

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КАРБОНАТНО-ФЛЮОРИТОВЫХ РУД
ЯРОСЛАВСКОЙ ГОРНОРУДНОЙ КОМПАНИИ**

Л. А. Киенко¹, О. В. Воронова¹, С. А. Кондратьев²

¹Институт горного дела ДВО РАН, E-mail: kienkola@rambler.ru,
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия

²Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия

Представлены результаты исследований обогатимости хвостов из хвостохранилища обогатительной фабрики Ярославской горнорудной компании. Установлено, что содержание в них CaF_2 составляет 14.92 %, CaCO_3 — 13.16 %, Zn — 0.49 %. Применение новых композиций модификаторов при флотации флюорита дает возможность выделения марочных концентратов, содержащих CaF_2 93.19–95.54 % при извлечении 52.75–30.15 %. Извлечение цинка в концентрат с содержанием 42.11 % составило 38.84 %

Флотация, флюорит, тонкая вкрапленность, техногенное сырье, селективность, модификаторы

На юго-западе Приморского края расположен уникальный по запасам флюорита Вознесенский рудный район. На его территории имеются два крупных месторождения флюоритовых руд — Вознесенское и Пограничное. К ним примыкают также менее масштабные по запасам участки: Лагерный, Нагорный, Контактный, Овражный, Северный и др. Несмотря на то, что разведанные и подсчитанные запасы руд дают основание прогнозировать обеспеченность Ярославской горнорудной компании (ЯГРК), базирующейся на их переработке на продолжительный период, проблема дефицита сырья в настоящее время стоит крайне остро [1–3]. Основные причины — отставание вскрышных работ на карьере и общее снижение качества доступных для добычи руд. Содержание CaF_2 в руде за последние годы работы предприятия снизилось с 34–38 до 25–28 % при одновременном росте кальцита с 10–12 до 18–25 % и более. Соответственно карбонатный модуль ($M_K = \alpha_{\text{CaF}_2} / \alpha_{\text{CaCO}_3}$), в значительной степени определяющий категорию обогатимости руд, резко понизился.

В сложившейся ситуации особенно актуальна разработка новых технологий, обеспечивающих эффективное извлечение флюорита из труднообогатимого, в том числе вторичного сырья. К числу сырьевых источников, не используемых для производства флюоритовых концентратов, можно отнести забалансовые руды отвалов карьера с низким содержанием CaF_2 (менее 23 %) и карбонатным модулем ниже единицы. Кроме того, до настоящего времени флюорит не извлекался при переработке предприятием цинк-флюоритовых руд, содержание CaF_2 в которых составляет от 12 до 22 % [4, 5]. Наиболее перспективным направлением является использова-

ние вторичного (техногенного) сырья. Запасы хвостов переработки руд, складированных в хвостохранилище, оцениваются службами компании в 30 млн т и более. Важно отметить, что все перечисленные источники представляют собой труднообогатимое сырье не только по причине низкого содержания в них флюорита, но и по минерально-структурным характеристикам. Для руд Вознесенского рудного района характерно очень тонкое взаимное проращение составляющих руду фаз и наличие трудноразделяемых кальцийсодержащих и слюдистых компонентов. Удовлетворительное раскрытие минеральных зерен достигается при измельчении до 85–95 % класса –0.044 мм. В техногенных хвостах флюорит при общем содержании CaF_2 13–18 % представлен в основном либо в нераскрытых сростках, либо в шламовых фракциях. Эффективное извлечение флюорита из источников с такими характеристиками является сложной задачей.

Для проведения исследований обогатимости техногенного сырья отобрана проба из хвостохранилища Ярославской обогатительной фабрики. Ниже представлены результаты химических анализов пробы хвостов на основные компоненты:

Компонент	CaF_2	CaCO_3	Zn	SiO_2
Содержание, %	14.92	13.16	0.49	32.19

Очевидно, что на целесообразность переработки исследуемого сырья будут влиять показатели, полученные при флотации флюорита. Извлечение сфалерита и редкоземельных элементов, содержащихся в слюдах, в дополнение к флюориту позволит повысить рентабельность производства. Для успешной разработки технологии флотационного обогащения руды с выделением марочных флюоритовых концентратов необходимо решение следующих задач:

— оценка гранулометрической характеристики хвостов и степени необходимой подготовки материала по крупности, обеспечивающей достаточную степень раскрытия минеральных зерен;

— определение оптимального значения режима pH пульпы, обеспечивающего нейтрализацию остатков реагентов ранее проводимого обогащения [6, 7] на стадии первичной переработки руд.

Необходимо отметить, что на поверхности минеральных зерен пленки реагентов, особенно собирателей из группы жирных кислот, могут сохраняться в течение продолжительного времени. На стадии подготовки к процессу флотации лежалых хвостов снижение степени различного рода поверхностных покрытий может быть достигнуто в процессе доизмельчения за счет как механического срыва адсорбированных пленок, так и образования площадей свежей поверхности. Эффективность последующего взаимодействия с вновь вносимым комплексом реагентов при этом будет в значительной степени зависеть от соотношения площадей свободной поверхности минералов и подверженной различного рода изменениям.

Анализ гранулометрического состава показал, что отобранная проба хвостов в исходном виде содержит значительно меньше тонких зерен (–0.044 мм), чем текущие отходы переработки флюоритовых руд (51 % против 70–85 %), что связано, очевидно, с естественными процессами сегрегации, происходящими в хвостохранилище. Измельчение навески хвостов на шаровой мельнице в течение 20 мин позволило повысить содержание класса –0.044 мм до 82–85 %. На подготовленной таким образом пробе руды поставлены эксперименты по флотации флюорита. В табл. 1 представлены результаты обогащения с использованием стандартного набора реагентов, применяемого на обогатительной фабрике предприятия в период работы его по технологии флотации без подогрева пульпы. Исследования проводились по схеме, включающей основную флотацию и шесть перечисток пенного продукта.

ТАБЛИЦА 1. Результаты экспериментов по извлечению флюорита из пробы, отобранной в хвостохранилище ЯГРК, с использованием стандартной технологии, %

Номер опыта	Продукт	Выход	Содержание		Извлечение	
			CaF ₂	CaCO ₃	CaF ₂	CaCO ₃
101	Флюоритовый концентрат	5.22	93.52	0.59	32.42	0.24
	Промпродукты 1–4	40.99	16.77	24.66	45.68	78.15
	Промпродукт 5	1.87	71.86	8.78	8.92	1.27
	Промпродукт 6	0.93	82.5	3.35	5.12	0.24
	Хвосты	50.99	2.32	5.1	7.86	20.10
	Питание флотации	100.00	15.04	12.94	100.00	100.00
	Концентрат 5-й перечистки Концентрат 4-й перечистки	6.15 8.02	91.85 87.19	1.01 2.82	37.53 46.45	0.48 1.75
102	Флюоритовый концентрат	6.04	92.17	0.98	37.29	0.45
	Промпродукты 1–4	28.93	15.06	26.27	29.21	57.96
	Промпродукт 5	2.79	50.39	19.93	9.42	4.24
	Промпродукт 6	1.91	74.76	7.1	9.60	1.04
	Хвосты	60.33	3.58	7.89	14.48	36.31
	Питание флотации	100.00	14.92	13.11	100.00	100.00
	Концентрат 5-й перечистки Концентрат 4-й перечистки	7.95 10.74	87.98 78.22	2.45 6.99	46.89 56.31	1.49 5.73

Как показывают приведенные данные, извлечение флюорита в концентраты составило лишь 32.42–37.29 %. При этом содержание CaF₂ (93.52–92.17 %) позволяет отнести их к марке ФФ-92. В связи с предстоящей реконструкцией основных потребителей флюоритовых концентратов (криолитовых заводов Урала) наметилась тенденция к повышению требований к их качеству. Достижение высокой чистоты концентратов, соответствующих марке ФФ-95 и выше, с удовлетворительными показателями по извлечению из столь низкокачественного сырья вряд ли возможно, однако содержание CaF₂ ниже 93 % потребителя в настоящее время не устраивает. Для дальнейших исследований выбрана технология, построенная на применении сочетания новых высокоселективных модификаторов. С целью повышения активности флотации флюорита и одновременно депрессии карбонатов кальция в действующей технологии [8–10] использован фторид натрия. Проведенными в 2013–2016 гг. исследованиями установлена высокая эффективность применения аммонийно-фтористых солей в сочетании с лигносульфонатами [11]. Максимальная эффективность их действия при флотационном обогащении вторичного сырья наблюдалась при высоких значениях pH среды. На рис. 1 приведены результаты экспериментов по флотации пробы хвостов с переменным расходом соды кальцинированной и использованием найденного сочетания модификаторов на основе аммонийно-фтористых солей.

Установлено, что повышение расхода соды кальцинированной приводит к росту выхода концентрата и извлечения в него флюорита. Индекс селективности разделения флюорита и кальцита при увеличении расхода Na₂CO₃ с 1 до 2 кг/т возрастает более чем в 3 раза, затем до расхода регулятора 3 кг/т меняется незначительно и далее снижается. Наиболее качественные концентраты получены при расходах Na₂CO₃ 2–3 кг/т. С учетом данных по извлечению флюорита оптимальным является расход соды кальцинированной 3 кг/т.

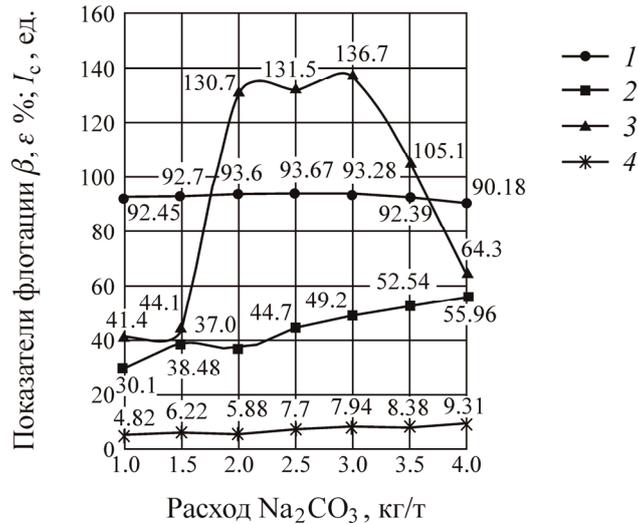


Рис. 1. Зависимость показателей флотации флюорита из техногенного сырья от расхода соды кальцинированной: 1 — содержание CaF_2 в концентрате; 2 — извлечение флюорита в концентрат; 3 — индекс селективности разделения флюорита и кальцита ($I_c = \varepsilon_{\text{CaF}_2} / \varepsilon_{\text{CaCO}_3}$); 4 — выход концентрата

Исследования, направленные на повышение эффективности технологического режима в перечистных операциях, показали, что извлечение флюорита в концентраты с содержанием CaF_2 93.19% в опытах открытого цикла может составлять 52.75%. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Резервом для повышения извлечения флюорита в замкнутом цикле флотации в условиях промышленного производства при этом являются только промпродукты 5–6; доизвлечение флюорита из первых четырех промпродуктов маловероятно из-за высокого содержания в них кальцита, накапливание которого в процессе циркуляции приведет к резкому снижению всех показателей обогащения.

ТАБЛИЦА 2. Результаты экспериментов по извлечению флюорита из пробы, отобранной в хвостохранилище ЯГРК, с применением модификаторов на основе аммонийно-фтористых солей, %

Номер опыта	Продукт	Выход	Содержание		Извлечение	
			CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3
103	Флюоритовый концентрат	8.38	93.19	0.69	52.75	0.44
	Промпродукт 1–4	19.29	21.58	33.75	28.11	49.47
	Промпродукт 5	0.60	64.62	15.2	2.60	0.69
	Промпродукт 6	0.48	73.04	8.19	2.35	0.30
	Хвосты	71.25	2.95	9.07	14.19	49.10
	Питание флотации	100.00	14.81	13.16	100.00	100.00
	Концентрат 5-й перечистки	8.86	92.11	1.09	55.10	0.74
Концентрат 4-й перечистки	9.46	90.37	1.98	57.70	1.42	
104	Флюоритовый концентрат	4.69	95.54	0.49	30.15	0.17
	Промпродукт 1–4	30.76	15.14	19.73	31.32	46.05
	Промпродукт 5	3.05	59.2	11.25	12.16	2.61
	Промпродукт 6	1.27	78.83	3.75	6.76	0.36
	Промпродукт 7	0.77	87.15	1.68	4.50	0.10
	Хвосты	59.45	3.78	11.24	15.12	50.71
	Питание флотации	100.00	14.69	13.18	100.00	100.00
Концентрат 6-й перечистки	5.46	94.36	0.657	34.65	0.27	
Концентрат 5-й перечистки	6.73	91.42	1.243	41.41	0.63	

Повышение содержания CaF_2 в концентратах до 94–95 % (опыт 104) сопровождается резким снижением извлечения флюорита. При оценке качества концентратов большое внимание уделяется содержанию в них вредных примесей, в частности во флюоритовых концентратах строго лимитируется содержание двуокси кремния. Химическими анализами установлено, что в концентратах с CaF_2 93.0–93.5 % содержится SiO_2 2.15–2.4 %, в концентратах с CaF_2 свыше 95 % — не более 1.5 %. Для концентратов высокой чистоты найденные значения несколько превышают установленные нормы. Несмотря на это, результаты обогащения флюоритовых хвостов можно оценить как вполне удовлетворительные. При обогащении исходного рудного сырья Вознесенского района с содержанием 25–26 % CaF_2 и карбонатным модулем 1.5–2.5, даже с использованием последних разработок, в основном удается получать качественные концентраты с невысоким извлечением (64–65 %). Содержание в них SiO_2 составляет 2.2–3 %. Необходимо также заметить, что минералами, несущими двуокись кремния в концентратах, являются в основном слюды и амфиболы. Свободная двуокись кремния в них практически отсутствует.

На следующем этапе изучались возможности извлечения в отдельный концентрат сфалерита. В связи с низким его содержанием в представленной пробе хвостов возможность получения цинковых концентратов высокого качества маловероятна. Вместе с тем минералогический анализ показал, что значительная часть частиц сфалерита при доизмельчении хвостов до содержания класса -0.044 мм 80–85 % хорошо раскрывается. Эксперименты проводились по схеме последовательной флотации сфалерита в щелочной среде, создаваемой содой кальцинированной, и флюорита с использованием отработанного в предыдущих опытах реагентного режима (рис. 2).

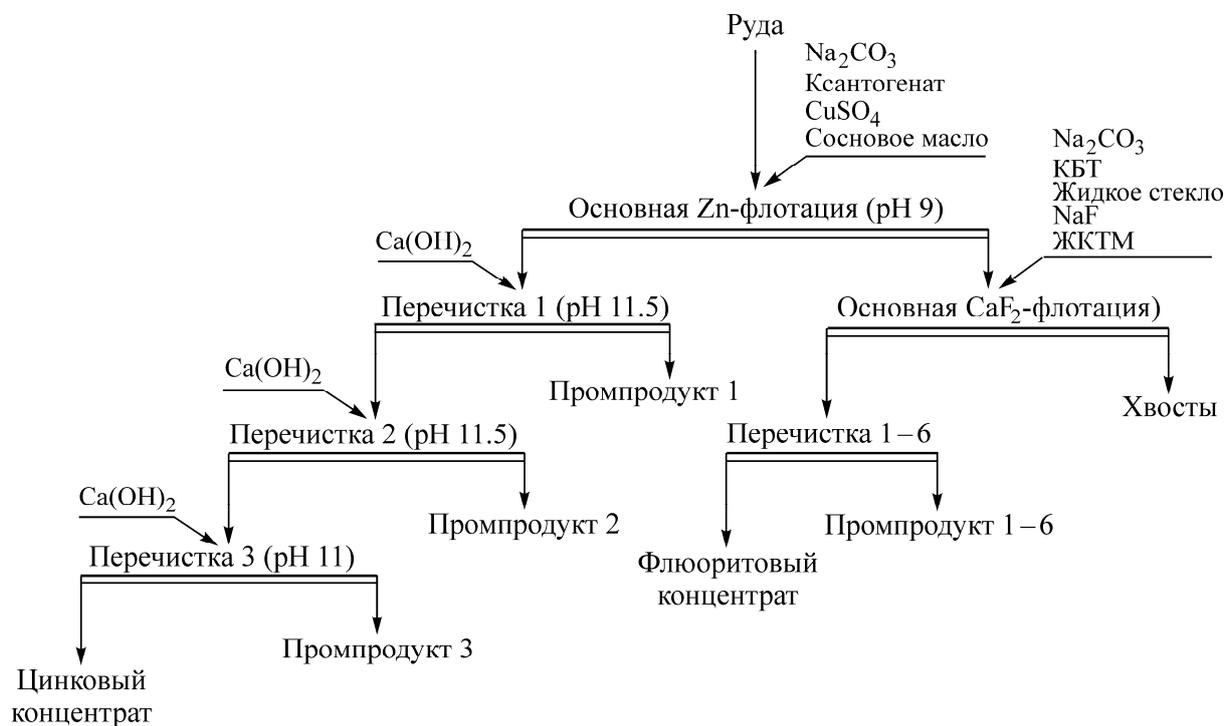


Рис. 2. Схема обогащения хвостов с получением цинкового и флюоритового концентратов

Для достижения селекции сфалерита с сульфидами железа и повышения степени его концентрации цинковые перечистки выполнялись в условиях высокощелочной среды, создаваемой гидроксидом кальция (pH 11.5–11.8). Результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Результаты цинк-флюоритовой флотации хвостов, %

Продукт	Выход	Содержание			Извлечение		
		CaF ₂	CaCO ₃	Zn	CaF ₂	CaCO ₃	Zn
Цинковый концентрат	0.44	0.68	0.63	42.11	0.02	0.02	38.84
Цинковые промпродукты	2.48	11.14	12.69	5.03	1.83	2.45	25.94
Флюоритовый концентрат	7.99	93.48	0.59	0.13	49.32	0.37	2.16
Флюоритовые промпродукты 1–4	21.26	22.51	32.90	0.29	31.60	54.39	12.81
Промпродукт 5	0.44	67.51	12.2	0.45	1.98	0.42	0.42
Промпродукт 6	0.36	78.01	6.02	0.42	1.87	0.17	0.32
Хвосты	67.03	3.02	8.09	0.14	13.38	42.18	19.51
Питание флотации	100.00	15.13	12.86	0.48	100.00	100.00	100.00
Флюоритовый концентрат 5-й пересортики	8.35	92.81	0.83	0.14	51.19	0.54	13.23
Флюоритовый концентрат 4-й пересортики	8.79	91.53	1.40	0.14	53.17	0.96	13.55

Как показывают приведенные данные, обогащение по схеме с комплексным извлечением сфалерита и флюорита из исследуемой пробы хвостов позволяет получить соответственно цинковый и флюоритовый концентраты. Извлечение флюорита при содержании CaF₂ в концентрате 93.48 % составило 49.32 %, что на 3.43 % ниже, чем при обогащении по схеме прямой флотации флюорита из хвостов без включения в схему цинкового цикла. Извлечение цинка в концентрат с содержанием 42.11 % составило 38.84 %. О целесообразности извлечения сфалерита можно будет судить после соответствующих экономических расчетов.

Однако предварительная оценка массовой доли концентратов свидетельствует не в пользу извлечения сфалерита. Так, согласно расчету, при переработке 1000 т хвостов возможно получение 79.9 т флюоритового и 4.4 т цинкового концентрата. При этом схема прямой флотации флюорита без предварительного извлечения цинка обеспечивает более высокое извлечение флюорита, что увеличивает его выход при равном содержании в руде до 85.4 т (дополнительно 5.5 т). Несмотря на более высокую рыночную цену на цинковые концентраты, дополнительная прибыль от флотации цинка маловероятна, так как значительно возрастут затраты на электроэнергию, реагенты и обслуживание дополнительного парка флотомашин.

ВЫВОДЫ

Установлено, что в пробе хвостов, отобранной из хвостохранилища обогатительной фабрики ЯГРК, содержание CaF₂ составляет 14.92 %, CaCO₃ — 13.16 %, Zn — 0.49 %. Представленное пробой сырье является бедным по содержанию флюорита и сфалерита, характеризуется низким карбонатным модулем (1.134).

Изучение возможности концентрации в соответствующий продукт флюорита показало, что при действовавшей до остановки предприятия технологии, в основе которой лежит использование карбоксильных собирателей в сочетании с фторидом натрия, удастся получить концентраты с содержанием CaF₂ 92.17–93.52 % при извлечении флюорита в концентрат 37.29–32.42 %.

Применение новой композиции модификаторов на основе аммонийно-фтористых солей позволяет увеличить извлечение флюорита в концентрат с содержанием CaF₂ 93.19 до 52.75 %. При повышении качества концентратов до содержания в них CaF₂ 95.54 % извлечение флюорита снижается до 30.15 %.

Показана принципиальная возможность концентрации в отдельный продукт наряду с флюоритом цинка. Выделенный сфалеритовый концентрат содержит 42.11 % Zn при извлечении 38.84 %. Однако в последующем флюоритовом цикле флотации наблюдается снижение извлечения флюорита более чем на 3 %, что связано с негативным действием реагентов цинкового цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рязанцева М. Д., Шкурко Э. И. Флюориты Приморья. — М.: Недра, 1992. — 156 с.
2. Курков А. В., Кугот П. Ф., Коршунов В. В., Шестовец В. З., Егоров Н. В., Павлов В. Е. Опыт работы обогатительной фабрики ОАО “Ярославский ГОК” // Горн. журн. — 2000. — № 9. — С. 26–29.
3. Киенко Л. А., Воронова О. В. Селективная флотация тонковкрапленных карбонатно-флюоритовых руд в условиях повышения дисперсной однородности пульпы // ФТПРПИ. — 2014. — № 1. — С. 176–182.
4. Киенко Л. А., Воронова О. В. К проблеме расширения сырьевой базы для производства флюоритовых концентратов в Приморском крае // Горн. журн. — 2015. — № 2. — С. 68–71.
5. Киенко Л. А., Воронова О. В. Оценка перспектив комплексной переработки цинк-флюоритового сырья Вознесенского рудного района // ФТПРПИ. — 2012. — № 5. — С. 173–180.
6. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. — М.: Недра, 1964. — 407 с.
7. Эйгелес М. А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. — М.: Недра, 1977. — 216 с.
8. Киенко Л. А., Саматова Л. А., Зуев Г. Ю., Шестовец В. З., Плюснина Л. Н. Флотация флюорита из карбонатных руд // Обогащение руд. — 2007. — № 4. — С. 11–14.
9. Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А. К проблеме снижения температуры флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд // ФТПРПИ. — 2010. — № 3. — С. 97–104.
10. Пат. 2286850 РФ. Способ обогащения флюоритовых руд / Л. А. Киенко, Л. А. Саматова, Л. Н. Плюснина, О. В. Воронова // Оpubл. в БИ. — 2006. — № 31.
11. Киенко Л. А., Воронова О. В. Использование высокоселективных модификаторов при флотации карбонатно-флюоритовых руд Приморья // ГИАБ. — 2015. — № 7 (СВ 30). — С. 213–219.

Поступила в редакцию 11/IV 2016