

УДК 622.7

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОБИРАТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ
ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЯРОСЛАВСКОЙ
ГОРНОРУДНОЙ КОМПАНИИ**

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

¹Институт горного дела ДВО РАН,

E-mail: olya-vo@mail.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 оценки вещественного состава и особенностей структуры минеральных частиц отходов обогащения флюоритовых руд Ярославской горнорудной компании. Установлена совокупность факторов, влияющих на эффективность подготовительных процессов к флотационному обогащению проб. Наряду со сложным минерально-структурным строением первичных руд месторождения, существенное влияние на обогатимость вторичного сырья оказывают специфические свойства минеральных частиц, приобретенные в результате первичной переработки и длительного пребывания в хвостохранилище. Показана необходимость особого подхода к выбору технологического режима, набора используемых композиций реагентов. В результате исследований влияния на показатели флотации свойств композиций карбоксильных собирателей, различающихся по составу жирных кислот и строению углеводородного радикала компонентов, выделены наиболее эффективно действующие режимы. Установлена возможность получения из тонковкрапленного карбонатно-флюоритового вторичного сырья концентратов, содержащих 95.21–95.6 % CaF₂ при извлечении флюорита 59.55–62.56 %.

Техногенное сырье, вкрапленность, флюорит, тонкое измельчение, экранирующие покрытия, жирные кислоты, композиции собирателей, углеводородный радикал

DOI: 10.15372/FTPRI20210415

Разработка технологий обогащения труднообогатимого, в том числе техногенного, сырья в настоящее время приобретает все большую актуальность, что связано с резким сокращением доли доступных руд, содержащих легко извлекаемые ценные компоненты. Сложившаяся в горнорудной отрасли ситуация предопределяет значительное увеличение вложений предприятий на стадии добычи полезных ископаемых при производстве вскрышных работ, а также рост затрат при получении готовых концентратов в цикле обогащения.

Одновременно объемы накопленных отходов горно-обогатительного производства, в частности хвостов обогащения, исчисляются на ряде предприятий десятками миллионов тонн. Зачастую такого рода отходы представляют собой техногенные месторождения, сопоставимые по запасам и объему полезных компонентов с первичными рудными месторождениями [1]. Изучение особенностей состава и обогатимости техногенных источников минерального сырья,

разработка и последующее промышленное использование технологий их вторичной переработки могут быть положены в основу решения проблемы дефицита минеральных ресурсов.

Извлечение ценных компонентов из вторичного сырья представляет собой довольно сложную задачу, оставаясь одной из самых острых научно-технических, экономических и экологических проблем [2, 3]. Использование флотационных методов обогащения при этом необходимо рассматривать особо, так как принцип разделения минералов флотацией основывается на особенностях свойств поверхности различных частиц и взаимодействии ее с поверхностно-активными компонентами и водно-воздушной средой. Минеральная масса, поступающая на вторичную переработку, состоит из частиц, подвергшихся в процессе первичного обогащения обработке флотореагентами, а далее в процессе хранения — длительным контактам с различными компонентами хвостохранилищ.

Дефицит сырья для производства флюоритовых концентратов на обогатительной фабрике Ярославской горнорудной компании (ЯГРК) вызвал остановку предприятия в 2013 г. Значительное отставание производства вскрышных работ, существенное снижение качества доступного для добычи сырья, необходимость перехода в ближайшей перспективе на добычу руд подземным способом — причины прогрессирующего роста затрат на производство флюоритовых концентратов, резкого падения экономических показателей работы предприятия. Одним из наиболее перспективных путей решения проблемы обеспечения производственных мощностей сырьем является вовлечение в переработку хвостов обогащения, запасы которых оцениваются более чем в 30 млн т. Содержание флюорита, по результатам опробований различных зон хвостохранилища, колеблется в пределах 13–23 %, кальцита — не более 12–14 %. [4]. Среднее значение карбонатного модуля ($M_k = \alpha_{\text{CaF}_2} / \alpha_{\text{CaCO}_3}$), в значительной мере определяющего обогатимость карбонатно-флюоритовых руд, составляет 1.4–1.6.

Флюоритовые руды месторождений Вознесенского рудного района, являющиеся сырьевой базой ЯГРК, относятся к разряду весьма труднообогатимых, что обусловлено рядом причин. К основным относится очень тонкое взаимное прораствание минеральных фаз. При измельчении руды до крупности, характеризующейся содержанием класса – 0.044 мм не менее 85–95 %, достигалось раскрытие минералов на 80–90 %. Обогащению подвергалась тонкодисперсная рудная масса, содержащая значительные количества тонких шламов. Кроме того, все руды месторождения — карбонатно-флюоритовые, содержат близкий по флотационным свойствам кальцит. Указанные факторы требовали тщательного подбора дисперсно-шламового и реагентного режима флотации, включение в схему обогащения инструментов, направленных на повышение контрастности флотационных свойств минералов, физико-химического и механического воздействия на разделительный потенциал технологических операций. Достичь высоких показателей по извлечению флюорита из столь сложного материала, несмотря на принимаемые усилия по совершенствованию технологии, не удавалось. Значительная часть флюорита в виде сростков и тонких шламов терялась с хвостами, вследствие чего для материала всех зон хвостохранилища характерны довольно высокие содержания CaF_2 . При разработке технологии вторичного обогащения лежалых хвостов ЯГРК предполагается решение комплекса проблем, обусловленных как необходимостью раскрытия минералов, так и поиском режимов воздействия на состав жидкой фазы пульпы с целью нейтрализации влияния на процесс взаимодействия компонентов, привнесенных на стадии первичной переработки и в результате хранения.

При исследовании возможности выделения качественных флюоритовых концентратов из техногенных отходов переработки флюоритовых руд необходимы следующие этапы:

— выбор режима “доизмельчение материала” с целью раскрытия сростков, образование свежих и обновление “старых” поверхностей частиц, имеющих различного рода экранирующие покрытия;

— определение рациональных характеристик плотности пульпы, предотвращающих агрегатообразование, обеспечивающих необходимую дистанцию между частицами. Создание условий селективного взаимодействия между минеральными компонентами, реагентными комплексами и водно-воздушной фазой;

— поиск оптимальных кислотно-щелочных параметров жидкой фазы пульпы, способствующих нейтрализации негативного влияния солей и шламов предыдущего цикла переработки;

— подбор эффективно действующих собирателей и собирательных комплексов, обеспечивающих максимально возможную избирательность адсорбции.

Ниже представлены результаты анализов на содержание основных компонентов проб, отобранных для исследования из массива хвостохранилища обогатительной фабрики ЯГРК:

Проба, номер	Содержание, %			
	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	Zn
1	15.20	13.35	32.20	0.49
2	20.70	10.20	30.85	0.38
3	18.19	11.39	33.65	0.45
4	19.00	12.90	33.98	0.42
5	18.35	11.67	32.77	0.33

Установлены основные технологические параметры измельчения и флотации: при времени измельчения материала 45 мин в лабораторной шаровой мельнице марки МШЛ 40МЛ достигается оптимальная крупность помола (94–96% класса размером менее 44 мкм), обеспечивающая при флотации в разбавленных пульпах удовлетворительную для столь сложного сырья селективность.

Выбор плотности пульпы при флотации тонкоизмельченных материалов с высоким содержанием шламов, как свидетельствуют данные литературных источников [5, 6] и результаты ранее проводимых исследований по обогатимости бедных высококарбонатных руд Вознесенского рудного района, является одним из важнейших критериев, существенно воздействующих на избирательность адсорбционных процессов. На рис. 1 показано влияние плотности пульпы на показатели флотации флюорита при обогащении усредненной пробы техногенных хвостов с содержанием 18.5% CaF₂ и 11.7% CaCO₃ при переменном количестве перечисток.

Содержание CaF₂ в концентратах 6, 7, 8-й перечисток умеренно снижается с повышением плотности флотации. Извлечение флюорита в концентраты существенно возрастает при росте плотности от 14 до 16%, мало изменяется в промежутке от 16 до 18% и далее медленно снижается. По совокупности показателей оптимальный режим селекции находится в диапазоне содержаний твердого в основной флотации 16–18%.

Эксперименты проводились с использованием в качестве собирателя жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) производства Усть-Илимского лесоперерабатывающего комплекса в сочетании с фторидом аммония, выполнявшего функцию модификатора, повышающего уровень контрастности при разделении флюорита и кальцита [7]. Для создания оптимальных значений рН среды в пульпах с высокой степенью разбавления, нейтрализации активности действия реагентов первичной стадии переработки, поддержания на необходимом уровне селективности флотации расход кальцинированной соды был увеличен до 4.5–5.0 кг/т.

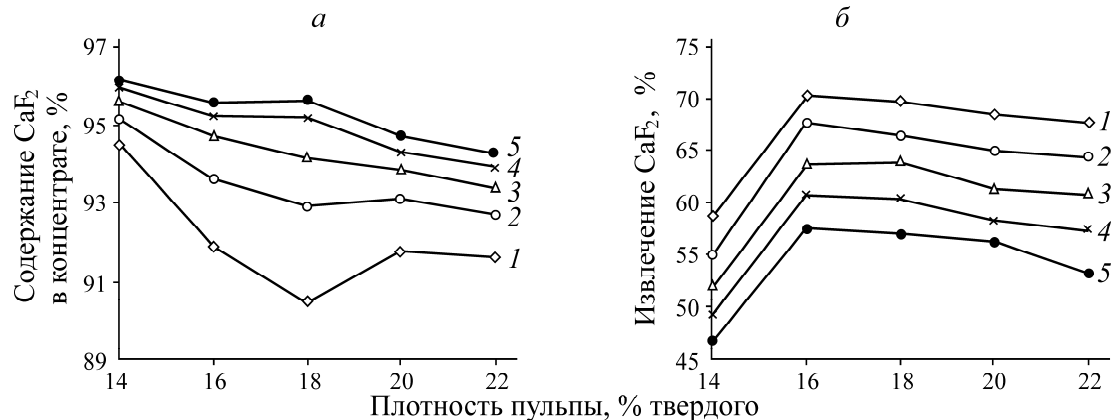


Рис. 1. Зависимость качества концентратов (а) и извлечения флюорита (б) от степени разбавления пульпы при переменном количестве перечисток: 1 — четыре перечистки; 2 — пять перечисток; 3 — шесть перечисток; 4 — семь перечисток; 5 — восемь перечисток.

Результаты, полученные при использовании ЖКТМ, с учетом качества исследуемого сырья можно оценить как вполне удовлетворительные. Вместе с тем постоянно возрастающий спрос на высокосортные флюоритовые концентраты и дефицит высокоселективных жирных кислот на рынках России предполагает необходимость проведения изысканий, направленных на расширение ассортимента эффективно действующих собирателей, обладающих более высокой избирательностью по отношению к разделяемым минералам. Найденный рациональный дисперсно-шламовый режим был положен в основу сравнительных исследований по выяснению эффективности действия различных собирателей из класса жирных кислот, отличающихся составом и строением углеводородных радикалов, а также их композиций. В табл. 1 представлены данные по содержанию жирных кислот в образцах различных производителей.

ТАБЛИЦА 1. Состав жирнокислотных собирателей, %

Название, углеродный состав	Олеиновая кислота В-115	ЖКТМ	Masoil-S (Индия)	Masoil-1880 (Индия)	FX-6 (Китай)
Миристиновая C _{14:0}	—	—	0.10	5.18	—
Пальмитиновая C _{16:0}	5.7	3.9–9.1	3.76	—	6
Стеариновая C _{18:0}	5.6	2.2–4.4	5.19	2.62	3
Олеиновая C _{18:1}	58.9	10.0–26.6	35.78	21.94	50
Линолевая C _{18:2}	26.6	36.1–54.7	27.52	33.52	24
Линоленовая C _{18:3}	1.3	5.0–15.7	16.09	21.58	—
Арахидиновая C _{20:0}	0.5	—	10.75	1.12	—
Гадолеиновая C _{20:1}	0.1	—	—	10.81	—
Смоляные	—	До 2	—	—	—
Иодное число (г I ₂ /100 г)	115	—	140.0	135.2	120

Примечание. В углеродном составе кислот указано число атомов углерода в молекуле и количество двойных связей

Как известно из литературных источников и практики флотации тонкодисперсных пульп с применением карбоксильных собирателей [8–10], более высокой селективностью обладают реагенты, в составе которых содержатся полиненасыщенные жирные кислоты. ЖКТМ, используемые

в лабораторных условиях и применявшиеся длительное время на обогатительной фабрике ЯГРК, содержат в своем составе в сумме до 60% линолевой и линоленовой кислот с двумя и тремя двойными связями в углеводородном радикале соответственно. Группой ГК МАС по продаже жирных кислот компании ООО «МАС Альбион» проведены маркетинговые исследования рынка и выделена группа жирнокислотных собирателей, экономически перспективных для использования при флотации на обогатительных фабриках России. Тестирование образцов Masoil-S, Masoil-1880 производства Индии, FX-6 китайского производства проводилось ранее на шеелитовых рудах Приморских месторождений [11, 12]. По спектру жирных кислот образцы индийских марок довольно близки к ЖКТМ. Применение технического мыла обогатительной фабрикой ЯГРК практиковалось продолжительное время. В кризисный период важными факторами, определяющими его использование, являлись низкая цена и близкое расположение производителя (~50 км). Кроме того, содержащаяся в нем композиция мыл жирных кислот обеспечивала умеренное пенообразование, не имела низкоселективных примесей.

Исследования влияния на результаты флотации флюорита типа и состава собирателя при обогащении техногенных хвостов проводились по схеме открытого цикла, включающей в себя основную флотацию и 5–8 перечисток черного концентрата. На рис. 2 представлены данные, отражающие показатели флотации пробы № 5 техногенных отходов при переменном количестве перечисток пенного продукта основной флотации и использовании собирателей, состав которых приведен в табл. 1. Данные по составу мыла технического в таблице отсутствуют, так как показатели его непостоянны и находятся в зависимости от типа и качества сырья, поступающего для переработки на предприятия, производящие растительные масла.

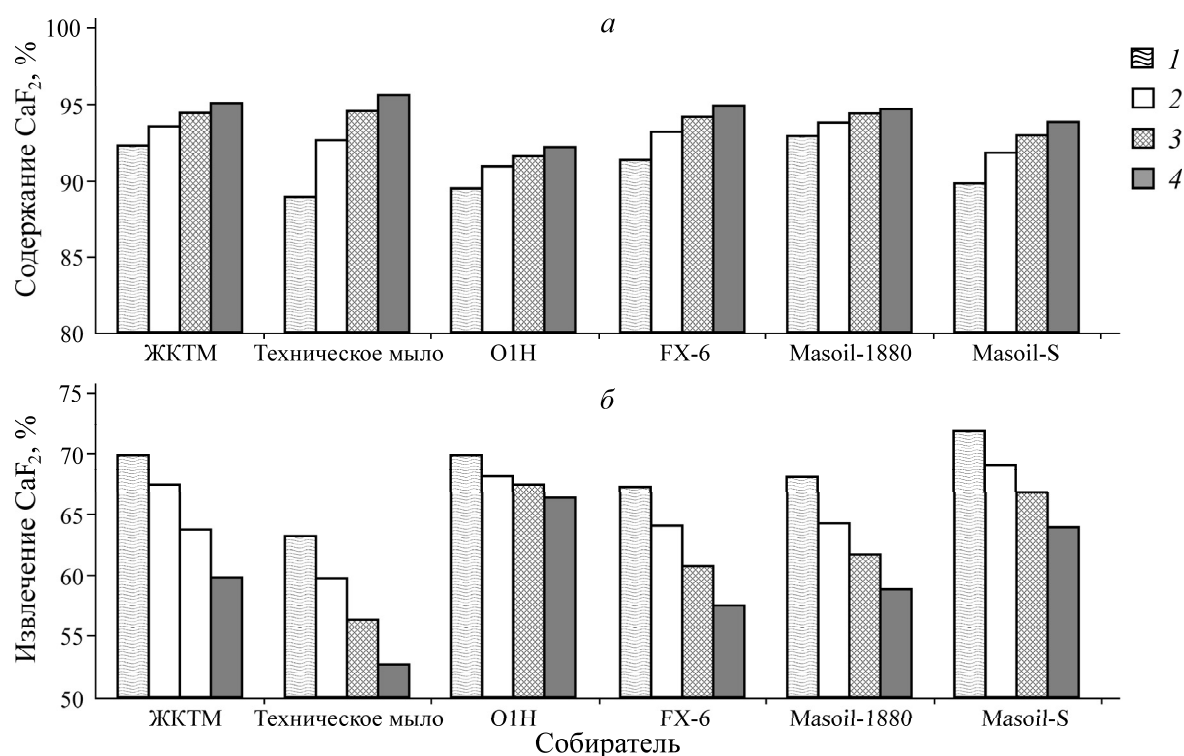


Рис. 2. Влияние марок используемых собирателей на результаты флотации флюорита из вторичного сырья: 1 — концентрат пятой перечистки; 2 — концентрат шестой перечистки; 3 — концентрат седьмой перечистки; 4 — концентрат восьмой перечистки

Концентраты, содержащие свыше 92 % CaF_2 , получены в экспериментах с использованием всех тестируемых реагентов. Наиболее высокое качество после 7-, 8-кратной перемывки пенного продукта получено с применением ЖКТМ, Masoil-1880 и мыла технического. Однако показатели по извлечению флюорита с использованием мыла технического заметно ниже, чем с другими собирателями. FX-6 также обеспечивает удовлетворительную селективность флотации, позволяет выделить флюоритовые концентраты с содержанием свыше 94 % CaF_2 при извлечении в них флюорита 57.53–60.87 %. С применением в процессе олеиновой кислоты и жирных кислот Masoil-S получены концентраты более низкого качества при близком извлечении флюорита.

Помимо тестирования собирателей различного состава, в моноварианте проводилось изучение влияния на технологию композиций карбоксильных соединений. Исследования эффективности применения при флотации ЖКТМ в комбинации с другими жирнокислотными собирателями, состав которых представлен спектром соединений, отличающихся степенью насыщенности, длиной и строением углеводородных радикалов, проводились ранее на месторождениях Вознесенского рудного района [13]. В результате было установлено, что расширение спектра жирных кислот в дозируемом собирателе может способствовать получению более высоких показателей обогащения при общем снижении его расхода.

Дозировка в процессе флотации различных композиций собирателей позволяет заметно повысить активность их работы при одновременном росте селективности их действия (рис. 3). Наиболее высокий эффект получен при флотации с применением комбинаций ЖКТМ с жирными кислотами производства Индии марок Masoil-1880 и Masoil-S. Полученные после восьми перемывок концентраты содержат 94.8–95.6 % CaF_2 , извлечение в них флюорита составляет 59.55–62.21 %. При этом использование ЖКТМ в смеси с Masoil-S дает возможность получить высококачественные концентраты с содержанием CaF_2 94.23–95.21 % и извлечением флюорита 62.56–66.27 % уже после шести-семи перемывочных операций.

Помимо содержания CaF_2 , качество флюоритовых концентратов потребителями оценивается по массовой доле в них двуокиси кремния, являющейся строго лимитируемой вредной примесью, оказывающей крайне негативное действие на процесс последующей переработки. Химическим анализом концентратов, полученных при флотации жирными кислотами различных марок, было установлено, что тенденция к некоторому снижению содержания SiO_2 в конечных концентратах наблюдается в экспериментах, поставленных с применением комбинаций жирных кислот. Так, применение ЖКТМ в комбинации с Masoil-S позволяет получить концентрат, содержащий 1.18 % SiO_2 , композиции Masoil-S и технического мыла — 1.35 %. Флотация с применением других комбинаций реагентов (FX-6 с ЖКТМ, FX-6 с Masoil-1880, технического мыла с Masoil-S) также проходит эффективно. Результаты обогащения с использованием собирательных композиций в основном имеют более высокие значения, чем при использовании соответствующих марок реагентов в моноварианте.

Полученные результаты не позволяют отнести концентраты в разряд высокосортных (марки ФФ-95 и выше), так как содержание в них SiO_2 не должно превышать 1 % по действующим требованиям. Основной причиной повышенных содержаний двуокиси кремния является тот факт, что флюорит в исследуемом вторичном сырье представлен зернами, имеющими тончайшие (до размеров эмульсионных) включения силикатных минералов.

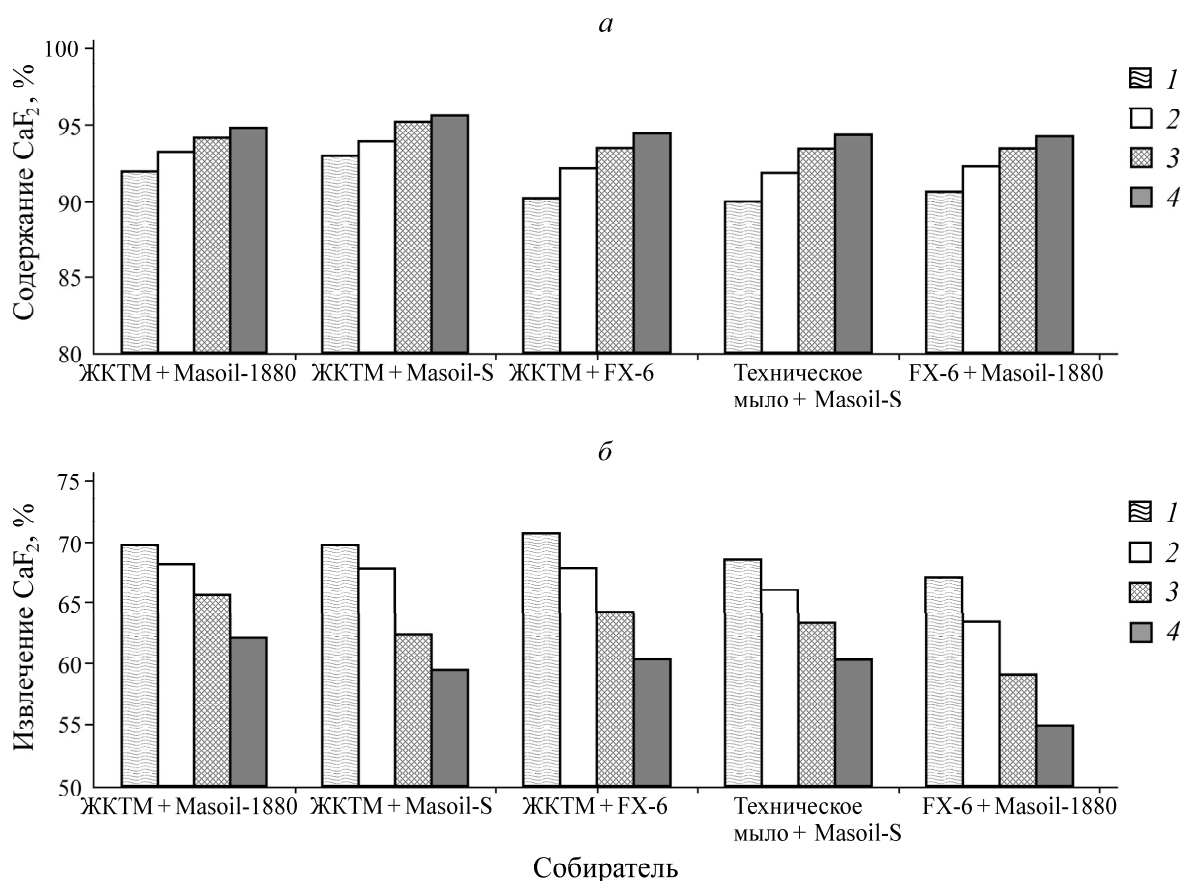


Рис. 3. Технологические показатели извлечения флюорита в концентраты различного качества с применением собирательных смесей: 1 — концентрат пятой перечистки; 2 — концентрат шестой перечистки; 3 — концентрат седьмой перечистки; 4 — концентрат восьмой перечистки

ВЫВОДЫ

Дана оценка состава и технологических свойств лежалых хвостов обогащения Ярославской горнорудной компании. Предложен рациональный режим подготовки проб по крупности и регламенту плотности пульпы на стадии основной флотации. Установлено, что показатели обогащения зависят от состава используемого собирателя. Массовая доля CaF₂ при восьмикратной перечистке черного флюоритового концентрата при прочих равных условиях может изменяться в зависимости от типа выбранного собирателя (92.04–95.5%). Извлечение флюорита в соответствующие концентраты изменяется при этом в диапазоне 52.89–66.44%.

Применение композиций жирнокислотных собирателей является фактором повышения селективности и общей эффективности процесса флотации флюорита. Все протестированные в качестве собирателей композиции жирных кислот при восьмикратной перечистке пенных продуктов показали возможность получения концентратов с содержанием свыше 94% CaF₂ при извлечении флюорита до 62.2%. Лучшие результаты получены с применением комбинации жирных кислот марок Masoil-S, Masoil-1880 производства Индии в сочетании с ЖКТМ. После семи-, восьмикратной перечистки пенного продукта основной флотации выделены флюоритовые концентраты с массовой долей CaF₂ 94.12–95.6% при извлечении в них флюорита 59.55–65.74% соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трубецкой К. Н., Каплунов Д. Р., Рыльникова М. В. Проблемы и перспективы развития ресурсосберегающих и ресурсовоспроизводящих технологий комплексного освоения недр Земли. // ФТПРПИ. — 2012. — № 4. — С. 116–124.
2. Чантурия В. А., Вайсберг Л. А., Козлов А. П. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья // Обогащение руд. — 2014. — № 2. — С. 3–9.
3. Юсупов Т. С., Кондратьев С. А., Халимова С. Р., Новикова С. А. Минералого-технологическая оценка обогатимости олово-сульфидного техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2018. — № 4. — С. 145–152.
4. **Kienko L. A. and Voronova O. V.** The prospects for secondary processing of tailings remained after the beneficiation of fluorite ores of Primorye Krai using a highly selective combination of reagents. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/2018.56.03005>.
5. **Классен В. И., Недогоров Д. И., Дебердеев И. Х.** Шламы во флотационном процессе. — М.: Недра, 1969. — 160 с.
6. **Богданов О. С., Максимов И. И., Поднек А. К., Янис Н. А.** Теория и технология флотации руд. — М.: Недра, 1990. — 364 с.
7. **Киенко Л. А., Воронова О. В.** Использование высокоселективных модификаторов при флотации карбонатно-флюоритовых руд Приморья // ГИАБ (спец. вып.). — 2015. — Вып. 30. — № 7. — С. 213–219.
8. **Абрамов А. А.** Собрание сочинений. Т. 7. Флотация. Реагенты-собиратели. — М.: Горн. книга, 2012. — 656 с.
9. **Кондратьев С. А., Семьянова Д. В.** Связь структуры углеводородного радикала флотационного реагента с его собирательными свойствами // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 161–172.
10. **El-Midany A. A. and Arafat Y.** Enhancing phosphate grade using oleic acid–sodium dodecyl sulphate mixtures, Chem. Eng. Commun., 2016, Vol. 203, Issue 5. — P. 660–665.
11. **Шепета Е.Д., Саматова Л.А.** Оценка флотационных свойств натриевых мыл растительных масел // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья: материалы Междунар. совещ. (Плаксинские чтения). — Томск, 2013. — С. 515–518.
12. **Саматова Л. А., Шепета Е. Д., Кондратьев С. А.** Изучение флотационных свойств собирателя FX-6 при обогащении шеелит-сульфидных руд // ФТПРПИ. — 2015. — № 2. — С. 156–160.
13. **Саматова Л. А., Киенко Л. А., Воронова О. В., Плюснина Л. Н.** Разработка теоретических основ селективной флотации кальцийсодержащих минералов, входящих в состав руд Приморских месторождений // ГИАБ. — 2005. — № S3. — С. 273–286.

Поступила в редакцию 28/VI 2021

После доработки 29/VI 2021

Принята к публикации 30/VI 2021