

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВОЙ РУДЫ  
ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ДВУХ ТИПАХ МЕЛЬНИЦ**

**М. Дениз Туран<sup>1</sup>, Питер Балаз<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Университет Фират,

E-mail: mdturan@firat.edu.tr, 23119, г. Элязыг, Турция

<sup>2</sup>Институт геотехники, Словацкая академия наук, 04353, г. Кошице, Словакия

Рассмотрены свойства хвостов обогащения цинковой руды после интенсивной механической активации (измельчения) при использовании двух разных типов мельничных систем: высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельниц. Хвосты обогащения цинковой руды представляют собой смесь гипса, англезита, массикота, кварца, магемита и франклинита. Измельчение хвостов в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах проводилось от 1 до 30 мин. Полученные образцы проанализированы с помощью рентгеновского дифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии, анализа распределения частиц по размеру и БЭТ-метода. Выявлено, что применение кольцевой мельницы приводит к дополнительному уменьшению размеров частиц. Анализ распределения частиц по размеру и БЭТ-метод показали, что процесс агломерации частиц начался спустя 15 и 5 мин измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах соответственно.

*Механическая активация, цинк, кольцевая мельница, высокоскоростная вибрационная шаровая мельница*

DOI: 10.15372/FTPRPI20200217

При производстве большинства металлов минералы должны полностью извлекаться из руды, чтобы получить высокое содержание металла в породе. Процесс помола руды начинается со взрывных работ в шахте, затем происходит дробление и измельчение. Обработка извлеченных минералов может проводиться различными методами, включая интенсивное измельчение.

В [1, 2] утверждается, что механическая активация проявляется в условиях интенсивного измельчения частиц. Если при этом поверхность частиц подвергается химическому превращению, то данный процесс называется механохимической обработкой. Для достижения такого превращения необходимо использовать мельницы высокой мощности, так как они позволяют повысить химическую активность частиц.

Первичные последствия механической активации заключаются в уменьшении размера частиц, увеличении их поверхностной площади, повышении внутренней и поверхностной энергии и снижении энергии взаимосвязи (когерентности) между частицами. Вторичные последствия, такие как агрегация, адсорбция и рекристаллизация частиц, могут проявиться в течение или после процесса измельчения [3, 4].

---

Работа выполнена при поддержке TÜBİTAK (Совет Турции по научно-техническим исследованиям, проект № 112M285).

При измельчении в мельницах высокой мощности изменяются физико-химические и механические свойства частиц, а также поверхностный слой частицы, при этом сконцентрированные на поверхности дефекты сопровождаются аморфизацией (рис. 1) [5, 6].

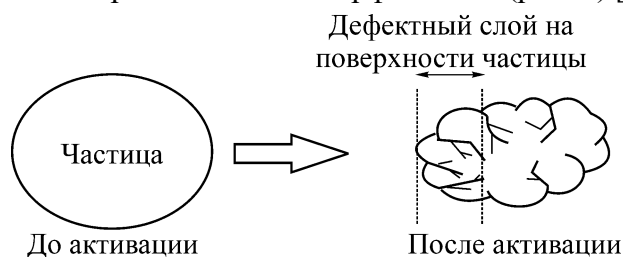


Рис. 1. Изменение в поверхностном слое частицы при интенсивном измельчении

Цинк извлекается из сульфидных и оксид-карбонатных руд с помощью гидрометаллургических и/или пирометаллургических методов. При широко применяемом первом методе образуется большое количество промытых цинковых хвостов. Огромные объемы хвостов обогащения цинковой руды не только являются экологической проблемой, но и приводят к потерям ценных металлов, которые содержатся в данных хвостах в большом количестве [7]. Значительная часть цинка остается в промытых хвостах в виде феррита цинка ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ), входящего в потери при данном процессе обогащения. Научные работы по извлечению металла из породы, содержащей феррит цинка, сфокусированы на попытках разрушения структуры феррита [8–14].

В настоящей работе рассматриваются и сравниваются свойства хвостов обогащения цинковой руды после интенсивного измельчения в двух разных типах мельничных систем. Данная работа направлена на определение качественного состава минеральных фаз в цинковых хвостах, имеющих сопротивление к большинству реактивов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хвосты обогащения цинковой руды привезены из района Кайсери, Турция. С обогатительного предприятия отправлено около 35 кг цинковых хвостов с учетом методики отбора проб. Для определения фактического состояния доставленный материал не подвергался дальнейшему дроблению, кроме больших слипшихся кусков. Цинковые хвосты разложили на пол в лаборатории, а затем поместили в печь при 50 °С.

После растворения образца проведен элементный анализ в лаборатории “АСМЕ” с применением метода оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Минералогический структурный состав образцов определен рентгеновским дифракционным анализом (Bruker-D8 ADVANCE, Германия). Изображения образцов проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (JEOL-JSM-7001F, Япония). Измерение поверхностной площади образцов БЭТ-методом (азот) выполнено анализатором ASAP 2020 (Micromeritics Headquarters, США). Анализ распределения размера частиц проведен лазерным анализатором Mastersizer-2000 (Malvern Instrument, Великобритания).

#### ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Исследовано поведение хвостов обогащения цинковой руды при механической активации двумя мельничными системами: высокоскоростной вибрационной шаровой (HNS4P-M, Китай) и кольцевой мельницами (Yuksel Kaya Makina, Турция). Первая включает в себя вольфрамовый размольный стакан объемом 80 мл, который размещается на движущемся столе. В стакане

происходит процесс измельчения при высокой скорости вращения (макс. 1200 об/мин), в него опускали шары диаметром 8 и 4 мм. На протяжении всего эксперимента отношение диаметра шара к размеру частицы оставалось постоянным и равнялось 10. В такой мельнице на частицы оказывается ударное воздействие (рис. 2).

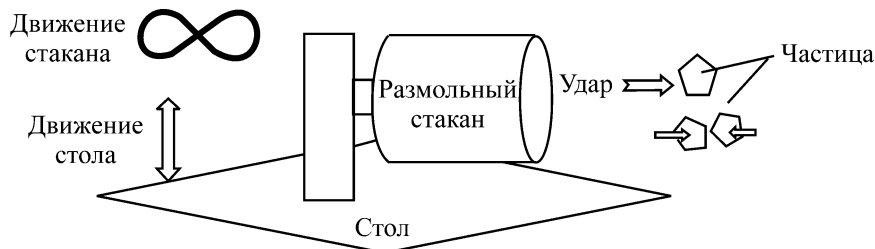


Рис. 2. Конструкция и движение высокоскоростной вибрационной шаровой мельницы

Другая мельничная система — кольцевая мельница с объемом вложенных колец из карбида вольфрама 660 см<sup>3</sup>. Она состоит из двух колец разного диаметра (внешний диаметр 17.5 и 12.5 см) и цилиндра в центре (диаметр 8.5 см). Оборудование для измельчения закреплено на движущемся столе. Во всех экспериментах в полость между кольцами загружались образцы по 10 г. После измельчения они вынимались из мельницы и анализировались разными методами. Кольцевая мельница воздействует трением на частицы в процессе измельчения (рис. 3).

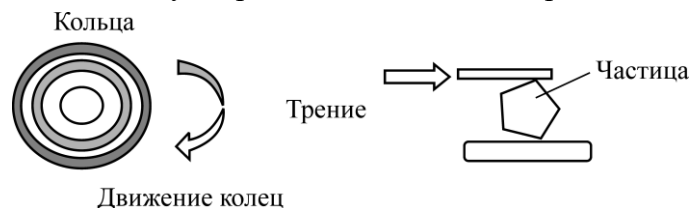


Рис. 3. Конструкция и движение кольцевой мельницы

### ХАРАКТЕРИСТИКА ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОВОЙ РУДЫ

Изучен химический состав хвостов. С целью определения общего состава применен рентгенофлуоресцентный анализ. Затем после растворения образца проведен элементный анализ методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В соответствии с данными табл. 1, хвосты обогащения цинковой руды содержат различные металлы: Zn (7.89 %), Pb (15.02 %), Ag (68.4 %), Fe (5.44 %). Извлечение этих металлов экономически целесообразными методами принесет выгоду благодаря сокращению потери металлов и экологических рисков. Для определения фазового состава хвостов использован рентгеновский дифракционный анализ (РД-анализ). Он показал, что наибольшая доля приходится на гипс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) и англезит (PbSO<sub>4</sub>). Также найдены следующие соединения: массивот (PbO), кварц (SiO<sub>2</sub>), маггемит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и цинк в составе франклинита (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав хвостов обогащения цинковой руды

As	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Mg	Sr	Si	Ca
2185 ppm	93.7 ppm	3 ppm	68.4 ppm	15.7 ppm	0.61 ppm	0.40 %	0.15 %	6.74 %	6.19 %
Pb	Zn	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Ti	
15.02 %	7.98 %	5.44 %	1.85 %	0.024 %	0.018 %	0.065 %	0.022 %	0.11 %	

Распределение частиц хвостов по размеру представлено на рис. 4, а числовые значения распределения — в табл. 2. Значение размера хвоста  $d(0.9)$  составляет почти 411 мкм, что говорит о дисперсности образцов.

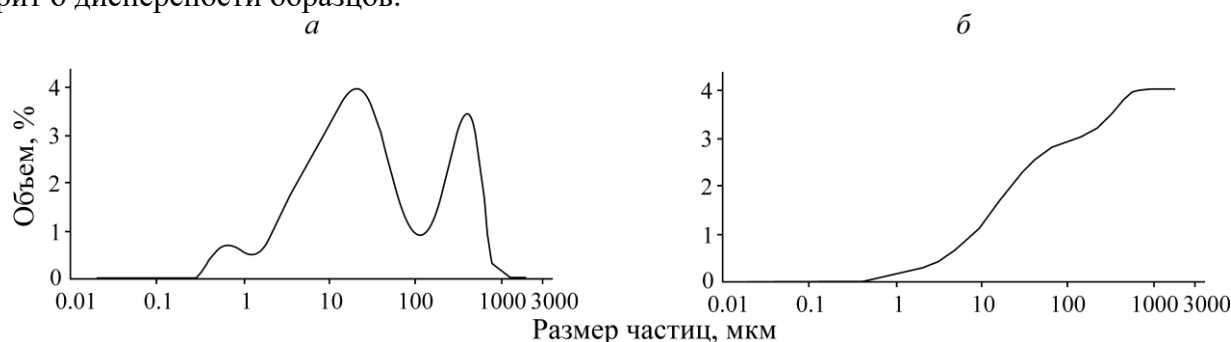


Рис. 4. Распределение частиц по размеру (а), кривая кумулятивного распределения частиц по размеру (б)

ТАБЛИЦА 2. Распределение частиц по размеру в образцах, измельченных в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах, мкм

Параметр	Высокоскоростная вибрационная шаровая мельница			Кольцевая мельница		
	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
Время измельчения, мин						
Исходный образец	3.176	24.706	410.834	3.176	24.706	410.834
1	2.267	22.700	88.661	1.750	13.290	73.099
5	1.939	19.536	78.494	2.709	29.993	355.074
15	1.897	18.380	146.370	2.753	27.059	122.919
30	2.317	31.368	325.613	2.886	25.747	124.720

На рис. 5 приведено изображение хвостов обогащения цинковой руды, полученное в результате сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): в образце присутствуют частицы в форме стержня. Так как в процессе интенсивного измельчения изменяется поверхностная площадь частицы, измерена начальная поверхностная площадь хвостов БЭТ-методом (азот). Она составила  $28.40 \pm 0.51 \text{ м}^2/\text{г}$ .

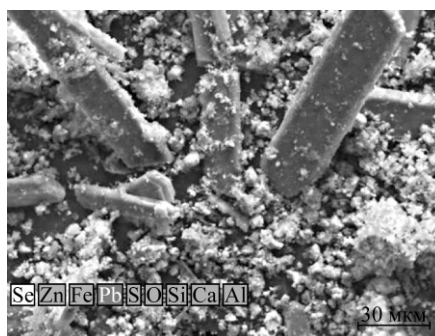


Рис. 5. СЭМ-изображение исходного хвоста обогащения цинковой руды

### ИНТЕНСИВНОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Механическая активация (интенсивное измельчение) хвостов обогащения цинковой руды выполнена двумя мельничными системами. В ходе эксперимента 10 г хвостов загружали в мельницы, работающие в пакетном режиме. Образцы хвостов, которые измельчались с различной

продолжительностью (от 1 до 30 мин), проанализированы разными приборами. Определено влияние механической активации. Проведены РД-анализ каждого измельченного образца и сравнение с рентгенодифракционными вершинами неактивированных образцов. На рис. 6 показан РД-анализ образцов, измельченных в высокоскоростной вибрационной шаровой мельнице в зависимости от времени. При сравнении с исходными вершинами видно, что высота вершин минеральных фаз уменьшается с первой минуты измельчения.

Исходя из рис. 6, можно сказать, что фазы гипса и англезита наиболее подвержены механической активации в условиях применения высокоскоростной вибрационной шаровой мельницы. На первой вершине ( $2\theta = 12^\circ$ ) интенсивность изначального гипса составляет около 1200 счетов, а значение интенсивности образца после минуты измельчения — 820 счетов.

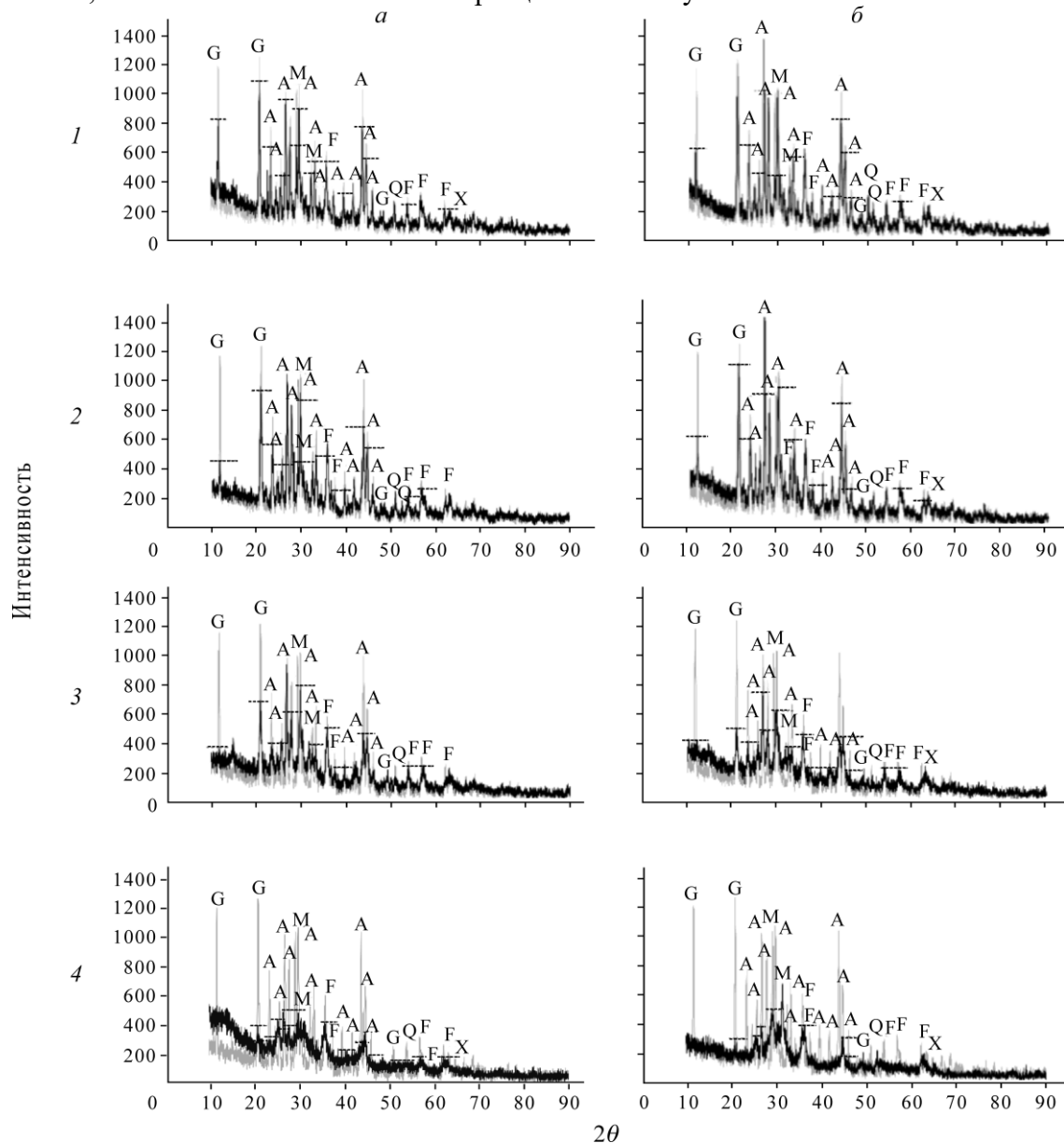


Рис. 6. Сравнение РД-вершин недоминирующих рефлексов измельченных хвостов с исходными в высокоскоростной вибрационной шаровой (а) и кольцевой мельницах (б). Горизонтальные пунктирные линии — конец недоминирующих вершин. Время измельчения: 1 мин (1), 5 мин (2), 15 мин (3), 30 мин (4). G — гипс; А — англезит; М — массикот; Q — кварц; X — маггемит; F — франклинит

Вершина изначального англезита превышает 1000 счетов ( $2\theta = 44^\circ$ ). После 1 мин измельчения насчитывается около 800, а после 30 мин — около 600 и 870 счетов для гипса и англезита соответственно. Измельчение влияет на минеральную фазу франклинита, которая проявляет структуру феррита с увеличением времени измельчения.

На рис. 7 приведены дифрактограммы измельченных образцов в кольцевой мельнице с различной продолжительностью измельчения. Подобно результатам высокоскоростной вибрационной шаровой мельницы, наблюдается уменьшение интенсивности вершин с увеличением времени измельчения. Видно, что измельчение в кольцевой мельнице более интенсивно по сравнению с высокоскоростной вибрационной шаровой мельницей. Вершины уменьшаются даже при малой продолжительности измельчения, а затем исчезают.

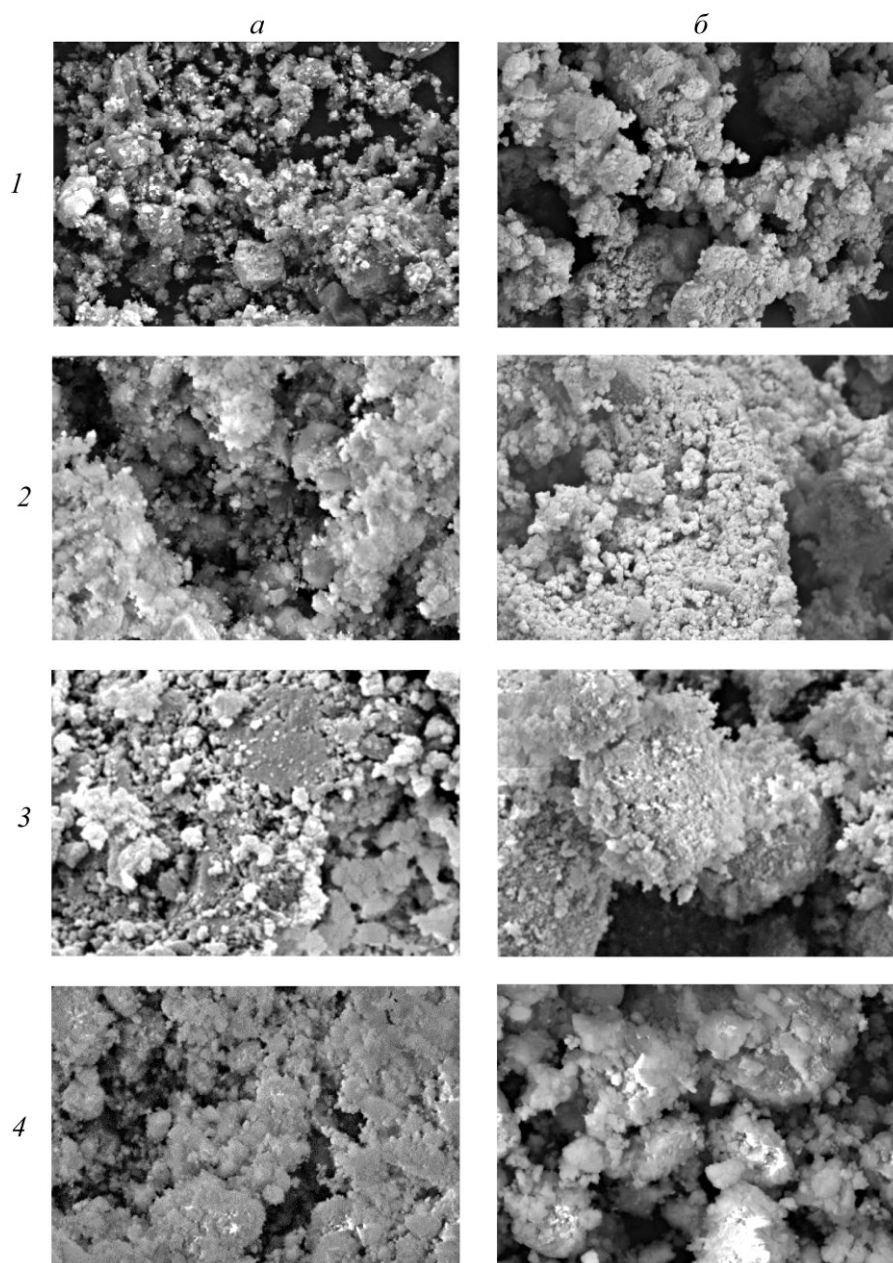


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов в высокоскоростной вибрационной шаровой (а) и кольцевой мельницах (б) после: 1 — 1 мин измельчения; 2 — 5 мин; 3 — 15 мин; 4 — 30 мин

В [3] это явление демонстрирует часто наблюдаемый феномен: разрушается кристаллическая структура минеральной фазы и формируется аморфная структура. Другое отличие от измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой мельнице: не замечено факта восстановления фаз на определенных вершинах. Данная ситуация связана с типом приложения силы на частицу и профиль измельчения. Частота воздействия на частицу в шаровой мельнице меньше, чем в кольцевой, в которой на частицу влияет трение. Эта меньшая частота в шаровых мельницах — причина возникновения больших интервалов для рекристаллизации, которые могут быть очень короткими. В этом случае вершина гипса уменьшилась на 400 счетов после 1 мин измельчения, а после 30 мин полностью исчезла (изначально равнялась 1200). Причина исчезновения — сформированная аморфная структура. Подобная тенденция уменьшения значений интенсивности вершин прослеживается на всех последующих значениях  $2\theta$ .

СЭМ-анализ образцов после интенсивного измельчения в двух мельницах представлен на рис. 7. Согласно детальной сканирующей электронной микроскопии, образцы после измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах обладают различной структурой формы: в кольцевой мельнице она более игольчатая. Различная структура конечного продукта может играть важную роль в производстве материалов с особой структурой. Аккумуляция мелких частиц на больших отслеживается при измельчении в высокоскоростной вибрационной шаровой мельнице и осуществляется раньше, чем в кольцевой. Это происходит из-за образования электростатических сил на поверхности частицы во время измельчения в кольцевой мельнице.

При интенсивном измельчении ожидается, что размер частиц измельчаемого материала уменьшится. Выполнен анализ распределения частиц, измельченных в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах, по размеру. Полученные результаты сопоставлены с изначальными значениями. Размер частиц увеличивается после 15 и 5 мин измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах соответственно. Такое поведение можно связать с началом процесса агломерации. При сравнении одного и того же промежутка времени для обеих мельниц видно, что кольцевая мельница лидирует в дальнейшем уменьшении размера частицы. После 1 мин измельчения в ней размер частицы уменьшился до 73–410 мкм, а в высокоскоростной вибрационной шаровой мельнице — до 88 мкм.

В зависимости от времени измельчения уменьшение размера частиц может привести к повышению их поверхностной площади.

## ВЫВОДЫ

Исследовано интенсивное измельчение хвостов обогащения цинковой руды в двух разных мельничных системах. Описано воздействие времени измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах на структуру и поверхность частицы.

Интенсивное измельчение хвостов обогащения цинковой руды рассматривалось в интервале от 1 до 30 мин. В соответствии с РД-анализом, вершины минеральных фаз хвостов уменьшаются в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах.

Эффект измельчения направлен на гипс, англезит и массикот, так как данные минералы относятся к мягким. При увеличении времени измельчения вершины англезита исчезли, затем восстановились при измельчении в высокоскоростной вибрационной шаровой мельнице.

Распределение частиц по размеру показало, что кольцевая мельница приводит к более интенсивному уменьшению размера частиц после первых минут измельчения.

Классифицирование частиц по размеру и БЭТ-метод (азот) продемонстрировали, что агломерация частиц начинается после 15 и 5 мин с момента начала измельчения в высокоскоростной вибрационной шаровой и кольцевой мельницах соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Baláz P., Achimovičová M., Baláz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet, E., Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., and Wieczorek-Ciurowa K.** Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, Vol. 42. — P. 7571–7637.
2. **Erdemoğlu M.** Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *Int. J. Miner. Proc.*, 2009, Vol. 92. — P. 144–152.
3. **Baláz P.** Extractive Metallurgy of Activated Minerals, 1<sup>st</sup> Ed. Elsevier Sci. B.V., Amsterdam, 2000. — P. 9–124.
4. **Haug T. A.** Dissolution and carbonation of mechanically activated olivine — Investigating CO<sub>2</sub> sequestration possibilities, Thesis for the degree of Philosophiae Doctor, Norwegian University of Sci. and Tech., 2010. — P. 25–26.
5. **Boldyrev V. V., Pavlov S. V., and Goldberg E. L.** Interrelation between fine grinding and mechanical activation, *Int. J. Miner. Proc.*, 1996, Vol. 44 (5). — P. 181–185.
6. **Tkacova K. and Balaz P.** Reactivity of mechanically activated chalcopyrite, *Int. J. Miner. Proc.*, 1996, Vol. 44 (5). — P. 197–208.
7. **Guo-min Jiang, Bing Peng, Yan-jie Liang, Li-yuan Chai, Qing-wei Wang, Qing-zhu Li, and Ming Hu.** Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching, *Trans. Nonferrous Met. Soc, China*, 2017, Vol. 27. — P. 1180–1187.
8. **Nakamura T., Itou H., and Takasu T.** Fundamentals of the pyrometallurgical treatment of zinc leach residue. *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy. CIM*, Montreal, 1995. — P. 341–355.
9. **Xia D. K. and Pickles C. A.** Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust, *Min. Eng.*, 2000, Vol. 13 (1). — P. 79–94.
10. **Zeydabadi B. A., Mowla D., Shariat M. H., and Kalajahi J. F.** Zinc recovery from blast furnace flue dust, *Hydrometallurgy*, 1997, Vol. 47 (1). — P. 113–125.
11. **Nagib S. and Inoue K.** Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, 2000, Vol. 56 (3). — P. 269–292.
12. **Behnajady B. and Moghaddam J.** Separation of arsenic from hazardous As-bearing acidic leached zinc plant purification filter cake selectively by caustic baking and water leaching, *Hydrometallurgy*, 2017, Vol. 173. — P. 232–240.
13. **Li Meng, Zheng Shili, Liu Biao, Du Hao, Dreisinger David Bruce, Tafaghodi Leili, and Zhang Yi.** The leaching kinetics of cadmium from hazardous Cu-Cd zinc plant Residues, *Waste Management*, 2017, Vol. 65. — P. 128–138.
14. **Ashtari P. and Pourghahramani P.** Selective mechanochemical alkaline leaching of zinc from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, 2015, Vol. 156. — P. 165–172.

*Поступила в редакцию 11/III 2019*

*После доработки 10/PIX 2019*

*Принята к публикации 10/IV 2020*