

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7+541.183+622.817

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

**С. А. Кондратьев, В. И. Ростовцев, Г. Р. Бочкарев,
Г. И. Пушкарева, К. А. Коваленко**

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

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по созданию научных основ инновационных технологий комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья. Установлено, что использование немеханических энергетических воздействий в виде потока ускоренных электронов в процессах рудоподготовки позволяет повысить технологические показатели переработки труднообогатимого минерального сырья. Рассмотрены особенности элементарного акта флотации с позиций раскрытия природы собирательной способности и селективности действия реагента и их связи с молекулярной структурой. Введено понятие флотационной активности реагентов и предложен критерий образования флотационного контакта. Доказана эффективность и перспективность использования магний- и марганецсодержащих минералов для сорбционной очистки сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса с целью снижения потерь металлов со сточными водами и минимизации экологического ущерба, наносимого природным водным объектам.

Рудоподготовка, энергетические воздействия, флотационные собиратели, собирательная активность, селективность, сорбция, окисление, брусит, магнезит, марганцевые руды

В последнее время наблюдается тенденция ухудшения качества минерального сырья и обострение экологической обстановки вокруг горно-металлургических предприятий. В этих условиях формирование опережающего научно-технического задела в области обогащения полезных ископаемых подразумевает в первую очередь совершенствование процессов рудоподготовки, поиск селективно работающих флотационных реагентов на базе развития теории элементарного акта флотации, разработку новых методов очистки сточных вод.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РУДОПОДГОТОВКИ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Процесс предварительной подготовки рудного сырья, включающий его измельчение и вскрытие тонковкрапленных минеральных комплексов, имеет первостепенное значение для достижения максимально высокого извлечения металлов, в том числе и благородных [1–3]. Стоимость операций по дезинтеграции и раскрытию минеральных сростков, как правило, значительно превышает стоимость последующих гравитационных, флотационных и других процессов. Особенно это касается труднообогатимых и упорных руд.

Для обогащения труднообогатимых руд используется распространенный флотационный метод, который приобретает все большее значение из-за возрастающих требований к комплексности и полноте использования минерального сырья. Определяющими факторами получения высоких технологических показателей являются подготовленность минерального сырья к обогащению и оптимальность реагентного режима при его флотации [4, 5].

На обогащение полезных ископаемых расходуется свыше 10 % производимой в мире электроэнергии. Анализ энергозатрат в процессах дробления и измельчения показывает, что они сравнительно низкие на стадиях среднего (0.3–0.5 кВт·ч/т) и мелкого (0.8–1.2 кВт·ч/т) дробления и высокие при тонком (18–20 кВт·ч/т) и сверхтонком (80 кВт·ч/т и выше) измельчении. Уровень потерь ценных минералов при обогащении колеблется от 20 до 50 %, что, очевидно, не может быть признано приемлемым. Для минимизации потерь полезных компонентов при обогащении и сокращения расхода электроэнергии при дезинтеграции в процессах переработки труднообогатимого минерального сырья используются два способа: механический — измельчение до необходимой крупности с достижением эффекта раскрытия тонких минеральных сростаний и немеханический — энергетические воздействия на руды, позволяющие преодолеть их физическую упорность и достичь селективную дезинтеграцию без переизмельчения полезных компонентов.

Для раскрытия тонковкрапленного минерального сырья перспективными являются нетрадиционные немеханические способы разрушения, обеспечивающие селективную дезинтеграцию по межфазным границам за счет образования микротрещин и каналов пробоя в результате энергетических воздействий при электрохимической, СВЧ-, электроимпульсной, электрогидродинамической, электроплазменной, магнитно-импульсной обработке, при воздействии потоком ускоренных электронов, сверхмощными гиперударными волнами, мощными наносекундными электромагнитными импульсами и других методов предварительной обработки минерального сырья [2, 6, 7].

В лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии ИГД СО РАН развиты научные основы использования немеханических энергетических воздействий в виде потока ускоренных электронов в процессах подготовки труднообогатимого минерального сырья к обогащению.

Установлено, что первичные процессы, происходящие под воздействием электронного пучка на твердые материалы, во многом зависят от параметров пучка и условий обработки. Определяющие параметры — плотность тока и энергия электронов пучка. Механизм воздействия ускоренных электронов заключается в протекании следующих процессов [7–11]. При малых плотностях тока и малой поглощенной в веществе энергии (до 1 кДж/кг) основным эффектом обработки ускоренными электронами является радиационное дефектообразование без заметного изменения физических свойств вещества. При увеличении поглощенной энергии до 10 кДж/кг возможно накопление заряда, которое может привести к электрическим пробоям. Процесс зарядки протекает различно в случае проводящих (пирит, галенит и др.) и слабо проводящих минералов (кварц, сфалерит и др.). Для хороших проводников (из-за устанавливающегося равновесия между притоком и стоком заряда) накопление заряда не происходит. В диэлектриках накапливается заряд, а его избыток сбрасывается по каналам пробоя. Разряд носит пульсирующий характер, при этом может возникать система микротрещин, разрастающаяся после каждого импульса разряда и приводящая к разупрочнению материала. Важной особенностью обработки ускоренными электронами неоднородных материалов, и в частности руд, является образование системы трещин по границам сростания зерен проводящих минералов и диэлектриков, что приводит к последующей селективной дезинтеграции и повышению производительности мельниц.

Рассмотрены возможные механизмы разупрочнения минерального сырья под действием ускоренных электронов. Для объяснения явления разупрочнения предложено три версии: 1) возникновение за счет накопленных при облучении электронов кулоновской силы отталкивания и связанных с ней механических напряжений; 2) тепловой пробой; 3) химическая или физико-химическая природа радиационного воздействия. Показано, что эффект разупрочнения — следствие сложных процессов, протекающих в минеральном сырье под действием ускоренных электронов. Описание этих процессов возможно с учетом всех предложенных версий.

Проведенные теоретические исследования воздействия электронного пучка на минеральное сырье с учетом его дефектной структуры позволили сделать вывод о существенном — на 2–3 порядка — уменьшении прочности трещиноватого материала. Хотя возникающие напряжения недостаточны для разрушения минералов с помощью ускоренных электронов, но достигаемое уменьшение их прочности объясняет возможность сокращения в 1.5–2 раза времени измельчения минерального сырья после предварительной радиационной обработки.

Показано, что радиационно-термическая обработка железосодержащих сульфидных руд сложного состава при значении поглощенной энергии порядка 100 кДж/кг позволяет селективно направленно изменять их магнитные свойства за счет интенсивно протекающих под действием ускоренных электронов фазовых переходов минералов железа. При достижении максимальной температуры 400 °С под действием обработки пучком ускоренных электронов удельный магнитный момент минералов увеличивается: в 57 раз для пирита с размерами частиц 75–180 мкм, в 43 раза для пирита крупностью 53–75 мкм, в 291 раз для арсенопирита крупностью 53–75 мкм, в 921 раз для арсенопирита с размерами зерен менее 53 мкм, в 9.7 раза для халькопирита с размерами частиц 75–180 мкм.

Результаты рентгеноструктурного анализа позволили выявить появление магнитных фаз в виде Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в разных сочетаниях в обработанных пучком ускоренных электронов сульфидных железосодержащих минералах. При обычном нагревании фиксируется образование только одной фазы Fe_3O_4 . Изменение магнитных свойств облученных минералов зависит как от содержания указанных магнитных фаз, так и от крупности образцов.

На основании результатов выполненных исследований с использованием обработки минерального сырья потоком ускоренных электронов разработаны интенсифицирующие технологии и технологические режимы для следующих труднообогатимых руд и промежуточных продуктов обогащения [10, 11]:

— труднообогатимой Pb–Zn руды, позволяющие получать кондиционные коллективные концентраты с одновременным снижением потерь свинца и цинка с хвостами в 2–3 раза по сравнению с прямой селективной флотацией;

— полиметаллических руд, позволяющие увеличить извлечение металлов в среднем на 10–15 %;

— руды сложного состава, позволяющие повысить долю свободных зерен основных сульфидных минералов в среднем на 10–15 %, прирост извлечения металлов при флотации составил до 10.93 %, а потери металлов снизить в 1.5–2.4 раза;

— железных руд, обеспечивающие повышение производительности процесса измельчения в 2–2.2 раза и рост технологических показателей магнитной сепарации на 2.5–4.0 %;

— Cu–Ni руды, позволяющие повысить в цикле коллективной флотации: извлечение никеля с 64.1 до 83.3 % и меди — с 84.9 до 92.7 % при одновременном снижении в 1.5 раза потерь этих металлов с хвостами;

— сульфидно-мышьяковистых продуктов обогащения, позволяющие извлекать в магнитную фракцию более 70 % железа и около 90 % мышьяка.

Выполнена технико-экономическая оценка эффективности реализации разработанных технологий с использованием обработки потоком ускоренных электронов минерального сырья в процессах его обогащения [12]. На примере ряда руд, в том числе труднообогатимой свинцово-цинковой руды, показано, что реализация разработанной технологии является экономически выгодной, так как выполняются основные условия ее эффективности: чистый дисконтированный доход $ЧДД > 0$, индекс доходности $ИД > 1$.

Достоинством указанных воздействий потоком ускоренных электронов является наличие отечественного стандартного оборудования и комплектующих для реализации, при этом не требуется значительно изменять технологические схемы и оборудование обогатительных фабрик. Следует отметить, что радиационные технологии на сегодняшний день определены мировым научным сообществом как потенциально прорывные в различных областях промышленного производства. На протяжении нескольких десятилетий радиационная обработка широко используется для модификации полимеров, стерилизации медицинских изделий, обеззараживания бытовых отходов, очистки стоков промышленных предприятий и очистки дымовых газов. По данным МАГАТЭ, во всем мире в промышленности работают 1400 мощных ускорителей электронов, создающих добавочную стоимость свыше 85 млрд долл. в год.

Таким образом, используя разницу в поведении различных сульфидных минералов в сложных по вещественному составу упорных рудах после их обработки пучком ускоренных электронов можно управлять технологическим процессом их обогащения, добиваясь высоких показателей разделения. Это относится не только к указанным выше рудам, но и к рудам, содержащим ценные компоненты, связанные с железосодержащими сульфидами.

В условиях вовлечения в переработку труднообогатимых и упорных руд сложного вещественного состава, характеризующихся тонкой вкрапленностью и близкими свойствами минералов, применение интенсифицирующих технологий и технологических режимов с использованием энергетических воздействий позволит существенно расширить рамки минерально-сырьевой базы страны по ряду стратегически важных металлов.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ФЛОТАЦИИ

Цель исследования элементарного акта флотации — раскрытие природы собирательной способности реагента и ее связи с молекулярной структурой реагента. Различие в собирательной силе реагента по отношению к разделяемым минералам предполагает и понимание одной из причин селективности его работы — зависимости качества концентрата от активности физической формы сорбции.

Классический метод выбора селективно действующих собирателей основан на термодинамических расчетах. Приоритетность протекания химических реакций на минеральной поверхности обусловлена соотношением констант равновесия образуемых соединений. Критерием выбора селективного реагента является максимальное различие в растворимости соединений собирателя, сформировавшихся на поверхностях разделяемых минералов. Критерий определяет различие в величине химической формы сорбции на разделяемых минералах, приоритетность локального прорыва прослойки на извлекаемом минерале, но не позволяет установить количественную связь молекулярной структуры с флотационной силой реагента.

Известно, что олеиновая кислота или ее щелочные мыла обладают сильными собирательными свойствами, которые превышают собирательные свойства пальмитиновой и стеариновой кислот или их мыл. Но производство растворимости олеатов большинства ионов тяжелых металлов значительно превышает производство растворимости пальмитатов и стеаратов тех же металлов [13]. Реагенты с углеводородным фрагментом более C_{14} имеют низкие собирательные свойства, несмотря на более прочное закрепление их на минеральной поверхности. Полагают, что реагенты с углеводородным фрагментом C_{14} и более имеют растворимость, не достаточную

для создания требуемого хемосорбционного покрытия минеральной поверхности. При этом не учитывается, что гидрофобизирующее действие может быть вызвано сорбцией анионов пальмитиновой и стеариновой кислот, приводящей к смещению равновесия в сторону дальнейшего растворения кислоты или ее соли.

В [14] исследовались динамика изменения поверхностного натяжения раствора олеата натрия и извлечение гематита в зависимости от рН. Максимальное извлечение минерала и скорость понижения поверхностного натяжения раствора наблюдаются в одной и той же области рН, близкой к нейтральной (рис. 1). В этой же области формируются поверхностно активные ионно-молекулярные формы реагента $(RCOO)_2H^-$ (ассоциаты). Авторы предполагают, что указанные ассоциаты осаждаются на гидрофобизированной минеральной поверхности, увеличивая плотность сорбции реагента.

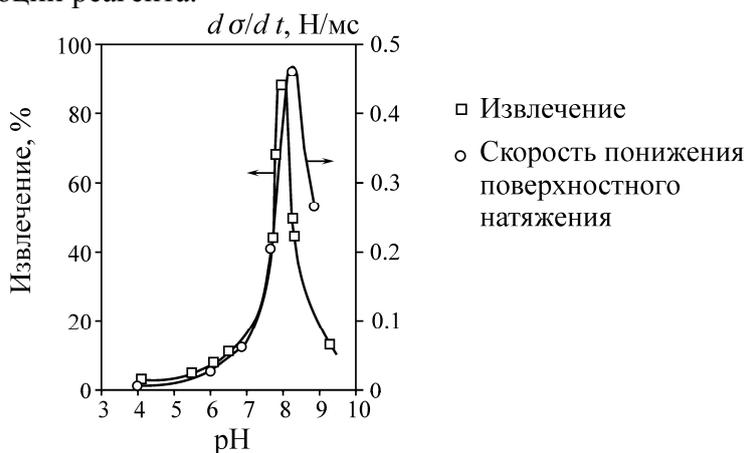


Рис. 1. Сопоставление извлечения гематита олеатом натрия ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и скорости понижения поверхностного натяжения пульпы при 25°C

В ИГД СО РАН предложен иной механизм действия физической формы сорбции реагента [15]. В момент столкновения минеральной частицы с пузырьком газа происходит локальный прорыв прослойки жидкости, разделяющей объекты взаимодействия. Образуется мениск с наступающим краевым углом. В этот же момент устанавливается контакт границы раздела “газ–жидкость” с поверхностью минерала. Поверхностно-активные ассоциаты $(RCOO)_2H^-$, сорбированные минералом, переходят на поверхность мениска и вследствие высокой скорости растекания увлекают в свое движение воду, находящуюся в прослойке между объектами взаимодействия. Скорость растекания пленки реагента и отсутствие ее гидрофобного проскальзывания по поверхности воды — факторы, определяющие скорость удаления воды из прослойки. Предельные физически сорбируемые аполярные соединения с симметричным строением молекул и дипольным моментом, равным нулю, не являются собирателями, так как не в состоянии установить энергетическое взаимодействие с молекулами воды. В этом случае реагент растекается, не увлекая воду в свое движение. Напротив, непредельные реагенты с асимметричным строением молекул с дипольным моментом больше нуля, а также активные на границе “газ–жидкость” ассоциаты в состоянии оказать эффект удаления воды из прослойки. В этом случае наблюдается “прилипание” водной подложки к пленке.

Скорость движения фронта пленки реагента обеспечивается ее высоким поверхностным давлением. Увеличение разности поверхностных натяжений раствора, содержащего на поверхности молекулярную форму или ионно-молекулярные ассоциаты, и пульпы без активной на границе раздела “газ–раствор” формы реагента повышает собирательную активность реагента. Результаты работ [14, 16, 17] подтверждают — высокая флотированность минерала достигается при наличии в пульпе поверхностно-активных по отношению к границе раздела “газ–жидкость”

форм реагента. Большое поверхностное давление пленки и, следовательно, высокая скорость растекания реагента приводят к принудительному удалению воды из прослойки и снимают кинетические ограничения, препятствующие образованию флотационного комплекса.

Предложенный механизм дает объяснение экстремальной зависимости собирательной активности карбоновых кислот и их мыл от длины углеводородного фрагмента. Рост флотационной активности карбоновых кислот с увеличением длины углеводородной цепи происходит до определенного числа атомов углерода в радикале. Оптимальное количество атомов углерода для насыщенных карбоновых кислот составляет 12–14. Снижение флотационной активности реагента с числом атомов углерода в молекуле более 14–16 вызвано, согласно предложенному механизму, уменьшением поверхностного давления в пленке реагента и объясняется увеличением когезии молекул и малой скоростью растекания монослоя. Слабая флотационная активность кислот с числом атомов углерода менее 8 объясняется их высокой растворимостью и невозможностью создания пленки. Длина углеводородного радикала реагента, показавшего экстремальное значение поверхностного давления в пленке, соответствует длине углеводородного фрагмента собирателя, имеющего максимальную собирательную активность.

Высокая собирательная активность олеиновой кислоты связана с высоким поверхностным давлением пленки ионно-молекулярных ассоциатов на границе раздела “газ–жидкость”. Поверхностное давление олеиновой кислоты превышает этот показатель пальмитиновой и стеариновой кислот. Сила физической формы сорбции реагента проявится на границе раздела “газ–жидкость” и поэтому следует ожидать, что его собирательные свойства будут зависеть от активности на указанной границе раздела. Как показано на рис. 1, положение максимума извлечения гематита связано с максимальной активностью ионно-молекулярных ассоциатов $(RCOO)_2H^-$ на границе раздела “газ–жидкость”. Это правило выполняется и в отношении рутила, ильменита, флюорита, циркона, монацита и ряда других минералов.

Основное требование, предъявляемое к эффективному реагенту, — соответствие критической концентрации ионов оксигидрильных и катионных собирателей условиям начала интенсивного гидролиза или начальной стадии мицеллообразования. Для сульфгидрильных реагентов аналогичным по назначению требованием является соответствие потенциала окисления собирателя потенциалу начала окисления сульфидного минерала. Становятся ясными причины выдвижения этого требования. Корреляционная связь между величиной окислительно-восстановительного потенциала сульфгидрильных реагентов (дитиокарбаматов, ксантогенатов, дитиофосфатов) и их флотационной активностью также указывает на зависимость собирательных свойств реагента от наличия и количества физической формы сорбции на минерале.

Для проверки предложенного механизма выполнены эксперименты по определению скорости растекания ряда карбоновых кислот по поверхности дистиллированной воды. Эксперимент показал, что увеличение скорости растекания происходит в следующей последовательности: пальмитиновая, капроновая, миристиновая, олеиновая (рис. 2).

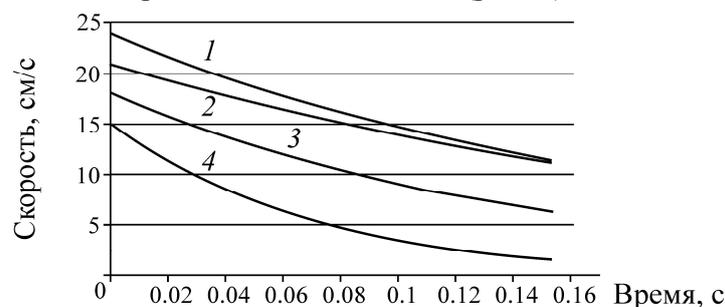


Рис. 2. Скорость растекания пленки карбоновой кислоты по поверхности воды в зависимости от времени: 1 — олеиновой; 2 — миристиновой; 3 — капроновой; 4 — пальмитиновой

Полученные данные сопоставлены с флотационной активностью карбоновых кислот. Совпадение последовательностей изменения скорости растекания и флотационной активности перечисленных кислот подтверждает предложенную гипотезу формирования флотационных комплексов, согласно которой кинетика элементарного акта флотации определяется скоростью эвакуации жидкости из прослойки растекающимся реагентом [15]. Также становится ясной причина совпадения областей рН, при которых достигается максимальное извлечение гематита и минимальное значение поверхностного натяжения раствора олеата натрия. Изменение поверхностного давления кислот (рис. 3) происходит в той же последовательности, что и изменение скорости растекания. Низкое поверхностное натяжение раствора, покрытого пленкой, приводит к высокому поверхностному давлению и высокой скорости растекания олеата натрия, которая определяет возможность и время формирования флотационного комплекса.

На рис. 3 не приводится поверхностное давление пленки капроновой кислоты. Указанная кислота не в состоянии ее образовать, так как при сжатии пленки происходит ее растворение.

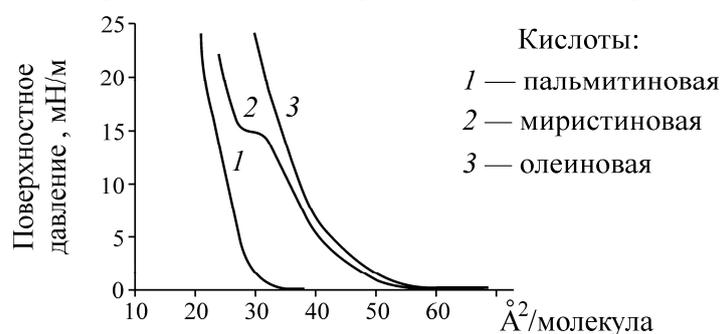


Рис. 3. Зависимость поверхностного давления в пленке от площади, занимаемой одной молекулой реагента: дистиллированная вода, $T = 22^\circ\text{C}$, скорость сжатия 16 см/с

Исходя из физической формы закрепления части реагента на минерале, можно предположить, что сорбция его в форме $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ большее влияние оказывает на физическую сторону процесса формирования флотационного комплекса, а не на химическую. Растекание реагента происходит по границе раздела “газ–жидкость” и не связано с гидрофобностью поверхности извлекаемого минерала. Становится ясным физический смысл утверждения: чем сильнее флотационный реагент, тем менее он селективен. Сила реагента заключается в способности быстрого удаления жидкости из прослойки, а селективность — в избирательной гидрофобизации требуемого минерального компонента суспензии, локального прорыва прослойки воды на извлекаемом компоненте пульпы. Избирательное закрепление химической формы сорбции реагента и фиксация ассоциатов $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ на гидрофобизированной поверхности обеспечивают реализацию эффекта физически сорбированного реагента на извлекаемом минерале. Исходя из назначения физической формы сорбции реагента или реагентов в элементарном акте флотации, можно предложить определение собирательной активности или силы реагента, позволяющее оценить ее математически. Флотационной силой физически сорбированного реагента будем называть его способность придать объему жидкости определенную скорость истечения из прослойки за определенный период. Тогда единицей флотационной силы является сила, способная сообщить единице массы жидкости в прослойке единичную скорость в единицу времени. Один из возможных методов численной оценки скорости истечения жидкости из прослойки приведен в [18]. Критерий образования флотационного комплекса запишется в виде $\pi_0 > 0$, где π_0 — поверхностное давление пленки реагента, Н/м.

СВЯЗЬ ФЛОТАЦИОННОЙ СИЛЫ С СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТА

Удаление жидкости из прослойки связано с двумя основными факторами: гидрофобностью поверхности, характеризуемой величиной отступающего краевого угла, и наличием поверхностно-активной формы физически закрепившегося собирателя. Гидрофобные поверхности, имеющие большую величину отступающего краевого угла, способны освобождаться от жидкости в прослойке при отсутствии физической формы сорбции реагента. Отступление жидкости от места локального прорыва происходит самопроизвольно в результате гидрофобного вытеснения воды. Высота образовавшегося в момент прорыва мениска в этом случае соответствует толщине прослойки раствора между объектами взаимодействия, а его контактный угол находится в диапазоне динамических отступающих краевых углов. Влияние физической формы сорбции отсутствует. Концентрация реагента, необходимая для извлечения минерала, примерно в 10 раз превосходит концентрацию, обычно применяемую в практике флотации.

Для извлечения минералов с менее гидрофобизированной поверхностью необходимо наличие обеих форм сорбции реагента. Прорыв прослойки с формированием мениска осуществляется в местах повышенной поверхностной концентрации химически закрепившегося реагента. В этих же местах фиксируется физическая форма сорбции реагента, зарождаются нанопузырьки. Сформировавшийся в момент прорыва мениск имеет наступающий краевой угол, отступающий угол очень мал, и осушение грани минеральной поверхности не может реализоваться самопроизвольно. Удаление жидкости из прослойки на таких поверхностях происходит в результате действия физической формы сорбции реагента. Физически сорбированный реагент, растекаясь по границе раздела “газ – жидкость”, удаляет часть раствора из прослойки. За счет снижения толщины прослойки жидкости происходит трансформация наступающего контактного угла в отступающий.

Чем больше проявляется эффект физической формы сорбции реагента в удалении воды из прослойки, тем меньшую селективность извлечения полезного компонента он показывает. Селективность действия реагента определится соотношением объемов жидкости, удаленных из прослойки за счет эффекта гидрофобизации минеральной поверхности и эффекта физической формы сорбции. Повышение избирательности действия реагента заключается в изменении соотношения объемов жидкости, удаляемых из прослойки разными формами сорбции реагента, оптимизация соотношения этих объемов позволяет достичь компромисса в показателях флотации: извлечение – качество.

Установлена закономерность изменения собирательной активности реагентов одного гомологического ряда по отношению к заданному минералу и их собирательной активности и селективности по отношению к двум разделяемым минералам. В первом случае увеличение поверхностного давления в пленке реагента вследствие изменения длины углеводородного радикала или введения соответствующих заместителей в молекулу реагента приведет к усилению его собирательной активности. Низшие и высшие члены гомологического ряда собирателя, формирующие пленку с малым поверхностным давлением, окажут сравнительно слабое влияние на флотируемость минерала.

Во втором случае при разделении двух минералов, например с близкими поверхностными свойствами, качественное разделение может быть достигнуто только выбором реагента с соответствующей активностью на границе раздела “газ – жидкость”. Низшие и высшие члены гомологического ряда собирателя также слабо влияют на флотируемость минерала. Селективность разделения минералов для гомологов с коротким и длинным углеводородным фрагментом будет превышать качество разделения, достигаемое при использовании реагентов с максимальной собирательной силой и промежуточной длиной радикала. Короткоцепочечные гомологи

вследствие низкого давления растекания пленки на границе раздела “газ – жидкость” не смогут показать высокого извлечения полезного компонента. Эффект физической формы сорбции в удалении воды из прослойки будет незначителен. Но по этой же причине качество концентрата будет высокое. Слабая флотационная активность физической формы сорбции сократит извлечение минералов вмещающих пород. Например, синтетические жирные кислоты с короткой углеводородной цепью являются более слабыми собирателями по сравнению с олеиновой кислотой, но обладают большим эффектом селективности. Указанное правило выполняется и для других известных реагентов. Например, для алкилсульфатов наблюдается аналогичная зависимость селективности действия реагента от поверхностного давления пленки. Высокую селективность показывают высшие алкилсульфаты C_{16} и C_{18} , обладающие малым поверхностным давлением [19]. Объем жидкости, удаляемой из прослойки активной на поверхности воды формой собирателя этих гомологов, уступает объему жидкости, удаляемой алкилсульфатами с более коротким углеводородным фрагментом. Уменьшение длины углеводородного радикала алкилсульфатов до C_{14} и менее снизит избирательность их действия. Положительный эффект от физической формы сорбции выбранного реагента в удалении воды из прослойки должен быть достаточным для формирования устойчивого периметра контакта трех агрегатных состояний на извлекаемом минерале и недостаточным для закрепления минералов вмещающих пород.

Сульфоновые кислоты являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют практически полностью. Их щелочные мыла-сульфонаты устойчивы к гидролизу ($pH \sim 2 \dots 3$) в отличие от мыл карбоновых кислот. Они обладают высоким собирательным действием по отношению к оксидам и гидроксидам только в кислых средах, когда появляются активные на границе раздела “газ – жидкость” ионно-молекулярные ассоциаты. В нейтральной и щелочной областях pH гомологи алкилсульфонатов с углеводородным фрагментом менее 16 являются слабыми собирателями, так как не могут создать пленку с высоким давлением растекания. Сильные собирательные свойства приводят к снижению селективности действия сульфоновых кислот; механизм снижения селективности идентичен механизму снижения качества концентрата при флотации другими оксигидрильными реагентами.

Можно предложить несколько методов изменения селективности действия как индивидуального реагента, изменяя поверхностное давление создаваемой им пленки, так и сочетания двух или большего числа химических соединений. Например, поверхностное давление пленки индивидуального реагента регулируется изменением длины углеводородного радикала, применением различных функциональных групп, введением в молекулу химического соединения заместителей, изменением солевого состава и pH раствора подложки и т. д. Еще более широкие возможности изменения селективности действия появляются при применении сочетания двух и более реагентов. В основном они сводятся к значительному расширению диапазона поверхностных давлений, которые можно создать, подбирая поверхностные активности составляющих композицию химических соединений. Получение синергетического эффекта в увеличении собирательной силы от применения сочетания реагентов объясняется возможностью увеличить поверхностное давление композитной пленки по сравнению с сильными, но индивидуальными собирателями.

Установлено, что сила флотационного реагента коррелирует с поверхностным давлением пленки его молекул или ионно-молекулярных ассоциатов на границе раздела “газ – раствор”. На основе установленной зависимости флотационной силы собирателя от поверхностного давления дано определение его собирательной активности и селективности действия. Предложен метод поиска структуры углеводородного фрагмента собирателя по требуемой величине поверхностного давления его молекул на границе раздела “газ – жидкость”.

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

Предложенное определение флотационной силы относится не только к карбоновым кислотам, а является универсальным и применимо ко всем типам флотационных реагентов. Увеличение скорости понижения поверхностного натяжения воды диалкилдитиофосфатами в ряду C_{16} , C_{14} , C_5 , C_{12} , C_9 , C_{10} совпадает с возрастанием их флотационной активности в той же последовательности [16]. Небольшое отличие последовательностей расположения вызвано кислотой с углеводородным фрагментом C_5 и объясняется ее высокой растворимостью.

В случае применения катионных флотационных реагентов наблюдается аналогичная зависимость. Полное извлечение кварца с минимальным расходом ацетата додециламина достигается при рН максимальной скорости снижения поверхностного натяжения раствора [17, 20].

Таким образом, показано, что:

— сила физически сорбированного флотационного реагента определяется поверхностным давлением молекул или ионно-молекулярных ассоциатов на границе раздела “газ–раствор”; зависимость флотационной силы реагента от поверхностного давления молекул на указанной границе раздела позволяет установить количественную связь молекулярной структуры с флотационной активностью собирателя;

— высокие показатели флотационного обогащения в области малых расходов могут быть достигнуты оптимизацией плотности химической формы сорбции и давления растекания физически сорбированного реагента, соотношением объемов жидкости, удаляемых из прослойки каждой из форм сорбции.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Горнодобывающая и горно-металлургическая промышленность являются наиболее значительными факторами антропогенного воздействия на окружающую среду. В процессе добычи, обогащения и комплексной переработки руд цветных металлов в сточных водах, хвостах, технологических растворах и отвальных продуктах присутствуют металлы и токсичные элементы. Ввиду несовершенства систем оборотного водоснабжения и очистных сооружений на предприятиях, возможно попадание повышенных концентраций вредных веществ в гидросферу.

Выполнен цикл исследований с целью определения возможности применения доступных природных минералов-сорбентов для нужд горной промышленности. Установлено, что минерал класса гидроксидов — брусит, химическая формула $Mg(OH)_2$, проявляет сорбционные свойства по отношению к ионам цветных металлов, мышьяку и некоторым видам органических соединений [21]. Магнезит — природный карбонат магния, проявляет слабо выраженные сорбционные свойства. Исследования показали, что сорбционные свойства брусита и магнезита могут быть значительно увеличены термическим модифицированием. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что прокаливание брусита и магнезита при $600–700^\circ C$ приводит к разрушению их структуры и образованию “дефектной” кристаллической структуры периклаза (MgO) за счет удаления H_2O и CO_2 соответственно [22]. Следует отметить, что термически модифицированные минералы при контакте с водой проявляют высокие щелочные свойства, их можно использовать для нейтрализации кислотных сточных вод.

Мышьяк — сопутствующий элемент многих руд цветных и благородных металлов. Учитывая высокую токсичность мышьяка и ограниченный спрос на его соединения, возникает необходимость перевода его в труднорастворимые соединения и выделения их из сточных вод. Одним из наиболее перспективных методов глубокой очистки природных и сточных вод является сорбционный с применением доступных природных сорбентов.

Проведенные исследования по сорбционному извлечению мышьяка с использованием модифицированных форм брусита показали, что [23]:

1) брусит эффективно удаляет мышьяк из водных сред в виде труднорастворимых соединений, пригодных для захоронения ($\text{PbMg}_3(\text{AsO}_4)_2$ — $2.1 \cdot 10^{-20}$);

2) сорбционная емкость брусита по отношению к более токсичной форме мышьяка (III) значительно выше, чем мышьяка (V), что выгодно отличает его от других известных сорбентов;

3) остаточные концентрации мышьяка в воде не превышают санитарных норм на сброс;

4) брусит может быть использован для извлечения соединений мышьяка из многокомпонентных стоков с одновременной очисткой от ионов тяжелых цветных металлов.

На рис. 4 приведены данные по очистке промышленного стока одного из металлургических предприятий, в состав которого входили мышьяк, медь, железо, никель, свинец, цинк и другие металлы; рН сточной воды — 1.1–1.5. Очистку проводили в две стадии, сначала выделили в осадок мышьяк, в основном с железом, магнием и небольшими примесями других металлов. На второй стадии добавлением брусита выделили в осадок остальные металлы [24].

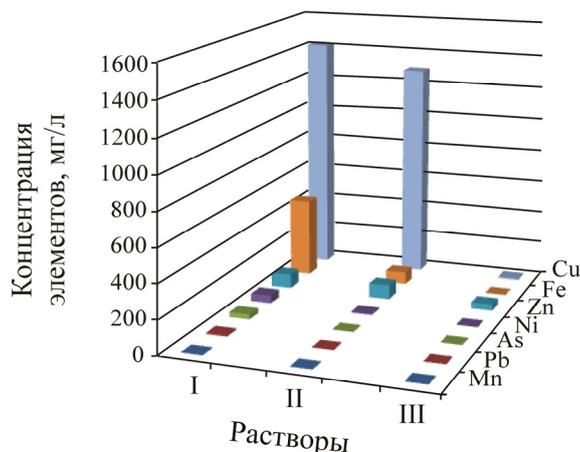


Рис. 4. Результаты сорбционной очистки промышленного стока на брусите: I — химический состав промышленного стока; II — фильтрат после отделения мышьяка; III — фильтрат после доочистки на брусите

Возможно селективное выделение металлов при порционной подаче сорбента в сточную воду. На рис. 5 представлены осадки, полученные из этого стока в результате селективного сорбционного извлечения металлов на брусите.

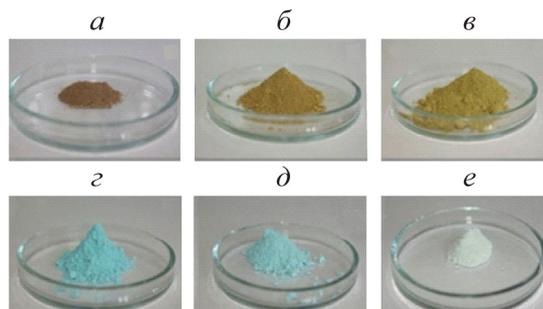


Рис. 5. Осадки, полученные в результате селективного сорбционного извлечения металлов на брусите, где преимущественно присутствуют: *a* — железо; *b* — железо и медь ($\text{Fe} > \text{Cu}$); *в* — медь и железо ($\text{Cu} > \text{Fe}$); *г* — медь; *д* — медь и цинк ($\text{Cu} > \text{Zn}$); *е* — цинк

Эти результаты получили свое развитие при выполнении исследований по очистке сточных вод цеха газоочистки медеплавильного завода. Сточная вода содержала около 40 г/л серной кислоты, 2.0–2.1 г/л мышьяка, 1.8–2.5 г/л цинка, а также медь, железо, магний, марганец, сви-

нец. Цель исследования — выделить мышьяк в виде труднорастворимого соединения и очистить сточную воду до санитарных норм по содержанию металлов. Исследования проводили с использованием термически обработанных брусита и магнезита, последний рассматривался как местное сырье. В результате исследований предложена принципиальная технологическая схема очистки сточной воды с помощью брусита или магнезита (рис. 6).

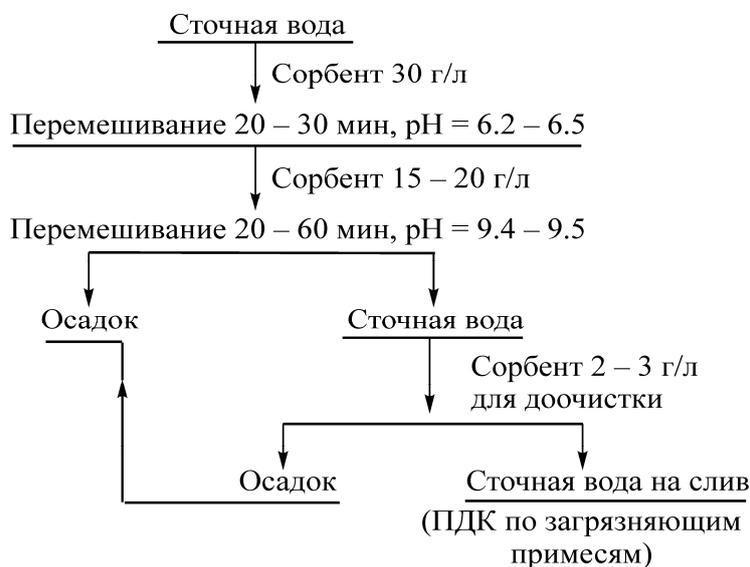


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема очистки сточной воды с использованием брусита или магнезита

В сточной воде, очищенной по разработанной схеме, остаточные концентрации металлов не превышали санитарных норм на сброс. Концентрация мышьяка в осадках составила 15.0–15.8%. Полученные осадки, содержащие мышьяк, исследованы на растворимость. Через 40 дней контакта осадка с водой концентрация мышьяка в воде не превысила 1.87 мг/л.

Исследована возможность использования брусита для извлечения остаточных концентраций ионов тяжелых металлов (5–30 мг/л) после электрохимического выделения основной массы металлов [25]. Растворы после электролиза имеют $\text{pH} = 1.8–2.5$, т. е. необходимо предварительно нейтрализовать их до $\text{pH} = 4–5$. Для этой цели могут быть использованы любые щелочные реагенты (сода, гидроокиси щелочных металлов), но наиболее рационально использовать тонко измельченный брусит, обладающий более высокими щелочными свойствами. Расход сорбента для нейтрализации указанных растворов составляет 1.5–2.0 г/л. В результате исследований разработана двухстадийная схема очистки промышленных стоков от ионов меди, олова, никеля и хрома. На первой стадии сточные воды подвергались электролизу с выделением металлов на проточных пористых катодах из углеродных волокнистых материалов, а дальнейшая, более глубокая очистка, осуществлялась сорбцией на природном минеральном сорбенте — брусите. Эта технология извлечения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод комбинацией методов электролиза на проточных пористых катодах и сорбции на брусите позволяет избежать потерь металлов, вернуть их в производство и снизить экологический ущерб, наносимый окружающей среде.

В качестве перспективных сорбционных материалов для очистки сточных вод можно рассматривать и марганцевые руды. Известно, что оксид марганца (IV) обладает окислительными и сорбционными свойствами по отношению ко многим загрязняющим веществам в водных средах. В существующих схемах водоочистки в качестве окислителей используются различные

материалы, которые получают путем нанесения MnO_2 на поверхность песка, глины, цеолитов (Manganese Green Sand, Green Sand Plus, МТМ, Pyglox и др.). Их главные недостатки — высокая стоимость и необходимость возобновления активного слоя. Альтернативным источником MnO_2 могут стать природные марганцевые руды.

В 2000–2014 гг. исследованы марганцевые руды трех месторождений Сибири: Дурновского, Порожинского, Усинского [26]. Главным рудным минералом Дурновского месторождения является псиломелан, присутствуют: пиролюзит, манганит, криптомелан и др. Порожинское месторождение характеризуется наличием оксидных и карбонатных руд. Основные оксидные рудные минералы — пиролюзит, манганит, псиломелан; карбонатные — родохрозит. Карбонатные руды Усинского месторождения представлены несколькими видами, различающимися минеральным составом и содержанием марганца: родохрозитовые, манганокальцитовые, кремнисто-карбонатные и карбонатно-силикатные. Окисленные руды представлены псиломелано-выми, вернадитовыми и пиролюзитовыми минеральными разновидностями.

Руды Усинского и Порожинского месторождений были термически обработаны для разложения карбонатов. В процессе исследований определен оптимальный режим прокаливания 600–700°C. В этих условиях происходит практически полное разрушение структуры минералов и образование окислов Mn (III, IV). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что структура их плохо окристаллизованная, несовершенная, что позволяет предположить наличие высокого содержания активных центров и, следовательно, высокой сорбционной способности. В руде Порожинского месторождения практически все соединения марганца (манганит, родохрозит) превратились в биксбиит (Mn_2O_3). В руде Усинского месторождения родохрозиты полностью превратились в гаусманит ($MnMn_2O_4$).

Руду Дурновского месторождения обогащали методом магнитной сепарации в магнитном поле напряженностью 955 000 А/м (12 000 Э), концентрация марганца повысилась с 16.36 до 36.53%. Увеличение концентрации железа в руде не имеет отрицательного значения для решения поставленной задачи, так как соединения железа также используются в качестве сорбентов для извлечения ионов тяжелых и цветных металлов и других загрязнений из водных сред. В таблице приведен элементный состав исходных и обработанных образцов марганцевых руд.

Элементный состав исходных и обработанных марганцевых руд

Марганцевая руда	Элементный состав, вес.% (основные компоненты)								
	Si	Mn	Fe	Ba	Al	Ca	Mg	K	P
Усинское месторождение									
Исходная	8.03	20.08	3.41	0.33	1.04	30.12	3.61	0.16	0.07
Термически обработанная	6.70	22.23	3.40	0.37	0.88	30.08	3.69	0.15	0.07
Порожинское месторождение									
Исходная	6.02	47.04	3.74	0.30	2.92	6.73	1.28	0.89	0.8
Термически обработанная	5.77	46.00	3.77	0.18	3.05	7.50	1.54	0.86	0.91
Дурновское месторождение									
Исходная	21.43	16.36	11.46	5.91	2.29	2.44	0.74	0.36	—
Обогащенная	7.08	36.53	17.13	8.19	1.64	0.59	0.51	0.2	0.02

Исследование сорбционных свойств исходных и обработанных марганцевых руд выполнены на сточной воде одного из металлургических заводов Урала, содержащей, мг/л: Cu — 5.4; Pb — 2.16; Zn — 43.45; As — 4.95. Расход сорбентов — 6 г/л; pH — 4.0–4.3; время перемешивания 30 мин. Результаты представлены на рис. 7.

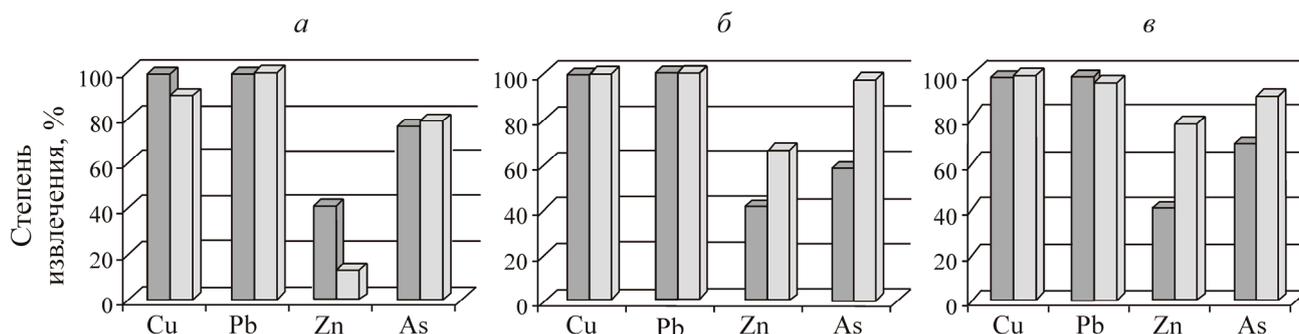


Рис. 7. Степень извлечения меди, свинца, цинка и мышьяка из сточных вод на марганцевых рудах: *а* — Дурновского; *б* — Порожинского; *в* — Усинского месторождений; ■ — исходная; □ — обработанная марганцевая руда

Медь и свинец эффективно удаляются из стока как исходными, так и обработанными рудами. Степень извлечения цинка из сточной воды значительно ниже, чем других элементов и очевидно, что расход сорбента необходимо увеличить для его полного извлечения. Руда Усинского месторождения имеет явные преимущества по сравнению с другими рудами по отношению к цинку. Мышьяк наиболее полно удаляется при использовании термически обработанной руды Порожинского месторождения, в которой самое высокое содержание марганца. В водных системах As находится преимущественно в виде арсенатов (V) и арсенитов (III), причем последняя форма более опасна и, как правило, сложнее удаляется из воды, чем As (V). Поэтому при очистке мышьяксодержащих вод часто используют предварительное окисление As (III) до As (V). Экспериментально доказано, что марганцевые руды кроме сорбционных свойств проявляют высокую окислительную активность по отношению к As (III) и позволяют переводить его в менее токсичную форму As (V). Так, при концентрации арсенитов ~ 4.5 мг/л марганцевая руда Дурновского месторождения почти полностью (80–88%) окисляет их до арсенатов.

Современные процессы обогащения полезных ископаемых основаны на использовании значительных количеств воды на технологические цели, потребность в воде увеличивается каждые 10–15 лет в 2 раза. Это приводит к значительному увеличению сточных вод, которые кроме металлов загрязнены флотационными реагентами неорганической и органической природы. Очистка водных сред от флотореагентов является весьма актуальной и сложной проблемой. Накопленные нами знания о свойствах природных минеральных сорбентов и окислителей позволяют предположить возможность использования их для этих целей.

Приведенные результаты доказывают эффективность и перспективность использования магний- и марганецсодержащих минералов для сорбционной очистки сточных вод предприятий ГПК с целью снижения экологического ущерба, наносимого природным водным объектам, и потерь металлов со сточными водами.

ВЫВОДЫ

Приведены результаты комплексных исследований по важнейшим определяющим направлениям в области обогащения полезных ископаемых, включая совершенствование рудоподготовки, развитие теории элементарного акта флотации и разработку технологических процессов очистки сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса. Показано, что применение энергетических воздействий (ускоренные электроны) для обработки труднообогатимых руд является мощным резервом их селективной дезинтеграции. На основе изучения кинетики эле-

ментарного акта флотации установлены новые функциональные свойства реагента, определяющие его собирательную способность и селективность. Предложены новые доступные природные сорбенты для очистки сточных вод промышленных предприятий.

Полученные данные, являясь основой ряда инновационных технологий, в современных условиях вовлечения в переработку труднообогатимых руд и техногенного сырья позволят существенно расширить рамки минерально-сырьевой базы страны по ряду стратегически важных металлов и решить острые экологические проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А., Маляров П. В.** Обзор мировых достижений и перспективы развития техники и технологии дезинтеграции минерального сырья при обогащении полезных ископаемых // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения-2012”, Петрозаводск, 10–14 сентября 2012 г. — Петрозаводск: КНЦ РАН, 2012.
2. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж.** Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов // ФТПРПИ. — 2007. — № 3.
3. **Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Ростовцев В. И.** Интенсификация процессов рудоподготовки и сорбционного извлечения металлов из техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2007. — № 3.
4. **Кондратьев С. А.** Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
5. **Кондратьев С. А., Котова О. Б., Ростовцев В. И.** Межзерновые границы в процессах подготовки и обогащения труднообогатимого минерального и техногенного сырья: квантово-механические представления // Изв. Коми НЦ УрО РАН. — 2010. — № 4.
6. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Научные основы и перспективы промышленного использования энергии ускоренных электронов в обогатительных процессах // Горн. журн. — 1995. — № 7.
7. **Bochkarev G. R. et. al.** Prospects of electron accelerators used for realizing effective low-cost technologies of mineral processing, Proceedinds of the XX International Mineral Processing Congress: 21-26 September 1997, Aachen, Germany, Clausthal-Zellerfeld, GDMB, 1997, Vol. 1.
8. **Вейгельт Ю. П., Ростовцев В. И.** Интенсификация процессов обогащения медно-никелевых Норильских руд с использованием энергетических воздействий // ФТПРПИ. — 2000. — № 6.
9. **Бочкарев Г. Р., Вейгельт Ю. П., Ростовцев В. И.** Совершенствование технологии обогащения руд сложного вещественного состава // ФТПРПИ. — 1999. — № 5.
10. **Ростовцев В. И.** Теоретические основы и практика использования электрохимических и радиационных (ускоренных электронов) воздействий в процессах рудоподготовки и обогащения минерального сырья // Вестн. ЧитГУ. — 2012. — № 8 (65).
11. **Ростовцев В. И.** Научное обоснование и разработка интенсифицирующих методов энергетических воздействий на твердую и жидкую фазы труднообогатимого минерального сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Чита, 2012.
12. **Ростовцев В. И.** О технологической и экономической эффективности использования немеханических энергетических воздействий при переработке труднообогатимого минерального сырья // ФТПРПИ. — 2013. — № 4.
13. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд / под общ. ред. О. С. Богданова. — М.: Недра, 1980.

14. **Kulkarni R. D., Somasundaran P.** Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation. Symposium series, AIChE, 1975, Vol. 71, No. 150.
15. **Кондратьев С. А.** Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Обогащение руд. — 2010. — № 4.
16. **Живанков Г. В., Рябой В. И.** Собирательные свойства и поверхностная активность высших аэрофлотов // Обогащение руд. — 1985. — № 3.
17. **Somasundaran P.** The Role of ionomolecular surfactant complexes in flotation, International Journal of Mineral Processing, 1976, Vol. 3.
18. **Кондратьев С. А.** Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
19. **Митрофанов С. И., Соколова Г. Е.** Флотация барита из доломитизированных известняков алкилсульфатами на Миргалимсайской обогатительной фабрике // Исследования обогатимости руд цветных металлов. — М.: Цветметинформация, 1965.
20. **Finch J. A. Smith G. W.** Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 1973, Vol. 45, No. 1.
21. **Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А.** Извлечение мышьяка из природных вод и технологических растворов с использованием природного сорбента и катализатора // ФТПРПИ. — 2010. — № 2.
22. **Пушкарева Г. И.** Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // ФТПРПИ. — 2000. — № 6.
23. **Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А.** Извлечение мышьяка из природных вод и технологических растворов с использованием природного сорбента и катализатора // ФТПРПИ. — 2010. — № 2.
24. **Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А.** Селективное выделение мышьяка из техногенных растворов // Новые технологии обогащения комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения 2011”, Верхняя Пышма, 19–24 сентября 2011 г. — Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011.
25. **Маслий А. И., Белобаба А. Г., Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А.** Очистка техногенных вод и технологических растворов от ионов тяжелых металлов и мышьяка // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — № 3.
26. **Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А.** О сорбционных свойствах марганцевых руд // ФТПРПИ. — 2011. — № 6.

Поступила в редакцию 15/V 2014