диапазоне $6.0 < \xi < 2.5$ синхронно растут с увеличением степени взаимодействия, при этом концентрация Cu в системе 1 на порядок выше.

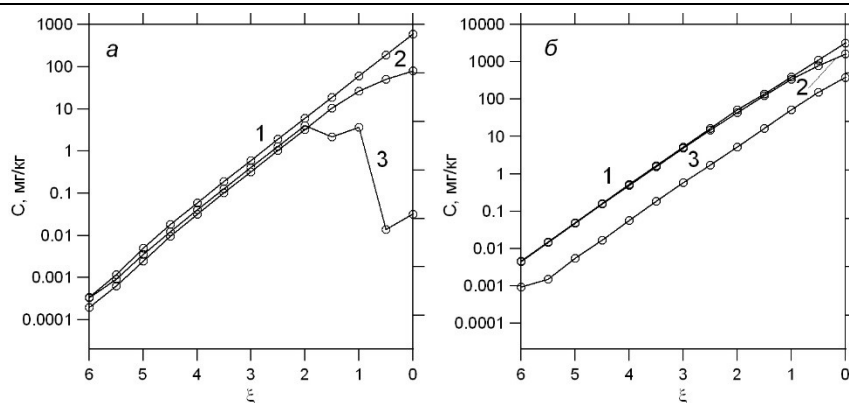


Рисунок 2. Изменение концентрации C ($\text{мг/кг H}_2\text{O}$) никеля (а) и сульфатов (б) в растворе в зависимости от степени взаимодействия ξ при температуре 3°C . Обозначения систем те же, что на рисунке 1

Далее рост концентрации меди в системе 2 резко замедляется и при $\xi=0.5$ она ниже по сравнению с системой 1 почти в 1000 раз. Это также в основном согласуется с экспериментом. Концентрации сульфатов с увеличением степени взаимодействия растут во всех трех системах. Наибольшая концентрация в всем диапазоне ξ в системе 1 (рисунок 2б).

Для системы 1 зафиксированы также более высокие, чем для систем 2 и 3, концентрации алюминия и гидросульфатов. Результаты лабораторных экспериментов свидетельствуют о том, что модель корректно описывает протекающие изменения водородного показателя и ионного состава систем.

Основной новообразованной фазой в системе 1 является гетит, при этом его содержание не изменяется при снижении температуры с 20 до 3°C . Важной составляющей новообразований являются алунит, глинистые минералы – различные алюмосиликаты, гиббсит, кремнезем. Уменьшение количества воды в системе приводит к исчезновению гиббсита и образованию гипса, при усилении взаимодействия образуется сульфат никеля.

Главные новообразованные фазы в системе 2: минералы группы смектитов и гетит, карбонаты, кремнезем, хлорит, гипс. При малых степенях взаимодействия в системе, что соответствует фильтрации воды через крупные фракции хвостов и относительно малому времени взаимодействия преобладающей фазой является гетит. С увеличением степени взаимодействия – фильтрации через мелкодисперсные фракции хвостов преобладают слоистые гидросиликаты магния из группы смектитов.

Новообразованные фазы в системе 3: гетит, брусит, магнезит, хлорит и кремнезем. При малых степенях взаимодействия ведущей фазой является гетит. С увеличением степени взаимодействия преобладают хлорит и карбонат магния.

Результаты моделирования показывают, что повышение среднесезонных температур, длительности безморозного периода приведет к интенсификации гипергенных процессов при хранении хвостов и увеличению негативного воздействия на компоненты окружающей среды прилегающих территорий.

Весной и осенью при температурах незначительно выше 0°C наблюдается переход цветных металлов в растворимые формы практически такой же, как и в летний период. Летом при испарении и/или низкой скорости фильтрации воды через твердую фазу систем происходит изменение состава и соотношения новообразованных минеральных фаз.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОМОНОЛИЧИВАНИЯ ШЛАМ-ЛИГНИНА БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (ПРОГРАММА «СЕЛЕКТОР-С»)

Шадис В.С.¹, Зельберг Б.И.¹, Бычинский В.А.²

¹Восточно-Сибирский Научный Центр МАНЭБ, г. Иркутск, Россия

²ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск, Россия

Abstract. Article is devoted to the actual ecological problem of lake Baikal - the elimination of sludge-lignin accumulated as a result of the activities of the Baikal pulp and paper mill.

Одна из актуальных экологических проблем озера Байкал – ликвидация накопленных в результате деятельности Байкальского целлюлозно-бумажного комбината шлам-лигнина. Комбинат за 40 лет накопил огромное количество отходов (около 6,2 млн.т), которое складировали на полигонах, расположенных в непосредственной близости от озера Байкал. Немецкой фирмой “Maico Mannesmann” предложен проект по обезвреживанию шлам-лигнина путем его омоноличивания. Восточно-Сибирским научным центром Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности, ООО «Спецстройинвест» был доработан данный проект.

Предлагаемая технология утилизации отходов заключается в отверждении шлам-лигнина с помощью специальной связующей смеси. Технически метод реализуется в перемешивании отходов с реагентом – негашеной известью. Для уменьшения количества затрачиваемой извести в смесь в качестве наполнителя добавляются золошламовые отходы. В результате получается известкозольное вяжущее. При гашении извести в присутствии воды и углекислого газа происходит покрытие шлам-лигнина гидрофобной оболочкой из карбоната кальция, тем самым надежно удерживая внутри вредные органические вещества и примеси тяжелых металлов, что исключает возможность негативного воздействия на окружающую среду отходов шлам-лигнина.

Проблемой данной технологии является неоднородность шлам-лигниновых отходов. ООО «Независимой аналитической лабораторией» были проведены работы по отбору и анализу проб. Отбор проводился на Солзанском полигоне (карты-шламонакопители 1-10), расположенном по обоим берегам р. Большая Осиповка, юго-восточнее п. Солзан и южнее автодороги Иркутск – Улан-Удэ. Данные анализа проб были использованы при физико-химическом моделировании процесса омоноличивания шлам-лигнина с помощью программного комплекса «Селектор-С».

Создана модель, имитирующая физико-химические процессы предлагаемой технологии утилизации отходов, сделаны расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических условиях в мультисистемах. Изучена метастабильное, неполное и промежуточное равновесия с включением дополнительных ограничивающих условий. Смоделирована физико-химическая динамика взаимодействия между собой резервуаров с обменными и сквозными потоками вещества в виде групп подвижных фаз, в том числе модели проточных и последовательных реакторов. Данная модель позволяет имитировать и рассчитывать технологию омоноличивания шлам-лигнина с учетом его неоднородности.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОНКОЙ ФРАКЦИИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЛОПАРИТОВЫХ РУД С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТОРФА

Максимова В.В.^{1,2}, Красавцева Е.А.^{1,2}, Маслобоев В.А.^{1,2}

¹ *ФГБУН Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

² *ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, e-mail: fourthmax@mail.ru, vandeleur2012@yandex.ru*

Abstract. The interaction of a fine fraction of the tailings of enrichment of loparite ores with water-soluble organic compounds of peat in laboratory conditions was studied. The intensification of the transition to the solution of rare-earth elements in the presence of humic substances has been established.

Растворенное органическое вещество играет важную роль в комплексообразовании и транспорте металлов в водных и почвенных системах. Разнообразие свойств и строения гуминовых и фульвокислот позволяет им участвовать в ионных, молекулярных и окислительно-восстановительных процессах и вступать в реакцию с широким спектром соединений, в том числе с тяжелыми металлами, РЗМ и радионуклидами. При взаимодействии с ионами металлов характерным процессом является образование органоминеральных комплексов различного состава. Таким образом, наличие в водном растворе органических кислот природного происхождения оказывает значительное влияние на подвижность загрязняющих веществ и может способствовать как возрастанию их подвижности, так и фиксации в почве.

Хранилища отходов горнопромышленного комплекса представляют собой источник загрязнения окружающей природной среды, которые приводят к переносу пылеватых частиц и миграции загрязняющих веществ с водными потоками вследствие ветрового воздействия, химического выветривания. В качестве объекта исследования выбраны хвосты обогащения

лопаритовых руд ООО «Ловозерский ГОК». Товарный продукт, получаемый на предприятии (лопаритовый концентрат), представляет собой комплексное сырье для дальнейшего производства: тантала, ниобия, цериевой группы редких земель и титана.

Анализ минералогического состава хвостов (фр. -0.25мм) был проведен в Кольском геологическом информационно-лабораторном центре. Преимущественно хвосты представлены следующими минералами, %: нефелин $((Na,K)AlSiO_4)$ – 67.01, полевой шпат $((Na,K)AlSi_3O_8)$ – 18.49, эгирин $(NaFe^{3+}(Si_2O_6))$ – 11.91, эвдиалит $(Na_4(CaCeFeMn)_2ZrSi_6O_{17}(OHCl)_2)$ – 0.63, апатит $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2)$ – 0.36, лопарит $((Na,Ce,Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Fe)O_3)$ – 0.27. Результаты гранулометрического анализа хвостов обогащения лопаритовых руд показывают большое содержание мелкой фракции (фр. -0.1 мм составляет порядка 15 % от общей массы хвостов), что способствует пылению хвостов.

В процессе ветровой эрозии пылевые частицы хвостов взаимодействуют с атмосферными осадками и с почвенными органосодержащими растворами. Это происходит вследствие геомиграционных процессов при проникновении в более глубокие горизонты почв и при зарастании отвалов и хвостохранилищ первичными сукцессиями.

Для определения влияния органического вещества на интенсивность перехода элементов в раствор была проведена серия лабораторных экспериментов. В качестве источника водорастворимого органического вещества использовался фрезерный торф верхового типа (ГОСТ Р 52067-2003).

Водная вытяжка приготавливалась при соотношении Т:Ж 1:3(1) и 1:1.5(2) в течение 24 часов, полученный раствор фильтровался через двойной бумажный фильтр «синяя лента». Содержание органического углерода в вытяжках составило порядка 50 мг/л (1) и 100 мг/л (2).

В полученные растворы вносили навески хвостов обогащения лопаритовых руд (фр. -0.071 мм, текущие хвосты) в соотношении Т:Ж 1:10. Для оценки миграции элементов в отсутствие органического вещества проводили аналогичную серию экспериментов с дистиллированной водой. Время взаимодействия составляло 1,3,5,24 часа при непрерывном перемешивании. Полученные растворы фильтровали через мембранный фильтр марки «Владипор» типа МФАС-ОС-2, проводили измерение рН, и передавали на количественный химический анализ. Основное изменение рН растворов происходит в первые 5 часов взаимодействия.

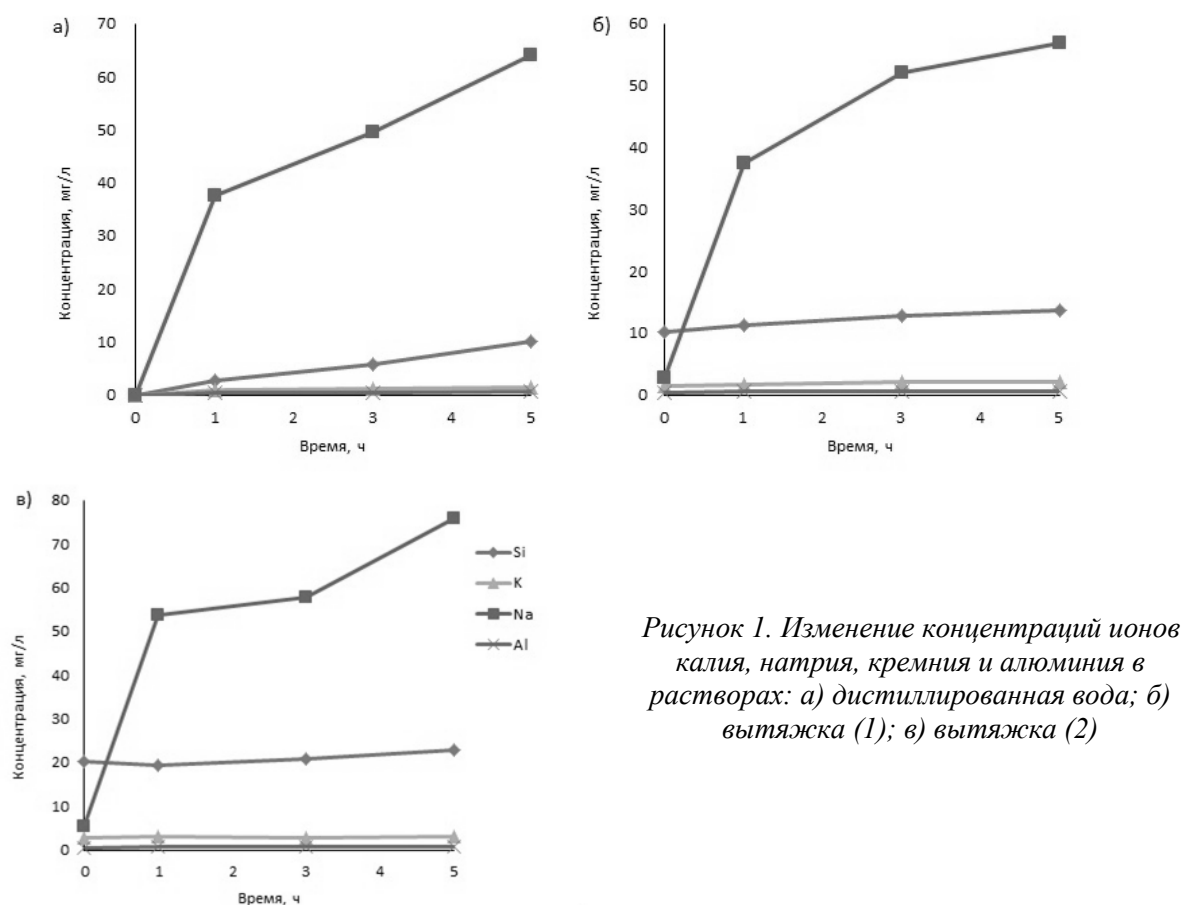


Рисунок 1. Изменение концентраций ионов калия, натрия, кремния и алюминия в растворах: а) дистиллированная вода; б) вытяжка (1); в) вытяжка (2)

На рисунке 1 показано изменение концентраций ионов калия, натрия, кремния и алюминия, входящих в состав нефелина и полевых шпатов, в течение пяти часов взаимодействия. Характер изменения концентраций натрия и калия свидетельствует о том, что растворение минералов происходит неравномерно с преимущественным переходом в раствор натрия.

Для алюминия и кремния, входящих в состав нефелина и полевых шпатов, характерен рост концентраций в исследуемых растворах: в меньшей степени это характерно для алюминия, в большей – для кремния. Увеличение содержания органического вещества несколько снижает интенсивность процесса.

Влияние водорастворимого органического вещества на переход РЗМ в раствор представлено на рисунке 2.

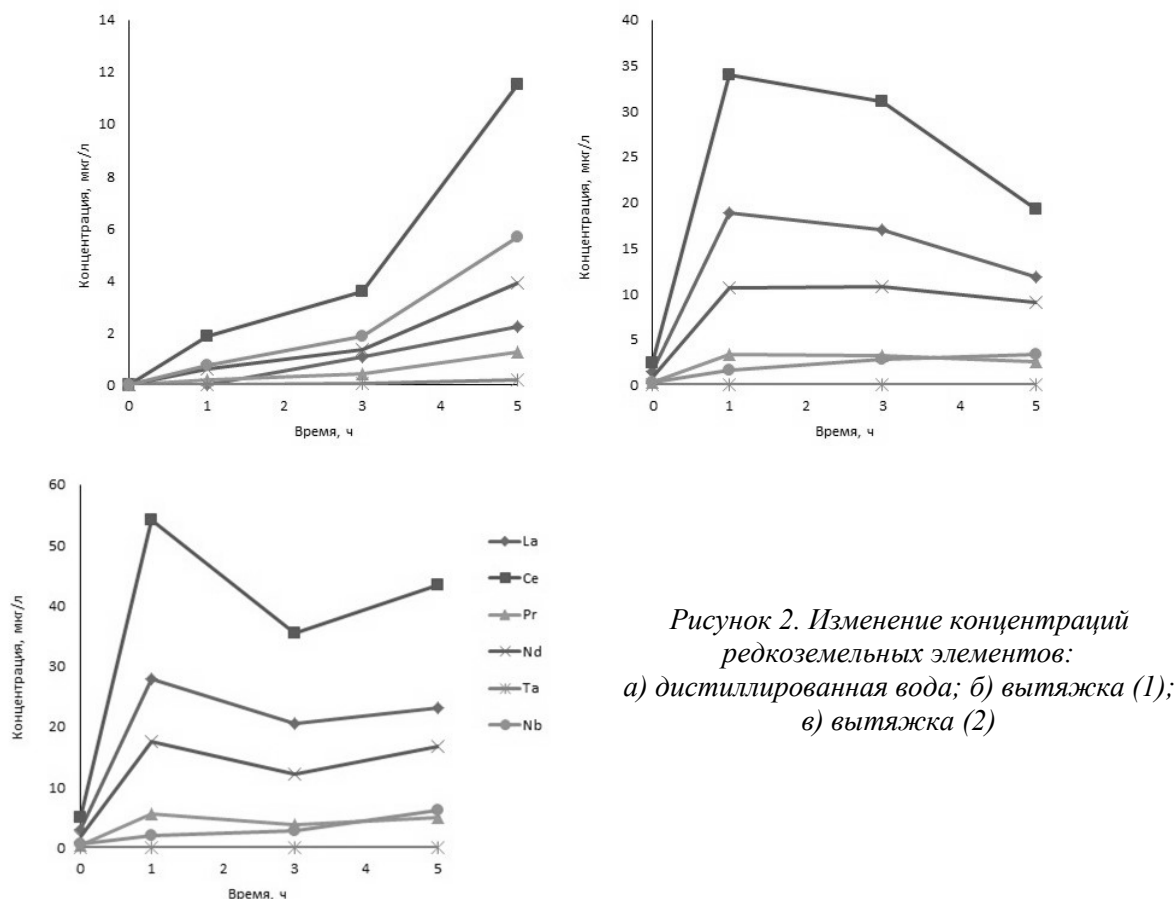


Рисунок 2. Изменение концентраций редкоземельных элементов:
а) дистиллированная вода; б) вытяжка (1);
в) вытяжка (2)

Выщелачивание дистиллированной водой приводит к росту концентраций редкоземельных элементов, процесс идёт интенсивнее для церия и ниобия в период с 3 до 5 часов.

Внесение органики приводит к резкому ускорению процесса перехода РЗМ в раствор, предположительно, за счёт действия фульвокислот, в течение первого часа взаимодействия пропорционально количеству растворённого органического вещества. Затем для большинства рассматриваемых элементов характерно снижение концентраций в связи с образованием комплексных соединений с гуминовыми веществами, что соотносится с литературными данными.

Таким образом, результаты проведенных в статических условиях экспериментов свидетельствуют о потенциальной экологической опасности хвостов обогащения лопаритовых руд вследствие попадания минеральных частиц в почву, их взаимодействия с почвенными водами и перехода экологически опасных элементов в подвижные формы.

Наблюдаемое резкое увеличение скорости перехода РЗМ в раствор при внесении органического вещества, по-видимому, связано с интенсивным разрушением минеральной матрицы гуминовыми веществами. Это предполагает возможность использования гуминовых кислот для эффективного извлечения РЗМ из техногенных отходов.

CONTINUOUS BIOLOGICAL TREATMENT OF COLD SULFATE-CONTAINING MINING WATERS

Virpiranta H., Taskila S., Sotaniemi V., Leiviskä T., Rämö J., Tanskanen J.

University of Oulu, Chemical Process Engineering, Oulu, Finland

e-mail: hanna.virpiranta@oulu.fi

Abstract. The aim of this study was to develop a biological method for the simultaneous removal of sulfate and metals from cold mining effluents. A cold-tolerant sulfate-reducing bacterial (SRB) consortium was immobilized on glass beads and exploited in bioreactor cultivation for the continuous treatment of real and synthetic mining waters.

Introduction. Effluents from the mining and metallurgical industries are commonly characterized by their high sulfate and metal content [1]. Due to the presence of sulfate and toxic metals, these waters can cause pollution of ground and surface waters and decrease the biodiversity in fresh waters [2]. Thus, there is a need to remove both metals and sulfate from wastewaters before their discharge into the environment.

Biological sulfate reduction is a widely studied treatment method for liquid waste streams containing sulfate and metals [6]. SRB convert sulfate to sulfide while they are oxidizing organic carbon sources. The sulfides formed can react with transition metals to precipitate them as stable sulfides, which can easily be removed from water [1].

SRB grow in anaerobic environments with an optimal pH range from 5 to 8. However, there are also acidophilic and acid-tolerant strains, which can grow at lower pH [4]. Optimal bacterial growth conditions are always essential for efficient biological removal of pollutants from wastewaters. In northern areas, microbial metabolism is often slow due to the cold climate. However, by exploiting the native microbes of boreal areas and providing a suitable carbon source, sulfate reducers can succeed even at low temperatures [5].

Operation of sulfidogenic bioreactor under cold conditions. In this study, we investigated biological sulfate reduction at a temperature of $11.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$ in a continuously operated up-flow bioreactor (Applikon Biotechnology, US) with a working volume of 1.7 L, based on the system described by [3]. The reactor was operated at neutral pH (7.0–7.5) under anaerobic conditions over 100 days. Feed into the reactor was started after two weeks in batch mode at the beginning of the experiment. The inflow was adjusted according to the pH inside the reactor. When the sulfate had been reduced, which increased the pH, acidic mining wastewater (pH 3.0 ± 0.3) was fed into the reactor to again lower the pH to the desired value. Liquid surface level was controlled by a liquid level sensor connected to outflow pump. The bacteria were immobilized on porous glass beads (DennertPoraver GmbH, Germany) to prevent them flushing out of the reactor. The hydrogen sulfide gas formed was used to precipitate the metals; gas was routed from the reactor into a separate metal solution, either synthetic copper sulfate solution or real mining-impacted water.

The sulfate-reducing bacterial consortium used in this study was enriched from an Arctic sediment sample from northern Finland in our previous study [7]. The consortium was cold acclimated and characterized by 16S rDNA sequencing. Approximately 19% of the bacteria were found to be sulfate reducers. The most common SRB genus in the consortium was *Desulfobulbus*, although some *Desulfovibrio* spp. were also present. The bacteria were able to reduce sulfate at a temperature of 6°C with succinic acid as a carbon source.

The sulfidogenic bioreactor was used for the treatment of three different liquid streams containing sulfate- and metals: synthetic mining wastewater, real mining drainage water, and groundwater polluted by jarosite. The initial sulfate concentrations of the waters were 1300 mg L^{-1} to 4400 mg L^{-1} , respectively. A carbon source and other nutrients ($0.34 \text{ g NH}_4\text{Cl}$, $0.07 \text{ g K}_2\text{HPO}_4$, $0.1 \text{ g yeast extract L}^{-1}$) were added to the water before it was fed into the reactor. For each water tested, a chemical oxygen demand (COD)/sulfate ratio of 0.8 was used. Also, a COD/sulfate ratio of 1.4 was tested with the highest initial sulfate concentration. Since succinic acid had already been found suitable for the SRB consortium [7], it was used as a carbon source throughout the bioreactor experiments. Samples from the reactor were collected daily to analyze the redox potential, sulfate concentration, and succinic acid concentration.

The reduction of sulfate was visually observed as the precipitation of copper by the hydrogen sulfide gas soon after the feed was started. Approximately half of the sulfate content was reduced in the reactor with initial sulfate concentrations from 1300 to 1600 mg L^{-1} . With different operational pH values, the feed rate as well as the sulfate reduction rate (SRR) varied considerably, reaching the highest rates at the lowest pH (7.0 ± 0.1). However, different pH values did not have any significant effect on the residual sulfate concentration. The highest SRR achieved was 5200 mg d^{-1} , when the initial sulfate concentration was 4400 mg L^{-1} . In this case the residual sulfate concentration remained at around 1700 mg L^{-1} with a COD/sulfate ratio of

0.8, but concentration of 550 mg L⁻¹ was achieved with a COD/sulfate ratio of 1.4. However, the SRR decreased to 4600 mg d⁻¹ with the COD/sulfate ratio of 1.4.

The most interesting finding of this study is the possibility of operating the bioreactor at neutral pH for the treatment of acidic wastewaters. The method proved to work well for the treatment of real mining-impacted waters. In addition, the sulfate reduction was highly predictable during the bioreactor experiment, and the bacterial consortium were found to be robust against changes in growth conditions.

Acknowledgments. The study was conducted as part of the Comprehensive Sulphate Management in Cold Mining Waters (COSUMA) research project (Grant number 295050), funded by the Academy of Finland. The study was also part of the Supporting Environmental, Economic and Social Impacts of Mining Activity (KO1030 SEESIMA) research project and received financial support from the Kolarctic CBC (Cross-Border Collaboration), the European Union, Russia, Norway, Finland, and Sweden. Its contents are the sole responsibility of the authors at the University of Oulu, and do not necessarily reflect the views of the European Union or the participating countries.

References

1. Kumar M & Pakshirajan K. (2020) Novel insights into mechanism of biometal recovery from wastewater by sulfate reduction and its application in pollutant removal. *Environmental Technology & Innovation* 17: 16.
2. Luoto TP, Leppänen JJ & Weckström J. (2019) Waste water discharge from a large Ni-Zn open cast mine degrades benthic integrity of Lake Nuasjärvi (Finland). *Environmental Pollution* 255: 11.
3. Nancuqueo I & Johnson DB. (2012) Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. *Microbial Biotechnology* 5(1): 34-44.
4. Nancuqueo I, Rowe OF, Hedrich S & Johnson DB. (2016) Solid and liquid media for isolating and cultivating acidophilic and acid-tolerant sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Letters* 363(10): 6.
5. Nielsen G, Hatam I, Abuan KA, Janin A, Coudert L, Blais JF, Mercier G & Baldwin SA. (2018) Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions. *Water Research* 140.
6. Runtti H, Tolonen E, Tuomikoski S, Luukkonen T & Lassi U. (2018) How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. *Environmental Research* 167: 207-222.
7. Virpiranta H, Taskila S, Leiviskä T, Rämö J & Tanskanen J. (2019) Development of a process for microbial sulfate reduction in cold mining waters – Cold acclimation of bacterial consortia from an Arctic mining district. *Environmental Pollution* 252: 281-288.

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРУДКОВ-ОТСТОЙНИКОВ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО РУДНИКА КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ СЫРЬЕ

Светлов А.В.¹, Красавцева Е.А.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,
Апатиты, Россия, e-mail: antonsvetlov@mail.ru,

² Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ
РАН, Апатиты, Россия, e-mail: vandeleur2012@yandex.ru

Abstract. In this paper the possibilities of using sediments from primary ponds-settlers of mine waters from the Severny mine for the wastewater treatment and for non-ferrous metals recovery are considered. Over 45 days of granular sediments leaching, 27.6% nickel and 26.5% copper were recovered in the solution. Suspensions of settling ponds were also evaluated as a material for creating a sorbent.

За последние несколько десятилетий на планете намечилось устойчивое снижение качества руд, поступающих на переработку. Пересмотр и усовершенствование существующих технологий обогащения требуют большого количества времени и финансовых затрат. Актуальной задачей, в том числе, становится поиск новых источников сырья. В свою очередь как отходы, образующиеся в процессе деятельности горнодобывающих предприятий, так и забалансовые руды, или рудный материал, могут стать тем самым сырьем.

В Мурманской области расположено несколько крупных горнопромышленных предприятий: АО «Кольская ГМК», АО «Ковдорский ГОК», КФ АО «Апатит» и другие. В ряде работ представлены технологии, позволяющие извлекать ценные компоненты из хвостов обогащения медно-никелевых руд АО «Кольская ГМК». Вместе с тем, такое сырье, как хвосты флотации, или мелкодисперсная взвесь из прудков отстойников рудничных вод (предприятие считает этот объект бедной рудой), позволяет получать сорбент, на их основе, и в дальнейшем использовать для очистки стоков предприятий.

В данной работе рассмотрена принципиальная возможность использования взвешенных веществ, осевших в прудках-отстойниках АО «Кольская ГМК», в качестве техногенного сырья. Объектом исследования являются донные отложения, отобранные из прудков-отстойников АО «Кольская ГМК» в 2016 году, при реконструкции объекта. Для определения содержания ценных компонентов (меди и никеля) пробу высушили, измельчили и отквартованную навеску перевели в раствор открытым кислотным методом. Определение никеля и меди проводили по стандарту ПНД Ф 14.1:2:4.140-98: методика выполнения измерений массовых концентраций в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Установлено, что в пробе содержится 0.36 % никеля и 0.16 % меди, что позволяет рассматривать исследуемый материал в качестве рудного.

По опыту работы с аналогичными видами отходов известно, что данные объекты после определённой обработки можно рассматривать также в качестве сорбентов для цветных металлов. Одним из подходов к обогащению рудного материала является грануляция. Для экспериментов были отобраны четыре партии по 200 г высушенных и протёртых через сито (0.1 мм) взвесей. Грануляцию проводили на экспериментальном грануляторе ФЛ015-1К-02 с применением в качестве вяжущего 30%-го раствора серной кислоты (соотношение Т:Ж 2.5:1). Полученные гранулы сушили в сушильном шкафу (80°C, 4 часа). Затем одну часть материала обжигали в муфельной печи (700°C, 2 часа). Полученные гранулы представляют по форме прессованные таблетки 3-4 мм в диаметре, и 1-1.5 мм толщиной. Затем агломерированные взвеси помещали в стеклянные перколяторы (диаметр 4.5 см, высота загрузки 12.5 см).

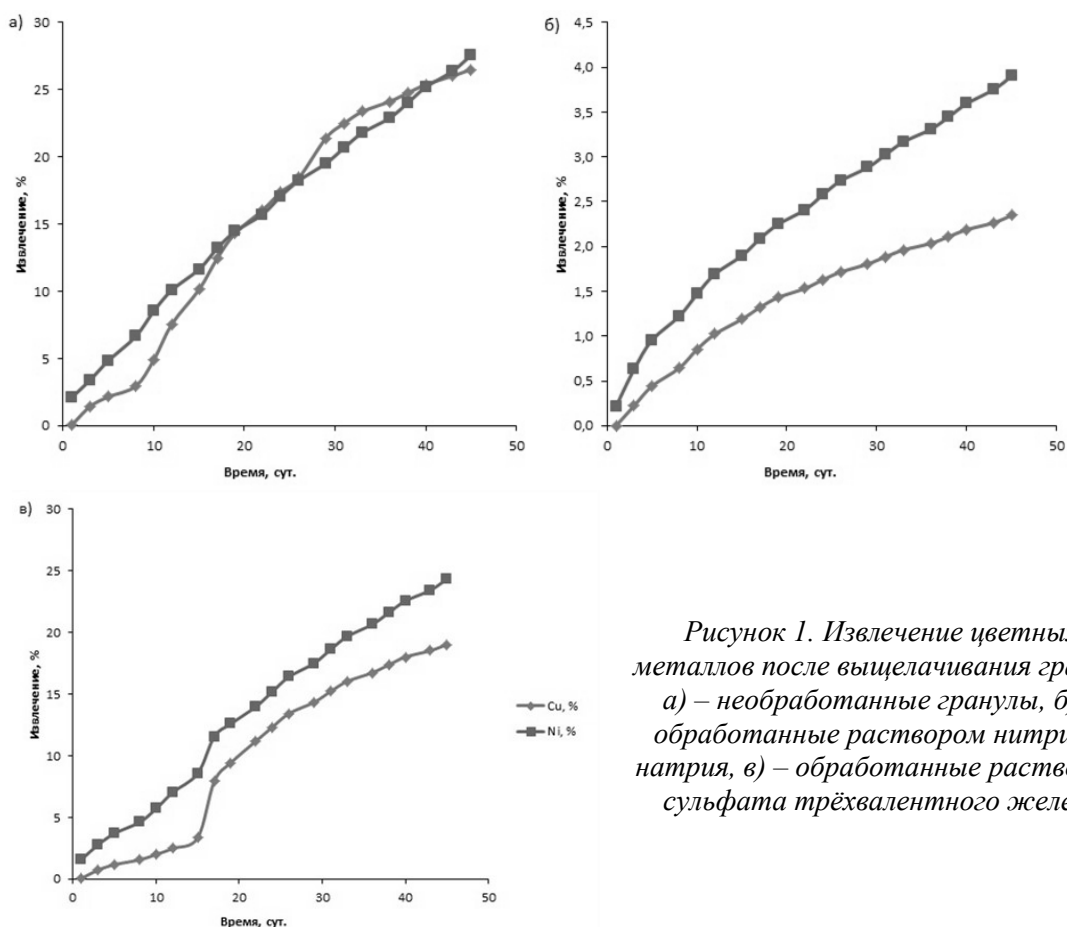


Рисунок 1. Извлечение цветных металлов после выщелачивания гранул:
 а) – необработанные гранулы, б) – обработанные раствором нитрита натрия, в) – обработанные раствором сульфата трёхвалентного железа

Для проверки возможности использования взвесей в качестве техногенного сырья для извлечения цветных металлов, три партии гранул (исходные, с добавлением нитрита натрия и трёхвалентного железа –

перколяторы №№ 1-3 соответственно) выщелачивали раствором 2%-ой серной кислоты. Для изучения сорбционных свойств обожжённых гранул в перколятор №4 подавали модельный раствор, приготовленный из сульфатов меди и никеля, содержащий по 1 г/л ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . На выходе фиксировали объём растворов, рН, Eh, фильтрат анализировали на содержание меди, никеля.

Результаты эксперимента по сернокислотному выщелачиванию гранул из взвешенных веществ из прудков-отстойников АО «Кольская ГМК» представлены на рисунке 1. За 45 суток обработки раствором серной кислоты в первом случае (необработанные гранулы) удалось добиться извлечения 27.6% никеля и 26.5% меди (1 а). Водородный показатель растворов практически не менялся и составлял 1.2-1.3, Eh снижался с 490 до 402 мВ. Внесение окислителей не привело к интенсификации процесса: извлечение никеля и меди составило 3.90 и 2.35% в перколяторе №2 и 24.3 и 19.02% в перколяторе №3 соответственно (1 б, в). Стоит отметить, что гранулы практически не разрушились за время проведения эксперимента, фильтрационные характеристики ухудшились незначительно.

Результаты эксперимента по оценке сорбционных свойств обожжённых гранулированных взвесей по отношению к ионам цветных металлов представлены на рисунке 2. В течение первых десяти суток сорбция ионов меди была на уровне 90-95%, никеля – 85-90%, затем – плавно снижалась. На 45-ые сутки из модельного раствора извлекалось порядка 46-48% Cu и Ni.

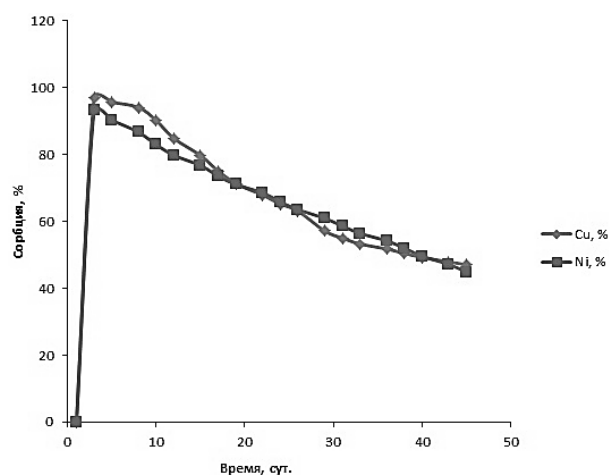


Рисунок 2. Сорбция ионов меди и никеля обожжёнными гранулами

На данном этапе выщелачиванием раствором серной кислоты предварительно агломерированных взвесей удалось извлечь 27.6% никеля и 26.5% меди за 45 суток.

Также показана возможность использования обожжённых гранул в качестве сорбента для цветных металлов при очистке стоков. В дальнейшем необходимо изучить условия подготовки материала для переработки методом кучного выщелачивания аккумулялированных сорбцией металлов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА НЮДЬЯВР, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ*

Слуковский З.И.^{1,2}, Даувальтер В.А.¹

¹Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия, e-mail: slukovsky87@gmail.com

²Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия

Abstract. Since 1939 Lake Nudjavr has been polluted by the Monchegorsk copper-nickel smelter complex emissions. The surface lake sediment layers have high heavy metals concentrations. Technogenic mineral particles of different stages of processing technology (crushing, flotation, roasting and smelting) from lake sediments are herein presented.

Долговременное воздействие атмосферных выпадений и сточных вод Мончегорской площадки АО «Кольская ГМК» (комбинат «Североникель») привело к серьезным преобразованиям близлежащих водоемов

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-05-00897 (проведение полевых работ) и №18-05-60125 (выполнение химического анализа донных отложений) и РНФ № 19-77-10007 (сканирование и химический анализ минеральных частиц)

и накоплению значительных количеств загрязняющих веществ в донных отложениях (ДО) и на территории их водосборов. Для оценки современного экологического состояния водоемов и изучения истории развития и загрязнения территории, подверженной влиянию выбросов и стоков металлургического производства, в 2016 г. были отобраны колонки ДО в оз. Нюдъявр.

Озеро Нюдъявр расположено в индустриальном районе, вблизи промышленной площадки комбината «Североникель», принимает сточные воды комбината и выполняет роль водоема-отстойника сточных вод, подвержено значительному антропогенному воздействию. Это воздействие сказывается в повышении концентраций тяжелых металлов (ТМ) в поверхностных слоях ДО в сотни раз по сравнению с фоновыми значениями. Среди ТМ наибольшее загрязнение зафиксировано для Ni, Cu и Co, которые производятся на комбинате (рисунок 1).

За более чем 70-летний период деятельности комбината «Североникель» в ДО оз. Нюдъявр накоплены тысячи тонн ТМ [1, 2]. Вследствие того, что концентрации ТМ в ДО оз. Нюдъявр на один – три порядка выше, чем в среднем в оз. Имандра, масса аккумулированных Ni, Cu и Co в ДО оз. Нюдъявр сопоставима с массой в оз. Имандра, несмотря на то, что площадь северной части оз. Нюдъявр меньше почти в 200 раз площади оз.Имандра [3]. Эти накопленные в ДО оз. Нюдъявр ТМ (первую очередь Ni, Cu и Co) можно использовать для извлечения на комбинате [1].

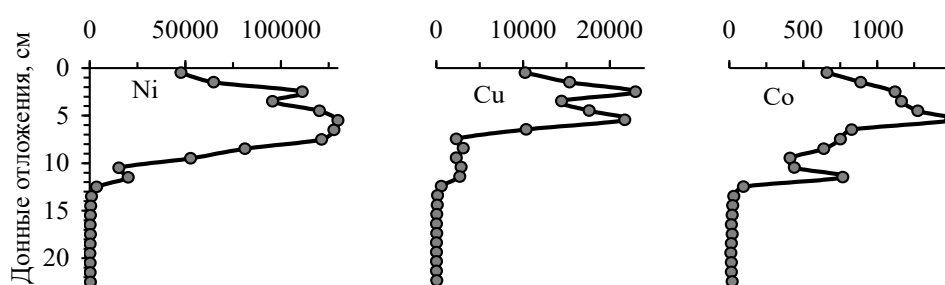


Рисунок 1. Вертикальное распределение содержания (в мкг/г) ТМ в ДО оз. Нюдъявр

Выявлена динамика увеличения количества минеральных новообразований в процессе озерной седиментации, коррелирующая с ростом концентраций Ni, Cu и Fe в колонке исследованных ДО. Наибольшее число техногенных минеральных частиц, содержащих указанные элементы, приходится на слои ДО 5–6 и 6–7 см, в которых отмечаются пики концентраций ТМ (рисунок 2). Кроме того, в этих слоях ДО встречаются наиболее крупные по размеру частицы – до 75–80 мкм. Наименьшие по размеру частицы отмечаются в самом верхнем исследованном слое 0–1 см (рисунок 3).

Таким образом, наибольшее количество техногенных выбросов поступало в водоем в период наиболее активной работы комбината в 70–80-е годы прошлого века.

Отмечается изменение минеральных частиц под воздействием водной среды. Это относится к частицам округлой формы, образованным в результате плавления, которые в последствие приобретают характерный обод или кольцо (см. рисунок 3), что связано с процессом окисления и замещения Ni и Cu на Fe, O и другие элементы.

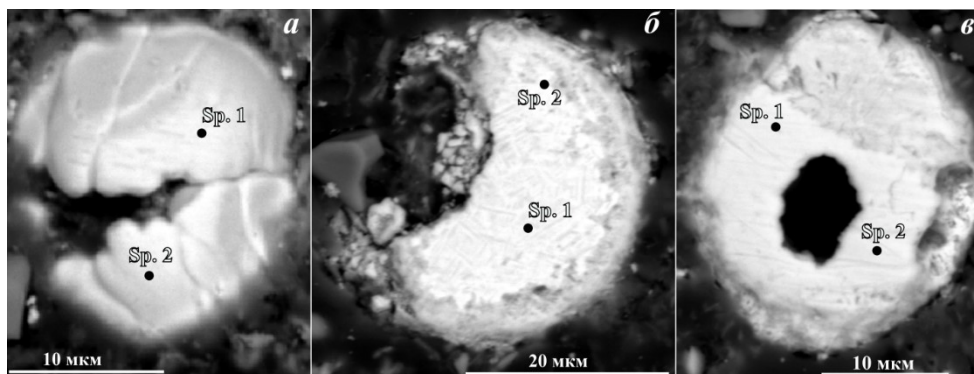


Рисунок 2. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 6-7 см)

Здесь и на рисунке 3 содержание химических элементов в указанных точках приведено в таблице

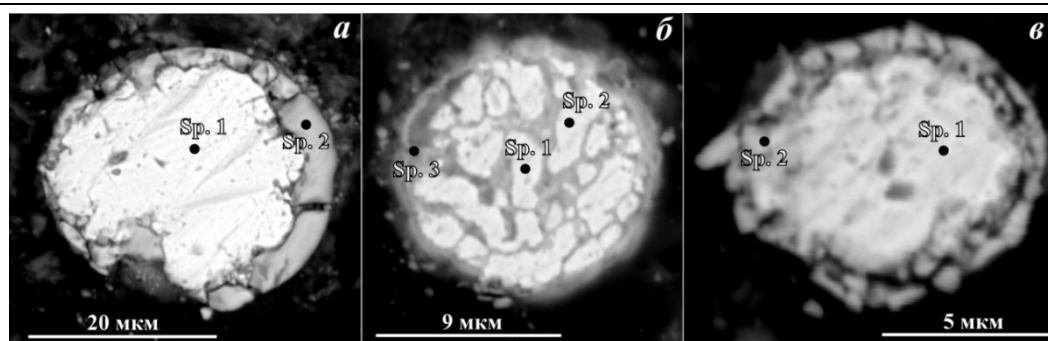


Рисунок 3. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 0-1 см)

Таблица – Содержание химических элементов (в %) в минеральных частицах в точках, указанных на рисунках 2 и 3

№ рисунка	точка	Ni	Cu	Fe	S	O	Cr	Co	Si
2a	Sp. 1	61.80	-	4.69	-	31.46	-	2.04	-
	Sp. 2	68.55	-	5.27	-	23.74	-	2.43	-
2б	Sp. 1	-	45.44	19.57	30.85	4.15	-	-	-
	Sp. 2	7.17	51.14	7.13	30.15	4.40	-	-	-
2в	Sp. 1	55.52	-	0.94	42.47	-	-	1.08	-
	Sp. 2	57.42	-	0.96	40.74	-	-	0.89	-
3a	Sp. 1	93.90	6.10	-	-	-	-	-	-
	Sp. 2	60.54	-	11.23	-	21.76	0.66	5.82	-
3б	Sp. 1	84.36	4.65	3.77	1.17	3.61	-	2.44	-
	Sp. 2	84.00	4.01	3.53	0.56	5.83	-	2.07	-
	Sp. 3	55.90	4.54	1.86	3.54	30.92	-	1.17	2.07
3в	Sp. 1	87.02	7.83	2.28	-	1.55	-	1.33	-
	Sp. 2	83.82	9.50	1.80	-	3.90	-	0.99	-

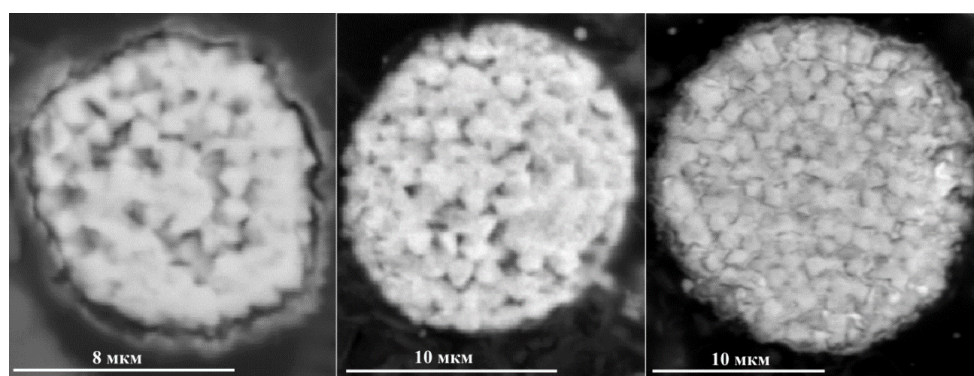


Рисунок 4. Глобулы пирита с разной степенью срастания отдельных кристаллов (индивидов) в ДО оз. Нюдъявр (слой 11–12 см)

Изменениям в гипергенезе могут подвергаться и природные минеральные образования, такие как пирит. Его образования в виде фрамбоидов в современных ДО озер известно на территории Мурманской области [4]. При этом ранее проводимые работы по изучению пирита в оз. Имандра показали, что его наличие может служить своеобразным индикатором техногенного воздействия на водоем, поскольку обнаружены агрегаты и глобулы пирита только в техногенно измененных слоях ДО [4]. В ДО оз. Нюдъявр пирит представлен во всех исследованных слоях (рисунок 4). Однако диагностировать пирит позволила лишь форма его кристаллов, срастающихся во фрамбоиды. В химическом составе содержание S не достигает 2%, что, скорее всего, связано с образованием

лимонита $\text{FeOOH} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ по пириту. При этом необходимо отметить, что соединения железа (главным образом оксиды, гидроксиды и органические соединения) могут активно участвовать в процессах адсорбции ТМ, поступающих в водную среду [5]. Этот факт необходимо учитывать при проведении дальнейших эколого-минералогических исследований на водных объектах территорий, подверженных влиянию выбросов и стоков горно-металлургических предприятий.

Список использованных источников

1. Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. Эколого-экономическая оценка необходимости извлечения донных отложений оз. Нюдъявр Мончегорского района Мурманской области // Вестник МГТУ. – 2011. – Т. 14. – №4. – С. 884–891.
2. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Морфология и состав техногенных частиц донных отложений оз. Нюдъявр, Мурманская область // Записки Российского минералогического общества. – 2019. – Т. 148, № 3. – С. 102–117.
3. Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П. и др. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 3. – С. 313–321.
4. Нерадовский Ю.Н., Даувальтер В.А., Савченко Е.Э. Генезис фрамбоидального пирита в современных осадках озер (Кольский п-ов) // Записки Российского минералогического общества. – 2009. – Т. 138, № 6. – С. 50–55.
5. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. – Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 2012. – 242 с.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В САПРОПЕЛЕ ОЗЕР ЮГА КАРЕЛИИ*

Слуковский З.И.^{1,2}

¹Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: slukovsky87@gmail.com

²Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия

Abstract. The features of the accumulation of heavy metals in recent lake sediments (sapropels) of small lakes in the southern part of the Republic of Karelia are considered. The distribution of the main forms of pollutants in the thickness of the sediments has been established, which is of great practical importance, given the possible migration of heavy metals along trophic chains and their accumulation in living organisms.

Сапропель – самый распространенный тип современных озерных отложений Севера России, включая Республику Карелию, где насчитывается более 60 тысяч озер. Сапропель относится к неметаллическим полезным ископаемым [1, 2]. Наибольшая ценность этого сырья связана с большим содержанием органического вещества. В этой связи сапропель может широко применяться в сельском хозяйстве в качестве удобрения, мелиоранта, добавки в корм, сорбента загрязнителей и в медицине в качестве лечебных грязей и для изготовления лекарств. Существуют и другие пути использования сапропеля [3].

В Российской Федерации контроль качества сапропеля как органического удобрения производится на основе документа «ГОСТ Р 54000-2010. Удобрения органические. Сапропели. Технические условия». Одним из контролируемых параметров является содержание тяжелых металлов (Cd, Zn, Pb, Hg, Mn, Ni, Cu, Co, Mo) в сапропелевых отложениях. Цель данного исследования – оценить уровень накопления и формы нахождения тяжелых металлов в поверхностных слоях озерных отложений (сапропелей) южной части Республики Карелии. Исследования были проведены на более чем 20 малых водоемах региона (рисунок 1), расположенных в разных на водосборах Ладожского и Онежского озер. Акцент был сделан на оценку валовых концентраций металлов, что требуется по ГОСТу и на анализ форм нахождения загрязнителей.

Исследования распределения валовых концентраций металлов в современных слоях сапропелей малых озер Карелии выявили, что наиболее уязвимыми водоемами являются городские озера юга Карелии. На рисунке 2 видно, что повышенный уровень Ni отмечен лишь в сапропелях озер Ламба и Четырехверстное, расположенных на территории г. Петрозаводска, в органических отложениях оз. Плотичьего (г. Медвежьегорск).

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00897

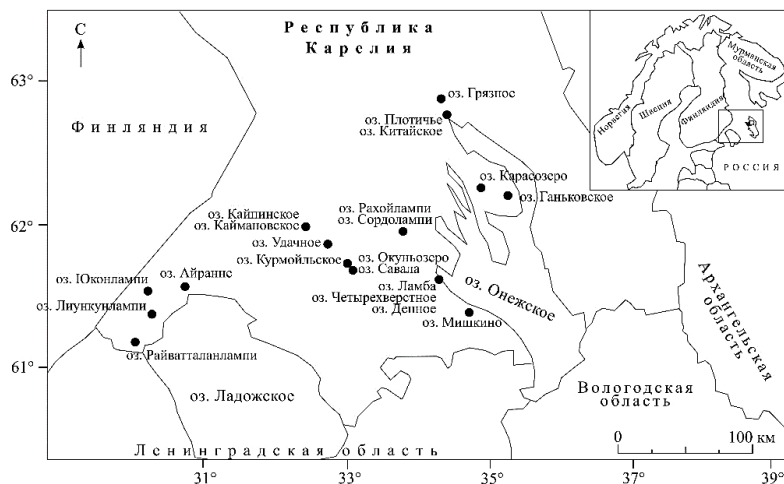


Рисунок 1. Район исследования

В обоих случаях накопление Ni в верхних слоях отложений связано с деятельностью промышленных предприятий, например, с работой Петрозаводской теплоэлектростанции, использующей в качестве топлива мазут. В озерах условно-фоновых районов содержание Ni обычно на уровне или ниже фона для всего региона (24 мг/кг) [4] и значительно ниже нормативного значения для сапропелей (50 мг/кг).

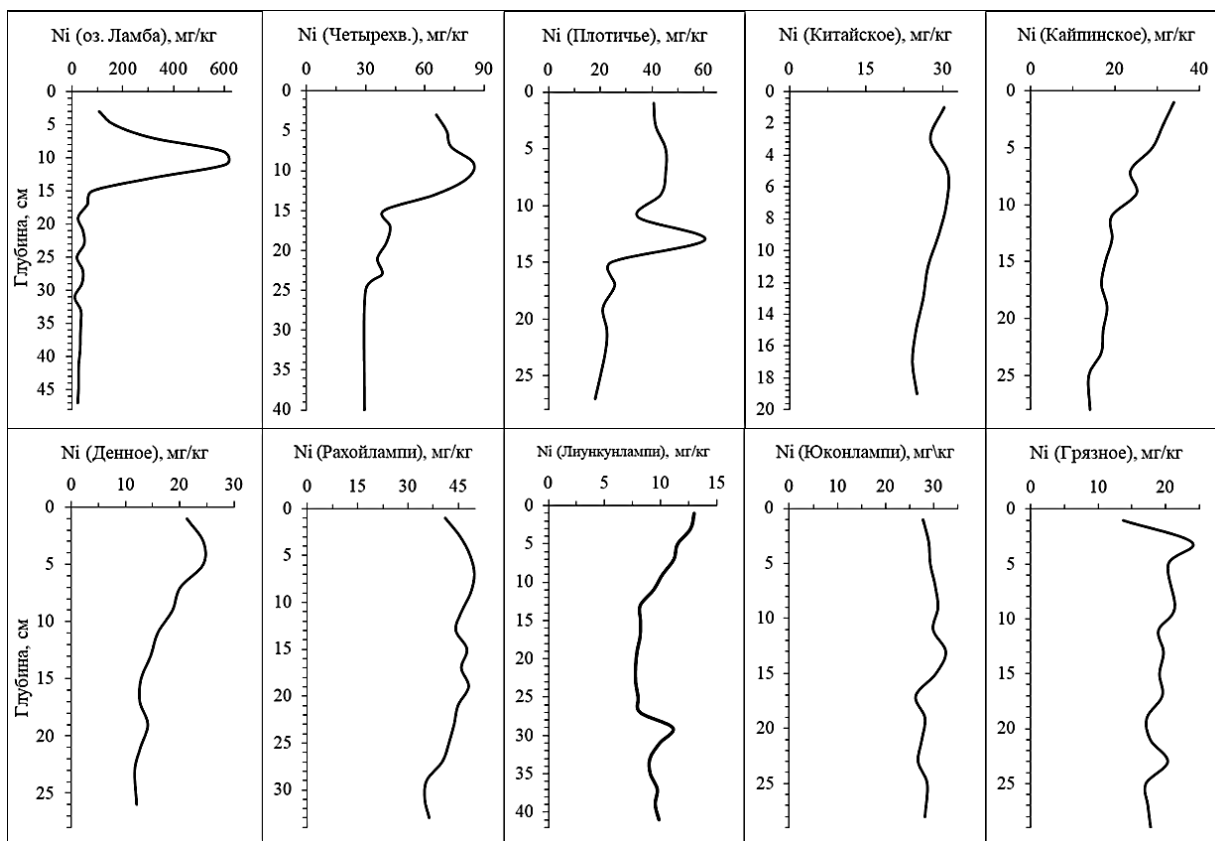


Рисунок 2. Вертикальное распределение концентраций Ni в верхних слоях сапропелей юга Карелии

Схожая ситуация наблюдается и по другим металлам, таким как Co, Cu, Zn, Cr. В тоже время Pb может интенсивно накапливаться не только в отложениях городской среды, но в сапропелях условно-фоновых территорий, что связано с процессом дальнего переноса этого металла из других регионов [5, 6]. Схожим образом ведет себя Sb [7], металл, который, к сожалению, не контролируется ГОСТом по сапропелю.

Анализ форм нахождения металлов в сапропелевых отложениях изученных озер показал, что в большинстве случаев металлы находятся в минеральной фазе и в форме, связанной с органическим веществом сапропелей.

Органика играет ключевую роль для таких элементов, как Cu, Mo, Zn, Pb и др. В ряде случаев отмечается значительная доля подвижных (потенциально биодоступных) форм тяжелых металлов в отложениях озер, составляющая от 10 до 50 % в зависимости от типа отложений и слоя. Наиболее подвижными элементами в сапропелевых илах юга Карелии выступают Mn, Cd и Zn. Причем зачастую отмечается, что повышение валовых концентраций того или иного металла ведет за собой повышение абсолютных значений концентраций этих элементов в подвижной форме.

Следует отметить, что детальный анализ форм нахождения загрязнителей крайне важен с точки зрения оценки перспективности их дальнейшего использования, учитывая миграционную способность некоторых металлов.

Оценка форм металлов обязательно должна быть включена в существующий ГОСТ по контролю качества сапропелевых отложений.

Список использованных источников

1. Минерально-сырьевая база Республики Карелия / Кн. 2. Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск, 2006.
2. Синькевич Е.И., Экман И.М. Донные отложения озер Восточной части Фенноскандинавского кристаллического щита. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1995. 177 с.
3. Курзо Б.В. Закономерности формирования и проблемы использования сапропеля. – Мн.: Бел. наука, 2005. 224 с.
4. Slukovskii Z.I. Background concentrations of heavy metals and other chemical elements in the sediments of small lakes in the south of Karelia, Russia. Вестник МГТУ. 2020. Vol. 23(1). P. 80–92.
5. Kuwae M., Tsugeki N. K., Agusa T., Toyoda K., Tani Y., Ueda S., Tanabe S., Urabe, J. Sedimentary records of metal deposition in Japanese alpine lakes for the last 250years: Recent enrichment of airborne Sb and In in East Asia // Science of the Total Environment. 2013. Vol. 442. P. 189–197.
6. Slukovskii Z.I., Medvedev M.A., Siroezhko E.V. Long-range heavy metal aerosols transport as a factor of the formation of the geochemical characteristics of current lake bottom sediments from the southwestern republic of Karelia (exemplified by lake Ukonlampi, Lahdenpohja district) // Journal of Elementology. 2020. Vol 25 (1).
7. Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Особенности накопления свинца, сурьмы и кадмия в отложениях малых озер юга Карелии. Труды КарНЦ РАН. 2020. № 4.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ИЗВЛЕКАЕМЫХ ФОРМ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ ГИДРОТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Медяник Н.Л., Пономарёв А.П., Смирнова А.В.

*ФГБОУ ВО Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, Россия, e-mail:chem@magtu.ru*

Abstract. The effective recoverable forms of metal cations for flotation extraction from man-made waters have been determined: of zinc as a hydrated ion $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ with an absolute stiffness of 11.836 eV and of copper as a $Cu(OH)_2$ with an absolute stiffness of 11.23 eV

В работах Ф. Себбы, А.М. Гольмана, С.Ф. Кузькина, Л.Д. Скрылёва, В.Ф. Сазоновой, Т.Ф. Полтораниной, А.В. Радужева, Т.Г. Лупейко и др. по коллективному и селективному извлечению катионов металлов из техногенных и сточных вод указывается на то, что эффективными формами их выделения являются либо ионная, либо гидроксидная. При этом авторы не учитывают, что в таких минерализованных растворах субстраты металлов гидратированы и находятся в виде аквакатионов и (или) гидроксоаквакатионов, не рассматривают влияние поликомпонентной матрицы растворов, заведомо упрощая теорию процесса извлечения ценных компонентов в соответствии с решаемыми задачами.

В данной работе представлены эффективные извлекаемые формы катионов металлов цинка и меди (субстратов) из техногенных минеральных вод горных предприятий на основании квантово-химических методов исследования.

Расчёты параметров реакционной способности (ПРС) субстратов проводились с использованием программных пакетов HyperChem 7.5 Pro.

Расчётным путём было установлено, что абсолютная жёсткость молекулы $Cu(OH)_2$ (11,23 эВ) на 1,64 эВ больше, чем у аквакатионов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, в виде которых ионы меди (II) преимущественно находятся в кислых растворах, что позволяет говорить о большей жёсткости меди (II) в структуре $Cu(OH)_2$ и, следовательно, о большей эффективности взаимодействия гидроксида меди (II) с органическими реагентами (согласно преимуществу «жёстко-жесткого» взаимодействия по принципу Пирсона).

Подтверждением вышесказанного могут служить рассчитанные индексы локальной электрофильности меди (II) в извлекаемых формах. Так, сравнение индексов локальной электрофильности извлекаемых форм меди показывает, что реакционная способность $Cu(OH)_2$ выше, чем у $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, так как $I_{E(Cu(OH)_2)}^+$ больше $I_{E[Cu(H_2O)_6]^{2+}}^+$ на 0,12 эВ. Большие значения индексов локальной электрофильности субстратов (согласно исследованиям R.Parr) свидетельствуют о большей реакционной способности при взаимодействии с нуклеофильными центрами реагентов, следовательно, доминирующей формой извлечения ионов Cu^{2+} будет гидроксидная.

Для ионов Zn^{2+} , ввиду их диамагнитных свойств, возможные извлекаемые формы цинка в виде $Zn(OH)_2$ и $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ характеризуются близкими значениями абсолютной жёсткости: 11,427 эВ и 11,836 эВ.

Однако химический потенциал ионов цинка в аквакатионной форме значительно выше (15,566 эВ), чем в гидроксидной форме (5,876 эВ), что позволяет прогнозировать и большую реакционную способность $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ во флотационной системе, нежели $Zn(OH)_2$. Это подтверждается и значениями индексов локальной электрофильности цинка в указанных формах: $I_{E[Zn(H_2O)_6]^{2+}}^+ >$

$I_{E(Zn(OH)_2)}^+$ на 2,3 эВ. Так как $\chi [Zn(H_2O)_6]^{2+} > \chi [Cu(H_2O)_6]^{2+}$ на 1,6 эВ, следовательно, можно предположить, что активность цинка в аквакатионной форме выше, чем у меди в такой же форме.

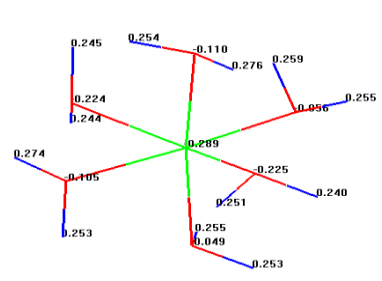
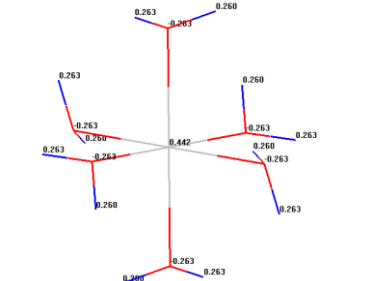
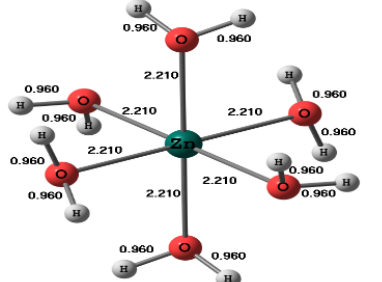
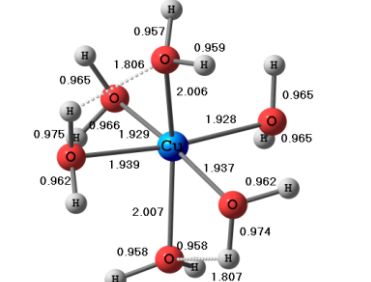
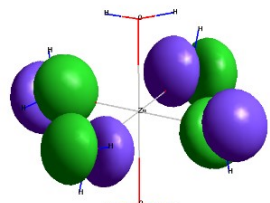
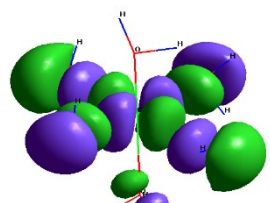
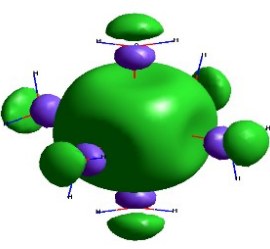
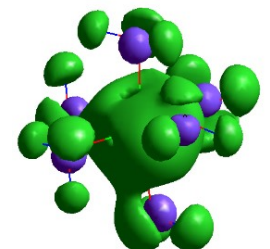
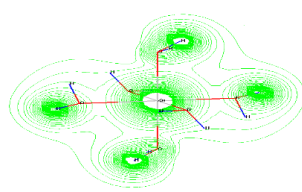
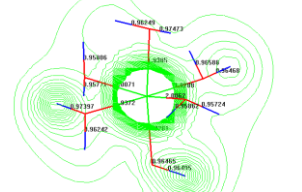
Графическое представление проекций ВЗМО (НОМО), НСМО (LUMO), электронной спиновой плотности и МЕР гидроксидных форм субстратов металлов в таблице 1.

Таблица 1 - Графическое представление проекций ВЗМО, НСМО, электронной спиновой плотности и МЕР гидроксидных форм субстратов

Формула $Me(OH)_n$, длина связей $l, \text{\AA}$ и заряды на атомах q, e		$Zn(OH)_2$			$Cu(OH)_2$		
		$l_{ZnO}=1,821$		$l_{OH}=0,949$	$l_{Cu-O}=1,802$		$l_{O-H}=0,953$
		q_{Zn}	q_O	q_H	q_{Cu}	q_O	q_H
		0,134	-0,437	0,201	0,473	-0,253	0,186
Проекция $Me(OH)_n$ (зелёный – положительный заряд, синий – отрицательный заряд)	ВЗМО (НОМО)						
	НСМО (LUMO)						
	электронной спиновой плотности	По причине диамагнетизма электронная спиновая плотность для $Zn(OH)_2$ равна нулю.					
	МЕР						

Анализ представленных молекулярных структур наглядно показывает, что на проекциях электронной спиновой плотности максимальная положительная электронная плотность в субстратах сосредоточена на атомах меди, исключение - цинк (по причине его диамагнетизма).

Таблица 2 - Структура и графическое представление проекций ВЗМО, НСМО, электронной спиновой плотности и МЕР -гидратированных форм субстратов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

Структура $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ с указанием зарядов на атомах	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ 	
Структура $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ с указанием длины связей l , Å			
Проекция аквакатионов $[Me(H_2O)_6]^{2+}$	ВЗМО (HOMO)		
	НСМО (LUMO)		
Проекция МЕР аквакатионов $[Me(H_2O)_6]^{2+}$			

Сравнивая заряды металлов в молекулах гидроксидов, можно отметить, что самый высокий положительный заряд (+0,473) наблюдается у атомов меди, что обуславливает высокую активность $Cu(OH)_2$ при взаимодействии с реагентами-собирающими в флотационных процессах. На атомах цинка в $Zn(OH)_2$ положительный заряд ниже (+0,134), и, следовательно, значительно ниже активность его взаимодействия с нуклеофильными центрами органических реагентов.

Проекционные карты МЕР $Zn(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$ (см. таблицу 1) подтверждают, что электрофильная частица Cu^{2+} создаёт больший электростатический заряд молекулы, чем Zn^{2+} .

По проекционным картам МЕР визуально можно оценить, что местом нуклеофильной атаки со стороны реагента-собираателя является ион Me^{n+} , характеризующийся наибольшей концентрацией положительного заряда. Структуры двухвалентных соединений $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ схожи по геометрии.

В таблице 2 представлены результаты квантово-химических расчётов структуры гидратированных форм субстратов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, графически представлены проекции ВЗМО, НСМО, электронной спиновой плотности и МЕР.

Первая форма субстрата цинка, наиболее устойчивая, принадлежит к точечной группе симметрии C_1 (имеет 2 внутримолекулярные водородные связи), вторая структура менее устойчивая, но у неё выше по энергии на 2,50 ккал/моль и принадлежит к точечной группе симметрии S_2 .

На обеих структурах заметно проявление динамического эффекта Яна-Теллера, отражающееся в виде аксиального удлинения двух связей С-О. Анализ проекции МЕР $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ позволяет выделить четыре активных центра хемосорбции.

Тогда при взаимодействии гексааквакатиона цинка (II) с реагентами-собираателями возможно замещение до четырех молекул воды.

Выводы:

- Абсолютная жёсткость молекулы $Cu(OH)_2$ (11,23 эВ) больше, чем у иона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (9,59 эВ), на 1,64 эВ и индекс локальной электрофильности $Cu(OH)_2$ выше, чем у $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ на 0,12 эВ, что позволяет говорить о бóльшей реакционной способности гидроксида меди (II) по отношению к нуклеофильным центрам хемосорбции реагентов.

- Для ионов Zn^{2+} , ввиду их диамагнитных свойств, извлекаемые формы $Zn(OH)_2$ и $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ характеризуются близкими значениями абсолютной жёсткости (11,427 эВ и 11,836 эВ, соответственно). Однако при взаимодействии с нуклеофильными центрами реагентов преимущество имеет гидратированная структура цинка.

- Анализ проекции молекулярного электростатического потенциала $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ позволяет выделить четыре активных центра хемосорбции. Следовательно, возможно замещение четырех молекул воды аквакатиона на лиганды реагента-собираателя. В устойчивую структуру флотационного комплекса «цинк – реагент» будут входить симметричные комплексные ионы состава $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_2]^{2+}$.

- На проекциях молекулярного электростатического потенциала $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ наблюдаются два активных и два менее активных центра замещения молекул воды на лиганды реагента-собираателя, следовательно, при взаимодействии с реагентами-собираателями возможно замещение до четырех молекул воды и в структуру флотационного комплекса «медь – реагент» могут входить симметричные устойчивые ионы $[Cu(H_2O)_2]^{2+}$ или $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ в зависимости от вида реагента-собираателя.

РЕСУРСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

*Муллина Э.Р., Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Варнавский Д.А., Ляпкин С.Д.
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия, e-mail: chem@magtu.ru*

Abstract. The analysis of conditions for the formation of liquid geo-resources in the conditions of technogenesis of copper-pyrite deposits is presented. The main factors that form the chemical composition of the studied objects are considered. The expediency of involving hydrotechnical formations in processing in order to extract valuable components is justified.

Значительная концентрация горно-обогатительных предприятий на Южном Урале обуславливает образование явно выраженной техногенной геосферы в данном регионе. На Урале выявлено более сотни колчеданных месторождений, из которых 40 отработаны, 20 эксплуатируются. Из крупных месторождений следует отметить Гайское, Учалинское, Узельгинское, Юбилейное и Сибайское. Все колчеданные месторождения находятся в пределах узкой полосы зелено-каменной толщи палеозойских пород, расположенной в Тагило-Магнитогорском погружении. Компактное расположение производственных объектов усиливает влияние совокупности техногенных зон. Вокруг каждого технологического объекта (шахты, карьера, отвала, обогатительной фабрики, шламохранилища и пр.) формируется, как правило, несколько зон техногенного влияния на природные ресурсы: зона загрязнения атмосферы, зона отчуждения земель, зона геохимического загрязнения подземных и поверхностных вод, почв, и т. д. Совокупная

антропогенная нагрузка на окружающую среду в регионе в результате деятельности предприятий превышает средние показатели по России в 2-3 раза.

Изучение условий формирования гидротехногенных георесурсов горно-обогатительных предприятий медно-колчеданного комплекса Южного Урала показал, что под действием природных условий независимо от влияния техногенных факторов на месторождения формируются кислые сульфатные воды, в которых концентрация железа, цинка, меди и марганца зависит от морфолого-тектонических факторов, литолого-минералогического состава рудных тел и вмещающих пород и климатических явлений [1-4].

Анализ схемы сбора техногенных вод на большинстве ГОКов Южного Урала показал, что все стоки (подотвальные воды, шахтные воды, стоки обогатительных фабрик) собираются в общий водосборник – хвостохранилище или пруды-отстойники, что приводит к разубоживанию концентрированных металлосодержащих вод. Данное обстоятельство существенно снижает эффективность извлечения металлов, поскольку системы с малым содержанием компонентов отличаются большей лиофильностью и соответственно требуют специальных методов извлечения. Эффективное извлечение металлов из сточных вод предполагает наличие четкого представления о химическом составе исследуемых водных систем. Это обусловлено тем, что находясь в водном растворе катионы металлов в результате гидратации образуют ассоциаты различного состава. Так, медь в зависимости от pH сточных вод может находиться как в катионной форме $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^{2+}$, так и в анионных формах $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_3(\text{OH})]^-$. Марганец также в зависимости от pH и матричного состава вод может находиться в виде анионов MnO_4^{2-} , MnO_4^- , в виде катиона Mn^{2+} и в виде дисперсной фазы: $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ [2, 3, 5, 6]. Различные формы нахождения одного и того же металла существенно усложняют процесс их селективного извлечения из растворов техногенных вод.

Анализ схемы формирования и концентрирования техногенных водных образований на примере АО «Учалинский ГОК» позволяет утверждать, что данные техногенные ресурсы отличаются многокомпонентностью состава и высокой степенью минерализации (таблица).

Помимо этого, исследуемые сточные воды характеризуются сульфатной агрессивностью и низкими значениями pH. В целом, качество шахтных и подотвальных вод свидетельствует о типичном сернокислотном техногенезе, т.к. их гидрохимический тип – сульфатный, магниевый-кальциевый, с повышенным содержанием тяжелых металлов. По содержанию меди, железа и цинка сформированные в результате добычи и переработки медно-колчеданных руд жидкие отходы принципиально сопоставимы с забалансовыми рудами, что позволяет использовать их как дополнительный ресурс для получения металлов.

Таблица 1 - Химический состав техногенных вод АО «Учалинский ГОК»

Показатели	Подотвальные воды, мг/дм ³	Шахтные воды, мг/дм ³	Водосборной канал, мг/дм ³	Технологический пруд, мг/дм ³
Хлориды,	14,6-91,5	54,8-114,7	52,1-122,8	31,3-120,5
Сульфаты	574,6-9645,8	1244,3-6174,0	1822,1-2728,9	1077,2-2405,8
Cu	4,0-140,0	0,029-61,9	0,252-4,17	0,008-0,135
Zn	26,4-884,9	0,29-580,4	2,83-37,9	0,19-25,1
Fe	0,03	0,1-308,0	1,74-24,0	0,23-12,85
Сухой остаток	940-27488	2860-9800	3384-5392	2032-4720
pH	2,9-4,55	3,4-7,9	7,8-11,2	6,2-8,85

Выбор оптимальных технологических схем переработки и очистки кислых сточных вод - достаточно сложная задача, при решении которой должны учитываться не только разнообразный состав техногенных вод, но и требования, которым должны удовлетворять очищенные воды: при сбросе в водоем - ПДС (предельно допустимые сбросы) и ПДК (предельно допустимые концентрации веществ). Практически повсеместно для обработки кислых рудничных вод горнопромышленных предприятий медно-колчеданного комплекса в настоящее время используется метод нейтрализации, позволяющий выделять из них основную массу тяжелых металлов в виде суммы гидроксидов без их разделения, и, следовательно, без дальнейшей переработки получаемых осадков в техногенные продукты и выделения из них цветных металлов.

Анализ схем сбора стоков, их очистки от тяжелых и цветных металлов и водооборота на горнорудных предприятиях показал, что столь значительные объемы образующихся кислых сточных вод горнодобывающие предприятия переработать не имеют возможности. Поэтому в большинстве случаев воды подвергаются нейтрализации известью с осаждением металлов в виде гидроокисей на дно искусственных прудов, а осветленные в этих прудах нейтрализованные воды сбрасываются на рельеф или в естественные водоемы. Подобные технологии способствуют созданию техногенных месторождений для будущих

поколений со сложным поликомпонентным составом. Однако в настоящее время различные накопители кислых сточных вод и шламов нейтрализации являются дополнительными техногенными нагрузками на окружающую среду. Поэтому разработка безотходной технологии переработки и очистки кислых сточных вод с селективным выделением цветных металлов перед общей нейтрализацией актуальна.

Выводы. Кислые сточные воды медно-колчеданных месторождений, отличаются токсичностью соединений, соотношением и концентрацией загрязняющих примесей, поэтому повысить эффективность процесса реагентной очистки кислых сточных вод можно применением комплекса разнообразных по природе и технологии методов, таких как физико-химические и химические. Для получения оптимальных показателей технологии очистки кислых сточных вод необходим жесткий контроль за основными показателями качества очищаемых вод, что возможно при наличии высокочувствительных аналитических методик, позволяющих производить контроль микроколичеств меди (II) и цинка в кислых сточных водах и очищенных водах при содержании от 1г/дм³ до уровня действующих ПДК. Вовлечение в переработку кислых сточных вод медно-колчеданных месторождений позволит повысить рентабельность производства, улучшить состояние атмосферы и водных ресурсов, сократить накопление отходов и отчуждение земель под их хранение. В существующие схемы очистки кислых сточных вод на данных предприятиях необходимо внести усовершенствования, которые позволят доводить кислые сточные воды до норм рыбохозяйственного назначения, исключить сброс неочищенных вод в природные водоемы и попутное извлекать тяжелые и цветные металлы.

Список использованных источников

1. Волкова Е.А. Совершенствование способа очистки низкоконцентрированных сточных вод медноколчеданных месторождений с попутным извлечением ценных компонентов – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук /Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа 2008.
2. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
3. Мишурина О.А., Медяник Н.Л. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // ГИАБ. 2009. № 8. С. 198-203.
4. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Смирнова Т.П. и др. Условия формирования состава сточных вод крупного горно-обогатительного комбината // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. №5. С. 28-30.
5. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод. // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58-62.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В. и др. Химические закономерности очистки сточных вод от ионов марганца, меди и железа // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2014. - № 4 (30). - С. 13-17.

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

*Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Муллина Э.Р., Турлина А.А., Расторгуев А.Е.
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия, e-mail: olegro74@mail.ru*

Abstract. The paper proposes technological recommendations for the extraction of manganese from acid mine waters, which allow selective extraction of manganese in the form of a flotation concentrate, with a manganese content of up to 50,1%. The resulting manganese concentrate, can be used as feedstock in the implementation of various metallurgical operations.

Сведения об использовании флотационных методов для селективного разделения и концентрирования поликатионных технологических растворов предприятий горно-обогатительного комплекса, весьма ограничены. Однако, исследователи отмечают эффективность и перспективность применения метода ионной флотации, принцип которого основан на введении в раствор иона, обладающего поверхностно-активными свойствами и имеющего заряд, противоположный извлекаемому иону.

Данный метод наиболее эффективен для низко концентрированных растворов (от долей миллиграмма до сотен миллиграммов в литре) [1]. Практическое внедрение метода ионной флотации затрудняется из-за ограниченного ассортимента поверхностно-активных веществ, используемых в качестве собирателей ионов и недостаточного изучения основных физико-химических закономерностей процесса. Что касается потерь органических реагентов с отработанными растворами ионной флотации, то при правильно выбранном реагентном режиме указанные потери не превышают нескольких миллиграммов в литре. Таким образом, по кинетическим характеристикам метод ионной флотации находится на уровне жидкостной экстракции, а по величине потерь органических веществ близок к процессу осаждения, протекающих по ионному механизму [2,3].

В настоящее время, несмотря на довольно значительное количество публикаций, в которых рассматриваются химические аспекты ионной флотации и родственных процессов, в подавляющем большинстве из них полученные экспериментально зависимости трактуются качественно, часто предположительно. Так, в работах Скрылева Л.Д. и Мокрушина С.Г. [4, 5] рассмотрена принципиальную возможность извлечения ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.) из сточных вод промышленных предприятий путем осаждения ферроцианидом калия с последующей пенной сепарацией осадка желатином. Те же авторы предложили способ выделения ионов цинка из промышленных стоков, например, стоков производства вискозного волокна, отличающийся тем, что цинк предварительно осаждается в виде сульфида, который затем флотируется с помощью хлористого лауриламмония. Преимущество обоих методов заключается в том, что они наиболее пригодны для низких концентраций извлекаемых ионов, меньших $100\text{--}200\text{ мг/дм}^3$, когда частицы осадка имеют коллоидные или близкие к коллоидным размеры и не могут быть эффективно выделены другими известными методами. Кроме того, одновременно выделяются присутствующие в стоках поверхностно-активные вещества: масла, мыла [6].

Работы, проведенные в Ленинградском горном институте [7], показали, что, используя в качестве собирателя натриевые мыла синтетических жирных кислот фракции C_{10-16} , можно извлекать медь, цинк, кобальт, никель и железо из разбавленных ($0,1\text{--}2\text{ г/дм}^3$) водных растворов, в частности растворов, полученных при гидрометаллургической переработке сульфидных полиметаллических руд и продуктов их обогащения.

Разработана селективно-коллективная схема, включающая предварительную флотацию железа при pH = от 2,2 до 2,6 и последующую флотацию цветных металлов в коллективный концентрат при повышении pH до 8,5—9,0. После обезвоживания, промывки (только для железного концентрата) и оплавления при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ концентраты обрабатываются серной кислотой. При этом регенерируется жирная кислота, и получают концентрированные сульфатные растворы железа и суммы цветных металлов.

В работах американских ученых Баарсона и Рейа [8], указывается на возможность концентрирования и селективного разделения поликатионных растворов, содержащих следующие металлы: Cu , Fe , Zn и др. На первом этапе проводят предварительное осаждение гидроксидов этих металлов методом флотации.

На основании проведенных исследований было установлено, что гидроксид меди может быть сфлотирован как анионными, так и катионными собирателями. Наиболее эффективными оказались жирные кислоты, алифатические первичные амины и диамины, содержащие от 12 до 14 атомов углерода в углеводородной цепи.

Во всех случаях оптимальный диапазон pH для флотации гидроксида меди (II) находится в пределах от 7 до 8. Высокая скорость флотации при достаточно низком объемном выходе пенного продукта может быть получена при концентрациях меди в исходном растворе от $0,01$ до 5 г/дм^3 (оптимальным является интервал $0,1 - 1,0\text{ г/дм}^3$).

Селективное выделение различных металлов возможно путем ступенчатого повышения pH и стадийной флотации. Процесс флотации гидрофобных осадков был разработан в Пражском институте исследования руд применительно к концентрированию и разделению находящихся в растворе металлов. Метод основан на способности органических веществ, имеющих полярно-аполярную структуру молекул (алкилксантогенаты, алкил- и арилдитиокарбаматы, дитизон), осаждать катионы большинства цветных и редких металлов в виде труднорастворимых соединений, обладающих высокой гидрофобностью.

В основу процесса было положено свойство многих цветных и редких металлов образовывать с алкилксантогенатами, алкилмеркаптанами, дитизоном и некоторыми другими веществами, обладающими полярно-аполярной структурой молекул, труднорастворимые в воде соединения ($PP = 10^{-6}\text{--}10^{-40}$), осадки которых имеют ярко выраженный гидрофобный характер и могут быть сфлотированы после добавления пенообразователя. Флотация проводилась в батарее камер «Механобр» емкостью 1 м^3 каждая. В качестве осадителя использовался этилксантогенат калия, в качестве пенообразователя - ксиленол. Для регенерации ксантогената концентрат может быть обработан раствором едкого кали [9].

Выводы. Технологические растворы, образующиеся на территории предприятий медноколчеданного комплекса, отличаются многокомпонентностью состава, различным фазовым состоянием и токсичностью соединений, соотношением и концентрацией загрязняющих примесей. Наибольшую эффективность процесса концентрирования и селективной переработки технологических растворов можно достичь путем применения комплекса разнообразных по природе и технологии методов, таких как физико-химические и химические. Для переработки кислых технологических растворов с максимальным выделением из них меди и цинка эффективно применение ионной флотации. Эффективность метода ионной флотации зависит главным образом от правильного выбора ПАВ и значений химических параметров процесса.

Обоснованное решение этих задач возможно только на базе количественной теории.

Список использованных источников

1. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: дис.... канд. техн. наук. - Магнитогорск, 2010. — С. 153.
2. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 3. – С. 92 – 99.
3. Назарова Г.Н., Костина Л.В. Применение электрохимической технологии для очистки отработанных промышленных растворов и сточных вод обогатительных и металлургических предприятий с одновременным доизвлечением ценных компонентов // Сб. «Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья». – Москва, 1974. – С. 211 – 225.
4. Рогов В.М. Применение электрокоагуляции-флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения // Автореф. дис... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1973. – 19 с.
5. Ильин В.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод // Экология производства, 2004, № 3. – С.53 – 57.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58-62.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТО-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ХИБИН*

Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Шукина Е.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева, КНЦ РАН, Апатиты, Россия, e-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

Abstract. The significant part of the reserves of untraditional types of raw materials containing Ti, Nb, Ta, Zr and rare earth elements are concentrated at the Kola Peninsula. The scientific basis for the integrated processing of such raw materials involves obtaining a wide range of products, including import-substituting and strategic materials.

От рационального природопользования зависят уровень экономического развития страны, состояние её флоры и фауны, что и определяет условия жизнедеятельности человека. Отсутствие в стране подготовленных к эксплуатации месторождений титана, редких, цветных и редкоземельных элементов предопределяет перспективность использования крупных месторождений нетрадиционного сырья Мурманской области [1, 2]. Материалы, представленные в данной публикации, дают представления о целесообразности комплексного подхода к решению проблемы переработки, в частности сфенового концентрата (CaTiSiO_5), который выделяется из отходов обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд, а также перовскитового концентрата (CaTiO_3), который выделяется из руды Африкандского месторождения (таблица).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследования (проект «Север» №17-43-510977)

Таблица - Состав концентратов (мас%)

Концентрат	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	TR ₂ O ₃	ThO ₂
Сфеновый	30-35	24-26	30-32	0.3-0.5	0.2-0.3	-
Перовскитовый	48-52	34-35	До 1%	1.1-1.2	3.5-4.0	0.1

Проведен анализ результатов научных и технологических исследований новых разработок с получением из этих концентратов дефицитных и, как правило, дорогостоящих функциональных материалов, которые необходимы для развития передовых отечественных технологий гражданского и оборонного назначения.

Для интерпретации экспериментальных данных применяли разнообразные инструментальные методы. Сорбционные свойства синтезированных титансодержащих сорбентов определялись по стандартной методике в стационарных условиях с использованием модельных растворов, содержащих катионы цезия, стронция, а также цветных металлов. Свойства титановых дубителей и диоксида титана определяли по методикам, приведенным в нормативных документах.

На рисунке 1 приведена блок-схема сернокислотной переработки сфена с получением универсального прекурсора в виде сульфатного раствора титана(IV), пригодного для синтеза разнообразной продукции функционального назначения.

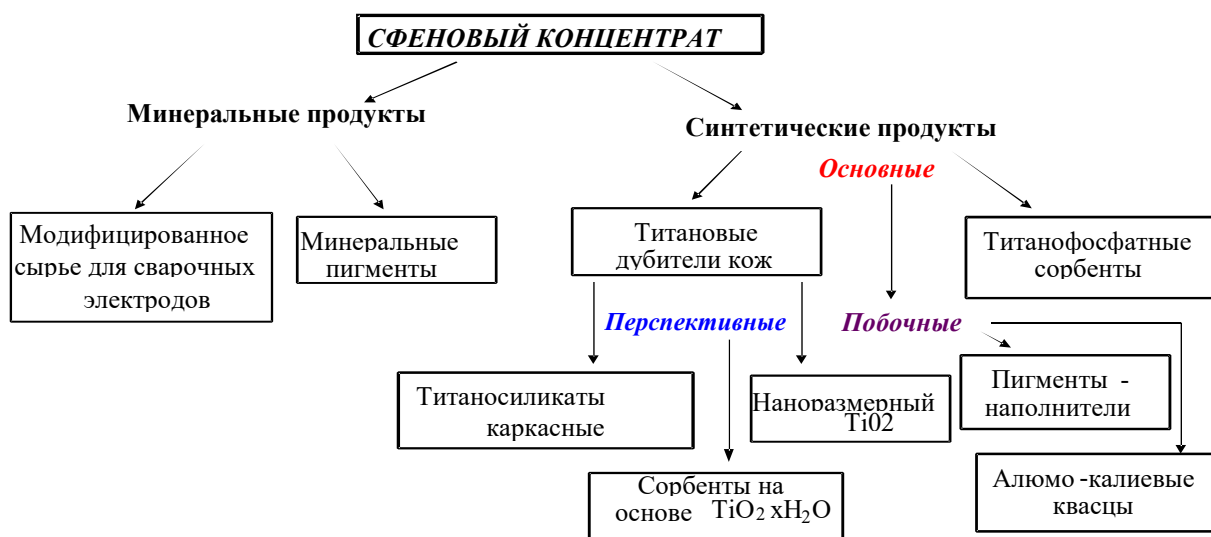


Рисунок 1. Блок-схема переработки сфенового концентрата с получением синтетических и минеральных продуктов

Разработано несколько технологических схем перовскита. Интерес представляет вариант, по которому перовскит подвергается вначале азотнокислотной обработке в автоклаве или в атмосферных условиях с переводом в раствор кальция, РЗЭ и тория. При этом титан, и редкие металлы переходят в гидратированный осадок.

Переработка гидратного титано-ниобо-танталового осадка (ТП) осуществляется по сернокислотной схеме или методом хлорирования с получением в первом случае титановой соли в виде титанил сульфата в моногидратной форме – $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ), из которого методом термического гидролиза получают пигментный диоксид титана. Во втором случае из четыреххлористого титана может быть получена титановая губка, а далее металлический титан или его сплавы. Кроме того, разрабатывается сернокислотный вариант технологии, основанный на совместной переработке титанокальциевых концентратов, что позволяет снизить радиационную опасность процесса.

Функциональные материалы из сульфатных титансодержащих растворов и солей - полупродуктов переработки сфена и перовскита.

Титановый дубитель кож и меха. Разработан новый материал из сфена, который способен снизить экологические риски, связанные с использованием хромовых соединений – титановый дубитель кож и меха, который получают путем реагентной кристаллизации сульфатного титан-алюминиевого раствора в виде комплексной соли - $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА) + $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [3]. При проверке технологии в опытно-промышленных условиях получено до 2 т комплексного дубителя, который испытан на российских

кожевенных предприятиях. Разработаны технические условия на продукт - ТУ 2157-000-00302267–2012 «Титано-алюминиевый дубитель». Подготовлен технологический регламент, для проектирования производства мощностью 3000 т в год. Экономический расчет показал, что срок окупаемости капитальных затрат на создание установки составит примерно 2.5 года.

Сорбент на основе гидратированного диоксида титана- $TiO_2 \cdot xH_2O$. Гидроксиды поливалентных металлов, к числу которых относится и гидроксид титана, известны как эффективные сорбенты для извлечения радионуклидов, а также катионов цветных металлов. Такой сорбент отличается радиационной и химической устойчивостью в кислых и щелочных растворах и, как ионообменник с приемлемой скоростью обмена, что важно при работе в колоночном варианте.

Для синтеза использовали устойчивый коллоидный титансодержащий раствор в виде золя, гелирование которого проводили путем капельного диспергирования в раствор аммиака (рисунок 2).

Опытные образцы сорбента прошли испытания при сорбции реальных растворов кожевенного производства, содержащих токсичные соединения хрома, а также опробованы при проведении гиперфилтрации водных стоков, загрязненных катионами цветных металлов. Разработанная в лаборатории технология сорбента запатентована [4].

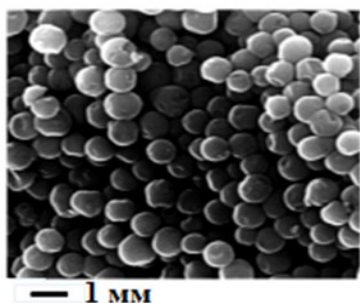


Рисунок 2. Внешний вид гранулированного сорбента

Наноразмерный диоксид титана для защитных и изолирующих материалов (покрытия, клеи, герметики). Разработана новая марка диоксида титана рутильной модификации по схеме, включающей следующую последовательность: получение анатаза из СТА путем её прокалывания при 650-700°C → перевод анатаза в рутил путем механоактивации, в режиме высокоскоростного воздействия → модифицирование рутила соединениями ниобия [5]. Наноразмерные частицы полученного рутила соответствуют требованиям разработанных ТУ 2321-001-04694196-2016 (марка ТРК) и обеспечивают высокую степень адгезии со связующим клеев и, тем самым, повышают их эксплуатационные свойства стойкость к разрыву и сдвигу при повышенной температуре до 250°C. Получен акт внедрения технологии. Выполнены заявки на поставку диоксида титана марки ТРК для выполнения оборонного заказа на ОАО «Научно-производственное предприятие космического приборостроения «Квант»; ФГУП «ФНПЦ «Прогресс» и АО «Корпорация космических систем специального назначения «Комета». Рассмотрена возможность использования анатазного диоксида титана в рецептурах покрытий состава «полиорганосилоксанола – слоистые гидросиликаты – неорганические пигменты» [6].

Таким образом, показано, что высокая перспективность инновационных функциональных титансодержащих материалов для разнообразных отраслей промышленности обуславливает прогнозируемое повышение спроса на эти материалы в процессе дальнейшего развития высокотехнологичных секторов отечественной экономики. Это свидетельствует об актуальности проводимых исследований и необходимости продвижения их в направлении реализации в укрупненном масштабе.

Список использованных источников

1. Брыляков Ю.Е., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. Перспективные направления технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд //Горный журнал. 2009.- №9. - С.62-65.
2. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б. и др. Перовскитовый концентрат - перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции //КИМС. 2015. - №2. - С.26-34.
3. Пат. 2484143 РФ Способ получения титанового дубителя / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В. и др. опубл. 10.06.13, Бюл. № 16.

4. Патент 2445270 РФ. Способ получения титансодержащего продукта/ Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Мотина Н.В., Щукина Е.С. опубликован 20.03.2012, БИ №8.
5. Патент 2415812 РФ. Способ получения диоксида титана / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В. опубликован 10.04.2011, БИ №10.
6. Чуппина С.В., Герасимова Л.Г., Худобин Д.Н. и др. Исследование влияния диоксида титана и титаносиликатов на свойства термостойких органосиликатных покрытий. Сб. тр. III Науч.-техн. конф. «Неделя науки 2013». СПб., 2013.

ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОГО КЛАССА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ САПОНИТОВ

Миненко В.Г.¹, Макаров Д.В.², Самусев А.Л.¹

¹ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: Andrey63vzm@mail.ru;

²Институт проблем промышленной экологии Севера - обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» г. Апатиты, Россия

Abstract. Based on a comprehensive study of morphology, structural and textural properties, phase composition and ion exchange properties, effective methods for improving the sorption properties of sorbents based on electrochemically modified saponite and their subsequent processing are scientifically justified and experimentally confirmed.

Месторождение им. М.В. Ломоносова в Архангельской области является крупнейшим источником алмазов на Европейской части РФ. Породы трубок месторождения практически полностью замещены глинистыми минералами, преимущественно сапонитом, который является ценным товарным продуктом с широким спектром применения в различных отраслях.

Для осветления техногенных вод алмазоизвлекающих фабрик в ИПКОН РАН был разработан и апробирован безреагентный электрохимический метод - электрохимическая сепарация, основанный на электрофоретическом извлечении сапонитсодержащего продукта на аноде и осмотическом выделении воды на катоде. Получаемый концентрат - электрохимически модифицированный сапонит характеризуется более плотной упаковкой, развитой удельной поверхностью, более высоким содержанием сапонита (74.5 %), при снижении содержания кварца и доломита на 4%.

В последнее время уделяется большое внимание вопросам модифицирования глинистых минералов (смектитов) и материалов на их основе с целью улучшения их свойств и последующего использования для производства слоистых нанокомпозитов, в том числе сорбентов тяжелых металлов, радиоактивных элементов и нефтепродуктов. В связи с этим, представляло интерес исследование сорбционных свойств электрохимически модифицированного сапонита и продуктов его термической обработки, а также возможности извлечения из отработанных сорбентов ценных компонентов и повторного использования сорбентов.

В работе исследован процесс сорбции ионов меди и никеля из модельных растворов CuSO_4 и NiSO_4 модифицированным сапонитом. Установлено, что в результате термоактивации при 700°C и 750°C сорбционная емкость электрохимически модифицированного сапонита возрастает: по ионам меди в 1.6-2.5 раза, соответственно; по ионам никеля в 2-4.5 раза, соответственно.

Методом РФА установлено, что новообразованные медьсодержащие фазы представлены нерастворимыми сульфатами: познякитом, зафиксированном после взаимодействия с исходным и обожженным при 700°C электрохимически модифицированным сапонитом; брошантитом характерным для образцов обожженных при 700°C и 750°C .

Методом РЭМ во всех образцах диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $\text{Cu}:\text{S} = 4.5-5.0:1$, близким по стехиометрии к броншантиту или познякиту, но с различным внешним видом кристаллов. Зерна необожженного сапонита покрыты агрегатами новообразованных кристаллов познякита. Обожженный при 700°C образцы содержат как тонкоигольчатые кристаллы брошантита длиной до 1 мкм, прорастающие «комки» расслоившегося сапонита, так и агрегаты пластинчатых кристаллов познякита. В образцах обожженных при 750°C брошантит наблюдается в виде «табличек» размером до 10 мкм, содержащих расслоившийся сапонит в виде включений.

РФА образцов сорбентов максимально насыщенных никелем показал, что сорбция металла на необожженном сапоните вероятнее всего происходит по механизму катионного обмена с размещением катионов металла между пакетами структуры минерала. Кроме того, фиксируется образование фазы со структурой шпинели, возможно, никельсодержащей. Образование шпинели имеет место и после взаимодействия раствора сульфата никеля с термоактивированными при 700°C и 750°C образцами. В этих случаях сапонит трансформируется в слоистую талькоподобную фазу, в которой также возможно размещение никеля в межпакетном пространстве структуры.

Методом РЭМ зафиксированы тонкодисперсные никель-сульфатные образования без явно выраженной морфологии. Присутствие на поверхности исходных зерен вторичных фаз фиксируется только по данным качественного анализа.

Выполнены поисковые исследования по обратной десорбции катионов меди и никеля с модифицированного сапонита. Установлена возможность десорбции до 95 % меди и никеля водными растворами (1.5-10%) серной кислоты. При этом «промывные» растворы характеризуются концентраций никеля более 5 г/дм³, меди – более 9 г/дм³.

Таким образом, электрохимически модифицированный сапонит, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам меди и никеля, которая может быть дополнительно повышена путем обжига в интервале температур 700-750 °С. Впервые научно обоснованы и экспериментально подтверждены эффективные методы модификации сапонитсодержащих отходов для получения сорбентов, характеризующихся высокой емкостью катионного обмена, обеспечивающих очистку техногенных вод от ионов тяжелых металлов. Показана возможность последующего извлечения (до 95%) из них ионов меди и никеля растворами серной кислоты.

Укрупненными лабораторными испытаниями показана высокая эффективность разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки технологических вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов до норм ПДК.

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА ДЛЯ СВАРОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Чеканова Ю.В.¹, Николаев А.И.¹, Орыщенко А.С.², Артеменков А.Г.¹

¹ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН Институт химии и технологии редких элементов минерального сырья им. И.В. Тананаева, г. Апатиты, Россия, e-mail: a.nikolaev@ksc.ru

²Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия

Abstract. Accessible deposits of Kola Peninsula were analyzed as a source of raw materials for production of welding consumables. Methods for cleaning new components from limited impurities worked out. Also introduction of alloying elements in welding materials was developed. High efficiency and prospects of new welding consumables are shown.

Сварочное производство, имеющее межотраслевой характер, является важным фактором для развития мировой и российской экономики. В металлообрабатывающих отраслях производства, строительстве, а также и в других областях, сварка как технологический процесс незаменима, широко применяется и играет огромную роль. В связи с этим сварочное производство выделено в самостоятельную отрасль, которая ставит перед собой инженерные и наукоемкие задачи. Собственно сварочное производство, в широком его представлении, включает в себя, с одной стороны, компании, фирмы, научные центры и университеты, создающие инновационный продукт в виде технологических процессов, высокопроизводительного сварочного оборудования и прогрессивных сварочных материалов, а с другой стороны, потребителей сварочной техники, материалов и технологий, а также смежные структуры, обеспечивающие профессиональную подготовку и аттестацию специалистов сварщиков, систем нормативного и информационного обеспечения и др.

Функционирование всего этого обширного комплекса напрямую зависит от обеспеченности производства сырьем. Дефицит сырья для сварочного производства в России обусловлен многими факторами: начиная с распада СССР и исчерпания находящихся на территории России месторождений, являющихся традиционными источниками сварочных материалов, и заканчивая санкциями,

наложенными на страну в условиях, когда более половины сварочных материалов являются импортными. Поэтому поиск доступных сырьевых источников для производства электродов требуемого качества является актуальной задачей.

Помимо традиционного отечественного сырья проводятся широкие исследования новых нетрадиционных источников, включая комплексное сырье различных регионов России [1-3]. Источниками компонентов сварочных материалов могут быть концентраты на основе доступного минерального и техногенного сырья. Основное требование к этим продуктам – они должны обеспечивать производство электродов стандартного или более высокого качества. Помимо простых минеральных компонентов сварочных материалов на их основе разрабатываются более сложные синтетические компоненты, например, минеральные сплавы (миналы), решающие задачу разработки новых современных материалов с улучшенными сварочно-технологическими характеристиками.

Систематические исследования в области новых сварочных материалов проводит Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр РАН в тесной кооперации с Центральным научно-исследовательским институтом конструкционных материалов «Прометей» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [4-6]. Работы по сварочным материалам выполняли по договору «Магистраль» в рамках Государственного контракта № 02.531.11.9002 от 15.03.2007 г. на проведение опытно-конструкторских работ по теме: «Создание высокопрочных трубных сталей и высокоэффективных технологий изготовления труб большого диаметра с категорией прочности до X100, обеспечивающих проектирование, строительство и надежность крупнейших магистральных газо- и нефтепроводов страны и сварных арктических конструкций».

Как известно, на Кольском полуострове сосредоточены крупные запасы разнообразного минерального сырья, которое содержит в своем составе практически все компоненты, необходимые для создания любых сварочных материалов, флюсов и синтетических минеральных сплавов. Это в совокупности с развитой инфраструктурой и наличием мощного горнорудного и обогатительного производственного комплекса позволяет говорить о целесообразности использования минеральной базы Мурманской области и научного потенциала КНЦ РАН и ЦНИИ КМ «Прометей» для обеспечения производства отечественных конкурентоспособных сварочных материалов.

Данными организациями была проведена оценка потенциальных компонентов сварочных материалов на основе сырья региона, разработаны методы кондиционирования минеральных концентратов по содержанию лимитируемых примесей до нормативных требований к сварочным материалам и оценена возможность создания их производства с использованием производственной базы региона.

На основе полученных данных были разработаны новые рецептуры для покрытых электродов и выполнены их испытания на действующих производствах.

Среди потенциальных компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова нами рассмотрены концентраты следующих минералов: сфен, нефелин, титаномагнетит, форстерит, оливинит, дунит, мусковит, флогопит, биотит, кианит, хромит, кварц, ильменит, диопсид, мелилит. Химические элементы, входящие в данные концентраты, полностью соответствуют элементам традиционных сварочных материалов. Однако из приведенного перечня только мусковит и частично кварц входят в утвержденный перечень сварочных материалов. Поэтому необходимо было проанализировать возможность введения новых продуктов в рецептуры покрытий сварочных электродов.

Для расчета новых рецептур и создания новых технологий получения высококачественных электродных покрытий необходимо было не только научно обосновать выбор концентратов в соответствии с химическим составом конкретной рецептуры, но и провести их предварительную очистку от лимитируемых в сварочном производстве примесей, прежде всего фосфора и серы. Для осуществления данной задачи были предложены методы кислотной очистки, в частности разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН кислотный метод очистки сфенового концентрата от примеси фосфора. Способ прошел проверку в укрупненном и опытно-промышленном масштабах на установках АО «Апатит» [6]. Методы термического обжига использовали для очистки от примеси серы, а метод лазерной обработки оказался эффективным для доочистки концентратов от обеих примесей фосфора и серы [7].

Очень важным является вопрос радиационной безопасности предполагаемого сырья для сварочного производства. Все использованные концентраты за исключением отдельных партий сфенового концентрата оказались радиационно-безопасными и имели уровень удельной активности ниже 370 Бк/кг. Такие материалы не имеют ограничений по использованию в электродной промышленности.

Нами было установлено, что повышенная радиоактивность сфенового концентрата обусловлена наличием в нем минеральной примеси перовскита. Снижение содержания перовскита, а следовательно и радиоактивности до требуемого уровня, может быть достигнуто на обогатительном переделе при

применении методов сухой электромагнитной сепарации и коронной электростатической сепарации при повышенных температурах с использованием аппаратуры, производимой НПК «Механобр-техника» [8].

Сфеновый, нефелиновый и титаномагнетитовый концентраты относятся к природнолегируемым материалам, что повышает их ценность как сварочных материалов, способных улучшать сварочно-технологические характеристики металла шва. Нами также установлена возможность введения легирующих элементов (La, Ce, Sr, Cr, Mn) в другие компоненты сварочных материалов, используя их сорбционную способность извлекать легирующие элементы из растворов. Достигнутые концентрации легирующих элементов составляли от 1,6 до 9,5 масс.% [9].

Ещё одним перспективным методом легирования является введение таких элементов в состав обмазок сварочных электродов при получении синтетических минеральных сплавов – миналов. С использованием сырья Кольского региона были рассчитаны составы миналов, проведена их опытно-промышленная наработка на оборудовании ЦНИИ КМ «Прометей» и ПО «Севмаш» и проведены испытания миналов в составе сварочных электродов [4].

Выполненная работа показала возможность эффективного применения новой доступной минерально-сырьевой базы Кольского полуострова для производства сварочных материалов с улучшенными характеристиками. Малотоннажное производство таких материалов на действующем горно-обогатительном предприятии, например АО «Апатит», способно обеспечить потребности всей отрасли. Однако, несмотря на положительные экономические показатели нового производства компонентов сварочных материалов, оно не нашло поддержки крупных горно-обогатительных предприятий из-за повышенных рисков реализации новой продукции в условиях нынешнего кризисного состояния отрасли сварочного производства.

Список использованных источников

1. Верхотуров А.Д., Макиенко В.М., Радченко М.В. Совершенствование процессов создания сварочных материалов на основе дальневосточного минерального сырья // Сварка и диагностика. – 2012. - №3. – С. 56-60.
2. Наумов С.В., Игнатов М.Н., Игнатова А.М. Потенциал минерально-сырьевой базы Урала для создания сварочных материалов. Пермь: Изд-во ООО Печатный салон «Гармония». - 2014. – 148 с.
3. Завёрткин А.С. Исследования по применению Карельского минерального сырья в сварочном производстве // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц - региона в технологии строительных и технических материалов V Всероссийская научная конференция с международным участием. Апатиты. 2013. – С. 132-134.
4. Калинин В.Т., Рыбин В.В., Малышевский В.А. и др. Перспективы использования минерального и техногенного сырья Мурманской области для производства сварочных материалов и флюсов // Вопросы материаловедения. - 2009. 3(59). - С.404-414.
5. Николаев А.И., Щипцов В.В., Завёрткин А.С. и др. Особенности сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов // Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья Сборник статей X Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск. 2016. – С. 42-47.
6. Очистка сфенового концентрата от примеси фосфора разбавленными минеральными кислотами / Николаев А.И., Петров В.Б., Плешаков Ю.В., Бычяня Ю.Г., Кадырова Г.И. // ЖПХ.- 2007. - №6. – Т.80 – С. 887-890.
7. Горынин В.И., Попов В.О., Дроздова Н.Ф. и др. Лазерная очистка от примесей неметаллических компонентов материалов флюсов и покрытий электродов. // Вопросы материаловедения. - 2009. 2(58). - С.81-88.
8. Николаев А.И., Мельник Н.А., Чеканова Ю.В. и др. Очистка сфенового концентрата от радионуклидов на обогатительном переделе // Обогащение руд. – 2014, №2. С. 50-52.
9. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов методом сорбции / Николаев А.И., Петров В.Б., Чеканова Ю.В., Бычяня Ю.Г. // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Апатиты. 2013. – С. 156-158

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ КОНВЕРГЕНТНЫХ ГОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОСВОЕНИИ НЕДР АРКТИКИ*

Галченко Ю.П., Калабин Г.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия

Abstract. Possibility of using convergent mining technologies in the development of the Arctic subsurface is substantiated, a General theory of creating "nature-like" technologies is presented

Представлена общая теория создания «природоподобных» технологий, основанная на общеизвестных принципах гомеостатики - методах поддержания жизненно важных параметров взаимодействия природных и технических систем путем контроля противоречий между антагонистами. С технологической точки зрения следует считать «природоподобными» такие технологии, создание и развитие которых основано на знании законов функционирования живой природы. Всеобъемлющая концепция может быть разделена на две части в соответствии с внутренним содержанием технологий: «природоподобные» решения для технологий, которые имеют аналоги в живой природе; «природоподобные» решения для технологий, не имеющих аналогов в живой природе.

В первом случае, инновационное развитие определенной группы технологий основано на дублировании процессов, уже существующих в живой природе. Такие технологии можно назвать природовоспроизводящими и определяют их как технологии, основанные на воспроизводстве процессов, обеспечивающих существование организмов в биоте природных экосистем.

Во втором случае, необходимые качества технического компонента должны быть обеспечены за счет сближения его функциональной структуры с функциональной структурой биологических систем, которые уже обладают этими качествами. В этой ситуации можно определить второй тип «природоподобных» технологий - конвергентные, в которых антропогенные процессы взаимодействуют друг с другом в би-подобной функциональной структуре, принимая во внимание ограничения биологического императива. Такая сложная конфигурация конвергентных технологий открывает реальную перспективу защиты природной среды путем сопоставления уровня комплексного техногенного воздействия на биосферу с условиями естественного самовосстановления ее фитоценоза в процессе развития вторичной сукцессии.

Впервые, на примере решения экологических проблем при освоении недр, обоснована и разработана концепция создания конвергентных технологий добычи твердых полезных ископаемых, организационные принципы которых сформулированы на основе принципов функционирования биологических систем.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ РУД РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Петрова А.И.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова РАН», Москва, Россия, e-mail: aleks.pet.93@mail.ru

Abstract. In the article, the author gives an overview of environmental problems associated with the processing of rare-earth ores. They are mainly associated with the use of chemicals and the release of harmful dust gases. Also a problem is the presence in the ores of radioactive elements. An analysis of the projects revealed a significant range of uranium and thorium in the ores.

Разработка месторождений и переработка руд, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ), сопряжена с экологическими рисками, связанными с высоким уровнем загрязнения окружающей среды.

В данном случае основными проблемами переработки редкоземельного сырья являются: значительный объем использования химических веществ (кислоты, щелочи, растворители); выделение в процессе электролиза фторсодержащих газов; содержание Th и U в рудах, необходимость их

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-05-70019/18 «Ресурсы Арктики»

выделения при переработке и последующего хранения; наличие в технологическом процессе пыли, которая содержит радиоактивные вещества.

Основное производство редкоземельной продукции в мире сосредоточено в Китае.

Изучение воздействия на природную среду технологической цепочки на китайских предприятиях показало, что выпуск 1 т оксидов РЗМ на месторождении Вауан Обо влечет за собой образование 63 тыс. м³ вредных газов, содержащих S и F; 200 м³ подкисленных сточных вод и 1-4 т радиоактивных отходов, связанных с Th.

По оценке Китайского общества редкоземельных металлов (CSRE), производство 1 т РЗМ сопровождается выделением 8,5 кг фтора и 13 кг пыли.

При переработке в Китае ионно-адсорбционных каолиновых глин, содержащих 0,03-0,5% оксидов РЗМ, используется выщелачивание сульфатом аммония, при этом закачка растворов осуществляется непосредственно в пробуренные в земле скважины.

Собираемость растворов выщелачивания в среднем находится на уровне до 70%, а в сбросных растворах, образующихся без улавливания ионов аммония, их содержание достигает 4000 мг/л, с улавливанием - 300 мг/л.

Получение редкоземельных металлов цериевой группы осуществляется электролизом в расплаве фторидов, в отходящих газах содержится до 45 г HF/кг оксидов РЗМ, в выбросах после очистки - 0,6 г HF/кг оксидов РЗМ.

Оценены объемы выброса в атмосферу перфторуглеродов, образующихся при электролитическом производстве редкоземельных металлов, выявлено, что выпуск 1 т условного РЗМ сопровождается выделением на аноде от 30-74 г CF₄ и 3-12 г C₂F₆.

Проведенное исследование на месторождении Вауан Обо показало, что средняя доза от Th-содержащей пыли для вовлеченных в стадию дробления руды (1,71 Бк), значительно выше, чем воздействие, испытываемое другими работниками (от 0,39-0,68 Бк).

Таким образом, вероятность смертности от рака легких у занятых в процессе дробления редкоземельной руды работников существенно возрастает.

Для снижения зависимости мирового рынка от поставок редкоземельного сырья из Китая разными компаниями заявлено о реализации новых проектов. Они связаны с разработкой свыше 30-ти месторождений РЗМ в ряде стран Африки, в Канаде, США, Австралии, ЮАР и др.

Проведенный анализ данных проектов показал, что эти месторождения характеризуются широким диапазоном содержаний U в рудах – от 1 г/т до 0,4%, Th – от 7 г/т до 3%.

Высокие содержания U и Th в основном связаны с присутствием в рудах монацита. Повышенным уровнем содержания радиоактивных элементов характеризуются руды следующих месторождений РЗМ - Steenkampskraal (ЮАР), Nolans Bore (Австралия), Агаха (Бразилия), Longonjo (Ангола), Kvanefjeld (Гренландия), Strange Lake (Канада).

Разработка этих месторождений будет характеризоваться высоким уровнем затрат на выделение радиоактивных элементов в отдельные продукты и их безопасное хранение.

ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ ПРЕДПРИЯТИЙ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ*

Манакова Н.К., Суворова О.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: n.manakova@ksc.ru, ov.suvorova@ksc.ru

Abstract. The possibility of obtaining effective heat-insulating materials based on a liquid-glass binder and industrial wastes of the Murmansk region is considered. Methods for improving the operational properties of foamed materials by introducing modifying additives (ash-containing waste, apatite-calcite carbonatites and tailings for the enrichment of apatite-magnetite ores) are investigated.

Современные тенденции повышения качественных показателей и рентабельности изготовления теплоизоляционных пеностекляных материалов – это, прежде всего, расширение сырьевой базы, снижение

* Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0068 и частично поддержана из средств гранта РФФИ № 17-43-510364.

энергетических затрат на их производство и повышение стабильности физико-химических характеристик в процессе изготовления. Осуществление этих задач возможно за счет использования в качестве исходного сырья техногенных отходов. В данной работе представлены результаты исследования возможности получения качественных вспененных теплоизоляционных материалов на основе отходов тепловых электростанций горно-перерабатывающего комплексов Мурманской области.

Для проведения исследований использовались:

- кремнеземсодержащий продукт, полученный при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения в виде мелкодисперсного порошка серого цвета с удельной поверхностью 307 м²/г;
- отходы обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений (АНХ) с удельной поверхностью 0.80 м²/г;
- золошлаковая смесь (ЗШС) Апатитской ТЭЦ с удельной поверхностью 7.12 м²/г;
- зола-унос (ЗУ) Апатитской ТЭЦ с удельной поверхностью 5 м²/г;
- апатито-кальцитовые карбонатиты Ковдорского ГОКа (КБ) с удельной поверхностью - 0.3 м²/г и хвосты обогащения апатито-магнетитовых руд (карбонатитовые отходы – КО) рудника “Железный” (г. Ковдор) с удельной поверхностью 0.4 м²/г.

Химический состав используемых сырьевых материалов представлен в таблице 1.

Для получения блочных теплоизоляционных материалов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий компонент 68-80, раствор гидроксида натрия (в пересчете на Na₂O) 17-20, апатито-нефелиновые отходы фракции -1 мм 15 с добавлением золошлаковой смеси, золы-уноса, карбонатита или карбонатитовых отходов 5-17.5% (сверх 100%).

Таблица 1- Химический состав сырья

Компоненты	Мкр.	АНХ	ЗШС	ЗУ	КБ	КО	
Содержание оксидов, мас. %	SiO ₂	74.70	35.98	53.44	53.70	0,09	17.12
	TiO ₂	0.84	4.43	1.23	0.99	0,04	0.27
	Al ₂ O ₃	0.50	16.60	18.45	18.72	0,83	2.41
	Fe ₂ O ₃	3.07	12.22	13.74	9.61	0,75	11.70
	CaO	0.80	9.13	2.47	4.15	50,87	0,83
	MgO	0.08	1.25	2.43	2.26	20.70	22.9
	P ₂ O ₅	0.046	4.11	0.18	<0.01	1,04	4.49
	Na ₂ O	2.53	10.77	2.79	1.44	0,13	0.45
	K ₂ O	0.46	4.59	1.55	21.75	0,05	0.88
	ZrO ₂	4.49	-	3.73	-	-	-
	CO ₂	-	-	3.11	3.07	43,21	14.15
	SO ₃	-	0.15	0.25	0.32	0,23	-

Примечание. Мкр. - кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, АНХ - апатито-нефелиновые отходы, ЗШС - золошлаковая смесь, ЗУ – зола-унос, КБ – карбонатит, КО - карбонатитовые отходы.

Составляющие шихты после тщательного перемешивания и взаимодействия с раствором щелочного компонента, формования и сушки на воздухе или в воздушно-тепловых условиях подвергали вспучиванию при температурах от 650 до 750 °С с интервалом в 25 °С и изотермической выдержкой в течение 25-30 минут. Для стабилизации пены осуществляли резкое снижение температуры на 100-150 °С в течение 5-7 минут с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью 0.4-0.6 °С/мин.

Для определения оптимального состава жидкостекольной композиции и условий синтеза пеносиликатов получали экспериментальные зависимости основных технических характеристик образцов от содержания модифицирующих добавок и температуры вспенивания материала.

Известно, что в механизме твердения жидкого стекла и жидкостекольных композиций основную роль играет дегидратация кремнекислородных анионов и их полимеризация с образованием кремнегеля. Образующийся нерастворимый аморфный кремнезем в момент выделения обладает высокой химической активностью и способен обволакивать частицы наполнителя, образуя прочные конгломераты. Использование модифицирующих добавок способствует формированию равномерной пористой структуры и повышает физико-механические показатели пористых изделий.

С целью оптимизации составов для получения качественных блочных пеносиликатов проводились исследования влияния добавок золошлаковой смеси, золы уноса, карбонатита и карбонатитовых отходов на технические свойства пеносиликатов. Некоторые результаты исследований (температура вспучивания образцов 650°C) представлены на рисунках 1-4.

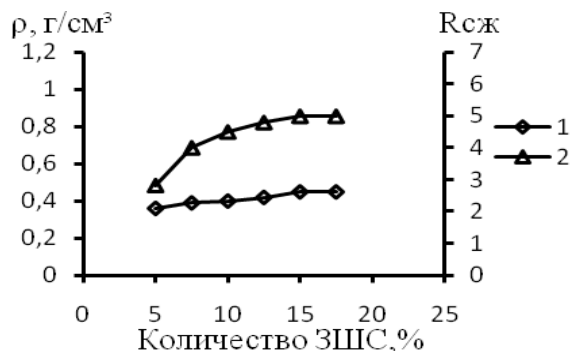


Рисунок 1. Зависимость плотности (1) и прочности (2) от количества ЗШС

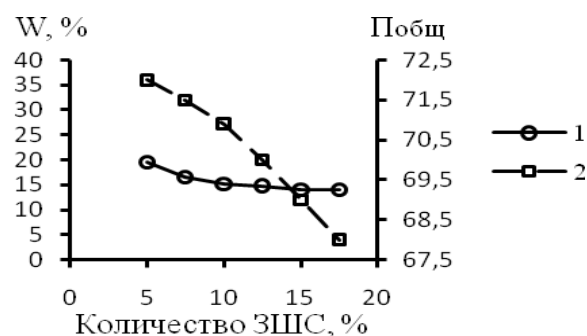


Рисунок 2. Зависимость водопоглощения (1) и общей пористости (2) от количества ЗШС

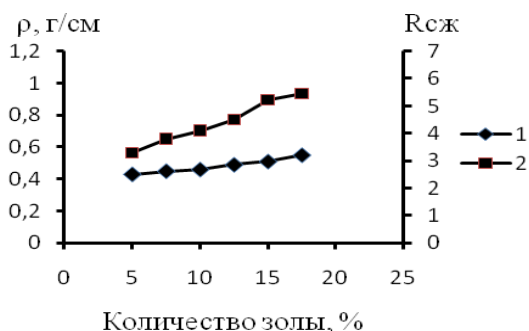


Рисунок 3. Зависимость плотности (1) и прочности (2) от количества ЗУ

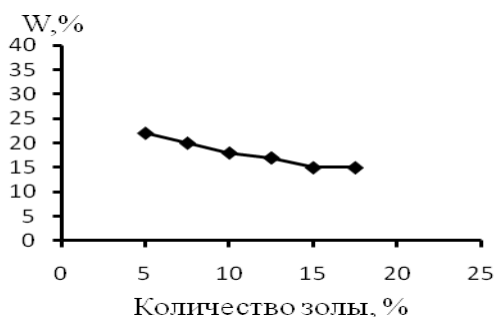


Рисунок 4. Зависимость водопоглощения от количества ЗУ

Как видно из представленных данных, применение золы или золошлаковой смеси, и разработка оптимальных условий позволяют получать вспененные материалы плотностью до 0,55 г/см³, достаточно высокой прочностью до 5,5 МПа, пониженным (относительно материалов без модифицирующих добавок) водопоглощением 15-22 %.

Проведенными ранее работами показана перспективность применения карбонатитовых отходов при получении теплоизоляционных материалов. В связи с этим представляло интерес изучение возможности применения карбонатитового сырья в качестве модифицирующей добавки для получения вспененного теплоизоляционного материала.

В таблице 2 приведены некоторые технические свойства пеносиликатов с добавками карбонатитов и карбонатитовых отходов.

Проведенные исследования показали, что замена апатито-нефелиновых отходов карбонатитом позволяет получить материал прочностью до 5,5 МПа, однако не происходит снижения водопоглощения материала, поэтому исследование по корректировке состава в в этом направлении не целесообразно.

Введение КО в состав шихты более предпочтительно, по сравнению с КБ, в связи с высоким содержанием карбонатов в сырье, являющихся дополнительным газообразователем, способствующим увеличению вспучивания материала, и соответственно снижению его плотности. Оптимальное содержание карбонатитовых отходов составляет 5-10 %.

Таблица 2 - Техническая характеристика пеносиликатов

№	Содержание компонентов, %			Температура вспенивая, °С	Средняя плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Водопогло- щение, %
	АНХ	КБ	КО				
1	-	15	-	650	0.66	4.7	41
2	-	-	15	650	0.61	5.5	40
3	15	-	5	650	0.37	3	24
4	15	-	7.5	650	0.39	3.2	24
5	15	-	10	650	0.42	3.3	23

Примечание: NaOH (в пересчете на Na₂O) = 17%; Мкр.=68%

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования золошлаковой смеси, золы уноса, карбонатита и карбонатитовых отходов в качестве модифицирующих добавок при получении теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольного связующего и техногенных отходов.

Исследовано влияние минеральных добавок и технологических режимов на технические свойства пеносиликатов (плотность, прочность, пористость, водопоглощение). Определены составы и условия получения блочных пеноматериалов. Техническая характеристика пеносиликатов, полученных при оптимальных условиях: плотность 0.36-0.55 г/см³, прочность 2.8-5.2 МПа, водопоглощение 14-22%.

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ГАЗООЧИСТКИ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Касиков А.Г., Арешина Н.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: n.areshina@ksc.ru*

Abstract. Promising and implemented at the Kola MMC schemes for processing of gas purification products and waste, which are developed by ICT KSC RAS, are described. The technologies provide the recovery of harmful to the main production impurities, concentration of valuable components, the ability to use products in core technology and receiving marketable products.

Производственная деятельность предприятий ПАО ГМК "Норильский никель", расположенных на Кольском полуострове, сопровождается значительной экологической нагрузкой на окружающую среду. Последствия антропогенного воздействия на человека в Арктической зоне РФ выражены намного сильнее, чем в других регионах, что подтверждает высокая заболеваемость, как профессиональная, так и у жителей близлежащих районов. Кардинальным направлением снижения вредных выбросов и стоков металлургических предприятий является внедрение новых, более экологически чистых технологий, что в последние годы успешно реализуется на АО "Кольская ГМК" [1-4]. Однако такой путь требует существенных материальных затрат и не исключает образования промежуточных продуктов и новых видов отходов, которые должны быть дополнительно утилизированы. В связи этим актуальной остается задача разработки и внедрения эффективных технологий переработки промежуточных продуктов и отходов металлургических производств.

Анализ способов переработки промпродуктов и отходов газоочистки медных и никелевых предприятий показал, что наиболее перспективными являются технологии, удовлетворяющие следующим требованиям: возможность их использования в исходном виде или после переработки взамен закупаемых предприятием реагентов; одновременная переработка нескольких видов отходов; обеспечение комплексной переработки сырья; получение дополнительной легко реализуемой товарной продукции.

В ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН исследования, направленные на разработку технологий для отходов и промпродуктов газоочистки Кольской ГМК (рисунок 1) проводятся в течение более чем 30 лет, в результате чего разработаны, и в ряде случаев внедрены в производство схемы, обеспечивающие выполнение приведенных выше условий. Так, для тонкой конвертерной пыли комбината "Печенганикель" предложены две технологии с применением жидкостной экстракции, а также сорбционного способа, конечной продукцией которых является крайне востребованный в настоящее время перенат аммония.

Одна из главных целей индивидуальной переработки пылей никелевого производства - выведение из основной технологии цинка и свинца, накопление которых приводит к снижению качества катодного никеля. Поставленная задача на примере пылей различных пирометаллургических процессов решалась различными способами, которые кроме того обеспечивали использование промежуточных продуктов в качестве реагентов и получение концентратов благородных металлов и редких элементов.

Одна из технологий извлечения свинца из пылей обжига никелевого концентрата в печах КС испытана на комбинате "Североникель" в 2018 году на введенной в эксплуатацию промышленной установке. Как показали исследования, помимо свинцового концентрата, оптимальные условия получения которого отработаны, комплексная переработка данного продукта обеспечит производство концентратов серебра, селена, теллура и платиновых металлов.

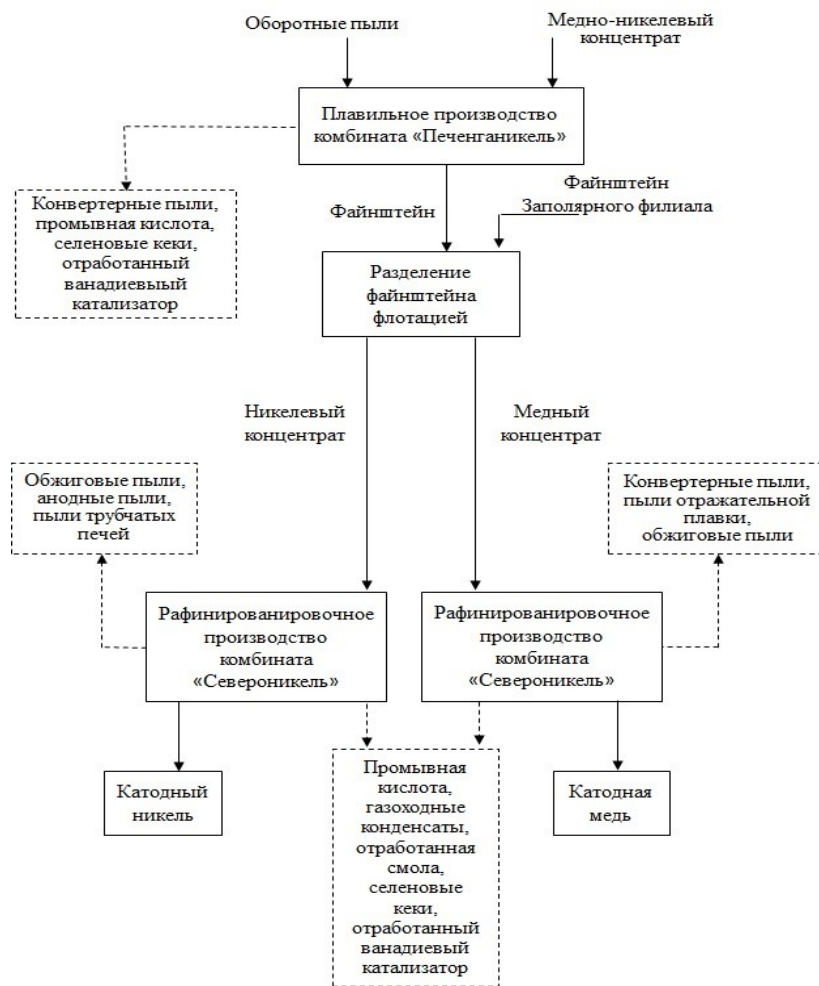


Рисунок 1. Блок-схема образования промежуточных продуктов газоочистки на АО "Кольская ГМК"

Для пылей медного производства предложены схемы, основанные на отделении меди от примесей с получением в качестве конечного продукта медного купороса, высокочистых солей или электролита для производства катодной меди электроэкстракцией. Схемы являются малоотходными за счет использования образующихся продуктов в действующем производстве, а переработка конвертерных пылей обеспечивает также получение богатого серебросодержащего концентрата. В системе очистки пылегазовой фазы образуются сернокислые растворы и пульпы различной кислотности, главной целью переработки которых является исключение их выведения на нейтрализацию и сброс.

Установлено, что эти продукты могут быть переработаны различными способами в зависимости от постановки задачи. Экстракционная регенерация серной кислоты позволяет получить чистый реагент взамен товарной серной кислоты, а также сконцентрировать осмий и рений. Очистка растворов от вредного для основной технологии селена обеспечивает возможность использования растворов на различных гидрометаллургических операциях при минимальных затратах на их переработку. Кроме

того, в результате селеноочистки этот элемент концентрируется в твердой фазе в виде первичных концентратов, содержащих преимущественно элементарный селен или селенид меди (I).

Следует отметить, что извлечение селена из промежуточных продуктов газоочистки в долгосрочной перспективе будет становится все более значимым, что связано с повсеместным внедрением гидрометаллургических технологий получения катодной меди, где основной в настоящее время источник получения селеновой продукции (анодный шлак) не образуется.

В Кольской ГМК богатыми по селену продуктами являются кеки серноокислотных отделений. Кеки комбинатов "Печенганикель" и "Североникель" существенно отличаются по составу: первые обогащены по содержанию свинца и теллура, вторые - по содержанию селена и благородных металлов. Головной операцией предложенных технологий является гидрохимическое обогащение, где в качестве реагента для отделения основного количества свинца и других примесей могут быть использованы водные или серноокислые растворы хлорида натрия, в зависимости от исходной концентрации свинца и благородных металлов. Твердый остаток направляется на сульфитное вскрытие для извлечения селена, который далее осаждается из раствора путем подкисления реакционной смеси. Полученные в ходе укрупненных испытаний селеновые концентраты содержали от 73 до 99 мас.% Se, при этом наиболее чистые из образцов соответствовали показателям марки «Селен технический СТ-1».

Для нерудных отходов газоочистки комбината "Североникель", таких как отработанные анионообменная смола цинкоочистки и ванадиевые катализаторы получения серной кислоты контактным способом, предложены схемы переработки с извлечением осмия и ванадия соответственно. Насыщенный по осмию ионообменный материал подвергается гидротермальной отгонке, при этом в качестве окислителя может быть использован промежуточный продукт комбината "Североникель" - кобальтовый концентрат. Конечным продуктом технологии является тетрагидроксиосмиат калия. Для отработанных катализаторов предложены схемы, позволяющие получить богатый ванадиевый концентрат или чистый пентаоксид ванадия, в том числе путем совместной переработки с отработанным угольным палладиевым катализатором.

По результатам проведенных исследований авторами получен ряд патентов, многие схемы прошли промышленные испытания; некоторые из них, а также отдельные технические решения внедрены в производство. Более подробно результаты исследований представлены в монографии [4]. Учитывая непрерывное развитие и внедрение новых технологий в производстве никеля и меди, а также вариабельность состава исходного сырья, вопросы разработки схем эффективной утилизации промежуточных продуктов и отходов газоочистки и в дальнейшем не потеряют своей актуальности.

Список использованных источников

1. Хомченко О.А., Садовская Г.И., Дубровский В.Л. и др. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. - 2014. - № 9. - С. 38 - 44.
2. Борзенко Е.В. Инновационное развитие Кольской горно-металлургической компании // Цветные металлы. - № 10. – 2018. – С. 29 - 34.
3. Копылов В.В. Кольская ГМК-сплав воли, ума и идей //Цв.металлы. 2019. № 11.
4. Касиков А.Г., Арешина Н.С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства / Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН. - 2019 - 196 с.

К ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ДОЖИГАНИЯ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ

Касиков А.Г.¹, Щелокова Е.А.¹, Железнова М.В.², Соколов А.Ю.¹

¹ Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Апатиты, Россия, e-mail: a.kasikov@ksc.ru

² ФГБОУ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ВО
"Мурманский государственный технический университет", г. Мурманск, Россия,

Abstract. Optimal conditions for leaching Ni, Co, and Fe from afterburning residues of carbonyl nickel rectification using H₂SO₄ and HCl were determined. The possibility of deep separation of Ni and Fe in chloride solutions using liquid extraction is shown.

Наиболее чистый никель получают по карбонильной технологии, которая обеспечивает возможность производства компактных, пористых, композиционных и высокодисперсных материалов с заданными химическим составом и физико-технологическими свойствами [1, 2]. Карбонильный никель в настоящее время используется для получения материалов, нашедших применение в атомной и ракетной технике, а его порошки находят применение в электровакуумной и радиотехнической промышленности.

При производстве никелевых порошков на комбинате «Североникель» Кольской ГМК используют карбонильный процесс высокого давления, а в качестве сырья восстановленную техническую закись никеля, дополнительно содержащую серу. Недостатком карбонильного процесса высокого давления, является то, что до 80% железа переходит в карбонильную фазу, что создает дополнительную нагрузку на ректификационное разделение никеля и железа и требует утилизации достаточно больших объемов кубовых остатков, которые в настоящее время подлежат сжиганию с целью разложения высокотоксичных карбониллов никеля и железа.

В результате утилизации карбониллов железа образуются остатки дожига (ОД), представляющие собой мелкодисперсный продукт, содержащий 50 и более % железа, 10-20% никеля, а также кобальт, хром и микропримеси меди. Данный отход в настоящее время направляют в плавильный цех Кольской ГМК с целью доизвлечения никеля. В связи с тем, что в 2020 году запланировано закрытие плавильного цеха комбината «Печенганикель», актуальной задачей становится поиск альтернативных путей утилизации и переработки данного вида железистых отходов.

В отличие от остатков синтеза карбонильного никеля, обогащенных кобальтом, медью и платиновыми металлами, ОД нельзя направлять на рафинирование вместе с никелевым концентратом из-за очень высокого содержания в них железа, поэтому ОД вынуждены отправлять на плавку совместно с медно-никелевыми концентратами.

Пирометаллургическая переработка ОД возможна, если их использовать для получения ферроникеля. Согласно способу [3] предложено ОД смешивать с восстановителем и обжигать при температуре 600-900 °С, а затем сплавлять при температуре 1350-1600 °С с введением в расплав металлического железа и восстановителя. Недостатком способа является полная потеря кобальта, который к тому же является нежелательной примесью в ферроникеле.

Ранее нами показано, что остатки дожига могут также использоваться на практике в исходном виде в качестве стойкого пигмента или компонента комплексных бескремнистых лигатур [4].

Испытания показали, что замена в шихтовке около 50% закиси никеля на остатки дожига позволила снизить расход закиси никеля и получить новую редкоземельную лигатуру, содержащую 9% железа, что обеспечило снижение затрат на ее производство. Перечисленные способы по ряду причин не нашли широкого использования и поэтому проблема рациональной переработки ОД остается актуальной.

Проблемой пирометаллургической переработки ОД является очень мелкий размер частиц, что требует их предварительной грануляции. В тоже время такой материал удобен для гидromеталлургической переработки, так как перед проведением выщелачивания исключается операция его измельчения.

В данной работе выщелачивание ОД проводили серной и соляной кислотами. В качестве исходного материала использовали текущие ОД карбонильного производства Кольской ГМК,

отобранные в 2019 году состава, мас. %: 58,0 Fe, 9,0 Ni, 1,6 Co, 0,198 Cr. Рентгенофазовым анализом установлено, что исходный материал представлен двумя фазами: $Fe_2O_3 \sim 65\%$, и $NiFe_2O_4 \sim 35\%$.

В работах [5, 6] показано, что растворение треворита ($NiFe_2O_4$) в растворах минеральных кислот протекает достаточно медленно и при выщелачивании требуется введение в систему восстановителей.

Наши исследования показали, что ОД возможно практически полностью разложить с использованием 2-4 молярной серной кислоты в течение 6 часов при температуре $90^\circ C$. Однако при этом получаются достаточно кислые сульфатные растворы, что не позволяет проводить селективное выделение железа из них. В условиях Кольской ГМК данные растворы рациональнее всего направлять взамен товарной серной кислоты на репульпацию первичных железистых кеков.

С учетом того, что в хлоридных растворах проще обеспечить отделение железа от никеля и кобальта, в данной работе проводили также солянокислотную переработку ОД. Исследовали кинетику солянокислого выщелачивания ОД при варьировании концентрации кислоты, температуры и Т:Ж процесса. Как видно из рисунка, процесс сильно зависит от температуры, и при $25^\circ C$ извлечение железа и никеля не превышает 40%.

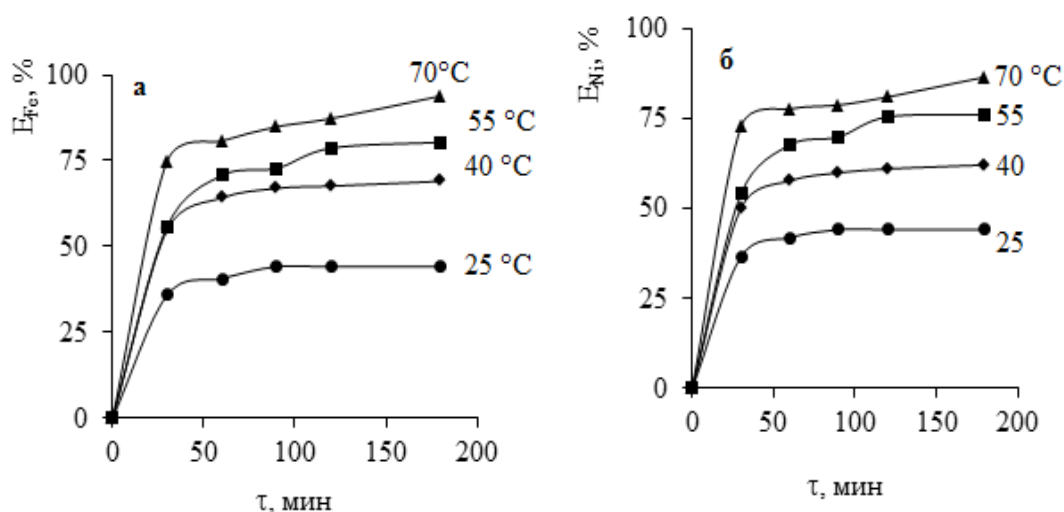


Рисунок. Влияние температуры на кинетику выщелачивания железа (а) и никеля (б) 7,7-молярной HCl при $T:Ж=1:4$.

Из кинетических кривых следует, что основная часть металлов выщелачивается в течение первых 60 минут, а затем скорость процесса существенно падает. Как следует из таблицы при использовании 7,7-молярной соляной кислоты получают концентрированные по железу растворы, содержащие 19,5 г/л никеля и 2,9 г/л кобальта. Из остальных примесей в растворах найдено только от 0,18 до 0,48 г/л хрома.

Очевидно, что отделение основной части железа в кислых концентрированных хлоридных растворах возможно только с использованием жидкостной экстракции. Ранее мы показали, что глубоко извлечь железо(III) из раствора от солянокислотного выщелачивания ОД возможно с использованием смеси третичного амина в октиловом спирте [7].

В результате был получен реэкстракт, содержащий 22 г/л железа.

Таблица – Состав растворов выщелачивания ОД в зависимости от концентрации соляной кислоты, полученный при выщелачивании при $T=70^\circ C$ в течение 3 ч.

C_{HCl} , моль/л	Содержание в фильтрате, г/л			
	Fe	Ni	Co	Cr
2,7	43,9	16,1	1,7	0,18
7,7	136	19,5	2,9	0,48

С целью получения более концентрированных реэкстрактов извлечение железа(III) проводили с использованием высокомолекулярных алифатических кетонов, которые ранее использовали для эффективного извлечения железа из растворов хлорида никеля [8].

Применение для экстракции кетонов, а также их смесей со спиртами, позволило из растворов солянокислого выщелачивания ОД получить чистые и концентрированные растворы хлорного железа, пригодные для использования в качестве коагулянта и для получения высокочистого оксида железа.

После извлечения железа кислые рафинаты могут быть использованы в никелевом производстве или для получения солей никеля.

Таким образом, ОД являются техногенным отходом, который может применяться как в исходном виде, так и переработан гидрометаллургическим способом с извлечением никеля и кобальта, а также получением дополнительной железосодержащей продукции.

Список использованных источников

1. Бикетова Л.В., Козырев В.Ф., Мнухин А.С. Карбонильные никелевые порошки для аккумуляторной промышленности. // Цветные металлы. – 2001. – № 2. – С. 73-75.
2. Лисаков Ю.Н. Исследования и разработка технологии производства пеноникеля методами карбонильной технологии // Автореф. дис. к.т.н. – СПб.: 2005. – 21 с.
3. Заявка на изобр. RU 93008890А, 1996: Способ переработки остатков дожигания карбонильного никелевого производства /Хайдов В.В., Спицын Н.К. и др.
4. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Громов П.Б. Утилизация и комплексная переработка отходов производства карбонильного никеля //VI Межд.научно-практ. конф. «Экологическая безопасность: проблемы и пути решения». Т.II. Харьков: Райдер. 2010.
5. Bellefleur A., Bachet M., Bénézeth P., Schott J. Solubility of nickel ferrite (NiFe₂O₄) from 100 to 200°C // Mineralogical Magazine. 2013. V. 77. P. 681.
6. Figueroa C.A., Sileo E.E., Morando P.J., Blesa M.A. Dissolution of Nickel Ferrite in Aqueous Solutions Containing Oxalic Acid and Ferrous Salts // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. V. 225. – P. 403-410.
7. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Хомченко О.А., Копкова Е.К. Гидрохлоридная переработка отходов производства карбонильного никеля. // Сборник статей. «Металлургия цветных и редких металлов». – 2002. – С. 204-209.
8. Kasikov A.G., Sokolov A.Yu., Shchelokova E.A. et al. Extraction of Iron(III) from Chloride Nickel Solutions with Aliphatic Ketones // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. –V. 92. – No. 8. – P.1107–1112.

ПРОБЛЕМА КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ КАЛИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Сметанников А.Ф.¹, Оносов Д.В.¹, Синегрибов В.А.², Кольцов В.Ю.²,
Юдина Т.Б.², Новиков П.Ю.²*

*¹Пермский федеральный исследовательский центр. Горный институт Уральского отделения
Российской академии наук, г.Пермь, Россия, e-mail: smetannikov@bk.ru*

*²Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
Москва, Россия*

Abstract. The problem of recycling potash production waste and extracting precious metals from recycling products using secondary waste as complex fertilizers of prolonged action is discussed. The prospects of using various types of waste (halurgic and flotation) as raw materials for the extraction of precious metals and the use of secondary waste as fertilizers are considered.

Проблема утилизации отходов горнодобывающих и горнохимических производств, стоит очень остро и для Пермского края в особенности, поскольку здесь сосредоточены отходы угольной, химической и горнохимической промышленности. Особое внимание приковано к отходам переработки К-Мg руд Верхнекамского месторождения солей (ВКМС).

Это связано, с тем, что наряду с действующими предприятиями ПАО «Уралкалий», развиваются калийные производства компаний «Еврохим», «ВКК» и др. При переработке около 70% исходных сильвинитовых руд уходит в отходы.

Отходы делятся на два типа. Это галитовые отходы, формирующие солеотвалы, и глинисто-солевые отходы (шламы), которые скапливаются в шламохранилищах. Доля первых составляет около 500-600 млн.т., доля шламов - около 60 млн.т. В том числе, доля текущих выпусков шламов до 3 млн.т. в год.

Степень экологической опасности галитовых отходов трактуется неоднозначно [1]. Степень опасности шламов достаточно высокая [2].

Шламы представляют собой суспензию, в составе которой 30% нерастворимого в воде остатка (далее Н.О.), 30% остаточных хлоридов К и Na, и вода. В составе Н.О. основными минералами являются: сульфаты кальция (гипс и ангидрит), кварц, калиевый полево шпат (далее КПШ), доломит.

Минералы-примеси – гематит, хлорит, пирит, цеолиты. Кроме того, Н.О. содержит элементы-примеси, среди которых наибольший интерес представляют – Au, Ag и Pt-металлы. Также в Н.О. шламов присутствуют Li, Be, Sc, V, Cr, Rb, Sr, Ba, Sn, Te, Cd, Tl, W, Zr, U, Th. Затем следуют группа TR, Nb, Ta. Особую группу составляют халькофильные элементы, в числе которых Cu, Zn, Pb, Co и др. Содержание последних наиболее велико (до десятых долей процента).

Шламы представляют интерес как комплексное сырье для извлечения благородных металлов (БМ) и использования вторичных отходов, в качестве комплексных удобрений пролонгированного действия.

Основной формой нахождения БМ являются органические соединения Pd, Pt, Au, связанные с легкими нефтяными битумоидами [3].

Способ извлечения БМ из Н.О. включает обжиг концентрата обогащения шламов, содержащего 20±5% хлоридов и 80±5% Н.О., при температуре 800-950°C, выщелачивание огарка раствором соляной кислоты, и сорбции БМ из пульпы. Далее проводится десорбция и высаживание из десорбата (товарного раствора) коллективного концентрата БМ [4].

Коллективный концентрат является конечным продуктом процесса по извлечению БМ из шламов. Далее коллективный концентрат направляется на аффинажные предприятия для получения чистых металлов.

Проведено два эксперимента по получению «чистых» металлов:

1. Переработано 200 кг Н.О. шлама в 3 стадии – обжиг – выщелачивание – сорбция. Затем было проведено «озоление» сорбента, плавка зольного остатка под флюсом. Получен «королек», объемом 1 см³, весом 9,7 г, в составе которого Au - 4,5%, Pt - 5,8%, Pd - 1,2% или 1,13 г в сумме. Содержание Au, Pt, Pd по отношению к исходной пробе составило 5,2 г/т. Этим было доказано наличие промышленных содержаний БМ;

2. Проведен эксперимент по аффинажу коллективного концентрата.

Для эксперимента был использован концентрат общей массой 29,84 г.

Состав концентрата: S – 16%, Fe – 7%, Ca – 5%, Na - 4,5%, K - 2,6%, Al - 2,7%, Zn - 1,4 %. Содержание SiO₂ - 35 %. Сера в нем присутствует в элементарной форме, железо - в виде гидроксидов железа, SiO₂ - в виде кремневой кислоты. Присутствуют силикаты К и Na.

Обжиг проводился в течение 4 часов (t - 1000°C), для отжига сульфидов и отгонки S. Из огарка (масса 20,5 г) выделено 140 мг соли Pd, 230 мг соли Ag. Золото и платина следы.

В таблице 1 показан состав соли палладия по данным рентгено-дифрактометрического анализа и содержание палладия по данным рентгено-радиометрического анализа.

Полученные результаты были использованы в качестве исходных данных при проектировании опытно-промышленной фабрики [5]. Соотношение исходного и переработанного шлама показало, что утилизируется не более 5% шлама. Объем вторичных (кислотных) отходов составляет 95%.

Таблица 1 - Состав соли палладия

Фазовый состав соли палладия			
Минеральная фаза	Формула	Содержание, % масс.	Метод анализа
Палладиевый амин хлорид	Pd _{1,094} (NH ₃) _{1,8} Cl _{2,06}	100%	RD
Содержание палладия в соли палладия			
Содержание, % масс.		Метод анализа	
51		RRA	

Для решения этой проблемы была разработана схема обогащения с выходом концентрата в 20-30%, содержащего 60-80% минералов-носителей БМ и выходом хвостов 80-70%.

Концентрат после обжига используется в качестве источника БМ. Хвосты после обжига могут использоваться в качестве удобрений [6].

Обжиг при разных температурах (таблица 2) приводит к твердофазному преобразованию шламов (хвостов) и получению комплексных удобрений («огарков»). Баланс калия в огарке распределяется по трем

минералам, содержащим калий – КПШ, сингенит и остаточный сильвин (KCl), обладающим разной растворимостью.

Таблица 2 - Минеральный состав огарков

Т°С	Минеральный состав огарков по данным РКФА (масс. %)								
	кварц	КПШ	доломит	галит	сильвин	ангидрит	гематит	пироксен	*сингенит
600	10	18	8	5	4	44	2	13	
800	9	15	5	3	4	40	2	19	2
900	8	13	2	1	2	18	2	43	8

* - Сингенит $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$

Наиболее труднорастворимым является КПШ. Возможно, рассчитать оптимальную дозу с прогнозным действием одного внесения на 4-8 лет. Уникальным качеством огарка является его стерильность.

Доломит, ангидрит и пироксен являются минералами мелиорантами крайне необходимыми в условиях кислых дерново-подзолистых почв. Микроэлементы, позиционированные как микроудобрения (халькофильные элементы), в исходных шламах находятся в форме сульфидов.

При обжиге сульфиды оксидизируются и микроэлементы в виде оксидов сорбируются на матричных минералах.

Разработана технология получения огарков из смеси отходов калийных предприятий (шламов) и отходов обогащения фосфоритов (эфелей).

Различий в минеральном составе огарков из смеси шламов и эфелей (таблица 3), в сравнении с составом исходных шламов нет. Добавляется только апатит. Для микроэлементов, различия отмечаются. В частности, в составе эфелей доля Fe выше в 2-3 раза, чем в шламах Sr в 1,5-2 раза.

Испытания опытных партий удобрения на опытном поле Пермского НИИСХ показали положительные результаты.

Материалом для разработки технологии извлечения БМ являлись шламы галургического передела с фабрик ПАО «Уралкалий» БПКРУ-1 и БПКРУ-4.

Исследования, связанные с разработкой технологии преобразования шламов в комплексные удобрения проводились на флотационных шламах БПКРУ-3 и БПКРУ-2 ПАО «Уралкалий».

Технологический цикл заканчивался обжигом и гидрометаллургических исследований не проводилось.

Таблица 3 - Состав огарка из смеси шламов и эфелей и содержание микроэлементов

Минеральный состав, масс. %									
кварц	галит	сильвин	акерманит	содалит	пироксен	КПШ	ангидрит	апатит	
11	4	5	35	5	15	9	4	13	
Содержание микроэлементов, ppm									
Cu	Zn	Ni	Pb	Sn	Zr	Mn	Fe	Sr	Rb
79	109	150	58	178	89	1094	43073	657	58

Анализ минерального состава выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, Определение содержания микроэлементов выполнено на анализаторе INNOV-X,

Анализ огарков шламов БПКРУ-3 методом ИСП МС показал наличие в них промышленных содержаний Pd, Pt, Ag. Причем в распределении этих металлов в разрезе шламохранилища обнаруживается тенденция к обогащению нижних его частей. Кроме того, в огарках отсутствует золото, что согласуется с ранее полученными данными, которые свидетельствуют, что золото связано в красном пигменте сильвина и при флотационном обогащении «уходит» в удобрения.

Палладий, платина и серебро, связаны в межзерновом Н.О., и могут быть извлечены из шламов после обжига. Кроме того, в огарках шламов содержится скандий [7].

Список использованных источников

1. Сметанников А.Ф., Оносова Е.Ф. Минеральные новообразования в солеотвалах как следствие гипергенного метаморфизма /Сб.: Современные проблемы теоретической экспериментальной и прикладной минералогии. Сыктывкар. 2016.
2. Бачурин Б.А., Сметанников А.Ф., Хохрякова Е.С. Эколого-геохимическая оценка продуктов переработки глинисто-солевых шламов калийного производства // Сб. Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 32.
3. Сметанников А.Ф., Шанина С.Н.Благородные металлы в солях Верхнекамского месторождения // Записки Российского минералогического общества. – 2006. - №3.
4. Синегрибов В.А., Сметанников А.Ф., Юдина Т.Б. и др. Способ извлечения благородных металлов // Патент на изобретение RUS238671029/m2008/;
5. Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Синегрибов В.А. и др. Утилизация отходов переработки К-Мг руд /Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья. Плаксинские чтения 2013. Томск 2013.
6. Сметанников А.Ф., Косолапова А.И. и др. Результаты испытаний отходов переработки калийно-магниевого руд в качестве удобрений пролонгированного действия //Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2017. №4. С. 58-63;
7. Сметанников А.Ф., Оносов Д.В. О возможности концентрирования скандия из отходов калийного производства /Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. 2019. №22. С. 353-358.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПИРОКСЕНИТ-ВЕРМИКУЛИТ-СУНГУЛИТОВОГО ЗЕРНИСТОГО ПРОДУКТА ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВЫ*

*Слуковская М.В.^{1,2}, Мосендз И.А.^{1,2}, Петрова А.Г.³, Марковская Е.Ф.³,
Кременецкая И.П.², Иванова Л.А.⁴, Терещенко С.В.⁵, Шибаева Д.Н.⁵*

¹ *Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»,
Апатиты, Россия, e-mail: slukovskaya.mv@gmail.com*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

³ *Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

⁴ *ФГБУН Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А.Аврорина Кольского научного
центра РАН, Апатиты, Россия*

⁵ *Горный институт – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

Abstract. The article presents experiment results of the effect of mixtures composition of industrially polluted peat soil and mineral material obtained from serpentine mining waste on the biometric and physiological parameters of *Festuca rubra* L. and *Lolium perenne* L. The most favorable for the growth of plants were variants with the share of contaminated peat soil from 25 to 75%.

Исследовано влияние состава смеси на основе загрязненного торфа и пироксенит-вермикулит-сунгулитового зернистого продукта. Торф отобран на участке импактной зоны медно-никелевого предприятия АО Кольская ГМК в окрестностях г. Мончегорск (Мурманская обл.). Валовый состав пробы торфа характеризуется экстремально высоким содержанием приоритетных токсикантов данного района, содержание меди составляет 5950 мг/кг, никеля - 2340 мг/кг. Доля подвижных форм элементов по отношению к валовому содержанию составляет для меди и никеля 55 и 20 мас% соответственно. Торф характеризуется высоким уровнем закисления (рН 3.7±0.1, Eh 284±15 mV), содержание органического углерода 33±2 %.

С целью кондиционирования загрязненного торфа использовали продукт, полученный при обогащении вермикулит-сунгулитовых отходов добычи флогопита (г. Ковдор, Мурманская обл.). Гравитационная схема обогащения разработана и опробована в Горном институте КНЦ РАН. Полученный продукт представляет собой крупнозернистый материал, в состав которого входят пироксены, оливины, а также сунгулит и вермикулит, суммарное содержание последних не превышает 10%.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-77-00077.

В качестве тест-объектов использовали злаковые растения, устойчивые к загрязнению тяжелыми металлами: овсяницу красную (*Festuca rubra* L.) и райграс пастбищный (*Lolium perenne* L.). Схема эксперимента включала восемь вариантов почвосмесей с содержанием торфа, об%: 0, 13, 25, 38, 50, 63, 75, 100. Высев растений производился двумя способами: а) непосредственно на почвосмесь б) на слой вспученного вермикулитового субстрата толщиной 1 см, нанесенного на поверхность почвосмеси. Каждый из вариантов эксперимента был заложен в двух повторностях, длительность эксперимента - 21 день. Эксперимент проведен на базе лаборатории кафедры ботаники и физиологии растений Петрозаводского государственного университета.

По мере увеличения доли торфа в почвосмеси кислотность водной вытяжки уменьшалась – от нейтральной или слабощелочной в варианте с 13% торфа до слабокислой в варианте с 75% торфа (рисунок 1).

Кислотность солевой вытяжки больше водной ($pH_{\text{сол}} < pH_{\text{вод}}$) из-за высокого содержания протонов в почвенном поглощающем комплексе торфа. Кислотно-щелочные условия почвосмесей на основе торфа и зернистого продукта являются благоприятными для произрастания злаковых растений во всех вариантах эксперимента при содержании торфа 13-75 об%. На момент окончания эксперимента сырая биомасса райграса примерно в 1.5 раза выше чем овсяницы ($p < 0.05$), что обусловлено фенологическими особенностями райграса, который интенсивно растет и накапливает биомассу в первый год развития. Для обоих злаков максимальное накопление биомассы растениями отмечено в вариантах с чистым пироксеновым материалом с подложкой из вермикулита. Положительное влияние подложки из вермикулита для овсяницы отмечено в вариантах с содержанием торфа 50-75%, тогда как в вариантах с низким содержанием загрязненного торфа слой вермикулита не способствовал увеличению сырой биомассы овсяницы.

Наилучшие значения воздушно-сухой биомассы растений отмечены для вариантов с долей торфа от 38 до 63% (рисунок 2).

Торфяная почва в невысоких концентрациях, вероятно, не представляет вреда с точки зрения токсичности тяжелых металлов, при этом является источником питательных элементов и влагоемким субстратом. Тем не менее, в вариантах со 100% торфом отмечено снижение биомассы обоих злаков. Вермикулит не оказал положительного влияния на показатели воздушно-сухой биомассы, что связано с частым и обильным поливом растений в камеральном эксперименте и, следовательно, отсутствием острой необходимости во влагоемком субстрате в этих условиях.

Несмотря на то, что в эксперименте вариант со 100% торфом демонстрировал достаточно хорошие показатели биомассы, укоренения корней в грунте не произошло, вся корневая система была сконцентрирована в приповерхностном слое, и к концу периода наблюдений отмечено частичное пожелтение надземных органов растений. Таким образом, с точки зрения долговременного функционирования растений пироксенит-вермикулит-сунгулитовый продукт оказывает положительное влияние на свойства почвосмеси на основе техногенно загрязненного торфа и может быть использован для его ремедиации.

Анализ содержания фотосинтетических пигментов в листьях растений показал отсутствие существенных нарушений в пигментном комплексе в вариантах даже с большой долей техногенно загрязненного торфа в почвосмесях. В большинстве вариантов эксперимента с овсяницей содержание хлорофиллов выше, что подтверждает ее характеристику как растения, устойчивое к тяжелым металлам. Более высокое содержание зеленых пигментов может быть связано и с ее более высокой теневыносливостью. Об этом свидетельствуют и высокие значения содержания светосинтетических пигментов, что актуально в условиях затенения. Для обоих видов злаков характерны низкие значения содержания каротиноидов, что можно объяснить их функциональным ингибированием в условиях выращивания при сравнительно низкой освещенности. Отмечаются высокие значения отношения хлорофиллов к каротиноидам (около 7-8), что свидетельствует об относительно низких значениях содержания желтых пигментов.

Сравнение с данными по дикорастущим видам сем. *Poaceae* (Марковская, Шмакова, 2017) показало, что в полевых условиях у представителей данного семейства содержание хлорофиллов и каротиноидов сопоставимо с результатами, полученными в условиях выполненного в настоящей работе эксперимента. Содержание хлорофилла *a* в листьях райграса изменяется от 0.78 до 1.13 мг/г свежей массы, в овсянице данный показатель составил величину 0.68-1.22 мг/г. Анализ по вариантам опыта показал, что при содержании торфа в субстрате 13-25% содержание хлорофилла *a* существенно ниже, в остальных вариантах достоверных различий не выявлено. Содержание хлорофилла *b* по вариантам опыта варьирует от 0.42 до 0.62 мг/г свежей массы. Более высокие значения содержания

хлорофилла *b* отмечены в вариантах с содержанием торфа от 38 до 75%. Различий между растениями, росшими на вермикулите и без вермикулита, по данному показателю не выявлено. Высокие значения соотношения зеленых и желтых пигментов, возможно, свидетельствуют о низкой фотозащитной функции каротиноидов для фотосинтетического аппарата (ФСА) исследуемых видов растений. Полученные результаты показали, что количество торфа в почвосмеси должно быть выше 25%, что обеспечивает большую активность ФСА, которая проявляется в улучшении работы светособирающего комплекса ФС2 за счет некоторого увеличения как хлорофилла *b*, так и каротиноидов.

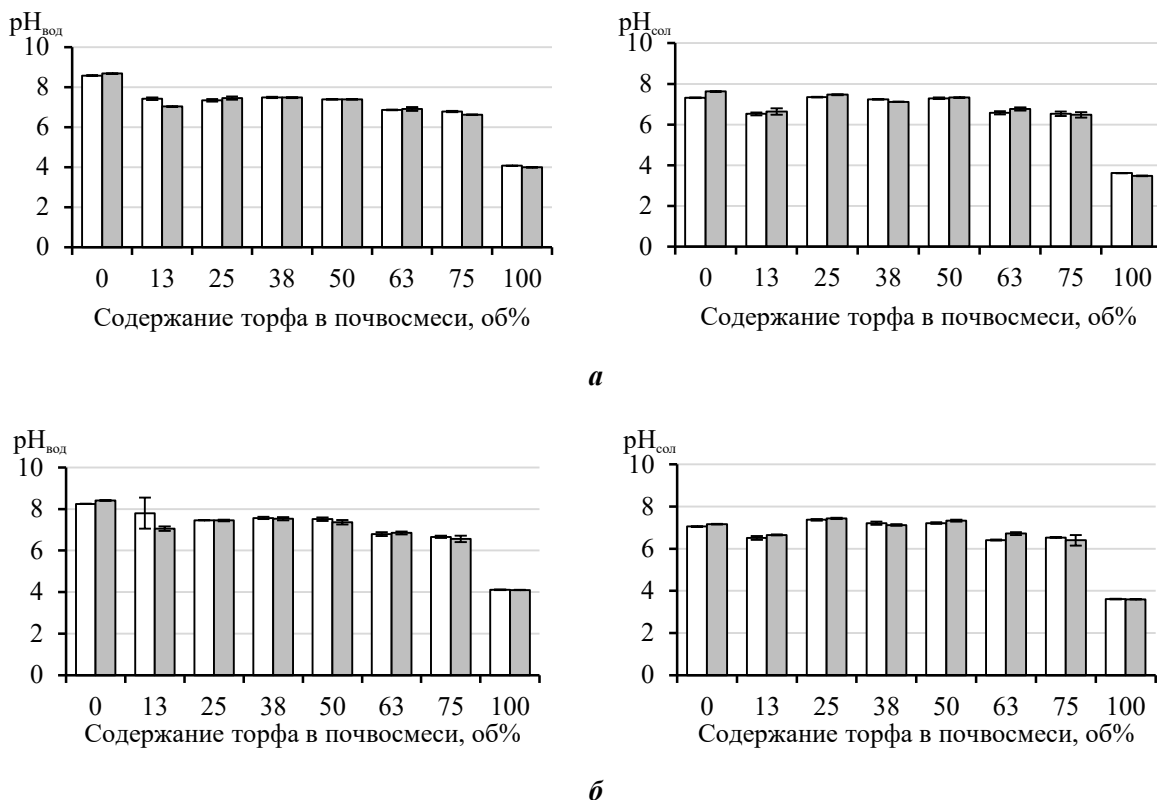


Рисунок 1. Показатели кислотности почвосмесей после выращивания овсяницы красной *Festuca rubra L.* (а) и райграса пастбищного *Lolium perenne L.* (б) с использованием (□) и без использования (■) вермикулита

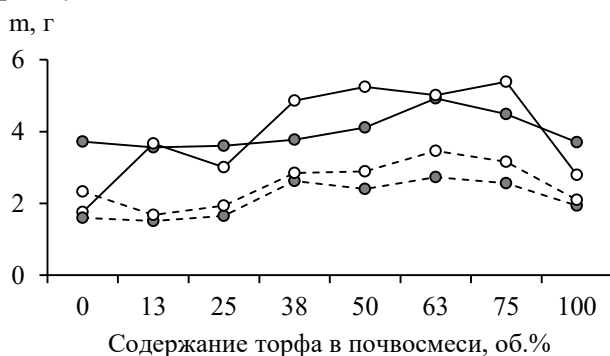


Рисунок 2. Биомасса воздушно-сухая *m*, г овсяницы красной (---) и райграса пастбищного (—) в опытах с вермикулитом (○) и без вермикулита (●)

Таким образом, в эксперименте показана перспективность ремедиации торфяной почвы в импактной зоне медно-никелевого комбината с использованием пироксен-вермикулит-сунгулитового зернистого материала в качестве компонента почвосмесей. Наиболее благоприятными для функционирования растений являются варианты с содержанием загрязненной торфяной почвы от 25 до 75 об%.

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАЗАХСТАНСКОГО
ФОСФОГИПСА**

**Наурызбаев М.К., Хаваза Т.Н., Ибраимов З.Т., Атчабарова А.А.,
Бекназаров К.И., Тасибеков Х.С., Токпаев Р.Р.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета
имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: k.tamina@mail.ru*

The elemental and phase X-ray phase analysis of Kazakhstan phosphogypsum was studied. The optimal conditions for the leaching of yttrium, lanthanum, neodymium and cerium in open and closed (autoclave) conditions were determined; Liquid and supercritical fluid extraction of the amount of REE from leach solutions of phosphogypsum was carried out.

Проблема утилизации фосфогипса (ФГ) при производстве удобрений является актуальной проблемой для мировой фосфорной промышленности [1,2]. В Республике Казахстан основным источником ФГ является предприятие ТОО «КазФосфат» – один из крупнейших производителей удобрений в Средней Азии. Ежегодный прирост отходов ФГ составляет 1,3 млн.т [3]. В отличие от ФГ получаемого в США, Канаде и на некоторых предприятиях РФ, одним из преимуществ казахстанского фосфогипса является возможность его переработки в ценные продукты (редкоземельные металлы и гипс), вследствие его низкого радиационного фона [4].

В изучаемом ФГ наиболее проявлены металлы легкой цериевой группы, а также иттрий (таблица 1). Целесообразность извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из такого вторичного сырья как ФГ, отражена в научных трудах и патентах [5-8], а также замкнутой экономикой, где сырье перерабатывается и используется вновь. Целью данной работы является концентрирование РЗМ и других ценных продуктов из казахстанского ФГ.

Методология.

Объектом исследования являлся казахстанский фосфогипс предприятия «Завод минеральных удобрений» ТОО «Казфосфат». Измельчение пробы проводилось на планетарной мономельнице «Pulverisette 6», «Fritsch»; дальнейший рассев на вибрационном грохоте «Analizette 3», «Fritsch». По данным рентгенофазового анализа основным соединением, входящим в состав ФГ, является – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (73 % масс). Так как выщелачивание фосфополугидратной формы ФГ является менее энергозатратным по сравнению с фосфогидратной, исходная проба была высушена в течении 24 часов при температуре 105 °С. Выщелачивание проводилось в простых лабораторных условиях и в автоклавной системе с микроволновой подготовкой образцов «Speedwave4», «Berghof» (таблица 2). В качестве разлагающих агентов применяли растворы серной и азотной кислот. Варьируемыми параметрами являлись: состав разлагающей смеси, концентрации кислот, время процесса, соотношение Т:Ж, частота микроволнового излучения, температура и давление в закрытой системе. Установлено, что использование пероксида водорода в качестве добавки способствует более полному переводению катионов РЗМ в раствор (таблица 3).

Изучена возможность дальнейшего концентрирования катионов РЗМ методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{SC-CO}_2 - \text{ДЕНРА/ТВР}$ по методике описанной в работе [9]. Для проведения СКФЭ на установке (рисунок 1) были применены стандартные азотнокислые растворы РЗЭ и растворы выщелачивания с максимальным суммарным содержанием Y, La, Ce, Nd – 280 ppm. В качестве экстрагентов применялись растворы ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и три-н-бутилфосфата (ТБФ). Полученные данные были сопоставлены с экстракцией РЗМ в простых условиях. Суммарная эффективность экстракции трибутилфосфатом составила 6,8% в простых условиях, 6,26% – в сверхкритических условиях при соотношении О:В = 1:9, $C_{\text{HNO}_3} = 11 \text{ M}$. Суммарная эффективность экстракции РЗМ Д2ЭГФК составила 5,46% в простых условиях, 45,7% в сверхкритических условиях. На данном этапе проводится оптимизация процессов жидкостной экстракции и СКФЭ РЗМ из стандартных растворов и растворов выщелачивания ФГ.

Таблица 1 – Результаты количественного химического анализа фосфогипса

Элемент	Y	La	Ce	Nd	F	P	Fe
C, % масс.	0,0063	0,0043	0,0052	0,0040	7,3010	0,7750	0,9752

Таблица 2 – Результаты сернокислотного вскрытия ФГ

Условия	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
1	1,85	7,5	1,15	1,15	4,66	0,17	0,17	0,85	0,13
2	37,26	44,12	7,84	7,85	34,31	5,89	1,42	6,37	0,93
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Th	U
1	0,7	0,16	0,42	0,04	0,2	0,03	0,26	0,23	1,65
2	5,39	1,18	2,99	0,31	1,32	0,16	0,64	1,13	5,4

1 – Т:Ж=1:8, 120 мин, H₂SO₄(конц), в простых условиях;
2 – Т:Ж=1:8, 120 мин, H₂SO₄ (конц), в автоклавном режиме.

Таблица 3 – Результаты сернокислотного вскрытия ФГ

Условия	Состав разлагающей смеси	C _Y , ppm	C _{La} , ppm	C _{Nd} , ppm	C _{Ce} , ppm
1	HNO ₃ -15%	77,0	42,3	47,1	76,0
1	HNO ₃ -15% + H ₂ O ₂	116,4	85,8	77,5	83,1
2	HNO ₃ -15%	96,3	50,6	57,3	75,2
2	HNO ₃ -15% + H ₂ O ₂	105,3	90,4	77,5	83,1
1	H ₂ SO ₄ -10%	74,5	41,6	38,6	58,1
1	H ₂ SO ₄ -10% + H ₂ O ₂	100,0	51,1	43,5	71,3
2	H ₂ SO ₄ -10%	166,4	124,6	99,4	147,8
2	H ₂ SO ₄ -10% + H ₂ O ₂	179,0	134,6	107,6	148,8

1 – Т:Ж=1:40, Т = 150 °С, 60 мин;
2 –Т:Ж=1:40, Р=40 атм., Т = 150 °С, ν = 2500 Гц, 15 мин.

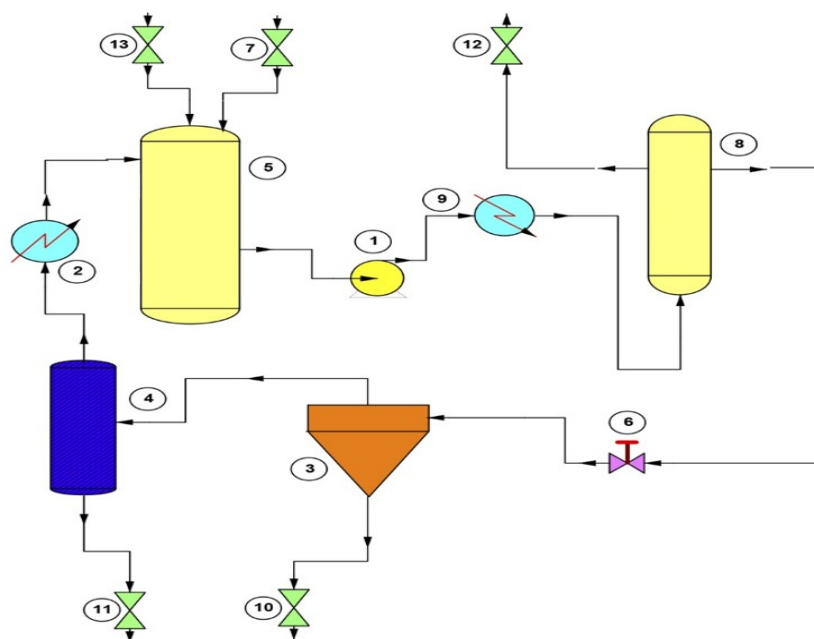


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения сверхкритической флюидной экстракции CO₂ 1. Насос высокого давления CO₂; 2. Блок охлаждения; 3. Сепаратор; 4. Адсорбер; 5. Резервуар; 6. Блок противодействия; 7. Сбросной клапан; 8. Реактор; 9. Нагреватель; 10, 11, 13. Краны; 12. Вентиль сброса остаточного давления с реактора 8.

Список использованных источников

- 1 С. R. Cánovas, S. Chapron, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V.219. – P. 225-235.

- 2 Ines Hammas, Karima Horchani-Naifer, Mokhtar Férid. Characterization and Optical Study of Phosphogypsum Industrial Waste // Studies in Chemical Process Technology (SCPT). – 2013. – V.1. – (2). – P. 30-36.
- 3 The project for the section “Environmental Protection for the RP” “Construction of a phosphogypsum dump”. – Taraz, “Mineral Fertilizers affiliate of “Kazphosphate” LLC. – 2018.
- 4 Girts Bumanis, Jelizaveta Zorica, Diana Bajare, Aleksandrs Korjakins. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste // Energy Procedia. – 2018. – Vol. 147. – P. 301-308.
- 5 В.К. Massalimova, Kh. R. Sadieva, G.K. Matniyazova, I.G. Tsoy, D.A. Kulbaeva, A.B. Satkymbaeva, A.A. Bakybayev. Extraction of rare-earth elements from the composition of Karatau phosphorites // Of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. – 2018. – V.3. – (429). – P.309-316.
- 6 Ismail Z.H., Abu Elgoud E.M., Hai Abdel F., Ali Ibraheem O., Gasser M.S., Fly H.F. Leaching of some lanthanides from phosphogypsum fertilizers by mineral acids // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. – 2015. – Vol. 48. – (2). – P. 37-50.
- 7 Пат. 2458999 Российская Федерация, МПК⁶ C22B 59/00. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – № 2011117233/02; заявл. 28.04.11, опубл. 20.08.2012, Бюл. №23. – 10 с.
- 8 Пат. 2520877 Российская Федерация, МПК⁶ C22B 59/00. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных металлов и гипса / Фокин К.С., Нестерова Е.О.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Нано-Технология». – № 2013103555/02; заявл. 28.01.13; опубл. 27.06.14, Бюл. № 18. – 15 с.
- 9 Самсонов М. Д. и др. Сверхкритическая флюидная экстракция редкоземельных элементов тория и урана из монацитового концентрата и фосфогипса с использованием диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат и ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2015. – Т. 10. – №. 2. – С. 40-50.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

<i>Чантурия В.А.</i> Инновационные технологии комплексной и глубокой переработки минерального сырья сложного вещественного состава	3
<i>Котова О.Б., Ожогова Е.Г.</i> , Технологическая минералогия: прогнозная оценка качества нетрадиционного минерального сырья, перспективы использования	4
<i>Николаев А.И., Кривовичев С.В.</i> Роль Кольского химико-технологического кластера при переходе от сырьевой экономики к инновационной	7
<i>Курков А.В., Ануфриева С.И., Рогожин А.А.</i> Технология молекулярного распознавания - передовое направление селективного извлечения металлов	9
<i>Матвеева Т.Н.</i> Современное состояние и перспективы расширения ассортимента флотационных реагентов для извлечения благородных металлов из упорного минерального сырья	14
<i>Александрова Т.Н., Либервирт Х.</i> Селективная дезинтеграция и сепарация минерального сырья: теория, методы, практическая реализация	17
<i>Двойченкова Г.П., Чантурия В.А.</i> Интенсификация процессов переработки труднообогатимого алмазосодержащего сырья на основе инновационных методов модифицирования свойств разделяющих сред и минеральных компонентов	20
<i>Орехова Н.Н., Шадрунова И.В., Зелинская Е.В., Волкова Н.А.</i> Ресурсы техногенного минерального сырья Урала и Сибири: основные результаты исследований, перспективы их освоения	24
Секция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ»	
<i>Петров И.М.</i> Технологическо-экономические аспекты переработки руд редкоземельного сырья	29
<i>Нечаев А.В., Поляков Е.Г.</i> Возможности и перспективы извлечения редких земель из апатитового сырья	30
<i>Найманбаев М.А., Шадрунова И.В., Лохова Н.Г., Кульдеев Е.И., Балтабекова Ж.А.</i> Технология извлечения редкоземельных металлов из цирконового промпродукта Обуховского ГОКа	32
<i>Хохуля М.С., Фомин А.В., Алексеева С.А., Селезнев А.О., Соколов В.Д.</i> Опытнo-промышленная проверка схем и режимов комплексного обогащения колумбитовой руды Зашихинского месторождения	34
<i>Опалев А.С.</i> Пути повышения качества железорудных концентратов на предприятиях по переработке железистых кварцитов	38
<i>Турецкая Н.Ю., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С., Емельянова К.К., Кадесников И.В., Копылов С.А.</i> Винтовая сепарация в технологии обогащения железосодержащих руд	42
<i>Терещенко С.В., Шibaева Д.Н., Шумилов П.А., Власов Б.А., Булатов В.В.</i> Анализ влияния геометрических параметров устройства транспортирования радиометрического сепаратора на производительность	44
<i>Рассказов И.Ю., Рассказова А. В., Конарева Т. Г., Лаврик А. В., Сорокин А.А.</i> Исследования процессов стадийного кучного выщелачивания ценных компонентов из забалансовых и бедных руд Малмыжского медно-порфинового месторождения	47
<i>Пестряк И.В., Морозов В.В., Жаргалсайхан Э.</i> Обоснование схемы циклового водооборота при флотационно-биогидрометаллургической переработке промпродуктов	49
<i>Холикулов Д.Б., Нормуратов Р.И., Болтаев О.Н., Муносибов Ш.М.</i> Обезвреживание сточных вод медного производства АО Алмалыкский ГМК	52
<i>Корекина М.А., Насыров Р.Ш., Зайнуллина Р.Т.</i> Комплексная переработка кварцевого сырья из нетрадиционных кварцевых источников Урала	54
<i>Чантурия Е.Л., Миненко В.Г.</i> Перспективные методы повышения извлечения минералов железа и качества железорудного концентрата	56
<i>Шигаева В.Н., Бузунова Т.А., Назаренко Л.Н.</i> Исследование обогатимости полевого шпата месторождения Кедровое	60

Секция «ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ. ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ И РУДОПОДГОТОВКА»

<i>Якушина О.А., Ожогова Е.Г.</i> Влияние результатов рентгенографического анализа на качество минералогического сопровождения технологических работ	63
<i>Дмитрак Ю.В.</i> Разработка инновационных методов и оборудования для определения динамических параметров мелющей загрузки при тонком измельчении горных пород	65
<i>Чижишева Т.А., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С., Кондратьева М.А., Карпова А.Г., Тукусер В.И.</i> Минералого-технологические особенности песков Барун—Нарынского техногенного месторождения вольфрама	71
<i>Нерадовский Ю.Н., Компанченко А.А., Базай А.В., Байбикова Ю.Б., Тележкин А.А.</i> Особенности химического состава хибинского фторапатита: технологические следствия	72
<i>Подкаменный Ю.А., Двойченкова Г.П.</i> Особенности технологических свойств алмазных кристаллов россыпных и техногенных месторождений	75
<i>Гурман М.А., Щербак Л.И.</i> Формы проявления золота в первичной золото-медно-порфировой руде Малмыжского месторождения	77
<i>Лаврик А.В., Лаврик Н.А., Рассказова А.В., Литвинова Н.М., Конарева Т.Г.</i> Минералого-технологические особенности золота месторождения Делькен (Хабаровский край)	79
<i>Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Самородский П.Н., Борисов Р.В.</i> Минеральные преобразования в лежалых золотосодержащих хвостах	81
<i>Никитенко Е.М., Евтушенко М.Б., Юшина Т.И.</i> Применение гравитационного обогащения при оконтуривании эксплуатационных блоков золоторудного месторождения	83
<i>Завьялов С.С., Морозов Ю.П.</i> Исследование закономерности разделения сульфидной руды месторождения Шатыркуль сухими гравитационными методами обогащения	85
<i>Сычева Н.А., Чуркин Н.С., Ожогова Е.Г., Мирошкин В.Н.</i> Минералого-технологические особенности высокоглинистых гетит-гидрогетитовых руд	86
<i>Антонов А.А.</i> Применение термодинамического подхода к нахождению условий формирования синтетических аналогов редких минеральных видов – фосфатов – арсенатов меди	88
<i>Лаврик Н.А., Богомяков Р.В., Литвинова Н.М., Лаврик А.В., Конарева Т.Г.</i> К вопросу комплексного использования песков золотосодержащих россыпей	91
<i>Жукова В.Е., Сычева Н.Н., Ожогова Е.Г., Якушина О.А., Шувалова Ю.Н.</i> Контроль качества керамических кирпичей минералогическими методами	94
<i>Соколов С.В.</i> Перовскит и титанит – возможные нетрадиционные источники титана (на примере месторождения Африканда)	95
<i>Пашичев Б.Н., Докучаева А.И., Ульянова Е.В.</i> Выявление особенностей микроструктуры ископаемых углей с использованием метода «энтропия-сложность»	97
<i>Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Абрютин Д.В., Каюмов А.А., Корж В.Р.</i> О влиянии механизма взаимодействия микрогальванопар в процессе контакта при разрушении минеральных комплексов на результаты флотационного разделения	100
<i>Николаева Н.В., Александрова Т.Н., Попов О., Кличовик М.</i> Обоснование комплексного подхода к оценке прочности горных пород и руд	102
<i>Маляров П.В., Ковалёв П.А., Сысоев Н.И., Долгов А.М.</i> Оценка кинетики дезинтеграции минерального сырья по вновь образованной поверхности	104
<i>Лебедев И.Ф., Осипов Д.А., Филиппов В.Е., Гаврильев Д.М.</i> Конструирование и разработка новой модели шаровой мельницы с предварительным выводом тяжелых минералов из зоны разрушения в процессе помола геоматериалов	106
<i>Газалеева Г.И.</i> Проблемы обогащения неметаллического сырья, содержащего тонкие шламы	108
<i>Львов В.В., Яковлева Т.А.</i> Исследование влияния тонкого измельчения на технологические показатели магнитного обогащения окисленных железных руд	111
<i>Chipakwe V., Karlkvist T., Rosenkranz J., ChehrehChelgani S.</i> On rationalization of energy - consumption and product properties in dry grinding process: role of grinding aids	114
<i>Таловина И.В., Дурягина А.М., Хайде Г., Браво А.</i> Морфометрические параметры горных пород и руд как основа селективной рудоподготовки сырья	114
<i>Чижижик Е.Ф.</i> Конструкторско-технологические методы повышения производительности шаровых мельниц по готовому классу измельчения	116

<i>Ельникова С.П.</i> Определение вероятности разрушения частиц при дроблении «в слое»	118
<i>Сосновский С.А., Луканин А.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.</i> Электроимпульсная дезинтеграция золотосодержащих и редкометалльных руд	121
<i>Матвеев А.И., Ширман Г.В.</i> Оценка влияния криогенной обработки высокоглинистых песков на эффективность их дезинтеграции	123
<i>Мудрук Н.В., Маслова М.В., Кузьмич Ю.В.</i> Способы переработки кальций-магниевого минерального сырья с получением поликомпонентных сорбентов	125
Секция «ФЛОТАЦИЯ, ГРАВИТАЦИЯ, МАГНИТНАЯ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ»	
<i>Остапенко С.П., Месяц С.П.</i> Исследование гидратации поверхности минералов методом компьютерного моделирования	128
<i>Ромашев А.О., Кузнецов В.В.</i> Развитие методического подхода к определению параметров флотационного обогащения	129
<i>Ковальчук О.Е., Двойченкова Г.П., Морозов В.В.</i> Оценка селективности закрепления люминофорсодержащих эмульсий на поверхности природных алмазов	132
<i>Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б.</i> Обоснование композиции реагентов для селективного извлечения минералов сурьмы и мышьяка при флотации упорных золотосодержащих руд	134
<i>Копылова А.Е., Прохоров К.В., Богомяков Р.В.</i> Интенсификация извлечения золота при электрохимической обработке пульпы флотации медно-порфировых и золото кварцевых руд	137
<i>Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Умышева А.С., Бурдакова Е.А., Климова В.Д., Чумбурел М.С.</i> Повышение технологических показателей в цикле коллективной флотации при обогащении медно-никелевых руд	140
<i>Игнаткина В.А., Корж В.Р., Аксенова Д.Д.</i> Влияние сочетаний оксигидрильного собирателя и неионогенного гетерополярного соединения на селективность флотации кальциевых минералов	142
<i>Кондратьев С.А.</i> Влияние степени оксигидрирования физически сорбируемых собирателей на извлечение полезного компонента и качество флотационного концентрата	144
<i>Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А.</i> Развитие механизма активации сульфидной флотации ионами тяжелых металлов	147
<i>Шепета Е.Д., Саматова Л.А.</i> К изучению влияния сернистого натрия при доводке черновых шеелитовых концентратов	149
<i>Голец М., Смолко Шварцмайер Н., Нордберг Х.</i> Применение синтетических анионных собирателей для улучшения показателей прямой флотации апатита	152
<i>Лебедев А.В., Маркворт Л.</i> Эффективная технология пневматической флотации. возможности технической модернизации флотационного процесса для апатитсодержащих руд	154
<i>Иванова В.А., Таран А.Е., Перункова Т.Н., Митрофанова Г.В.</i> Разработка оптимальных реагентных режимов флотационного разделения кальцийсодержащих минералов	158
<i>Цицилина Д.М.</i> Флотация апатитовой руды олеатом никеля	160
<i>Никитина И.В., Таран А.Е., Митрофанова Г.В.</i> Оптимизация реагентного режима флотации нефелина из апатит-нефелиновых руд переменного состава	163
<i>Мухина Т.Н., Марчевская В.В.</i> Обогащенные нефелиновые породы горячегогорского месторождения – новый вид сырья для Ачинского глиноземного завода	165
<i>Женевская А.С., Митрофанова Г.В.</i> Синергизм действия неионогенного и анионного пав при мицеллообразовании и адсорбции на границе раздела газ-жидкость	166
<i>Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б., Гладышева О.И.</i> Анализ комплексообразующих, адсорбционных и флотационных свойств производных дитиокарбаматов на основе алифатических аминов	169
<i>Семьянова Д.В.</i> Изучение связи строения углеводородного фрагмента собирателя и его тензиометрических характеристик с собирательной способностью	172
<i>Гетман В.В., Каркешикина А.Ю.</i> Применение поливинилкапролактама в процессе флотационного обогащения сульфидных руд	173
<i>Каркешикина А.Ю., Гетман В.В.</i> Аналитические реагенты группы пиразолов во флотационном обогащении сульфидных руд	176
	178

<i>Базарова Е.А., Черноусенко Е.В., Митрофанова Г.В.</i> Азотсодержащие монопроизводные дикарбоновых кислот как собиратели для флотации руд цветных металлов	181
<i>Каменева Ю.С., Черноусенко Е.В.</i> Исследование собирательной способности реагент-комплексообразователей с нитрильной группировкой при флотации медно-никелевых руд	181
<i>Юрьев А.И., Лесникова Л.С., Умышева А.А., Миллер А.А.</i> Оценка флотационной активности компонентов вмещающих пород медно-никелевых руд (на примере Талнахской ОФ)	183
<i>Дорожанова Н.О., Митрофанова Г.В.</i> Разработка реагентного режима для флотации карбонатов редкоземельных элементов	185
<i>Тимофеев А.С.</i> Метод определения концентрации ферросилиция в суспензии для процесса тяжелосредной сепарации	188
<i>Пеньков П.М., Хамидулин И.Х.</i> Исследование накопительной турбулизационной центробежной сепарации	189
<i>Куликов В.И., Фёдоров Ю.О., Чикин А.Ю., Вишняков А.В.</i> Новые возможности технологии рентгенорадиометрической сепарации для повышения эффективности переработки золотосодержащих руд	191
<i>Кострова М.А., Брыляков Ю.Е., Паламарчук Г.К.</i> Исследования по дообогащению сливов гидроциклонов возвратов с сушки	194
<i>Брыляков Ю.Е., Кострова М.А., Бармин И.С.</i> Исследования по доизвлечению апатита из крупных классов хвостов	195
<i>Коваленко Е.Г., Двойченкова Г.П.</i> Повышение селективности пенной сепарации на основе современных методов кондиционирования алмазосодержащего сырья	196
<i>Савицкий Л.В., Двойченкова Г.П., Тимофеев А.С.</i> Анализ способов модифицирования свойств ферросилиция и водной среды процесса тяжелосредной сепарации алмазосодержащего сырья	198
<i>Интогарова Т.И.</i> Совершенствование процесса флотоклассификации на основеобогащения пенного продукта сульфидных медных руд в сужающихся желобах	200
<i>Цукерман В.А.</i> Разработка и реализация инновационных технологий на обогагительных фабриках Арктической зоны Российской Федерации.	203
<i>Валиева О.С.</i> Совершенствование технологии флотации на основе обогащения пенных продуктов в сужающихся желобах	205
<i>Артемов А.В., Митрофанова Г.В.</i> Оценка суспензионного эффекта в процессах флокуляции	207
<i>Видуецкий М.Г., Гарифулин И.Ф., Мальцев В.А., Пургин А.П., Паньшин А.М., Избрехт П.А., Головкин Ф.П., Несмелов В.Ю., Йочев И.Щ.</i> Колонные флотомашины: эволюция	209
<i>Опалев А.С., Хохла М.С., Карнов И.В., Фомин А.В.</i> Научно-технический подход к совершенствованию технологии получения железорудного концентрата на АО «Олкон»	216

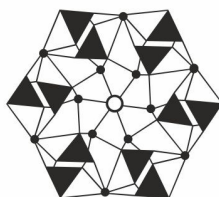
Секция «КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

<i>Чантурия В.А., Самусев А.Л., Миненко В.Г., Рязанцева М.В., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А.</i> Селективное осаждение циркония и редкоземельных элементов из кислых продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата	219
<i>Баграмян В.В., Саргсян А.А.</i> Комплексная переработка перлита микроволновым методом	219
<i>Булаев А.Г., Меламуд В.С., Артыкова А.В., Елкина Ю.А., Нечаева А.В., Бодуэн А.Я.</i> Выщелачивание некондиционных медно-цинковых концентратов с высоким содержанием мышьяка	222
<i>Светлов А.В., Горячев А.А.</i> Сернокислотная грануляция хвостов обогащения медно-никелевых руд в условиях отрицательных температур	224
<i>Чантурия В.А., Чантурия Е.Л., Копорулина Е.В., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Миненко В.Г.</i> Влияние комбинированных энергетических воздействий на структурно-химические и морфологические свойства минеральных компонентов и эффективность кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата	226
<i>Крылова Л.Н., Селиверстов А.Ф.</i> Влияние ионизирующего излучения на выщелачивание сульфидного медного концентрата с участием озона	227
<i>Кирильчук М.С.</i> Перспективы использования безцианидного активационного выщелачивания золота из лежалых кеков кучного выщелачивания рудника Апрельково	230

<i>Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.</i> Совместная переработка руд и россыпей золота	231
<i>Тчаро Х.</i> Моделирование гидродинамических параметров штабеля при кучном выщелачивании	233
<i>Лукичев С.В., Опалев А.С., Никитин Р.М., Бирюков В.В.</i> Имитационное моделирование в исследованиях по повышению эффективности технологических схем обогащения полезных ископаемых	236
<i>Янишевская Е.С., Меламуд В.С., Булаев А.Г.</i> Биогидрометаллургическая технология переработки медно-никелевых руд и концентратов	238
<i>Горячев А.А., Макаров Д.В.</i> Переработка сульфидного медно-никелевого сырья путем низкотемпературного обжига с сульфатом аммония	241
<i>Александров П.В., Имидеев В.А., Медведев А.С., Бербенеv А.О., Кочуров К.И.</i> Переработка молибденитовых концентратов комбинированным способом на основе обжига с карбонатом натрия	242
<i>Имидеев В.А., Александров П.В., Медведев А.С., Бербенеv А.О., Кочуров К.И.</i> Переработка молибденитовых концентратов обжигом с хлоридом натрия и получением технического триоксида молибдена	243
<i>Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Маслова М.В., Петров А.М.</i> Реагентно-сорбционная дезактивация высокосолевых жидких радиоактивных отходов	245
<i>Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А.</i> Щелочное разложение эвдиалитового концентрата в условиях физико-химических и энергетических воздействий	247
<i>Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Самусев А.Л.</i> Об использовании сорбентов для выделения ценных компонентов из продуктивных растворов кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата	247
<i>Злобина Е.В., Троеглазова А.В., Калина И.А.</i> Сорбционное извлечение и концентрирование рения угольными сорбентами	249
<i>Луцко М.С., Федотов П.К.</i> Определение технологических параметров, влияющих на интенсификацию обогащения золотосодержащих руд методом отсадки в центробежном поле	250
<i>Размахнин К.К., Василюк П.А.</i> Особенности применения бесцианидных реагентов для переработки окисленных золотосодержащих руд	252
<i>Морозов Ю.П., Шевченко А.С.</i> Теоретические основы и практика применения электрохимической хлоринации при обогащении труднообогатимых сульфидных руд	254
<i>Малинникова О.Н., Белоусов Ф.С., Пашичев Б.Н., Докучаева А.И.</i> Исследования сорбционных свойств ископаемых углей	257
<i>Докучаева А.И., Пашичев Б.Н., Долгова М.О.</i> Особенности углей, склонных к самовозгоранию	260
<i>Маковская О.Ю., Колмачихина О.Б. Польшгалов С.Э., Лобанов В.Г., Брянцева Н.И.</i> Сорбция никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд	262
<i>Zhang R., Leiviskä T.</i> Vanadium removal from mining ditch effluent using iron-based sorbents	263
<i>Кшуманева Е.С., Касиков А.Г.</i> Гидрохимическое обогащение промежуточных продуктов медно-никелевого производства на оксидной основе по платиновым металлам	264
<i>Дьякова Л.В., Касиков А.Г.</i> Применение жидкостной экстракции для получения сульфата никеля из растворов никелевого производства Кольской ГМК	267
<i>Наумов К.Д., Лобанов В.Г.</i> Особенности получения цинковых порошков методом электроэкстракции	269
<i>Соколов А.Ю., Касиков А.Г., Багрова Е.Г.</i> Экстракционная очистка серноокислых растворов от железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой	270
<i>Мудрук Н.В., Николаев А.И., Дрогобузская С.В.</i> Экстракционное выделение РЗЭ из азотнокислых растворов после переработки перовскита	272
<i>Avchukir Kh., Burkitbayeva B.D., Tassibekov Kh.S., Nauryzbayev M.K.</i> Electrodeposition of indium using protonated betainium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid	274
<i>Воробьев А.Е., Чекушина Т.В., Тчаро Х., Воробьев К.А.</i> Основные факторы, определяющие эффективность орошения штабеля кучного выщелачивания	276

<i>Тасибеков Х.С., Бекишев Ж.Ж., Злобина Е.В., Исмаилова А.Г., Кишибаев К.К., Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Наурызбаев М.К.</i> Получение активированных углей на основе отходов переработки пшеничного зерна и их применение для сорбции рения	278
<i>Исмаилова А.Г., Тасибеков Х.С., Рашит Д.Р.</i> Сорбционное извлечение вольфрама (VI) модифицированными угольными сорбентами	280
Секция «ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ»	
<i>Василькова А.О., Бывальцев А.В., Хмельницкая О.Д., Войлошников Г.И.</i> Разработка технологии переработки техногенного сырья с применением ультранизких концентраций цианистого натрия	282
<i>Броницкая Е.С., Кыдзы М.В., Сычева Н.А., Ануфриева С.И., Гришаев Г.С.</i> Предварительная оценка возможности применения методов глубокого обогащения для переработки техногенного железосодержащего сырья	284
<i>Бармин И.С., Морозов В.В.</i> Совершенствование технологии обогащения тонкозернистых хвостов Ковдорского ГОКа	286
<i>Ксенофонтов Б.С., Якушкин В.П.</i> Возможности использования комбинированных флотомашин для обработки техногенного сырья	288
<i>Амосов П.В., Бакланов А.А.</i> Методический подход по оценке уровня пылевого загрязнения атмосферы на базе численного моделирования	294
<i>Уракаев Ф.Х., Шумская Л.Г., Кириллова Е.А., Кондратьев С.А.</i> Исследование возможностей стадийной дезинтеграции литийсодержащего техногенного сырья применительно к процессам его обогащения	297
<i>Луканин А.А., Сосновский С.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.</i> Переработка техногенных титансодержащих растворов в условиях высокотемпературного расплывательного реактора	298
<i>Шевченко А.С., Морозов Ю.П., Шаутинов М.Р., Хамидулин И.Х.</i> Комбинированная технология переработки вольфрамсодержащих хвостов обогащения	301
<i>Киенко Л.А., Воронова О.В.</i> Влияния дисперсно-шламовых параметров пульпы на селективность флотации флюорита при обогащении техногенного сырья	302
<i>Вишнякова И.Н., Черноусенко Е.В.</i> Исследование вещественного состава и технологических свойств отходов медно-никелевого производства	305
<i>Черкасова Е.В., Головачев А.А.</i> Процессы переработки золошлаковых отходов в Кузбассе с целью извлечения ценных материалов	307
<i>Рыспанов Н.Б., Пирматов Э.А., Мукушева А.С., Рыспанов Н.Н., Федянин Ю.В.</i> Исследование перколяционного выщелачивания полезных компонентов из хвостов флотационной фабрики	308
<i>Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю., Лусинян О.Г., Кравченко В.Н.</i> Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов от сжигания углей	309
<i>Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В.</i> Геополимерные материалы с использованием механоактивированной композиции на основе золы ТЭЦ с добавкой природного кальцита	311
<i>Макаров Д.В., Светлов А.В., Горячев А.А., Коница О.Т., Маслобоев В.А.</i> Пыление хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд и метеорологические параметры теплого периода в XXI веке	314
<i>Мазухина С.И., Сандимиров С.С., Маслобоев В.А., Макаров Д.В.</i> Термодинамическое моделирование гипергенеза отходов добычи и переработки медно-никелевых руд в условиях различных температур и режимов увлажнения	315
<i>Шадис В.С., Зельберг Б.И., Бычинский В.А.</i> Физико-химическое моделирование процесса омоноличивания шлам-лигнина Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (программа «Селектор С»)	317
<i>Максимова В.В., Красавцева Е.А., Маслобоев В.А.</i> Изучение взаимодействия тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд с водорастворимыми соединениями торфа	318
<i>Virpiranta H., Taskila S., Sotaniemi V., Leiviskä T., Rämö J., Tanskanen J.</i> Continuous biological treatment of cold sulfate-containing mining waters	321

<i>Светлов А.В., Красавцева Е.А.</i> Донные отложения прудков – отстойников системы очистки сточных вод медно-никелевого рудника как перспективное комплексное сырье	322
<i>Слуковский З.И., Даувальтер В.А.</i> Химический состав и минеральные частицы в донных отложениях озера Нюдъявр, Мурманская область	324
<i>Слуковский З.И.</i> Тяжелые металлы и формы их нахождения в сапропеле озер юга Карелии	327
<i>Медяник Н.Л., Пономарёв А.П., Смирнова А.В.</i> Изучение эффективных извлекаемых форм катионов металлов цинка и меди из гидротехногенного минерального сырья	329
<i>Муллина Э.Р., Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Варнавский Д.А., Лякин С.Д.</i> Ресурсный потенциал гидротехногенных образований горно-обогатительных предприятий Южного Урала	332
<i>Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Муллина Э.Р., Турлина А.А., Расторгуев А.Е.</i> Перспективы и практика использования ионной флотации для селективной переработки гидротехногенных образований	334
<i>Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.</i> Перспективы получения и применения функциональных материалов из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибин	336
<i>Миненко В.Г., Макаров Д.В., Самусев А.Л.</i> Обоснование и разработка нового класса сорбентов на основе электрохимически модифицированных сапонитов	339
<i>Чеканова Ю.В., Николаев А.И., Орыщенко А.С., Артеменков А.Г.</i> Оценка пригодности минерального и техногенного сырья Кольского полуострова для сварочного производства	340
<i>Галченко Ю.П., Калабин Г.В.</i> Теоретическое обоснование возможности построения конвергентных горных технологий при освоении недр Арктики	343
<i>Петрова А.И.</i> Экологические проблемы переработки руд редкоземельного сырья	343
<i>Манакова Н.К., Суворова О.В.</i> Техногенные отходы предприятий Мурманской области как сырье для теплоизоляционных пеноматериалов	344
<i>Касиков А.Г., Арешина Н.С.</i> Переработка продуктов и отходов газоочистки АО «Кольская ГМК»	347
<i>Касиков А.Г., Щелокова Е.А., Железнова М.В., Соколов А.Ю.</i> К проблеме утилизации продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля	350
<i>Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Синегрибов В.А., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю.</i> Проблема комплексной утилизации шламов калийного производства	352
<i>Слуковская М.В., Мосендз И.А., Петрова А.Г., Марковская Е.Ф., Кременецкая И.П., Иванова Л.А., Терещенко С.В., Шibaева Д.Н.</i> Оценка эффективности применения пироксенит-вермикулит-сунгулитового зернистого продукта для ремедиации почвы	355
<i>Наурызбаев М.К., Хаваза Т.Н., Ибраимов З.Т., Атчабарова А.А., Бекназаров К.И., Тасибеков Х.С., Токпаев Р.Р.</i> Разработка комплексной технологии переработки казахстанского фосфогипса	358



КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 14

KOLA SCIENCE CENTRE

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, RUSSIA

ISBN 978-5-91137-430-3



9 785911 374303

