



Министерство науки и высшего образования РФ
Уральский государственный горный университет

Горно-металлургическая секция
Российской академии естественных наук

ООО «Таилс КО»

XXI УРАЛЬСКАЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ДЕКАДА

МАТЕРИАЛЫ
XXVIII Международной научно-технической
конференции

«Научные основы и практика переработки
руд и техногенного сырья»
06-07 апреля 2023 г.

Екатеринбург – 2023

УДК 622.7
ББК 33.4
Н 34

НЗ4

Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVIII Международной научно-технической конференции, 06-07 апреля 2023 г., проводимой в рамках XXI Уральской горнопромышленной декады 03-12 апреля 2023 г., Екатеринбург: Издательство ООО «Типография ФортДиалог», 2023. – 447 с. – ISBN 978-5-6045512-7-1

В сборнике материалов конференции рассмотрен широкий круг вопросов, связанных с теорией и практикой переработки руд и техногенного сырья, в том числе освещены вопросы опробования, рудоподготовки, технологической минералогии, гравитационных, магнитных, электрических, флотационных и химических методов обогащения минерального сырья.

Материалы могут представлять интерес для специалистов предприятий горнодобывающей и металлургической промышленности и быть полезными для студентов и аспирантов.

ISBN 978-5-6045512-7-1

© ООО «Таилс КО», 2023

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОКАЗАНИЙ ПОТОЧНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ С АНАЛИЗАМИ ТОЧЕЧНЫХ ПРОБ

Козин В.З.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Практически единственным рабочим приёмом градуировки автоматических анализаторов является получение уравнения регрессии. Для чего выполняют серию параллельных определений массовых долей путём обычного опробования и снятия показаний анализатора. Но отобрать такую же пробу, которую анализирует анализатор, нельзя, так как она явно не определена. Свойства руды в потоке изменяются непрерывно от куска к куску и отобрать точечную пробу способом поперечных сечений эквивалентную пробе, анализируемой способом продольных сечений, невозможно.

В итоге сопоставляются две различные пробы, одна из которых представлена материалом, отобранным от всего сечения потока, другая представлена материалом, выделенным анализатором в виде полосы вдоль поверхности потока.

Очевидно, что эти пробы сравнивать друг с другом непосредственно нельзя, случайная погрешность будет велика, и для её снижения следует переходить к сравнению средних величин по большому числу отобранных и проанализированных проб. Но пробы, отобранные от потока через малые промежутки времени, не являются информативными, так как не отражают изменчивость массовой доли в потоке. Случайная погрешность средних величин снижается, если отдельные результаты опробования некоррелированы. Время корреляции массовых долей компонентов в потоках руд обогатительных фабриках составляет 1-2 часа. Следовательно, получать результаты опробования для сравнения следует не чаще, чем через 2 часа, а накапливать результаты для получения средних значений не чаще, чем за 1-2 суток. В этом случае для получения градуировочной характеристики в виде уравнения регрессии по 50-60 сопоставимым средним результатам опробования потребуется интервал наблюдения два месяца.

На медно-цинковой фабрике с помощью поточного рентгенофлуоресцентного анализатора с интервалом 6 минут проводился анализ руды на медь. Для обработки взята выборка за 7 суток, включающая 1680 анализов.

Массовая доля меди за сутки изменялась значительно в диапазоне от 2,24 % до 3,32 %, размах составляет 1,08 %. Максимальное отклонение друг от друга двух соседних значений анализа составляет 0,57 %.

Относительная погрешность определения массовой доли, связанная с различием проб, составит:

$$P_{\alpha} = \frac{\Delta\alpha_{\max}}{\alpha} \cdot 100 \% = \frac{0,57}{2,8} \cdot 100 = 21 \% .$$

Такие погрешности значительно превышают погрешности отбора проб и аппаратную погрешность анализатора и полностью определяют качество градуировочной характеристики.

Значительно меньше оказывается разница для средних значений за сутки. Сопоставление средних за сутки показателей даёт погрешность 1,6-1,8 %.

Чем меньше интервал времени для сопоставления результатов ручного отбора и показателей анализатора, тем больше погрешность. Выполнены сопоставления 85 аппаратных определений массовой доли меди с результатами отбора точечных проб в одни и те же промежутки времени, т. е. сопоставление практически «мгновенных» результатов. Сопоставление 85 практически «мгновенных» показателей приводит к относительным случайным погрешностям по массовой доле меди 29-42 % при среднем значении массовой доли 0,6 %. При этом отдельные расхождения превышают 100 %.

При таких больших расхождениях результатов правильных проб, отобранных способом поперечных сечений с химанализом, и показаний анализатора, достигающих 40-50 % (а отдельный результат даже 266,7 %), появляющихся вследствие принципиального различия сопоставляемых точечных проб, сопоставление результатов возможно только после усреднения анализов большого числа точечных проб и показаний анализатора. Так как случайная погрешность снижается только при использовании некоррелированных результатов опробования, усреднение анализов будет эффективно при отборе проб с интервалом времени больше времени корреляции.

Приём снижения случайных погрешностей известен: нужно сопоставлять средние значения большого числа точечных проб и показаний анализатора. Но это правило справедливо только для некоррелированных результатов опробования. Время корреляции массовых долей в потоках обычно больше 1-2 часов, что позволяет получить большое число анализов за период не меньше, чем несколько суток. И если для получения корреляционной связи необходимо 30-50 средних суточных результатов, то продолжительность получения этой связи составит 1-2 месяца.

На обогатительных фабриках всегда получают суточные результаты опробования, поэтому нецелесообразно выполнять специальные опробования с целью градуировки анализаторов, а следует использовать надёжные результаты опробования на фабриках.

Выводы:

Автоматические анализаторы выполняют опробование потоков горстевым способом. Горстевым способ является упрощённым вариантом способа вычерпывания. Упрощение состоит в том, что в пробу попадает поверхност-

ный слой опробуемого материала, отличающийся от среднего значения массовой доли в потоке. Любой автоматический анализатор, используемый для опробования (анализа) потоков, обладает систематической погрешностью.

Использование для сопоставления отдельных показаний анализаторов с результатами анализа точечных проб неэффективно, так как сопоставляются принципиально отличающиеся друг от друга пробы. В точечную пробу попадает материал короткого участка потока длиной несколько метров, а показания рентгенофлюоресцентного анализатора при экспозиции 40 секунд соответствуют материалу потока длиной 100 м и более. Отклонения массовых долей на коротких участках потока друг от друга могут достигать 40-50 %, и могут превышать 100 %. Градуировка анализаторов по отдельным точечным пробам неэффективна.

Сопоставление результатов опробования и показаний анализаторов следует выполнять, используя средние значения 30-50 некоррелированных результатов опробования. Это соответствует периоду их накопления 1-2 месяца.

УДК 622.7

ОБОГАТИМОСТЬ СЫРЬЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНФОРМАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Цыпин Е.Ф.¹, Овчинникова Т.Ю.¹, Ефремова Т.А.², Зиятдинов С.В.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

²АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

По характеру использования различий в свойствах методы обогащения можно разделить на разрушающие, прямые и информационные.

Помимо свойств, применяемых в прямых методах обогащения, в информационных методах появляется возможность использовать большой диапазон свойств атомов и ядер вещества минералов и горных пород. Также могут использоваться такие физические свойства, как люминесцентные, оптические в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах. В отдельных методах появляется возможность вести разделение не по физическим свойствам, а по содержанию химических элементов, изотопов. Это значительно расширяет возможности обогащения. Информационные методы отличаются от прочих обязательным использованием ряда информационных процедур (измерение свойств, преобразование информации, принятие решения об удалении) в элементарном акте разделения каждой разделяемой частицы или порции.

Информационные методы [1, 2] обогащения можно разделить на три крупных класса по уровню организации материи, на котором получают информацию для разделения. Уровни организации материи ядерного и атомного позволяют оценивать содержания химических элементов, входящих в состав минералов и горных пород. Третий уровень – уровень вещества, т. е. минералов и горных пород, на котором оцениваются свойства минералов и горных пород, входящих в разделяемые порции (куски).

Чаще других используют спектральный гамма-радиометрический (другие распространённые его названия радиометрический, авторадиметрический); рентгенофлуоресцентный, рентгеноабсорбционный; рентгенолюминесцентный, оптические, радиорезонансные методы.

Верхняя граница крупности обогащаемого данными методами материала 300 (400) мм. Нижняя граница в среднем 20-25 мм. Её снижают для дорогого сырья (оптически чистый кварц, камнесамоцветное сырьё) до 1 мм, а для драгоценных камней, например, для алмазов, изумрудов, до 0,5 мм.

Можно выделить следующие факторы, определяющие эффективность информационного обогащения [3]: вещественный состав сырья; обогатимость сырья; горно-геологические; физико-механические; технологические; признаки разделения; сортирующая аппаратура.

Информационной основой для прогноза обогатимости сырья являются фракционные характеристики. Впервые фракционные характеристики с общих для всех методов позиций введены и всесторонне рассмотрены О. Н. Тихоновым [4, 5]. Функциями $w_{исх}(\xi)$, $\alpha(\xi)$ описывают фракционные характеристики. С их помощью для любого по сложности сырья, можно осуществлять прогноз показателей обогащения. Для однокомпонентного сырья показатели обогащения (выход целевого продукта и содержание компонента в нём) могут быть найдены по выражениям:

$$\gamma_i = \int_{\xi_{min}}^{\xi_{max}} \varepsilon_i(\xi) w_{исх}(\xi) d\xi;$$

$$\beta_i = \gamma_i^{-1} \int_{\xi_{min}}^{\xi_{max}} \alpha(\xi) \varepsilon_i(\xi) w_{исх}(\xi) d\xi,$$

где i – индекс получаемого продукта (концентрат или хвосты); ξ_{min} и ξ_{max} – соответственно минимальное и максимальное значения признака разделения в порциях (кусках) исходного питания; $w_{исх}(\xi)$ – плотность распределения материала по фракциям; $\alpha(\xi)$ – функция распределения кусков по содержанию компонента в исходном; $\varepsilon_i(\xi)$ – сепарационная характеристика аппарата (или функция фракционного извлечения) для i -го продукта.

Особые возможности информационных методов: в ряде случаев разделение по признакам, весьма тесно связанным с содержаниями элементов; использование сложных признаков разделения, обеспечивающих качественную

идентификацию минеральных фаз; возможность использования в одной технологической операции различий в нескольких физических свойствах.

Обогатимость сырья определяется функциями фракционного состава, которые видоизменяются при изменении крупности материала и при меняющихся свойства отдельных минералов при специальных воздействиях, а также она зависит от технологической задачи разделения (получение коллективного или селективного концентратов). Различают предельную обогатимость и обогатимость с использованием выбранного метода.

Предельную обогатимость [6] следует оценивать при фактическом раскрытии при разделении непосредственно по содержанию компонента, для информационных методов возможно по функции содержаний нескольких компонентов [7]. Признаком при возможности определения содержаний нескольких элементов (компонентов) одновременно может быть их комбинация. Простейшие формулы новых признаков могут иметь вид:

$$\xi = a_1 \xi_1(\alpha_1) + a_2 \xi_2(\alpha_2) + a_3 \xi_3(\alpha_3) + \dots,$$

где a_1, a_2, a_3 – весовые коэффициенты, имеющие, например, смысл условной ценности соответствующего компонента (элемента); $\xi_1(\alpha_1), \xi_2(\alpha_2), \xi_3(\alpha_3)$ – первичные признаки, коррелированные с содержаниями компонентов (элементов).

Предельная обогатимость при фактическом раскрытии – понятие, возникшее при обогащении в относительно крупнокусковом виде (в частности, в радиометрических методах используют термин «контрастность») [8, 9].

Предельная обогатимость с использованием рентгенофлуоресцентного, гамма-флуоресцентного, радиометрического, фотонейтронного методов, помимо чисто теоретического значения, приобретает и прикладной смысл, поскольку данные методы с высокой точностью позволяют измерять содержание элементов. Именно благодаря этому методу становится возможным оптимизировать обогатимость многокомпонентных руд, подбирая лучшие параметры (признаки) разделения.

Показатель предельной обогатимости при задаче удаления хвостов заданного качества – это потенциальный выход хвостов, например, при фактическом раскрытии и идеальном разделении с заданным отвальным содержанием компонента в хвостах, он напрямую зависит от содержания полезного компонента в руде. Аналогичное можно утверждать по выходу концентрата при задаче выделения концентрата заданного качества.

Содержание компонента в исходном определяет характер распределения и выполнимость технологической задачи. Другим фактором, определяющим предельную обогатимость, является раскрытие компонентов.

На потенциальный выход хвостов влияет содержание компонента. Выход хвостов в пределе может измениться от 100 до 0 % при изменении содержания от 0 до β_m . Реально же значения потенциального выхода зависят от вида распределения и от уровня ограничений на содержание компонента в хвостах

ϑ/α . Зависимость в случае предварительного обогащения $\gamma_x=f(\vartheta/\alpha)$ определяется характером распределения $w(\alpha)$.

Уменьшение среднего содержания компонента в руде увеличивает потенциальный выход хвостов. К аналогичному увеличению результата приводит большее раскрытие компонента. Число ценных компонентов, подлежащих переводу в коллективный концентрат, влияет на потенциальный выход хвостов. Увеличение числа ценных компонентов снижает потенциальный выход хвостов, причём чем менее тесная связь между содержаниями компонентов, тем значительней его снижение. Для прогноза предельной обогатимости многокомпонентных руд могут быть использованы кривые разделения. Например, при решении задачи предварительной концентрации с выделением отвальных кусковых хвостов это: $\gamma_x=f(\xi_{rp})$; $\vartheta_1=f(\xi_{rp})$; $\vartheta_2=f(\xi_{rp}) \dots \vartheta_m=f(\xi_{rp})$ [3].

На обогатимость сырья влияет мощность и характер контакта рудных тел с нерудными образованиями, содержание нерудных образований в объёме рудного тела, технология ведения горных работ.

С увеличением разубоживания повышается потенциальная обогатимость руды в технологии предварительной концентрации.

Способы отбойки горной массы также влияют на результаты обогащения. Так, частота буровзрывных скважин, их расположение, мощность зарядов, порядок взрывания и т.п. видоизменяют такую важнейшую характеристику сортируемого материала как гранулометрический состав.

Таким образом, формирование крупности начинается с буровзрывных работ. Гранулометрический состав отбитой руды определяется также крепостью и трещиноватостью руды, способом ее разрушения. Далее формирование гранулометрического состава продолжается при дроблении и грохочении в ходе подготовки руды к сепарации в стадиях предварительного обогащения.

К технологическим факторам относятся, способы и режимы дробления материала, параметры грохочения, способы интенсификации различий рудных и нерудных кусков в измеряемых свойствах (промывка, очистка поверхности, направленное изменение свойств разделяемых минералов), меняющие фракционные характеристики обогащаемого материала. Анализ перечисленных факторов позволяет обосновать технологическую схему, выбирать режимы обогащения.

Неповторимость сочетаний рудных и нерудных минералов в горной массе, различие в физических свойствах минералов и горных пород придают особую важность группе факторов признака разделения. В результате их изучения осуществляется выбор определённых оптимальных методов, синтезируются новые методы.

Кривые обогатимости по выбранному методу рассчитываются и строятся по измеренной величине физического признака. Если при заданном отвальном содержании ценного компонента выход хвостов, найденный по кривым обогатимости, достаточен для решения поставленной технологической задачи, то признак разделения выбран правильно. Сопоставление выходов хвостов, определённых по кривым обогатимости для разных признаков, позволяет выбрать лучший из них.

Технические факторы связаны с характеристиками используемого оборудования. Это точность разделения, производительность, пределы крупности обогащаемого материала, возможности перестройки аппаратов на те или иные руды.

При оценке эффективности показателей обогащения руды на сепараторе большое влияние на качество разделения оказывает точность работы аппарата, что количественно задаётся сепарационной характеристикой, которая у сепараторов информационного типа имеет свои особенности [3].

Несовершенство сепаратора определяется погрешностями в измерении признаков разделения и ошибками в отборе кусков. Кроме того, на сепарационной характеристике имеется зона нечувствительности, величина которой зависит от параметров измерительной системы.

Таким образом, эффективность применения информационных методов обогащения определяется обогатимостью сырья, которая зависит не только от его природных свойств, но и от формируемых алгоритмов разделения, а также от технологических решений в стадиях добычи, подготовки сырья к разделению и собственно условий и режимов разделения.

Список литературы

1. Цыпин Е. Ф. Информация и обогатительные процессы // Известия вузов. Горный журнал. 2012. № 1. С. 86-92.
2. Цыпин Е. Ф., Овчинникова Т. Ю., Ефремова Т. А., Елизаров Д. Б. Кластер информационных методов обогащения полезных ископаемых // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № S23. С. 483-492.
3. Цыпин Е. Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2021. 282 с.
4. Тихонов О. Н. Введение в динамику массопереноса процессов обогатительной технологии. Л.: Недра, 1973. 240 с.
5. Тихонов О. Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1984. 208 с.
6. Цыпин Е. Ф. Предварительное обогащение // Известия вузов. Горный журнал. 2001. №4-5. С. 82-104
7. Цыпин Е. Ф., Постникова А. С., Овчинникова Т. Ю. Предельная обогатимость медно-цинковых руд в стадиях предварительной концентрации // Материалы международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», проводимой в рамках Уральской горнопромышленной декады 15-16 апреля 2015 г. – Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2015. – С. 21-25.
8. Мокроусов В. А., Гольбек Г. Р., Архипов О. А. Теоретические основы радиометрического обогащения радиоактивных руд. М.: Недра, 1968. 162 с.

9. Мокроусов В. А., Лилеев В. А. Радиометрическое обогащение нерадиоактивных руд. М.: Недра, 1979. 192 с.

УДК 622.7

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РОССИИ

Газалеева Г.И.

АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

До настоящего времени Россия была вынуждена импортировать марганцевую руду, ферросплавы и другие готовые продукты, содержащие марганец, из-за рубежа. По производству товарной марганцевой руды и ферросплавов сегодня на первое место вышел Китай, который и является основным импортером марганца в Россию [1].

В России подтвержденные балансовые запасы марганцевых руд составляют около 150 млн. тонн. Из них более 70 % – это бедные карбонатные руды, содержание марганца в которых составляет в среднем 19,8 %. Богатые оксидные марганцевые руды имеют содержание марганца 23,5-26,0 %. Самое крупное и перспективное месторождение марганцевых руд России – Усинское, расположено в Кемеровской области. Оно сложено в основном карбонатными разностями, хотя присутствуют и оксидные руды. Общие запасы марганцевых руд месторождения составляют 98,5 млн. тонн.

Определенный интерес для переработки представляют комплексные железомарганцевые руды. К ним можно отнести руды таких месторождений, как Парнокское (Республика Коми) и Каменское (Иркутская область). В АО «Уралмеханобр» были проведены технологические исследования руд как Усинского месторождения марганца, так и Парнокского и Каменского комплексных месторождений. В табл. 1 представлены минеральный, химический состав и физические свойства карбонатных и окисленных руд Усинского месторождения.

Анализ данных табл. 1 показывает, что карбонатные и окисленные руды имеют различные минералогические и физические свойства, что предопределило рекомендации их отдельной переработки на обогатительной фабрике. В первую очередь – это обусловлено различной прочностью руд: карбонатные руды обладают высокой крепостью и микротвердостью, что обуславливает высокий выход крупных фракций и низкое ошламование. Окисленные руды, наоборот, являются мягкими, кроме того, они содержат от 11 до 30 % глинистых минералов [2]. Эти данные, а также особенности минерального состава

были использованы при составлении технологического регламента на проектирование обогатительной фабрики по переработке марганцевых руд Усинского месторождения.

На обогатительной фабрике предполагается использовать единое дробильное отделение в 2 стадии с поверочным грохочением. Технологические схемы переработки дробленых руд – отдельные. При этом объем переработки карбонатной руды составляет 1106 тыс. т в год, окисленной – 215 тыс. т в год (сухая масса).

Общие положения технологических схем следующие. **Карбонатные руды:** - грохочение руды крупностью 100-0 мм на машинные классы -100+50 мм; -50+20 мм; -20+10мм; -10+0мм; - РРС в 2 стадии материала классов -100+50 мм; -50+20 мм. В 1 стадии удаляются отвальные хвосты и выделяется обогащенный марганцем крупный продукт [3]. Во 2 стадии предусмотрено выделение концентрата с содержанием марганца 36,0 % (высший сорт) и рядового концентрата с содержанием марганца 25,2 %. Выходы концентратов соответственно 10,84 и 31,50 %. В период отрицательных температур перед РРС предусмотрено обесшламливание и отмыв материала горячей водой; - отсадка класса -20+0 мм в 3 операции. Концентрат отсадки содержит 24,0 % марганца; - отсадка класса -10+4 мм; - обезвоживание и фильтрация концентратов.

Таким образом, по предлагаемой технологической схеме из карбонатных руд Усинского месторождения с содержанием марганца 19,23 % возможно получить суммарный марганцевый концентрат с содержанием полезного компонента 26,96 % при извлечении 77,57 %. Содержание марганца в отвальных хвостах составило 9,66 %.

Окисленные руды: - промывка исходной руды крупностью -80+0 мм с выделением кусковой фракции с содержанием марганца 35,83 % при выходе 27,2 % и извлечении ценного компонента 40,0 %; - некондиционный продукт переработки поступает на РРС в узел обогащения карбонатной руды и перерабатывается совместно; - грохочение и отдельная отсадка классов -10+4 мм и -4+0 мм. При этом концентрат отсадки класса -10+4 мм имеет содержание марганца 35,0 %, извлечение 17,41 %. Концентрат отсадки класса -4 мм содержит 34,2 % марганца, при извлечении 11,93 %. Суммарный концентрат по технологии переработки окисленной руды имеет содержание марганца 35,2 % при извлечении 77,34 %. Общие хвосты имеют содержание марганца 11,88 %.

Исследованные железомарганцевые руды имеют очень разнообразный минеральный и химический состав, который определяет технологию их обогащения. В табл. 2 дан сравнительный минеральный состав руд Парнокского и Каменского месторождений.

Таблица 1 – Минеральный состав и физические свойства карбонатных и окисленных руд Усинского месторождения

Минеральные формы	Распределение, %	Содержание марганца, %	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кгс/мм ²	Удельная магнитная восприимчивость, N×10 ⁻⁸ , м ³ /кг
Карбонатные руды					
Родохрозит	44	1генерация – 42,15-43,8 2генерация- 38,63-39,0 3генерация- 34,18-34,5	3,48-3,79 3,36-3,5 3,2-3,3	717-789 681-729 626-657	230 158 100
Манганокальцит	16	17,47-19,57 Mn 25,47-27,1 CaO	2,75-3,25	488-504	70-100
Лептохлорит	10	Менее 12-13 %			
Фосфорит	1				
Кварцсодержащие минералы	21		2,65	1000-1179	10
Глинозем	3				
Силикаты и пр.	5		2,7-3,0		От 10 до 60 и выше
Исходная карбонатная руда	100	19,23			
Окисленные руды					
Псиломелан	30	1 генерация-53,0 2генерация- 42,12	3,72-3,78	460-550 160-252	65 28
Вернадит	12	40,75	3,0		50
Пирролюзит	5	63,2	4,52	430-482	65
Родохрозит	5	1 генерация-42,0-43,0 2генерация- 38,6-39,0	3,48-3,52 3,25-3,30	717-756 430-482	230 158
Гидроокислы железа	12		3,46-4,12	492-605	30-45
Фосфорит	1				
Кварцсодержащие минералы	25		2,65	1000-1179	10
Глинозем	5				
Силикаты и пр.	5				
Исходная окисленная руда	100	24,37			

По Парнокскому месторождению для исследований представили 4 пробы марганцевых руд и 2 пробы магнетитовых руд. Данные типы руд не имеют четких границ, и поэтому селективно перерабатывать их невозможно. Сравнение минеральных составов представительных проб руды Парнокского и Каменского месторождений показало, что они имеют принципиально разные минеральные составы, что сказывается и на их обогатимости. Основную массу марганцевых минералов в пробе руды Парнокского месторождения составляют легкообогатимые окисленные минералы – псиломелан и пиролюзит. Железосодержащий минерал, магнетит, также можно выделить магнитными методами. Руды Каменского месторождения представлены вторичными минералами марганца сложного строения и немагнитными и слабомагнитными разновидностями железосодержащих минералов. Кроме того, обнаружено сверхтонкое прораствание всех минералов между собой. Это предопределило невозможность переработки руд Каменского месторождения с применением таких методов обогащения, как промывка, гравитационные, магнитные и флотационные методы, что и было подтверждено данными технологических исследований.

Таблица 2 – Минеральный состав руд Парнокского и Каменского месторождений

Наименование минералов	Содержание, %	Наименование минералов	Содержание, %
Парнокское месторождение		Каменское месторождение	
Псиломелан	28,5	Криптомелан	12,0
Пиролюзит	12,0	Пиролюзит	9,0
Гаусманит	8,2	Голландит	7,0
Тефроит	6,5	Ситанорит	4,0
Родонит	5,0	Манганит	1,0
Кварц	8,1	Вернадит	1,0
Глинозем, каолинит	13,0	Гетит	25,0
Кальцит, доломит	5,2	Гематит	4,0
Серпентинит	2,2	Магнетит	0,4
Магнетит	11,3	Кварц	36,6
Итого:	100,0	Итого:	100,0

Для руд Парнокского месторождения предложена технологическая схема, рекомендуемая в дальнейшем для проектирования предприятия. Принципиальные положения схемы следующие: - дробление в щековой дробилке с 300 до 50 мм; - 2 стадии промывки руды в промывочном барабане и горизонтальной мойке с последующим выделением отвальных шламов на спиральном классификаторе; - дробление промытого продукта в молотковой дробилке с предварительным обезвоживанием на грохоте и поверочным грохочением на ГСТ-42; - первая стадия мокрой магнитной сепарации в слабом поле, ММС1, песков классификатора; - измельчение магнитного продукта в шаровой мельнице до крупности 90 % класса – 0,074 мм с последующей мокрой

магнитной сепарацией в слабом поле, ММС2, и получением железного концентрата; - отсадка немагнитного продукта ММС1 с обезвоживанием продуктов обогащения и выделением после фильтрации марганцевого концентрата отсадки; - измельчение промпродукта отсадки в дробилке КИД до крупности -3+0 мм с последующей магнитной сепарацией в сильном поле в 2 стадии, ММС3 и ММС4, с получением марганцевого концентрата 2; - сгущение и фильтрация полученных концентратов. При обогащении железомарганцевой руды Парнокского месторождения со средними содержаниями марганца 24,4 %, железа 5,5 % по рекомендуемой схеме получены следующие технологические показатели: выход концентратов 52,3-67,9 %; содержание марганца в концентрате 33,6-50,9 %; извлечение марганца в концентрат 62-81 %; содержание железа в железном концентрате – 60-64 %, извлечение – 70-72 %. Запасы руд Парнокского месторождения составляют 36,5 млн. т.

Таким образом, перспективными месторождениями марганца в России являются Усинское и Парнокское месторождения.

Список литературы

1. Под общей редакцией член-корр. Л.А. Смирнова. Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. //Труды первой научно-технической конференции. 12-14 мая. Екатеринбург.2000. с.350.

2. Башлыкова Т.В.Обогатимость окисленных руд месторождений России. //Материалы второй Всероссийской научно-технической конференции. Красноярск. 2001. С. 102 – 103.

3. Федоров Ю.О., Кацер И.У., Коренев О.В. и др. Опыт и практика рентгенорадиометрической сепарации руд. //Известия ВУЗов. Горный журнал № 5.2005. С. 125 – 129.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА ХЛОРИНАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Морозов Ю.П.¹, Вальцева А.И.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

В данной статье рассматриваются методы повышения экологической безопасности хлоринации золотосодержащих руд посредством использования всех продуктов, которые получаются в ходе химических реакций. Комплексная технология позволит не только повысить эффективность хлоринации, но и обеспечит безопасность для окружающей среды.

Процесс хлоринации находит широкое применение в процессах извлечения золота из руд и минералов, в том числе труднообогатимых, так же ста-

рогодних хвостов флотационного обогащения. Однако, использование в процессе хлоринации агрессивного газа хлора и выброс в атмосферу электролизных газов водорода и кислорода оказывает пагубное воздействие на окружающую среду. Разработка технологии, которая позволила бы полезно использовать получающиеся в процессе хлоринации продукты является перспективным направлением совершенствования и повышения эффективности всего процесса.

Процесс хлоринации имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами, такими как цианирование, тиоцианатные методы, микробиологические и прочие: высокая скорость растворения, возможность получения богатых по золоту солянокислых растворов и относительная простота реализации.

Процесс хлоринации можно представить в виде составляющих его процессов. Структурная схема процесса хлоринации представлена на рис. 1.

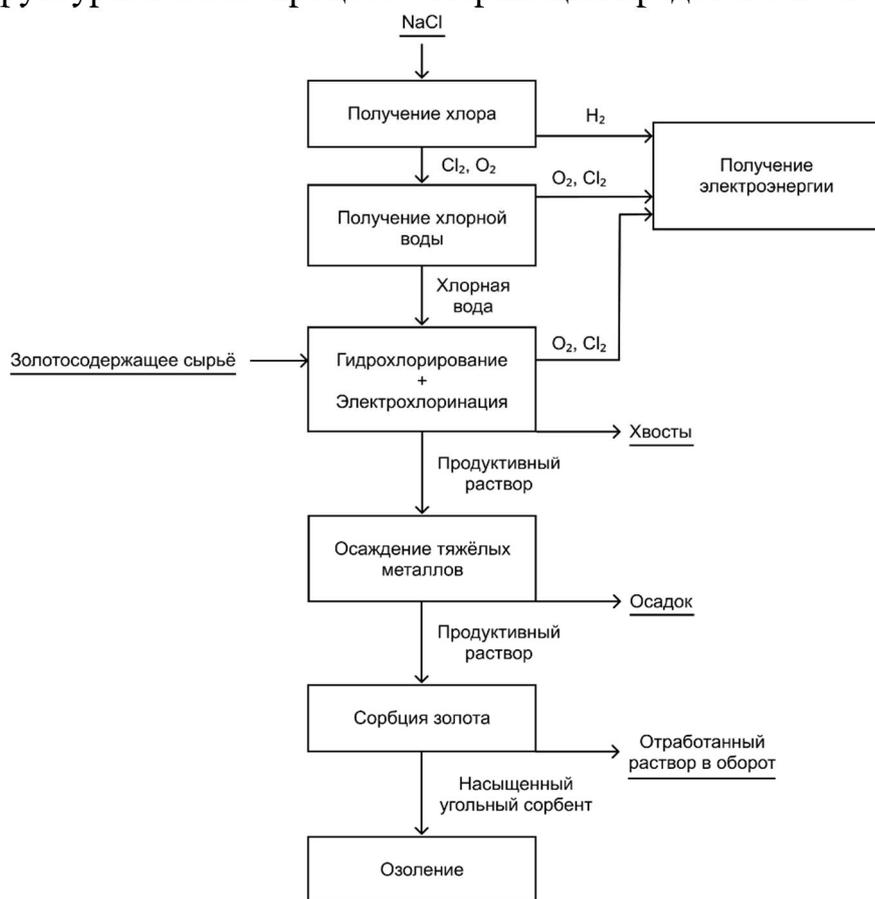


Рисунок 1 – Структурная схема процесса хлоринации

Приведенная на рисунке 1 схема включает получение газообразного хлора методом электролиза водных растворов в месте переработки золотосодержащего сырья, получение хлорной воды методом насыщения, растворение золота из сырья в массиве. Полученный таким образом продуктивный раствор направляется на избирательное осаждение ионов тяжелых металлов и далее в

операцию сорбции на уголь. Насыщенный золотом угольный сорбент подается на озоление и последующую плавку для получения золото-серебряного сплава.

Образующийся в процессе хлоринации католит, представляющий собой раствор NaOH и NaCl , может быть использован полезно для осаждения ионов тяжелых металлов из продуктивного раствора перед сорбцией золота, что в конечном итоге существенно повышает сорбционную емкость угля по золоту и извлечение золота из продуктивного раствора.

Не меньший интерес для разработки экологически чистой технологии представляет собой вопрос использования образующихся газообразных водорода и кислорода, а также и излишков газообразного хлора. Если выбросы водорода и кислорода не наносят существенного вреда окружающей среде, то хлор является высокотоксичным газом. В описываемой технологии предлагается использовать получающиеся при хлоринации газы для выработки электроэнергии, что позволит удешевить процесс переработки золотосодержащего сырья.

Водород является перспективным энергетическим топливом, так как имеет ряд преимуществ по сравнению с другими топливами: высокая низшая теплота сгорания, широкие пределы воспламенения и горения, высокая скорость распространения пламени и низкие энергии активации при горении в кислороде и воздухе. Эти характеристики выигрышно выделяют водород на фоне традиционных твердого и газообразных топлив.

Использование энергии водорода в паротурбинной установке может происходить путем сжигания водорода в кислороде или воздухе. В водородных энергетических циклах можно применять различные типы силовых установок – паровые, газовые или парогазовые установки. При этом существующие установки не нужно существенно модернизировать, а КПД таких установок может достигать 60 % [1].

При горении водорода образуется водяной пар, который является рабочим телом для паровых турбин, и позволяет реализовывать перепад энтальпий водяного пара [2].

Однако, процесс безопасного горения водорода требует серьезных расчетов, которые основаны на законах Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля и Клайпероно-Менделеева. Известно, что для полного сгорания 1 м^3 водорода требуется $2,38 \text{ м}^3$ воздуха. В результате процесса горения образуется 1 м^3 воды в виде пара и $1,88 \text{ м}^3$ азота. Существующая проблема недогоревшего водорода решается за счет его полного смешения с окислителем путем применения струйных форсунок в камере сгорания.

Важным параметром для безопасного водородного энергетического цикла является давление. Данные показывают, что с увеличением давления от 1,1 до 2,5 МПа происходит увеличение скорости сгорания водорода в 7 раз [3]. Скорость горения водорода также зависит от концентрации кислорода и

температуры и может колебаться в широких пределах – от 120 до 1000 см/сек, средняя скорость достигает 260 см/сек.

Скорости реакции горения водорода с воздухом при повышенном содержании кислорода обычно измеряют при температуре не выше 600 °С [4]. В [3-5] описывается диапазон давлений, при которых взрыв неизбежен, а также существует интервал давлений, при котором взрыва не будет. Расширенные диапазоны представлены на рис. 2. Поддержка давления в заданных интервалах обычно осуществляется с помощью компрессора.

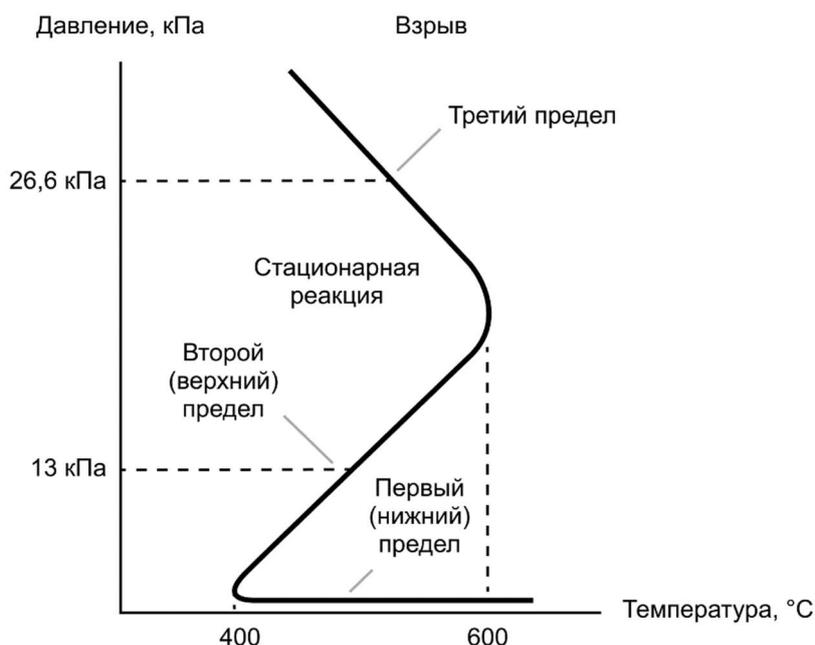


Рисунок 2 – Взрывные пределы для реакции водорода и воздуха с повышенным содержанием кислорода

Основываясь на рис. 2 можно сделать вывод, что при температуре выше 600 °С смесь взрывается при любых давлениях, а при температуре в районе 450-470 °С в диапазоне давлений 13-26 кПа не взрывается, что как раз дает возможность работы паротурбинных установок без значительной модернизации. Однако, для обеспечения безопасности процесса необходимо уделять особое внимание к охлаждению стенок камеры сгорания. Обычно предусматривается водяное охлаждение стенок камеры сгорания [2].

Представляется также перспективным сжигание в предлагаемом энергетическом цикле излишков хлора, которые не растворились в процессах получения хлорной воды и электрохлоринации. Реакция сжигания хлора также, как сжигания кислорода, носит цепной характер. При этом важно учитывать, что процесс горения хлора обеспечивается при 3-5 % избытке водорода от стехиометрического. Для расчета предельно допустимого давления данной газовой смеси было использовано следующее уравнение:

$$p = \frac{p_0 + VT}{T_0} + \frac{\Delta}{1 - \alpha\Delta}, \quad (1)$$

где p_0 – атмосферное давление; V – удельный объем газообразных продуктов взрыва; T – температура взрыва, К; T_0 – начальная температура взрыва, равная 273 К; Δ - поправочный коэффициент, равный 0,025; α – поправочный коэффициент избытка воздуха, определяемый следующим справочным значением: $\alpha = 0,001$ [6]. В результате расчетов было выведено детонационное давление – 18,2 МПа. Данное значение является недостижимым в технологии, поэтому дожигание излишков хлора является безопасным с точки зрения возникновения взрыва.

Современные энергетические установки для водородной энергетики являются достаточно компактными и состоят из следующих узлов: смесительных элементов с запальниками, камеры сгорания, камеры испарения и контрольно-измерительной аппаратуры. На рис. 3 представлена модель подобной установки.

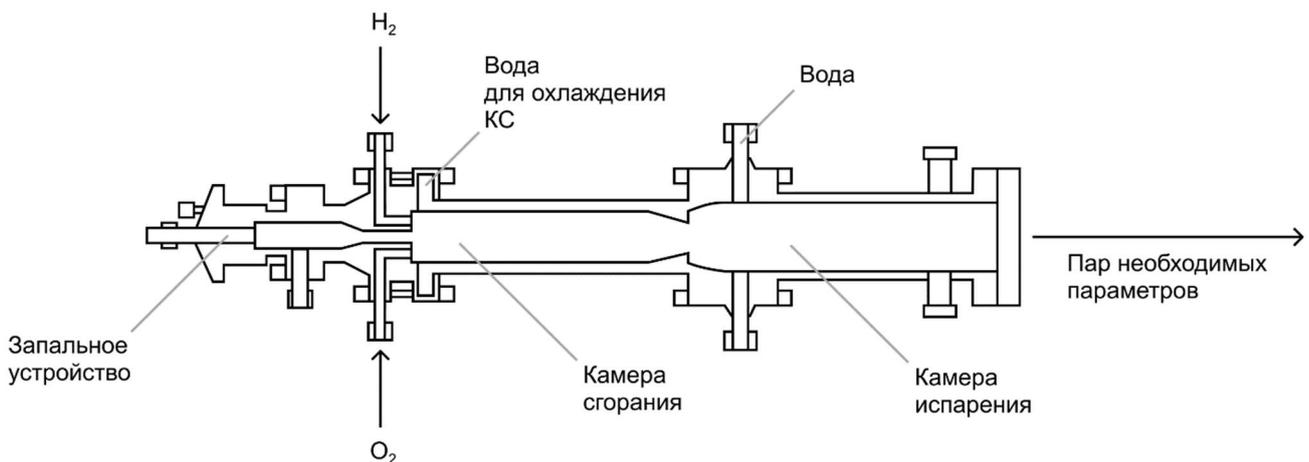


Рисунок 3 – Водородно-кислородный парогенератор

Паровые турбины, подключаемые к парогенератору, имеют запас по номинальной максимальной мощности примерно 10 % и могут быть использованы для срабатывания энергии водяного пара, полученного в процессе сжигания газообразных продуктов хлоринации. Принципиальная схема станции представлена на рис. 4.

Отработавший в турбине пар отправляется в конденсатор, где охлаждается и превращается в конденсат, который далее можно использовать для технического водоснабжения. Получаемая электроэнергия может быть использована для собственных нужд, а также может выдаваться в сеть.

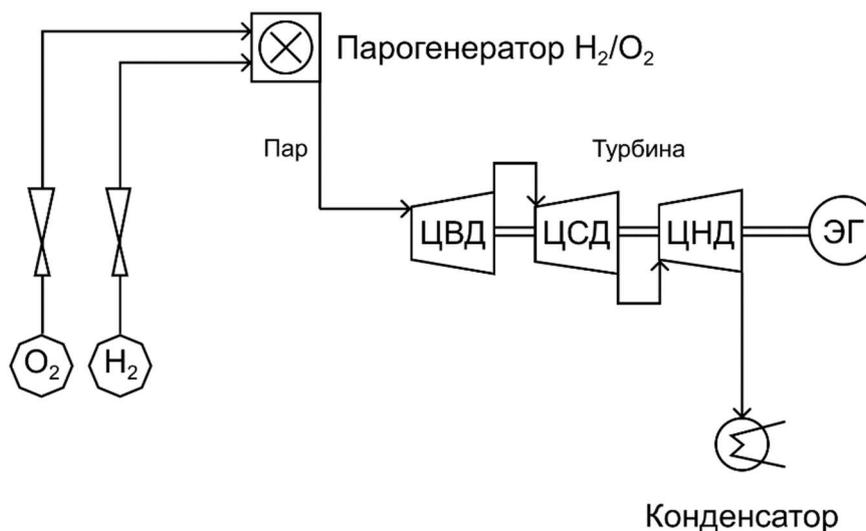


Рисунок 4 – Принципиальная схема станции:

ЦВД – цилиндр высокого давления турбины; ЦСД – цилиндр среднего давления;
ЦНД – цилиндр низкого давления

Таким образом реализация подобного комплексного процесса позволит снизить себестоимость переработки сырья и нагрузку на окружающую среду.

Список литературы

1. Аминов Р.З., Егоров А.Н. Исследование процессов сгорания водорода в кислородной среде // Физика высоких температур, 2018. - №5(56). С. 775-781.
2. Мальшенко С.П. Исследования и разработки ОИВТ РАН в области технологий водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология, 2011. - №3 (95). – С. 10 – 34.
3. Lédé J., Lapique F., Villermaux J. Production of Hydrogen by Direct Thermal Decomposition of Water // Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Т. 8. No 9. Pp. 675-680.
4. Лейдлер К. Кинетика органических реакций // К. Лейдлер. М: Мир, 1966. 352 с.
5. Combustion regimes of hydrogen-based mixtures in gas-fueled reciprocating engines / M.F. Ivanov, A.D. Kiverin, A.E. Smygalina // Advances in nonequilibrium processes: plasma, combustion, and atmosphere / ed. by A.M. Starik, S.M. Frolov. — М.: TORUS-PRESS. — P. 184-190.
6. Расчет процессов горения и взрыва: учебное пособие / В.А. Портола, Н.Ю. Луговцова, Е.С. Торосян; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 108 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ

Коваленко Е.Г.

Институт «Якутнипроалмаз» АК «АЛРОСА» (ПАО), г. Мирный, Россия

Одним из перспективных путей повышения выпуска мелких классов алмазов на предприятиях АК «АЛРОСА» является интенсификация и оптимизация процессов флотации и пенной сепарации. В классе крупности $-3+0,5$ мм концентрируется до 40-45 % общего количества алмазов в руде, что составляет около 15 % от стоимости товарной продукции. Потери алмазов в этом классе крупности достигают 20 %. В 2021 г. рост производства алмазов достигнут за счет увеличения производства на переделах пенной сепарации на 14 обогатительной фабрике Айхальского ГОКа. С процессами пенной сепарации связаны и главные перспективы увеличения производства технических алмазов на предприятиях АК «АЛРОСА» в настоящее время.

Снижение потерь трудно извлекаемых алмазов достигается путем повышения их флотируемости за счет комплексного решения задач удаления гидрофилизирующих покрытий, разработки, применения адгезионно активных и устойчиво закрепляющихся собирателей и выбора оптимального реагентного и температурного режима в процессах подготовки исходного питания, пенной сепарации и кондиционирования оборотной воды. Решение поставленных задач было невозможно без научного обоснования и выбора температурного и реагентного режима флотационного обогащения алмазосодержащих кимберлитов, включая операции кондиционирования пульпы и воды в цикле процессов пенной сепарации с применением реагентной, тепловой и электрохимической обработки (рис. 1).

Для решения данной проблемы были проведены научные исследования с применением современных методов, таких как ИК, УФ, РФЭС и ОЖЕ-спектроскопия кимберлитов и минеральных образований на поверхности алмазов, твердой фазы оборотных вод. Применены методики термодинамических расчетов равновесий в исследуемых водных системах при повышенных температурах. Использован визиометрический анализ фазового состава реагентов-собирателей. Проведены измерения смачиваемости и флотируемости алмазов. Апробация разработанных реагентов и температурных режимов, способов кондиционирования оборотных вод проведена на автоматизированной установке пенной сепарации и в промышленных условиях на обогатительных фабриках № 3 и № 14 АК «АЛРОСА».

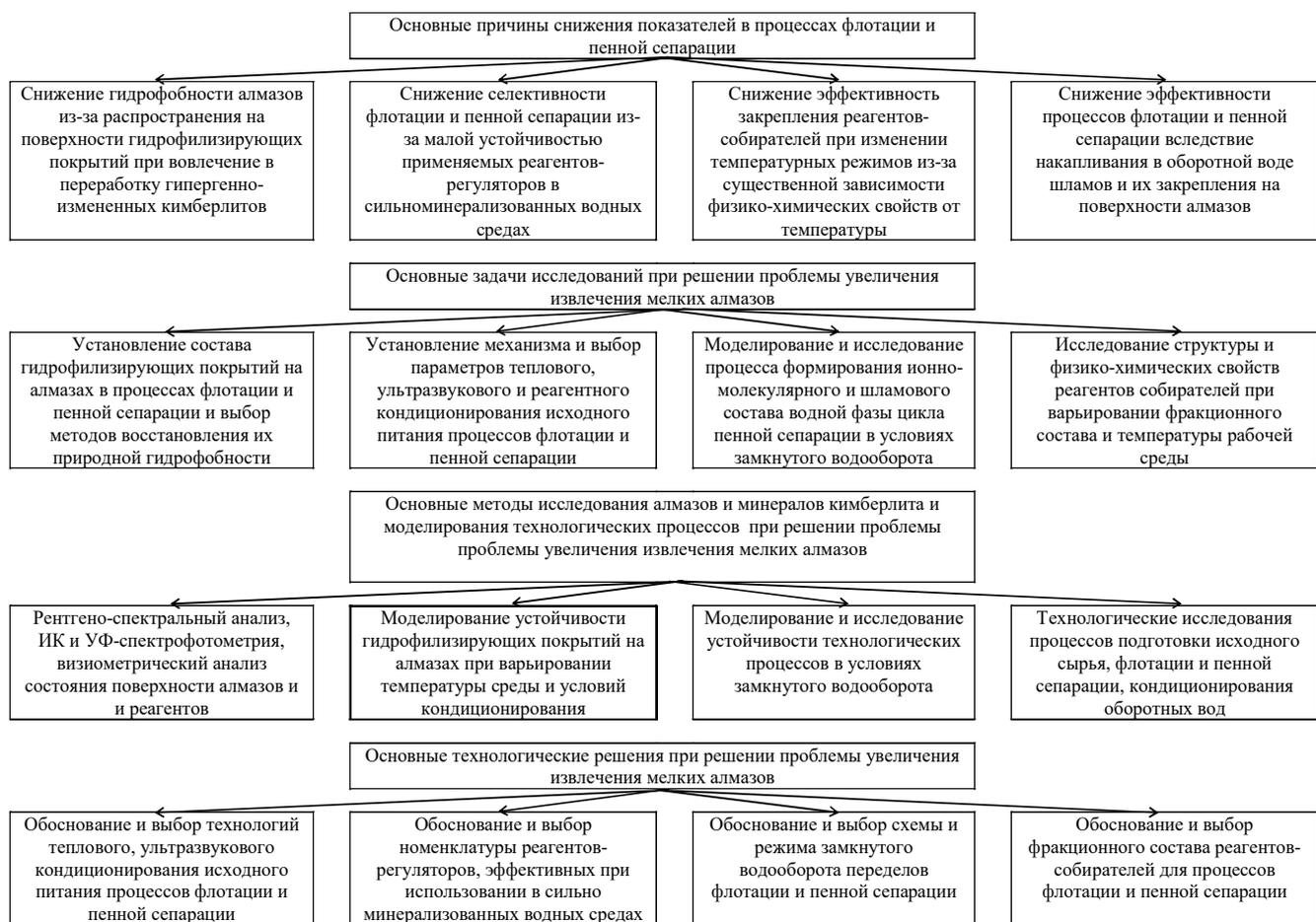


Рисунок 1 – Анализ и выбор путей решения проблемы увеличения извлечения мелких алмазов процессами флотации и пенной сепарации

В процессе научных исследований была разработана методология определения причин гидрофиллизации и выбора технологий восстановления природной гидрофобности мелких алмазов, заключающаяся в определении по данным сканирующей электронной микроскопии элементного состава поверхностных образований, расчете массовых долей базовых минеральных групп (отличающихся генезисом, механической и химической устойчивостью), выборе совокупности физических, физико-химических и реагентных методов кондиционирования водно-минеральных систем в циклах флотации и пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов.

Установлена определяющая роль рыхлых минеральных образований в гидрофильных покрытиях на поверхности алмазов. Показано, что эти покрытия находятся в динамическом равновесии со шламами, содержащимися в водной фазе пульпы. Подтвержден механизм механического удаления рыхлых минеральных образований с поверхности алмазов при взаимодействии минеральных зерен в условиях турбулизации среды или в процессе оттирки в пульпе высокой плотности вплоть до их полного диспергирования. Отмечена

особенность механизма гидрофилизации, заключающаяся в протекании процесса закрепления тонкодисперсных слоистых алюмосиликатов на гидрофобной поверхности алмазов.

Методом термохимического моделирования были определены условия техногенной гидрофилизации алмазов кристаллизующимися минералами карбонатного и силикатного состава, образующимися из пересыщенных водных фаз технологических процессов при повышенных температурах в условиях термического кондиционирования и выбор условий растворения и предотвращения образования пленочных гидрофилизирующих покрытий в условиях комбинированного применения термического и электрохимического кондиционирования водно-минеральных систем. Результатами расчетов и экспериментальных исследований обосновано применение и определены параметры процесса электрохимического кондиционирования оборотной воды, обеспечивающего повышение эффективности очистки поверхности алмазов в операции пенной сепарации при применении технологии тепловой обработки, обеспечивающей термохимическое разрушение и растворение гидрофилизирующих образований на поверхности алмазов, достигаемые за счет снижения концентрации ионов кальция и карбоната, а также смещения рН среды в кислую область.

На основании экспериментальных исследований методами измерения краевых углов смачивания и беспенной флотации дано обоснование рациональной совокупности методов кондиционирования водно-минеральных систем для очистки и предотвращения образования на поверхности алмазов гидрофилизирующих покрытий, включающей термомеханическое и термохимическое удаление рельефных и пленочных карбонатных покрытий, механическую очистку от шламов с непрерывным удалением шламовых образований из водной фазы, кондиционирование водной фазы реагентами-диспергаторами шламов и декристаллизаторами, а также электрохимическое кондиционирование оборотной воды.

Вскрыт механизм закрепления шламовых покрытий на алмазах и дано новое научное обоснование разрушения гетерофазных систем алмаз – поверхностное шламовое минеральное образование при использовании термохимического и ультразвукового кондиционирования пульпы, обеспечивающего гидрофобизацию поверхности алмазов и повышение показателей пенной сепарации алмазов.

Определены причины высокой эффективности сочетания процессов теплового кондиционирования пульпы и электрохимического кондиционирования оборотной воды для восстановления природной гидрофобности алмазов и повышения интенсивности закрепления собирателя, заключающиеся в усилении термохимического механизма растворения пленочных покрытий с поверхности алмазов.

Установлены новые зависимости и закономерности изменения фазового состава собирателя при смешивании мазута и дегазированной нефти, заключающиеся в растворении асфальтенов в низкомолекулярных фракциях нефти, а парафинов – в среднемoleкулярных фракциях мазута. Показано, что протекающее одновременно с процессом взаиморастворения различных фракций образование тонкодисперсных и коллоидных растворов высокомолекулярных компонентов нефтепродуктов увеличивает их адгезионную активность и приводит к увеличению собирательных свойств компаундов на основе мазута Ф-5 и Маччобинской нефти.

Разработана модель и установлены закономерности массопереноса водной фазы в цикле пенной сепарации при варьировании степени замыкания схемы водооборота, определяющие скорость и предельный уровень нарастания минерализации оборотной воды и увеличения остаточных концентраций реагентов и шламов, являющихся причиной снижения извлечения алмазов. Результаты моделирования и экспериментальной проверки процесса соле-накопления показали, что замыкание схемы водооборота от 60 до 90 % обуславливает нарастание минерализации оборотной воды на 50 %, увеличивает остаточные концентрации реагентов на 25-40 %, ведет к росту концентрации шламов в водной фазе технологического процесса на 180 %. Установлено, что снижение извлечения алмазов на 8 % при увеличении доли оборотной воды от 85 до 90 % обусловлено отрицательным влиянием шламов. Показано, что оптимальная степень замыкания водооборота при действующей системе осветления оборотных вод составляет 85 %.

Определен оптимальный температурный режим подготовки питания к процессу пенной сепарации мелких классов алмазов, включающий тепловую обработку алмазосодержащего концентрата острым паром при температуре пульпы 80-85 °С, кондиционирование с реагентами и флотацию в пенном сепараторе при 45-50 °С, подачу в операции кондиционирования и флотации оборотной воды и пенную сепарацию при температуре 14-24 °С. Показано, что выбранный режим предполагает использование накопленного в операции тепловой обработки при 85 °С тепла для поддержания необходимых температур в операциях кондиционирования с реагентами (более 30 °С) и непосредственно в процессе пенной сепарации (более 18 °С).

Результатами полупромышленной и промышленной апробации показана эффективность комбинированной технологии кондиционирования исходного питания, новых реагентных режимов и схем замкнутого водооборота в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов, обеспечивающих повышение извлечения технических алмазов на 3-5 %. Разработанные технологические режимы флотационного обогащения мелких классов алмазосодержащих руд с применением комбинированной тепловой и электрохимической обработки пульпы и воды, новых реагентов-собирателей, диспергаторов и регуляторов, а также режимы оборотного водоснабжения были испытаны в промышленных условиях и внедрены на обогатительных фабриках № 3 и № 14

«АК «АЛРОСА». Достигнутый и ожидаемый экономический эффект от внедрения разработок составляет 196,8 млн. руб. в год.

Список литературы

1. Двойченкова Г. П., Коваленко Е. Г., Комарова Н. И. Моделирование и исследование поверхностных свойств алмазов при использовании электрохимически модифицированных минерализованных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №5. – С.42-47.
2. Коваленко Е. Г., Двойченкова Г. П., Поливанская В. В. Обоснование применения метода тепловой обработки для повышения эффективности процесса пенной сепарации алмазов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 6. – С. 158–164.
3. Коваленко Е. Г. Моделирование и оптимизация замкнутого водооборота в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов // В сборнике: Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения - 2021). Владикавказ, 2021. – С. 328-332.
4. Коваленко Е. Г., Двойченкова Г. П. Применение теплового кондиционирования в процессе пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов // Горный журнал. – 2022. – № 8. – С. 41-47.
5. Двойченкова Г. П., Коваленко Е. Г., Тимофеев А. С., Подкаменный Ю. А. Повышение эффективности пенной сепарации алмазосодержащего материала за счет комбинированной очистки поверхности алмазов от шламовых гидрофилизирующих покрытий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. – № 10. – С. 20-38.
6. Морозов В. В., Коваленко Е. Г., Двойченкова Г. П., Чуть-Ды В.А. Выбор температурных режимов кондиционирования и флотации алмазосодержащих кимберлитов компаундными собирателями // Горные науки и технологии. – 2022. – Т. 7. – № 4. – С. 287-297.
7. Морозов В. В., Двойченкова Г. П., Коваленко Е. Г., Тимофеев А. С. Обоснование степени замыкания водооборота в цикле пенной сепарации алмазосодержащих кимберлитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 12. – С. 4-19.

УДК:622.7

ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ*

Морозов В.В., Двойченкова Г.П., Чантурия Е.Л., Тимофеев А.С., Лезова С.П.
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00020,
<https://rscf.ru/project/21-17-00020/>*

Для снижения потерь алмазов с вышеуказанными свойствами разработана технология модифицирования их спектрально-кинетических характеристик за счет селективного закрепления на их поверхности композиций люминофоров [1]. Технология обработки алмазосодержащего материала предполагает использование специально подобранных люминофоров в органической

жидкости, селективно закрепляющихся на поверхности алмазов и приближающих спектрально-кинетические характеристики не извлекаемых кристаллов к значениям, обеспечивающим их извлечение в действующих схемах РЛС при стандартных настройках сепараторов [2].

Важным условием эффективности разрабатываемой технологии является образование устойчивого агрегата люминофор – органическая жидкость – алмаз, которое протекает по механизму гидрофобных взаимодействий в полярной среде [3]. Не менее важным требованием к выбираемому органическому коллектору является обладание им приемлемыми спектральными характеристиками, не препятствующими достижению задачи направленного модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов за счет закрепившихся люминофоров.

Анализ кривых спектрального распределения мощности люминесцентного излучения показал, что максимум излучения исследованных органических жидкостей лежит в диапазоне длин волн 470 – 600 нм (рис. 1) и практически полностью соответствует разрешенному диапазону (350-550 нм) частот детекторов светового излучения РЛС [4].

Результаты измерений спектральных характеристик на УФ – спектрометре HSP-350UV показали, что интенсивность сигнала рентгенолюминесценции исследованных органических коллекторов, отнесенная к единице массы, в 20-50 раз меньше, чем у неорганических люминофоров. Учитывая фактическое соотношение люминофоров и коллектора в композиции (1:10 - 1:20), интенсивности сигнала от коллектора и люминофора вполне сравнимы. Суммарный сигнал необходимо рассчитывать, как сумму сигналов от алмаза, коллектора и люминофора.

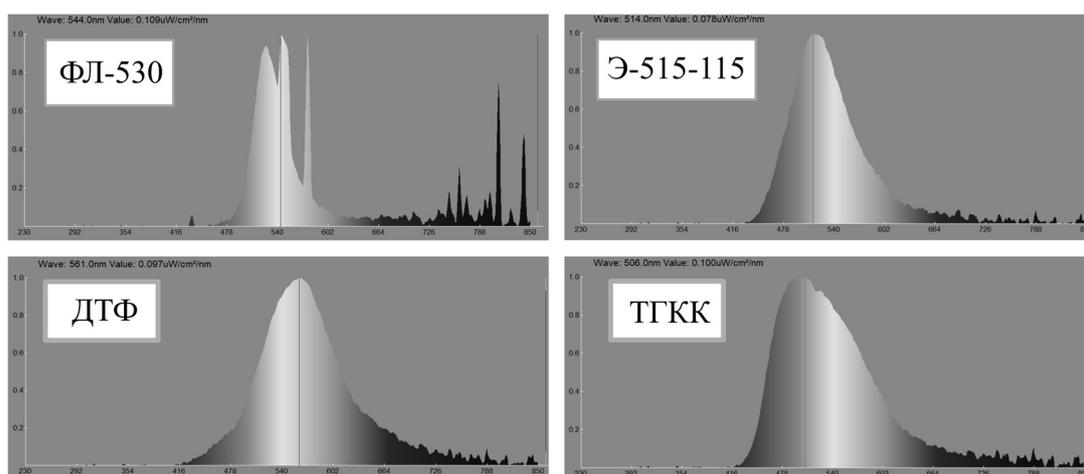


Рисунок 1 – Спектры люминесценции неорганических люминофоров (ФЛ-530 и Э-515-115) и органических коллекторов (ДТФ – дизельная техническая фракция; ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга), где: по оси абсцисс – длина волны, нм, по оси ординат – интенсивность свечения, относительная

Измерение спектрально-кинетических характеристик люминофорсодержащих композиций проводилось для смеси 5 мкл органического коллектора и 0,5 мг неорганического люминофора, что соответствовало массе композиции, закрепляющейся на алмазе крупностью 3 мм и покрывающей поверхность на 15%.

Анализ кинетических кривых исследованных органических коллекторов показывает, что форма их сигнала рентгенолюминесценции характеризуется присутствием выраженной амплитуды быстрой компоненты ($A_{БК}$), слабо выраженной медленной компонентой ($A_{МК}$), и существенно отличается от соответствующей характеристики природного алмаза.

Степень отклонения формы сигнала рентгенолюминесценции коллекторов относительно сигнала природного алмаза весьма велика ($Dv=6-8$ по шкале 1–14). Для большинства органических коллекторов характерны предельно-низкие значения свертки сигнала (Sv), удовлетворительные значения постоянной времени затухания (τ_3) и отмечено существенное превышение соотношения амплитуд быстрой и медленной компонент (K_A) относительно верхней границы рабочего диапазона (табл. 2).

Форма сигнала рентгенолюминесценции композиции неорганического люминофора и органического коллектора в различной степени близка к форме сигнала природного алмаза (рис. 2). Степень отклонения формы сигнала рентгенолюминесценции коллекторов относительно сигнала природного алмаза невелика ($Dv=2-4$ по шкале 1–14).

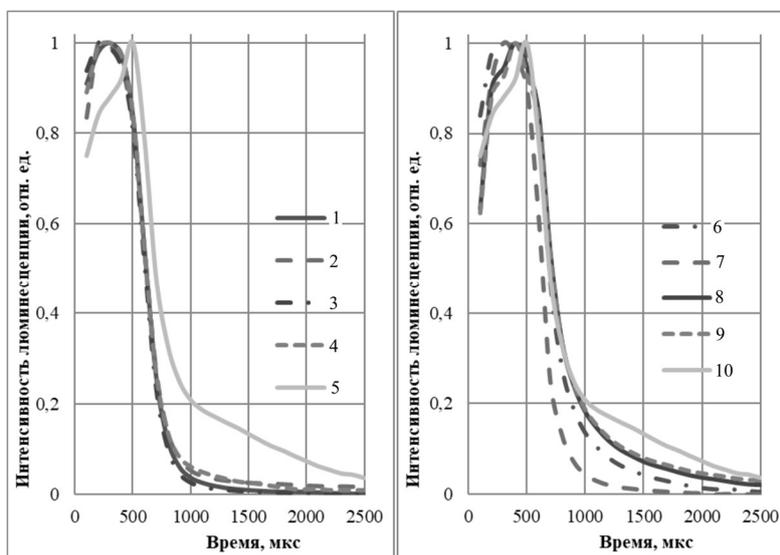


Рисунок 2 – Нормированные сигналы рентгенолюминесценции органических коллекторов (1 - ТГКК; 2 - ДТФ; 3 - топливо судовое; 4 - вакуумный газойль; 5 – природный алмаз) и неорганических люминофоров на основе сульфидов цинка в органических коллекторах (6 - ФК-110 в ДТФ, 7 - Э-515 в ДТФ; 8 - ФК-110 в ТГКК, 9 - Э-515 в ТГКК; 10 - природный алмаз)

Таблица 1 – Значения спектрально-кинетических характеристик органических коллекторов

№	Состав органического коллектора	Sv	τ_3 , мс	A _{МК} , мВ	A _{БК} , мВ	K _A	Результат идентификации
1	ДТФ	0,05	0,8	95	1742	13.0	Не обнаружен
2	ТГКК	0,07	0,8	144	1959	10,4	Не обнаружен
3	ТГК+ДТФ (4:1)	0,06	0,8	125	1849	11.0	Не обнаружен
4	Машинное масло	0,06	1	64	1677	17.8	Не обнаружен
5	Флотский мазут Ф-5	0,1	1	178	2765	13.2	Не обнаружен
6	Уникол С1	0,06	1	123	1958	12.0	Не обнаружен
7	Керосин	0,06	-	≤50	1737	≥50	Не обнаружен
8	Дизельное топливо летнее	0,06	-	≤50	1153	≥50	Не обнаружен
9	Вакуумный газойль	0,03	0,8	175	3481	17.5	Не обнаружен
10	Вакуумный газойль – (гидроочищенный)	0,1	1,2	165	2810	14.4	Не обнаружен
11	Топливо судовое ДМА	0,06		132	2343	14.2	Не обнаружен
12	Петролатум	0,09	1	127	2669	17.3	Не обнаружен
	Разрешенные значения настроек сепаратора	0,1-1	0,1-10	≥100	-	0,5-12	

Анализ результатов показывает, что в наименьшей степени негативное влияние на спектрально-кинетических характеристики люминофорсодержащих композиций будут оказывать тяжелый газойль каталитического крекинга и его смесь с дизельной технологической фракцией, для которых изначально характерны приемлемые значения параметра K_A (табл. 2).

Основной целью исследований являлся выбор органических коллекторов с высокой экстракционной способностью к люминофорам и адгезионной активностью к алмазам. Методика исследований включала обработку люминофоров в водных растворах и извлечение масляной фазой после экстракции или закрепления на границе раздела фаз масло-вода. Были исследованы люминофоры различного состава, включая алюминаты стронция (АС-4, АС-8), ортосиликат (ФЛ-530) и сульфиды цинка и кадмия (ФК-110, Э-515-115, Р-530, ФК-1, ФК-2), пригодные для использования в люминофорсодержащих композициях для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов [5].

При проведении исследований использовалась специальная установка, включающая узлы подачи органической жидкости и транспортной воды, сбора сфлотированных фракций. В рабочей зоне установки происходило закрепление люминофоров или алмазов на каплях коллектора, их всплывание и вынос всплывших агрегатов капель коллектора с люминофорами или алмазами потоком транспортной воды в зону разгрузки, разгрузку в емкость с фильтрующей перегородкой.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что наилучшей экстракционной способностью по отношению к исследованным люминофорам (среднее извлечение более 70%) обладают ДТФ, ТГКК, компаунд ТГКК и ДТФ, мазут Ф-5, вакуумный газойль. Наиболее олеофильными люминофорами (среднее извлечение более 75%) являются ФК-110, Э-515-115, Р-530, ФК-1; ФК-2. Люминофор ФЛ-530 менее олеофилен, чем люминофоры на основе сульфидов и селенидов цинка и кадмия, но существенно более олеофилен, чем алюминаты стронция.

Аналогичным образом была определена склонность органических коллекторов к адгезионному взаимодействию с алмазами. Комплексная оценка эффективности коллекторов проводилась по величине коэффициента K_3 , рассчитываемого как сумма извлечения природных алмазов (ε_A) и среднего извлечения исследованных люминофоров (ε_L) за минусом извлечения кимберлита (ε_K), умноженного на коэффициент, учитывающий влияние извлекаемого кимберлита на затраты на доводку концентрата ($K_3 = 1,5$):

$$K_3 = \varepsilon_A + \varepsilon_L - K_3 * \varepsilon_K$$

С учетом спектральных и оптических характеристик для дальнейших исследований были рассмотрены следующие коллекторы: ДТФ, ТГКК, компаунд ТГКК+ДТФ (табл. 2, K_3 более 140).

Таблица 2 – Извлечение алмазов и кимберлита органическими коллекторами и значения критерия эффективности

№	Минералы→	Люминофоры (среднее), %	Алмазы природные, %	Кимберлит, %	Критерий эф- фективности K_3
	Коллекторы↓				
1	ДТФ	71.1	76.1	2.8	143.0
2	ТГКК	73.3	77.5	3.0	146.3
3	ТГКК+ДТФ	74.5	79.5	3.1	149.3

Реагент модификатор спектрально-кинетических характеристик алмазов применялся в виде эмульсии люминофорсодержащей композиции (люминофоры в органическом коллекторе) в водном растворе реагентов – регуляторов (ПАВ и диспергаторов). В составе люминофорсодержащей композиции применены неорганические люминофоры на основе ортосиликата и сульфида цинка Э-515-115-Г4 и ФЛ-530-Г3 с повышенной олеофильностью, достигаемой путем их гидрофобизации [6].

Эксперименты на пробах алмазов и кимберлита с использованием сепаратора «Полюс-М» показали, что применение реагентов-модификаторов с рекомендованным составом люминофоров и выбранных органических коллекторов обеспечивает приобретение слабо и аномально люминесцирующими алмазами характеристик, достаточных для их извлечения в концентрат рентгенолюминесцентной сепарации (табл. 3).

Таблица 3 – Тестирования реагентов – модификаторов с гидрофобизированными люминофорами для обработки слабо (сл) и аномально (а) люминесцирующих алмазов

№	Состав композиции	Минерал	Sv	τ_z , мс	АМК, мВ	А _{БК} - А _в , мВ	К _А	Извлечение, %
1	Без использования люминофоров	Алмаз (сл)	0.15	4.3	120	564	5.7	40
		Алмаз (а)	-	0.1	Не изм.	1022	≥50	20
		Кимберлит	-	-	Не изм.	Менее 50	-	0.5
2	Э-515-115 + ДТФ	Алмаз (сл)	0.25	2.4	231	1345	7.7	75
		Алмаз (а)	0.11	0.4	59	1332	13.8	60
		Кимберлит	-	-	Не изм.	156	-	0.6
3	Э-515-115-Г5 + ТГКК + ДТФ (МЛА-3)	Алмаз (сл)	0.25	2.4	275	1122	5.1	90
		Алмаз (а)	0.17	0.6	167	1499	10.0	85
		Кимберлит	-	-	Не изм.	Менее 50	-	0.7
4	ФЛ-530-Г3 + антрацен + ДТФ (МЛА-2)	Алмаз (сл)	0.22	1.6	296	1336	5.5	60
		Алмаз (а)	0.11	0.4	209	1332	7.4	85
		Кимберлит	-	-	Не изм.	Менее 50	-	0.7
5	ФЛ-530-Г3 + ТГКК + ДТФ (МЛА-1)	Алмаз (сл)	0.22	1.6	329	1216	4.7	80
		Алмаз (а)	0.17	0.6	275	1469	6.3	90
		Кимберлит	-	-	Не изм.	Менее 50	-	0.9

А_в - амплитуда быстрой компоненты воздуха (фон)

Выбранные реагенты модификаторы были апробированы на смесях природных алмазов с кимберлитом. По результатам проведенных исследований предложены составы реагентов-модификаторов, предназначенные для улучшения спектрально-кинетических характеристик алмазов различных типов. Реагенты МЛА-1 и МЛА-2 на основе гидрофобизированного люминофора ФЛ-530-Г3 (табл. 3) предназначены для модифицирования характеристик аномально-люминесцирующих алмазов путем существенного усиления медленной компоненты сигнала рентгенолюминесценции. Реагент МЛА-3 на основе гидрофобизированного люминофора Э-515-115-Г5 (табл. 3) эффективен для модифицирования характеристик слабо люминесцирующих алмазов. Полученные результаты позволили рекомендовать органические коллекторы на основе тяжелого газойля каталитического крекинга и дизельной технической фракции для применения в составе реагентов-модификаторов для обработки алмазосодержащего материала в промышленных схемах рентгенолюминесцентной сепарации.

Список литературы

1. Чантурия В.А., Двойченкова Г. П., Морозов В. В., Ковальчук О. Е., Подкаменный Ю. А., Яковлев В. Н. Исследование механизма и выбор режимов селективного закрепления люминофорсодержащей эмульсии на алмазах // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2020. - № 1. - С. 104–113.
2. Чантурия В.А., Морозов В. В., Двойченкова Г. П., Тимофеев А. С. Обоснование состава люминофорсодержащей композиции для модифицирования спектрально-кинетических характеристик алмазов в схемах рентгенолюминесцентной сепарации // Обогащение руд. - 2021. - №4. – С. 27–33.

3. Morozov, V.V., Chanturia, V.A., Dvoichenkova, G.P., Chanturia, E.L. Hydrophobic Interactions in the Diamond–Organic Liquid–Inorganic Luminophore System in Modification of Spectral and Kinetic Characteristics of Diamonds. *Journal of Mining Science*, 2022, 58(2), pp. 257–266.

4. Mironov V. P., Emelyanov A. S., Shabalin S. A., Bubyр E. V., Kazakov L. V., Martynovich E. F. X-Ray luminescence in diamonds and its application in industry. XVII International Conference on Luminescence and Laser Physics – LLPh – 2019, Proc. 2392, -2021. –С. 020010-1–020010-23.

5. Chanturia, V.A., Morozov, V.V., Dvoichenkova, G.P., Chanturia, E.L., Podkamenny, Y.A. Modification of Diamond Spectrum Pattern Using Luminophore-Containing Agents with Zinc and Cadmium Chalcogenides. *Journal of Mining Science*, 2022, 58(4), pp. 599–609.

6. Morozov, V.V., Chanturia V.A. Dvoichenkova, G.P., Chanturia E.L. Stimulating Modification of Spectral and Kinetic Characteristics of Diamonds by Hydrophobization of Luminophores // *Journal of Mining Science*. -2021. -57. - 5, pp. 821 – 833.

УДК 622.765

РЕЗУЛЬТАТЫ СТЕНДОВЫХ ИСПЫТАНИЙ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТОВ, АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МАЗУТУ ФЛОТСКОМУ

Двойченкова Г.П.¹, Коваленко Е.Г.³, Морозов В.В.², Чуть-Ды В.А.³, Тимофеев А.С.¹

¹ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

²ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва, Россия

³Институт «Якутнипроалмаз» АК «Алроса» (ПАО), г. Мирный, Россия

Лабораторные сравнительные испытания по определению собирательных свойств опытных образцов реагентов, альтернативных мазуту флотскому Ф-5 в качестве собирателей для процесса пенной сепарации алмазосодержащего материала выполнены в лаборатории флотационных методов обогащения и осветления оборотных вод (далее – ЛФМО и ООВ) института «Якутнипроалмаз АК «АЛРОСА» с использованием опытного пенного сепаратора.

В перечень образцов для стендовых испытаний по пенной сепарации, включены образцы промышленных реагентов и образцы модифицированных реагентов-компаундов на основе мазута флотского Ф-5 производителя ООО «Бологоенфепродукт», содержащие регулярные технологические добавки.

Испытания проводились на установке пенной сепарации, расположенной в лаборатории ФМО и ООВ института «Якутнипроалмаз». Сепаратор работал в стабильном режиме с автоматическим регулированием подачи воды и воздуха (рис. 1).



Рисунок 1 – Пенный сепаратор подготовлен к работе

В качестве предметов исследований использованы безалмазная проба кимберлита крупностью $-2+0,5\text{мм}$ (рис. 2, а) и алмазные кристаллы крупностью $-1,8+1,5\text{ мм}$ исходного питания пенной сепарации ОФ №12 Удачнинского ГОКа (рис. 2, б).

Все работы, связанные с проведением экспериментов, разборкой алмазосодержащих продуктов выполнялись сотрудниками лаборатории ФМО и ООВ.



а



б

Рисунок 2 – Исходный кимберлитовый материал (а) и алмазы(б)

Эксперименты проведены в две серии:

1 серия включала эксперименты с использованием образцов реагентосборателей, обеспеченных необходимыми нормативными документами с

возможностью их поставки в промышленном масштабе и которые по фракционному составу и эксплуатационным характеристикам соответствовали или близки к соответствующим показателям мазута флотского Ф-5 «Бологоенфептепродукт».

2 серия включала эксперименты с использованием компаундов -модифицированных реагентов собирателей на основе мазута флотского Ф-5 производителя ООО «Бологоенфептепродукт» с помощью регулярных технологических добавок.

В соответствии с условиями методики исследований были рассчитаны показатели селективности для наилучших образцов реагентов, установленных по результатам пенной сепарации, и проведено сравнение с аналогичными показателями для базового реагента – мазута флотского Ф-5

Результаты выполненных экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные технологические показатели пенной сепарации

№	Реагент	Извлечение алмазов в концентрат, %	Масса кимберлита в концентрате, г	Выход кимберлита в концентрате, %	Селективность, %
Серия 1					
1	Ф-5 исх. мазут	87,5	0,515	1,7	85,29
13	Вакуумный газойль	92,5	1.651	5,5	85,35
14	Топливо печное темное	87,5	1.210	4,0	82,3
15	Топливо судовое ДМА	92,5	0,327	1,1	91,07
17	КСМ-1 (опытный образец)	90,0	1,8	6,0	82,2
18	КСМ-2 (опытный образец)	95,0	1.5	5,0	88,5
Серия 2					
4	Ф-5 исх. мазут	79,4	0,516	1,7	77,19
5	Ф-5 +10% диз. фракции	81,7	0,582	1,9	79,23
6	Ф-5+14% диз. фракции	83,9	0,889	2,9	80,13
7	Ф-5 +18% диз. фракции	80,0	0,669	2,4	76,80

Результатами стендовых испытаний установлено, что **в первой серии** экспериментов среднее (базовое) извлечение алмазов с использованием мазута флотского Ф-5 составило 87,5%. Максимально приближенные средние значения извлечения алмазов с использованием опытных промышленно выпускаемых реагентов установлены у следующих образцов:

1. Вакуумный газойль (ВГ) (извлечение 92,5%).
2. Топливо печное темное (извлечение 87,5%).
3. Топливо судовое ДМА (извлечение 92,5%).

Хорошие результаты показали опытные реагенты типа КСМ (извлечение 90 %), однако для объективной оценки их собирательной способности требуется дополнительное количество экспериментальных исследований.

Результатами анализа данных, полученных в серии 2 экспериментальных исследований, установлено, что наибольшей селективностью, превосходящей аналогичный показатель для базового реагента-мазута флотского Ф-5, характеризуются:

Ф-5 10 % (разбавление мазута дизельной фракцией 10 %);

Ф-5 14 % (разбавление мазута дизельной фракцией 14 %).

Выводы:

Результатами пенной сепарации проб альтернативных реагентов показано, что собирательной способностью на уровне или выше уровня собирательной способности мазута флотского Ф-5 обладают: вакуумный газойль (ВГ) (извлечение 92,5%), топливо печное темное (извлечение 87,5%), топливо судовое ДМА (извлечение 92,5%) и опытные образцы КСМ-1 и КСМ-2.

Наибольшей селективностью, превосходящей селективность при использовании базового реагента мазута Ф-5, обладают: вакуумный газойль топливо судовое ДМА и опытный образец КСМ-2.

По результатам испытаний на опытном пенном сепараторе с учетом соответствия физико-химических свойств заявленным требованиям, для промышленных испытаний в качестве реагентов собирателей, альтернативных мазуту Ф-5, рекомендуются:

1. Топливо судовое ДМА (ООО «Бологоеннефтепродукт»);

2. Топливо печное темное (ООО «Бологоеннефтепродукт»);

3. Вакуумный газойль (ООО «Бологоеннефтепродукт»).

4. Результаты опытов с использованием смесей в мазут флотского Ф-5 и дизельной фракции производства ООО «Бологоеннефтепродукт» в качестве собирателей, показано, что собирательной способностью на уровне или выше уровня мазута флотского Ф-5 обладают все испытанные смеси. Наилучшие результаты получены для смеси мазута Ф-5 (Б2) с 14% дизельной фракции.

5. Рассчитаны показатели селективности для наилучших реагентов и проведено сравнение с аналогичными показателями для базового реагента – мазута флотского Ф-5. Наибольшей селективностью, превосходящей селективность при использовании базового реагента, обладают: смесь мазута Ф-5 с 10% дизельной фракции; смесь мазута Ф-5 с 14% дизельной фракции.

6. По результатам испытаний на опытном пенном сепараторе с учетом соответствия физико-химических свойств заявленным требованиям, для промышленных испытаний в качестве собирателей, альтернативных мазуту Ф-5 рекомендуются модифицированные реагенты на основе мазута Ф-5:

1. Компаунд (смесь) мазута Ф-5 с 10% дизельной фракции;

2. Компаунд (смесь) мазута Ф-5 с 14% дизельной фракции.

На основании анализа технологических показателей пенной сепарации с использованием реагентов собирателей, альтернативных мазуту флотскому Ф-5, вышеперечисленные образцы рекомендованы и приняты к последующим промышленным испытаниям в схеме пенной сепарации алмазосодержащего материала на обогатительных фабриках АК «АЛРОСА».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫБОР МЕТОДА ОСВЕТЛЕНИЯ САПОНИТСОДЕРЖАЩЕЙ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ДЛЯ УСЛОВИЙ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ОФ АО «СЕВЕРАЛМАЗ»

Двойченкова Г.П.¹, Масанов А.Ю.², Миненко В.Г.¹, Тимофеев А.С.¹, Самусев А.Л.¹

¹ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

²Центр инноваций и технологий АК «Алроса» (ПАО), г. Москва, Россия

Эффективность процессов обогащения алмазосодержащего материала в достаточно большой степени обусловлена необходимыми характеристиками оборотной воды, позволяющими создать условия для организации замкнутого водооборота, обеспечивающего технологические процессы обогатительной фабрики осветленной водой с требуемыми параметрами.

Разработка отдельных месторождений алмазов аналогичных тр. Архангельская, ведется в условиях высокого содержания трудно осаждаемых глинистых минералов группы смектитов.

Рост концентрации сапонитовых частиц в оборотной воде до 300 г/л (при норме их содержания менее 10 г/л) за счет собственного «разбухания», обусловленного их специфическими физическими свойствами, приводит к ежегодному ухудшению качества оборотного водоснабжения.

Актуальность разработки технологии осветления сапонитсодержащих техногенных вод алмазоизвлекающих фабрик обусловлена необходимостью организации качественной системы водооборота, обеспечивающей высокое извлечение алмазов в процессах обогащения, в первую очередь тяжелосредней сепарации, при снижении экологической нагрузки на окружающую среду и попутном получении целевых товарных продуктов (в виде сапонитсодержащих глин).

Для решения поставленной проблемы выполнены экспериментальные исследования эффективных методов осветления сапонитсодержащих техногенных вод различного состава на примере проб оборотной воды хвостохранилища обогатительной фабрики АО «Севералмаз», отобранных с различной глубины по предполагаемой траектории движения оборотной воды в хвостохранилище (рис. 1, табл. 1). Эксперименты выполнены в лаборатории ИПКОН РАН при участии аспиранта Кожевникова Г.А.

Места отбора проб соответствуют естественному движению оборотной воды от пульповыпуска (точка 1) через карты намыва №1, 2, 3 до забора осветленной воды, поступающей обратно на обогатительную фабрику (точки 4, 5). Глубина отбора проб составляла 1 метр. В точке 4 отобраны пробы на глубине 1, 2 и 3 метра (№№ 4.1; 4.2; 4.3 соответственно).

По результатам, представленным в табл. 1, установлено, что пробы характеризуются содержанием твердой фазы от 140 до 494 г/л, плотностью от 1,08 до 1,34 г/л и вязкостью от 52 до 122 мПа*с.

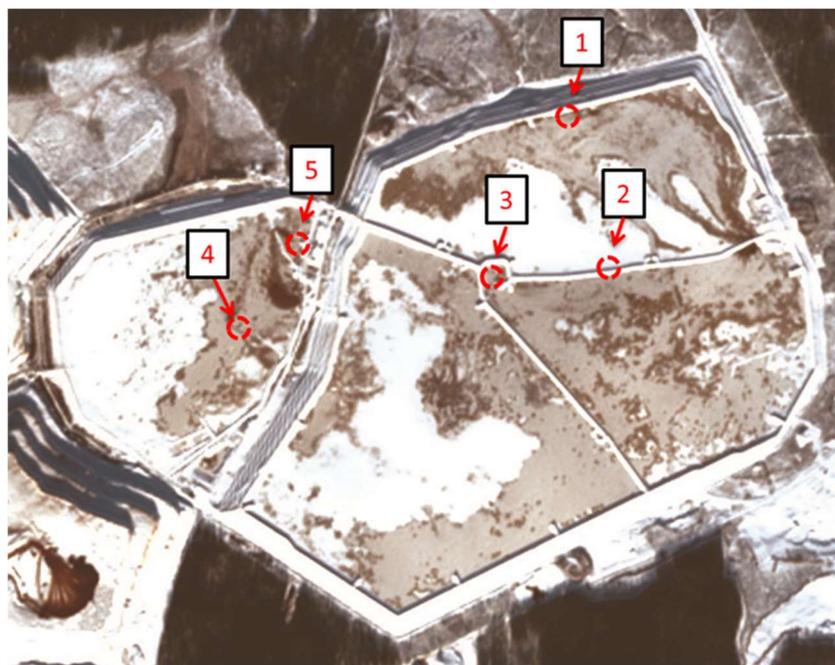


Рисунок 1 – Места отбора проб

Таблица 1 – Основные показатели, характеризующие отобранные пробы оборотной воды

№ пробы	Глубина отбора, м	Сод. тв. фазы, г/л	Плотность вес./ареом., г/см ³	Вязкость, мПа*с
1	1	151.5	1.086/1.090	52.3
2	1	140.0	1.081/1.105	56.1
3	1	163.6	1.087/1.100	57.8
4.1	1	141.1	1.082/1.095	56.9
4.2	2	162.5	1.083/1.100	54.5
4.3	3	221.7	1.123/1.160	64.4
5	1	494.0	1.367/1.340	121.9

Исследован гранулометрический и минеральный состав твердой фазы отобранных проб. Результатами ситового анализа, приведенными на рис. 2, показано, что гранулометрический состав проб на 80 – 86,3 % представлен классом крупности <80 мкм, при этом с увеличением глубины отбора проб с 1-го до 3-х метров содержание класса крупности >80 мкм увеличивается с 13,7 до 21 %.

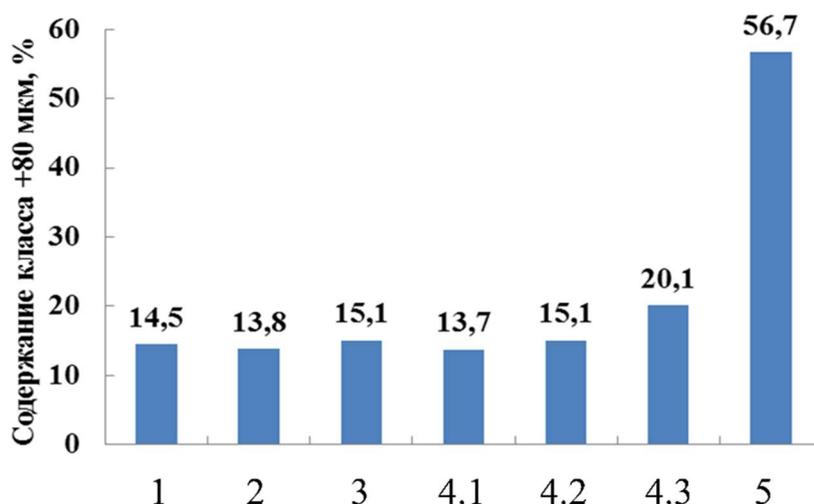


Рисунок 2 – Гранулометрический состав проб

В результате изучения минерального состава твердой фазы, выделенной из исследуемых проб оборотной воды, показано, что основные минералы представлены смектитами (сапонит, монтмориллонит и др.) – от 65 до 84 %, кварцем – от 4 до 8,5 % серпентином и серицитом – от 1,5 до 8 %.

При этом наблюдается незначительное снижение содержания смектитов при увеличении содержания кварца по глубине.

Таким образом, экспериментально установлено: минералы группы смектитов склонны к набуханию в исследуемой воде, тонкодисперсные частицы менее 80 мкм исследуемых проб оборотной воды характеризуются крупностью от 7.3 до 9.9 мкм, величина их вязкости составляет от 52 до 122 мПа*с.

В установленных условиях естественного осветления сапонитсодержащей воды не происходит. Для последующих исследований с целью выбора направления интенсификации процесса осаждения сапонитовых шламов в данной оборотной воде с учетом результатов анализа литературы и результатов патентного поиска выбраны следующие методы ее осветления: естественное осаждение, центрифугирование, осаждение с реагентами, замораживание, электрохимическая сепарация, комбинированные методы.

Экспериментами по естественному осаждению сапонита в пробах оборотных вод установлена низкая величина средней скорости осаждения в пределах 91,8 мм/год. При этом незначительное перераспределение содержания твердой фазы в верхнем и нижнем слоях воды от 127 до 157 г/л подтвердило сделанный ранее вывод об отсутствии естественного осветления сапонитсодержащей оборотной воды в условиях хвостохранилища.

Использование для интенсификации процесса осаждения сапонита коагулянтов и флокулянтов в диапазонах расходов до 200 г/т (согласно литературным данным) в условиях эксперимента не позволило получить осветленного слива; при этом установлено увеличение динамической вязкости.

Эффективность оптимальных параметров центрифугирования установлена для всех исследуемых проб: в зависимости от исходного содержания твердой фазы обеспечивается выход осветленного слива от 53 до 89 % и содержание твердой фазы в осветленном сливе от 55,4 до 64,4 г/л при удельном расходе электроэнергии около 2 кВт*ч/м³.

Эффективность оптимальных параметров электрохимической сепарации установлена для всех исследуемых проб: в зависимости от содержания в них сапонита обеспечивается выход осветленного слива от 82 до 85 % и содержание твердой фазы в осветленном сливе от 34,5 до 42,3 г/л.

Удельный расход электроэнергии составил в условиях эксперимента менее 2,82 кВт*ч/м³.

Вымораживание оборотной воды в зависимости от содержания твердой фазы в исходной воде обеспечивает получение до 51 % осветленной воды с содержанием твердой фазы до 10 г/л при содержании твердой фазы в песках от 275 до 667 г/л (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2 – Эффективность вымораживания проб оборотной воды для разных диапазонов содержания в них твердых частиц

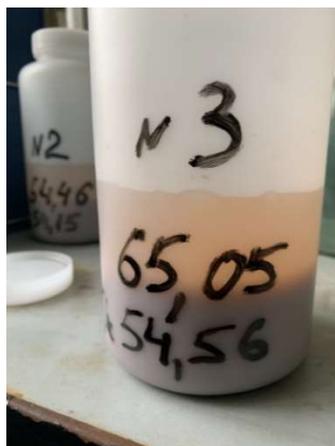
Параметр	Содержание твердых частиц в исх., г/л				
	140	141	163	222	494
Слив					
Выход, %	50	50	51	40	26
Содержание тв., г/л	<10	<10	<10	<10	<10
Песок					
Выход, %	50	50	49	60	74
Содержание тв., г/л	275	277	326	366	667

На основе полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов по оценке эффективности методов осветления исследуемых проб оборотной воды к промышленной апробации в условиях хвостохранилища ОФ АО «Севералмаз» рекомендован метод вымораживания сапонитсодержащей водной системы в естественных условиях с дополнительным использованием термостабилизаторов, усиливающих в разы скорость процессов замораживания-размораживания (разработка ИПКОН РАН).

В качестве комбинированных методов предложено изучение последовательного применения метода вымораживания с электрохимической сепарацией и метода центрифугирования с электрохимической сепарацией. Предложенные сочетания обеспечат извлечение сапонита для последующего модифицирования его свойств с целью реализации в качестве дополнительного товарного продукта.



а



б

Рисунок 3 – Процесс вымораживания пробы оборотной воды, где:
а – замороженная проба; б – проба после оттайки

В настоящее время ведется промышленный эксперимент по оценке эффективности применения метода замораживания-размораживания сапонитсодержащей оборотной воды для эффективного ее осветления с использованием различных способов интенсификации скорости процессов замораживания – размораживания в естественных климатических условиях хвостохранилища ОФ АО «Севералмаз».

УДК 622.778

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ТЯЖЕЛОСРЕДНОЙ СЕПАРАЦИИ ПЕРЕД ПРОЦЕССАМИ ЕГО ДОВОДКИ

Тимофеев А.С.¹, Двойченкова Г.П.¹, Никитина Ю.Н.²

¹ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

²Институт «Якутнипроалмаз» АК «Алроса» (ПАО), г. Мирный, Россия

Кимберлитовый материал, поступающий в технологическую схему тяжелосредной сепарации (ТСС), часто характеризуется высоким содержанием тяжелых минералов, в том числе железосодержащих. Данный факт обуславливает повышенный выход концентрата ТСС, поступающего в дальнейшую схему доводки, что приводит к перегрузке и снижению пропускной способности оборудования, а также является основным фактором, нарушающим требования технологических процессов доводки и, соответственно, снижающим извлечение алмазов в соответствующие концентраты. Таким образом, задача по обоснованию метода сокращения объема кимберлитового материала в кон-

центрате ТСС перед процессами его последующей доводки является достаточно актуальной для повышения эффективности переработки алмазосодержащего сырья.

На первой стадии экспериментальных исследований выполнен минералогический анализ кимберлитовых проб концентратов ТСС, полученных переработкой алмазосодержащего сырья россыпных месторождений Нюрбинского рудного поля и отличающихся содержанием и магнитными свойствами железосодержащих минералов.

Основные магнитные и немагнитные минералы в исходных концентратах ТСС, определенные по результатам минерального анализа исследуемых проб крупностью-6+1 мм, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание основных минералов (%) в исследованных пробах

Плотность минерала, г/см ³	2,2-2,4	2,6-2,65	2,71	2,76	2,84	3,96	5	5,0-5,2
Класс крупности материала проб	Гипс	Кварц	Кальцит	Анортит	Доломит	Сидерит	Пирит	Магнетит
Проба 1								
-6+3 мм	0,98	49,05	3,59	3,28	6,49	11,50	20,28	0,04
-3+1 мм	1,55	41,58	3,54	0,53	7,61	19,99	12,77	0,04
-6+1 мм	1,26	45,40	3,56	1,93	7,04	15,65	16,61	0,04
Проба 2								
-6+3 мм	-	14,52	0,16	7,03	0,38	70,96	1,79	0,03
-3+1 мм	-	11,99	0,09	0,05	0,09	85,06	0,31	0,003
-6+1 мм	-	12,50	0,10	1,46	0,15	82,22	0,61	0,01

Результатами представленных данных установлено, что представленные пробы в основном отличаются содержанием сидерита, пирита и кварца.

Проба №1 характеризуется достаточно высоким содержанием слабомагнитного минерала - сидерита (15,65 %) в присутствии сильномагнитного минерала - магнетита (0,04 %) и его сростков со слабомагнитными и немагнитными минералами. Основные немагнитные минералы представлены кварцем (45,4%) и пиритом (16,61%);

Проба №2 характеризуется очень высоким содержанием слабомагнитного минерала - сидерита (82,22 %) в присутствии сильномагнитного минерала - магнетита (0,01 %) и его сростков со слабомагнитными и немагнитными минералами. Основные немагнитные минералы представлены кварцем (12,5 %) и пиритом (0,61 %).

С учетом диагностированного минерального состава для сокращения объёма концентрата ТСС алмазосодержащего материала исследуемого было

рекомендовано применение магнитной сепарации для выделения слабомагнитного минерала сидерита в сильном магнитном поле с предварительным удалением магнетита в слабом магнитном поле.

Магнитная сепарация выполнена на пробах кимберлитового материала выделенных классов крупности (-6+3 мм и -3+1 мм) из концентратов ТСС №1 и №2, отличающихся более низким и более высокими содержаниями железосодержащих минералов соответственно.

Для выделения сильномагнитных минералов при значениях напряженности 1100 и 2000 Эрстед использован барабанный магнитный сепаратор. Конструкция данного сепаратора представлена двумя барабанами различной толщины, определяющими величину напряженности магнитного поля.

Для проведения магнитной сепарации проб концентратов ТСС в высокоиндуктивном поле использованы два вида сепараторов:

- валковый сухой магнитный сепаратор для сепарации материала класса крупности -3+1 мм в поле напряженностью до 14000 Э;

- ленточный сухой магнитный сепаратор для магнитной сепарации материала класса крупности -6+3 мм в поле напряженностью 10000 Э.

Полученными результатами установлена высокая степень извлечения магнитных минералов в концентрат и высокая степень концентрации немагнитных минералов в хвостах магнитной сепарации, выполненной в исследуемых условиях.

Для пробы №1 выход магнитной фракции класса -6+3 мм и класса -3+1 мм составляет 22,67 % и 33,62 % соответственно. Магнитная фракция в рассматриваемых условиях характеризуется высоким содержанием слабомагнитного минерала – сидерита (48,7-56,9 %) в присутствии сильномагнитного минерала- магнетита (до 3,2-4,1 %) и его сростков со слабомагнитными и немагнитными минералами.

Для пробы №2 выход магнитной фракции классов -6+3 мм и -3+1 мм характеризуется высокими значениями по сравнению с аналогичными показателями для пробы №1 и составляет 89,6 % и 96,49 % соответственно. Магнитная фракция в рассматриваемых условиях характеризуется достаточно высоким содержанием слабомагнитного минерала - сидерита (76,4-86,3 %) в присутствии сильномагнитного минерала - магнетита (до 1,1-3,3 %) и его сростков со слабомагнитными и немагнитными минералами.

Результатами анализа минерального состава продуктов магнитной сепарации исследуемых проб при различной интенсивности магнитных полей установлено:

- при напряженности магнитного поля до 2000 Э наблюдается выход сростков магнетита (Fe_3O_4) с породными минералами: Кварц (SiO_2), Анортит ($(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$), Авгит ($Ca(Fe, Mg)Si_2O_6$), Биотит ($KMg_2Al_2Si_3O_{11}(OH)$);

- при напряженности магнитного поля от 10000 Э в магнитный продукт выделяется слабомагнитный минерал – Сидерит ($FeCO_3$), имеющий темно-коричневый цвет, что дает возможность визуальной оценки его содержания в

продуктах сепарации (рис. 1). На представленном фото отчетливо видно достаточно большое количество сидерита в магнитной фракции, имеющей более темный цвет.

Таким образом, в качестве межциклового операции для сокращения объёма концентрата ТСС перед процессами его доводки обоснована и предложена магнитная сепарация, включающая последовательно разделение кимберлитового материала в магнитных полях слабой (до 2000 Э) и сильной (до 14000 Э) интенсивности.

На рис. 2 и 3 представлены рекомендуемые схемы сокращения концентрата ТСС класса крупности -6+1 мм при переработке кимберлитового материала аналогичного состава.

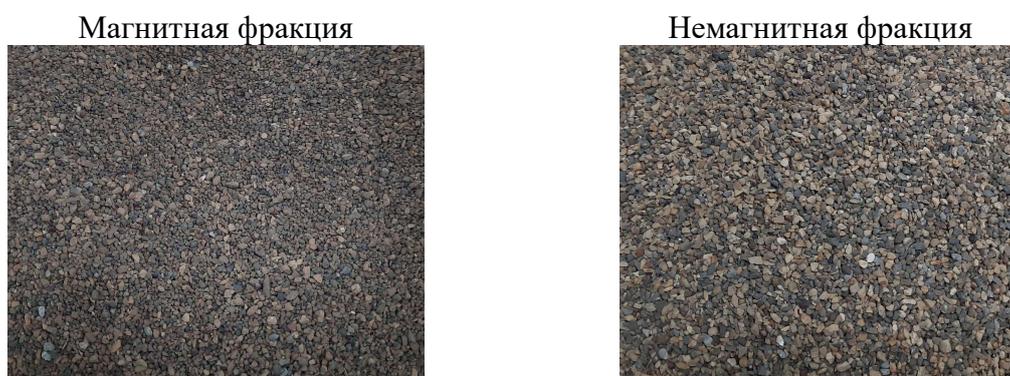


Рисунок 1 – Пример внешнего вида продуктов магнитной сепарации (проба №2 класс -3+1 мм при напряженности магнитного поля 14000 Э)

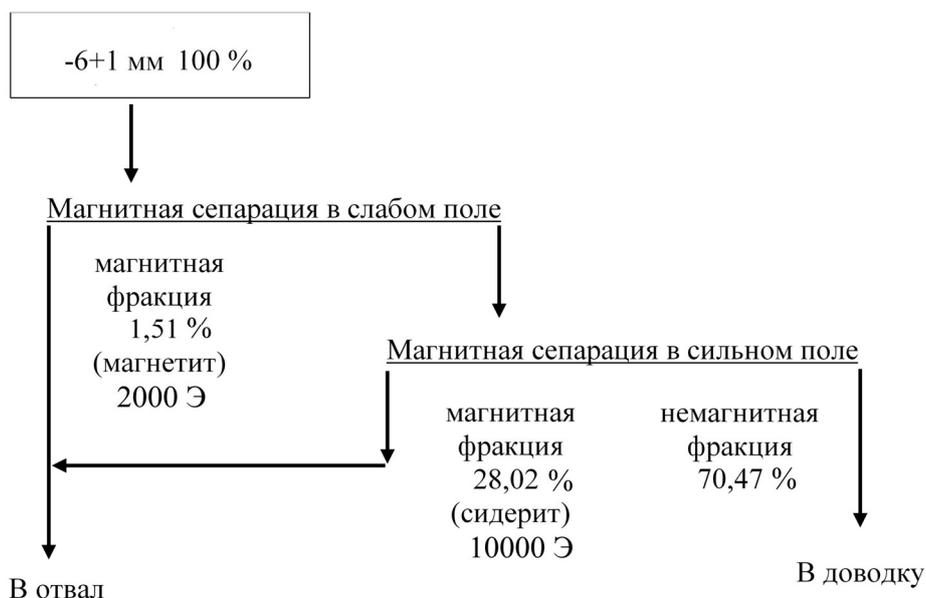


Рисунок 2 – Схемы сокращения концентрата ТСС (Проба 1)



Рисунок 3 – Схемы сокращения концентрата ТСС (Проба 2)

УДК 622.765

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ЭФИРА ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ*

Минаев В.А., Громова Н.К.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17- 00149, <https://rscf.ru/project/22-17-00149/>*

Формирование гидрофобного слоя собирателя на поверхности золото-содержащих сульфидных минералов является одним из важных факторов повышения извлечения золота из труднообогатимых руд. В данной работе изучение процесса адсорбции собирателя класса дитиокарбаматов на поверхности золотосодержащих минералов выполнено методом лазерной микроскопии по авторской методике с применением программного обеспечения VK-Analyzer [1]. Количественная оценка адсорбции реагента проведена непосредственно на поверхности халькопирита и арсенопирита, являющихся основными минералами-носителями золота в комплексных сульфидных рудах.

Цель данной работы - количественная оценка адсорбционного слоя реагента класса дитиокарбаматов – цианэтилированного эфира диэтилдитиокар-

баминовой кислоты (ЦЭДЭТК) на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности в условиях близких к флотационным. Раствор реагента ЦЭДЭТК, лабораторный образец которого был предоставлен компанией АО «Волжский Оргсинтез», готовили с использованием ультразвукового диспергатора МФ93.Т.

Анализ состояния поверхности сульфидных минералов до и после контакта с раствором реагента проводился на аншлифах, изготовленных в виде полированных пластин 10x10x2 мм, на высокоразрешающем (1 нм по вертикали) сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700, который позволяет проводить исследования в широком диапазоне увеличений и разрешений на микро- и наноуровнях.

Режим изучения тонких пленок позволяет одновременно изучать пленки (фазы реагента) и подстилающей подложки (сульфидного минерала). Благодаря совмещению коротковолнового (408 нм) лазера и источника белого света достигается высокое разрешение и передача изображения исследуемого объекта в цвете. Определение топологии образцов происходит путем получения трехмерных координат точек на изучаемой поверхности методом сканирования образца фиолетовым лазером. Применение лазерного луча позволяет получать наиболее четкие снимки рельефа поверхности изучаемого объекта, а также производить численные измерения неровностей рельефа.

Результаты анализа поверхности аншлифов минералов, бесконтактного измерения неровности рельефа, а также линейных размеров вновь образованных органических фаз реагента, появившихся после обработки, представлены на рис. 1-3.

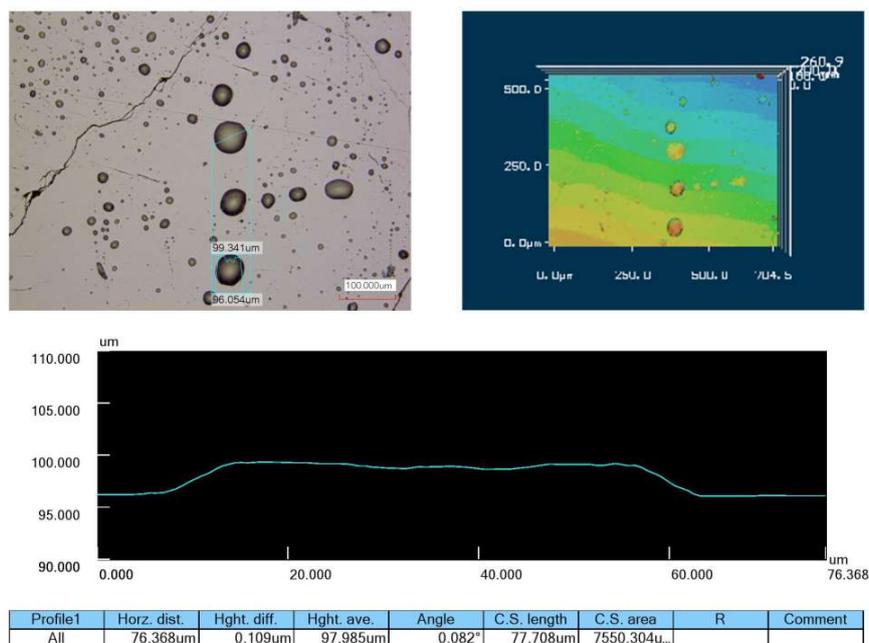


Рисунок 1 – Изображение аншлифа и профиль поверхности арсенопирита после воздействия реагента ЦЭДЭТК (лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700)

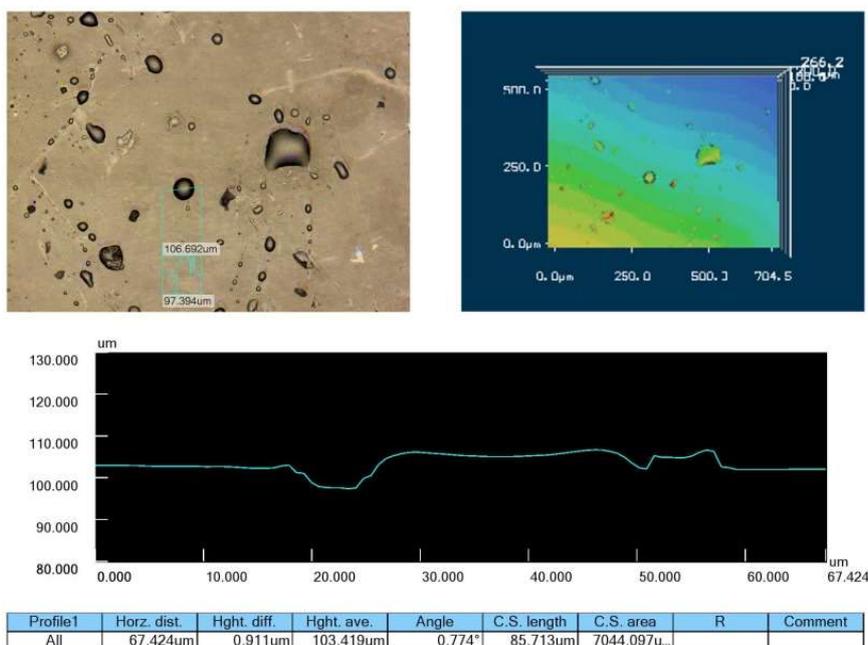


Рисунок 2 – Изображение аншлифа и профиль поверхности халькопирита после воздействия реагента ЦЭДЭТК (лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700)

Установлено, что взаимодействие аншлифов минералов с реагентом ЦЭДЭТК приводит к образованию на поверхности природного арсенопирита дискретных фаз в виде мелких капель высотой от 0,5 до 3 мкм и диаметром от 1 до 30 мкм (рис. 1 и 3, а), а на поверхности природного халькопирита более крупных капель реагента высотой 2,5-6,5 мкм, диаметром до 20-40 мкм (рис. 2 и 3, б).

Количество адсорбированного ЦЭДЭТК на халькопирите с нанесенным золотом возрастает по сравнению с природным образцом, при этом наблюдаются как отдельные мелкие каплевидные новообразования, так и более крупные островковые пленки (рис. 3, в).

Количественная оценка адсорбционного слоя ЦЭДЭТК на поверхности минералов выполнена по авторской методике [1] на основе анализа площади покрытия реагентом. Измерения проводились по следующим параметрам: перепадам высот поверхности рельефа, линейным размерам оконтуренных новообразованных фаз реагента, площади фаз реагента на поверхности аншлифа.

Замер площади поверхности аншлифа минерала, покрытой фазой реагента, производили на основе цветного снимка KEYENCE VK-9700 (SLM). Программа VK-Analyzer позволяет цветом выделить слой адсорбированного реагента и замерить его площадь (рис. 3). Таким способом определяли площадь (мкм^2) общей поверхности участка минерала и площадь поверхности, покрытой реагентом.

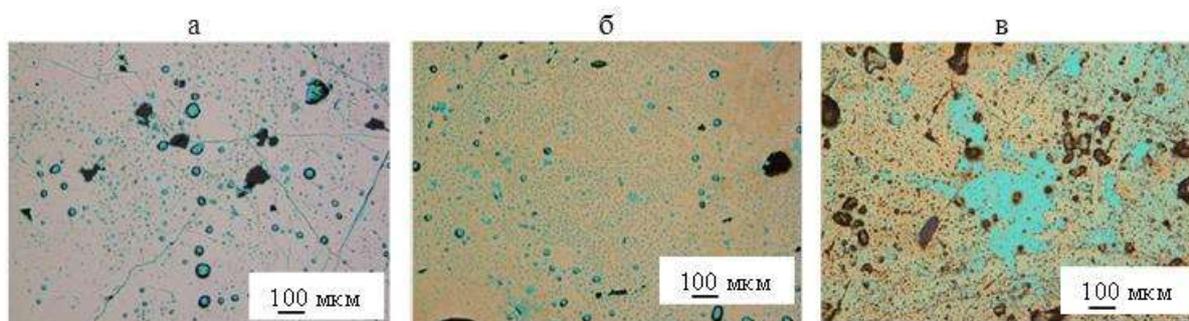


Рисунок 3 - SLM-снимки поверхности шлифов арсенопирита (а), халькопирита (б) и халькопирита с Au (в), покрытой реагентом ЦЭДЭТК (выделено голубым цветом)

Степень покрытия поверхности минерала реагентом (%) рассчитывали по формуле 2:

$$g = \frac{(S_{\text{реаг.}} \times 100)}{S_{\text{мин.}}}$$

где g – степень покрытия поверхности минерала реагентом, %

$S_{\text{реаг.}}$ – площадь поверхности минерала, покрытой реагентом, мкм^2

$S_{\text{мин.}}$ – площадь поверхности минерала, мкм^2

Площадь новообразований реагента на шлифах арсенопирита (рисунок 3а), халькопирита (рисунок 3б) и халькопирита с Au (рисунок 3в) после контакта с раствором реагента ЦЭДЭТК, была определена при десятикратном увеличении изображения.

Результаты количественной оценки адсорбции ЦЭДЭТК по степени покрытия поверхности минералов реагентом представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Количественная оценка адсорбционного слоя ЦЭДЭТК на поверхности минералов

Минерал	Площадь поверхности, мкм^2		Степень покрытия реагентом, %
	участка минерала	покрытой реагентом	
Арсенопирит	3111297.257	257351.02	8.27
Халькопирит	3690867.585	451453.582	12.23
Халькопирит с Au	6512653.806	1353182.359	20.78

Проведенные замеры показали, что площадь покрытия реагентом ЦЭДЭТК поверхности минералов составляет: для арсенопирита — 8%, халькопирита — 12%, халькопирита с Au — 21%.

Таким образом, адсорбция реагента на халькопирите выше, чем на арсенопирите, при этом максимальная степень покрытия наблюдается в случае золотосодержащего минерала, на арсенопирите без золота степень покрытия минимальная.

Различная степень покрытия поверхности сульфидных минералов реагентом ЦЭДЭТК способствует селективной гидрофобизации золотосодержащих сульфидов и эффективному извлечению микро- и наноразмерного золота при флотации комплексных золотосодержащих руд.

Оригинальная методика количественной оценки адсорбционного слоя цианэтилированного эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты на поверхности золотосодержащих сульфидных минералов с применением сканирующей лазерной микроскопии и программного обеспечения VK-Analyzer позволяет экспериментально обосновать механизм действия флотационных реагентов и может быть использована на других объектах.

Список литературы

1. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Минаев В.А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цветные металлы. – 2018. – № 7. – С. 27-32.

УДК.622.765

ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СОБИРАТЕЛЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Пестряк И.В., Лезова С.П.

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва, Россия

При пенной сепарации алмазов требуется поддерживать высокий расход собирателя, доходящий до 1000 и более г/т. Кроме увеличения затрат такой расход обуславливает повышенную негативную нагрузку на окружающую среду [1]. Для решения проблемы повышения эффективности реагента-собирателя при флотации алмазов предложено использовать добавки в его состав компонентов, способствующих повышению его собирательной способности за счет формирования тонко диспергированной адгезионно активной фазы [2]. В качестве таких добавок предлагаются органические масло- и водорастворимые вещества класса кетонов: диметилкетона и метилэтилкетона, которые наряду со способностью растворения высокомолекулярных компонентов нефтепродуктов – нефтяных смол и асфальтенов, обладают уникальной способностью тонкого диспергирования органической фазы – мазута в водной фазе [3]. При переходе в водную фазу собиратель образует эмульсию, диаметр капель в которой 10^{-7} м (рис. 1, б). Такие капли интенсивно закрепляются на поверхности кристаллов алмаза (рис. 1, в).

Методом спектрального анализа подтверждено, что использование добавок кетонов в состав мазута М-40 до кондиций собирателя КСМ-1 обеспечивает увеличение доли закрепившегося на алмазах собирателя с 45 до 87 % (табл. 1). Доля собирателя, закрепившегося на минералах кимберлита возрастает незначительно [1].

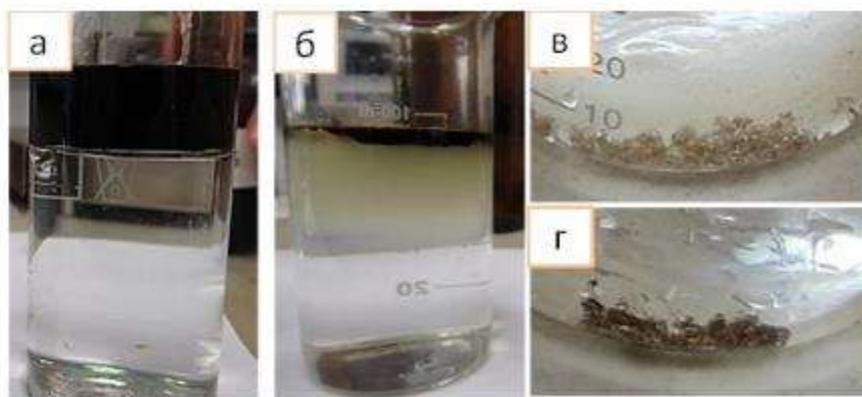


Рисунок 1 – Эффект автодиспергирования собирателя в водном растворе (а, б) и визуальное подтверждение закрепление собирателя на алмазах (в, г): а, в – мазут Ф-5; б,г – реагент КСМ-1

Таблица 1 – Количество закрепившегося собирателя и извлечение алмазов в концентрат при беспенной флотации алмазов в трубке Халлимонда

№	Применяемый собиратель	Доля закрепившегося на алмазах собирателя, %	Извлечение алмазов в концентрат, %
1	Мазут М-40	45	68,4
2	Мазут М-40 + 20% ДТФ	61	78,6
3	Мазут М-40 + 20% ДТФ+ДЭК	82	92,2
4	Мазут М-40 + 20% ДТФ+ЭМК	87	92,5
5	Мазут М-40 + 20% ДТФ+ДМК	80	88,7

Анализ характера полученных зависимостей показывает, что максимальное извлечения алмазов при использовании компаунда мазута Ф-5 и кетонов достигается в области массовой доли фракции кетонов 8-20 % (рис. 2).

Результаты экспериментов подтвердили эффективность предложенного способа повышения активности собирателя. Так при использовании собирателей КСМ-1 и КСМ-2 извлечение алмазов при стандартном расходе возрастает на 5-6 % (рис. 2). Базовое извлечение алмазов на уровне 90% достигается при существенно меньших расходах (500-600 г/т, рис. 3), чем при использовании базового собирателя – мазута Ф-5 (1000 г/т). Таким образом, решается задача снижения расхода собирателя и, соответственно, сброса нефтепродуктов в окружающую экосистему.

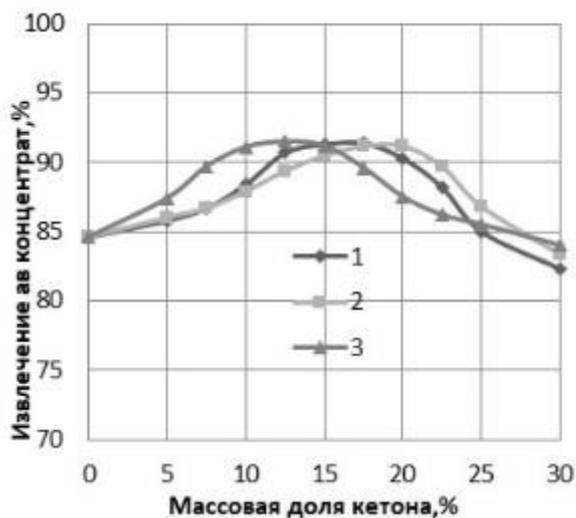


Рисунок 2 – Извлечение алмазов в пенной сепарации при применении собирателей: 1 – мазут Ф-5; 2 – КСМ-1; 3 – КСМ-2; 4 – КСМ-3

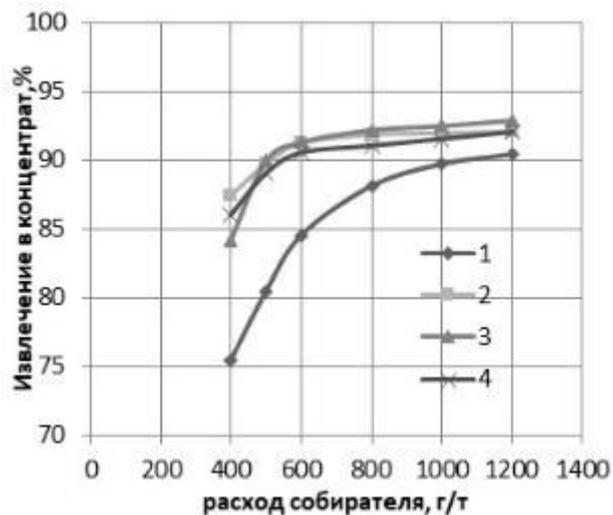


Рисунок 3 – Извлечение алмазов при применении собирателей с различной массовой долей кетона: 1 – КСМ-1; 2 – КСМ-2; 3 – КСМ-3

Для уточнения оптимального состава собирателя в условиях одновременного добавления дизельного топлива и диспергирующих добавок, с учетом их взаимного влияния были поставлены флотационные опыты с применением методики факторного эксперимента. С учетом ранее проведенных исследований в качестве центра матрицы был выбран следующий состав собирателя: Мазут М-40 – 65 %, дизельное топливо – 32 %, МЭК – 8 % при концентрации собирателя 200 мг/л. Результаты экспериментов позволили определить оптимальный состав собирателя на основе мазута М-40, в котором доля дизельного топлива и МЭК составила 30 и 6 %. Оптимальная дозировка собирателя составила 7 мг/40 мл = 175 мг/л [1].

Собиратели КСМ -1, КСМ-2, представляющие собой компаунды мазута М-40, дизельной фракции и кетонов, были испытаны на установке пенной сепарации института «Якутнипроалмаз» АК «Алроса» (рис. 4), работающей в близком к промышленному режиму (расход собирателя 1000 г/т, расход бутилового аэрофлота 50 г/т, расход вспенивателя – 150 г/т. Исходным питанием пенной сепарации являлась заранее приготовленная безалмазная проба кимберлита и алмазные кристаллы крупностью -1,8 +1,5 мм, извлеченные из исходного питания пенной сепарации ОФ №12 Удачинского ГОКа.

Порядок и условия проведения экспериментов заключались в следующем:

1. Объем воды в установке – 12 л. В качестве водной системы использована минерализованная оборотная вода хвостохранилища ОФ № 3. В воду добавлялся реагент-вспениватель –ОПСБ (0,8 мл) и 2 капли мазута для стабилизации пенного слоя. Полученная таким образом оборотная водная система

находилась в постоянном движении. Установившийся пенный слой поддерживался постоянным по объёму и высоте на протяжении всех экспериментов. Сепаратор работал в стабильном режиме с автоматическим регулированием подачи воды и воздуха.



Рисунок 4 – Опытный пенный сепаратор

2. Подготовленная навеска из 20 кристаллов алмазов и 30г кимберлитового материала заливалась небольшим количеством воды в соотношении Ж:Т – 0,5:1, перемешивалась в течение 3 мин с целью обесшламливания и моделирования условий контакта алмазосодержащего концентрата с материалом и водой в мельницах самоизмельчения. Образующиеся при этом тонкие шламы удалялись из навески путем декантации верхнего слоя воды.

3. В подготовленную после обесшламливания навеску подавался микрошприцем исследуемый реагент собиратель из расчета 900 г/т и аэрофлот.

4. Обработанная в течение 1 мин навеска медленно подавалась на приемный лоток сепаратора с помощью тонкой равномерной струи воды. Время пенной сепарации (прохождения в пенном слое) всей навески составляло примерно 1 мин. По истечении времени пенной сепарации убирается на сушку приемник концентрата и приемник хвостов. После сушки производилась разборка концентрата и хвостов с извлечением алмазных кристаллов. По числу кристаллов в продуктах обогащения и весу безалмазного кимберлитового концентрата производился расчет показателей выполненного эксперимента. Каждый опыт повторялся 2 раза.

Результатами стендовых испытаний установлено, что в первой серии экспериментов среднее (базовое) извлечение алмазов с использованием мазута флотского Ф-5 ООО «Бологоеннефтепродукт» (Б1) составило 87,5 %.

Опытные реагенты типа КСМ показали лучшие результаты по извлечению алмазов (90 и 95 %).

В соответствии с условиями методики исследований были рассчитаны показатели селективности для наилучших образцов реагентов, установленных по результатам пенной сепарации, и проведено сравнение с аналогичными показателями для базового реагента – мазута флотского Ф-5 (табл. 2).

Результатами анализа данных экспериментальных исследований, установлено, что собиратель КСМ-2 (опытный образец) характеризуется наибольшей селективностью, превосходящей аналогичный показатель для базового реагента-мазута флотского Ф-5.

Таким образом, результаты стендовых испытаний показали, что в интервале температур 14-24 °С достигается извлечение алмазов 90- 95 % при селективности 82,2-89,25 %.

Таблица 2 – Основные технологические показатели пенной сепарации

№	Реагент-собиратель	Извлечение алмазов в концентрат, %	Выход кимберлита в концентрат, %	Селективность, %
1	Мазут Ф-5	87,5	1,7	85,29
2	КСМ-1	90,0	6,0	82,2
3	КСМ-2	95,0	5,0	88,5

Требуемые показатели по извлечению алмазов в случае использования собирателей КСМ-1 и КСМ-2 достигаются при существенно меньшем расходе (500 г/т) чем при использовании базового собирателя - флотского мазута Ф-5 (1000 г/т). Таким образом, решается задача снижения расхода собирателя и, соответственно, сброса нефтепродуктов в окружающую экосистему.

Оценка экономического эффекта от использования разработанного алгоритма и системы управления производилась на основе рассчитанного среднего снижения потерь алмазов при использовании реагентов КСМ-1 и КСМ-2 на 5%. В пересчете на производительность секции и с учетом увеличения затрат на реагенты расчетный экономический эффект составит 17,4 млн. руб.

Список литературы

1. Морозов В.В., Пестряк И.В., Коваленко Е.Г., Лезова С.П., Поливанская В.В. Повышение эффективности пенной сепарации алмазов на основе оптимизации состава собирателя и температурного режима // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2022. - 8. - С. 135-147.

2. Келбалиев Г. И., Расулов С. Р., Тагиев Д. Б., Мустафаева Г. Р. Механика и реология нефтяных дисперсных систем. — М.: Изд-во «Маска», 2017. — 462 с.

3. Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимова Д. А., Якупов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник технологического университета. — 2015. — Т. 18. — № 20. — С. 60—64.

ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОРФОЛИНДИТИОКАРБАМАТА ДЛЯ ФЛОТАЦИИ НИЗКОРАЗМЕРНОГО ЗОЛОТА ИЗ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД*

Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б., Минаев В.А.
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-00149,
<https://rscf.ru/project/22-17-00149/>*

Создание современных технологий извлечения цветных и благородных металлов из технологически упорного сырья является актуальной научно-технической проблемой горно-перерабатывающей промышленности. Основной прирост производства благородных и цветных металлов планируется получить за счет привлечения в эксплуатацию технологически упорных золотых, медно-золотых и комплексных руд.

Одним из инновационных решений является создание эффективных реагентов для флотации тонких классов благородных и редких металлов. Особое внимание уделяется технолого-минералогическим исследованиям труднообогащаемого минерального сырья [1-8].

Разработка селективных реагентов достигается включением в состав их молекул функциональных групп атомов, способных к избирательной адсорбции на поверхности минералов за счет образования трудно растворимых соединений с золотом.

Исследованиями, выполненными в ИПКОН РАН, были научно обоснованы и апробированы новые селективные реагенты-собиратели класса дитиокарбаматов (модифицированный диэтилдитиокарбамат ДЭДТКм, дибутилдитиокарбамат ДБДТК и оксипропиловый эфир дитиокарбаминовой кислоты ОПДТК) [9-12]. Установлено, что эти реагенты обладают комплексообразующими свойствами по отношению к Au и обеспечивают прирост его извлечения во флотационные концентраты.

Цель настоящей работы – исследование механизма взаимодействия реагента класса дитиокарбаматов – морфолиндитиокарбамата МДТК с низко-размерным Au на поверхности золотосодержащих сульфидов меди и мышьяка в условиях флотации.

Исследования выполнены на образцах халькопирита и арсенопирита золоторудных месторождений. Образцы сульфидных минералов с низко-размерным золотом получены с применением восстановительной адсорбции Au из раствора тетрахлоуроурат(III) водорода на поверхности аншлифов (10x10 мм)

и фракциях природных халькопирита и арсенопирита, измельченных до крупности $-0,1+0,063$ мм, по методике ИПКОН РАН [12].

Реагент МДТК предоставлен химической компанией АО «Волжский Оргсинтез».

Формирование адсорбционного слоя флотационных реагентов на поверхности природных сульфидов и модельных минералов с микро- и наноразмерным золотом изучено с применением комплекса аналитических методов – сканирующей электронной (LEO 1420VP) и лазерной (KEYENCE VK-9700) микроскопии, УФ-спектрометрии (Shimadzu 1800) и потенциометрии.

Рудную флотацию проводили на пробе комплексной золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения с содержанием 2,5 г/т Au; 0,12 % As; 0,02 % Cu; 2,28 % Fe; 0,08 % Pb; 0,02 % Sb; 1,18 % S; 12,1 % Ca; 3,42 % Mg; 0,17 % Mn. Пробу руды измельчали в лабораторной шаровой мельнице до крупности 80 % класса $-0,063$ мм. Измельченный продукт флотировали 5 минут в механической флотационной машине ФМЛ-1 (237 ФЛ) «МЕХАНОБР» с объемом камеры 0,75 л. Реагентный режим рудной флотации: собиратели – бутиловый ксантогенат калия (БутКс), морфолиндитиокарбамат натрия (МДТК), вспениватель – метилизобутилкарбинол (МИБК). Расход собирателей – переменный, вспенивателя – 50 г/т. Время агитации с собирателями по 2 минуты, вспенивателем – 1 минута. Флотационные тесты выполнены по схеме основной флотации с получением концентрата и хвостов.

Ранее авторами спектрофотометрическим методом была показана способность морфолиндитиокарбамата к образованию комплексного соединения с Cu в условиях, близких к флотационным [13]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что адсорбция МДТК на халькопирите происходит в результате формирования морфолиндитиокарбамата меди на поверхности минерала.

Изучение состояния поверхности аншлифов сульфидных минералов до и после взаимодействия с растворами реагентов проводилось на аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO 1420VP и на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE VK-9700.

На арсенопирите с низкоразмерным золотом прослеживается формирование областей закрепления реагента в виде характерных сероватых тонких пленок адсорбированных фаз реагента МДТК и четко очерченных темных многоугольников. В энергодисперсионном спектре участка арсенопирита с золотом присутствуют пики Fe, As, S и Au, входящих в структуру минерала, также углерода C, S и кислорода O, отвечающие структуре молекулы реагента МДТК. На снимке лазерного микроскопа, отражающем истинные цвета поверхности минерала, также фиксируется появление светло-коричневых отпечатков реагента на дискретном золотом покрытии минерала с нанесенным золотом.

Таким образом, анализ полученных изображений поверхности минерала показал формирование тонкого дискретного слоя реагента МДТК с преимущественным закреплением реагента на микронном золоте.

Количество адсорбированного реагента МДТК на фракциях арсенопирита и халькопирита с низкоразмерным Au, измельченных до флотационной крупности $-0,1+0,063$ мм, определено методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Shimadzu-1800.

На рисунке 1 представлено изображение частицы халькопирита размером 0,1 мм (рис. 1, *a*) и увеличенный участок (рис. 2, *б*) поверхности данной частицы с низкоразмерным золотом (яркие светлые точки размером 1-5 нм), образованным в результате восстановительной адсорбции из раствора $H[AuCl_4]$, что подтверждается наличием в рентгеновском спектре пиков Au (рис. 1, *в*).

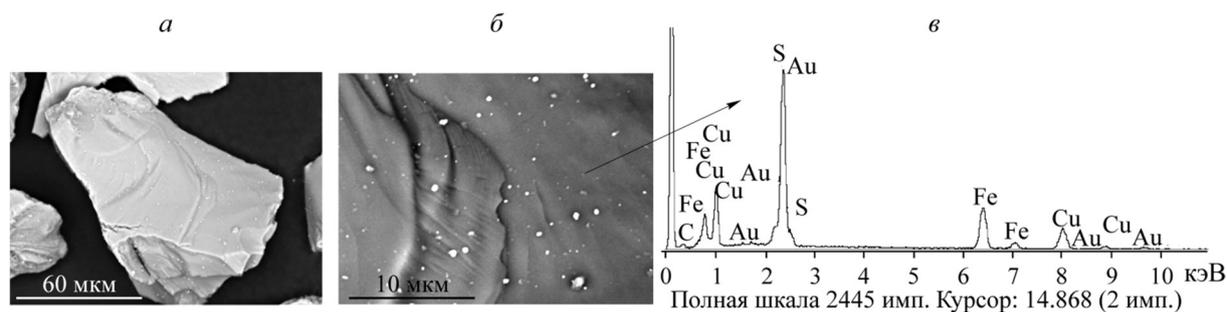


Рисунок 1 – ASEM-снимки (*a*, *б*) и рентгеновский спектр (*в*) поверхности зерна халькопирита (0,1 мм) с нанесенным Au

Характеристический максимум светопоглощения раствора МДТК в ультрафиолетовой области спектра при $\lambda=285$ нм позволяет количественно оценить изменение концентрации реагента в растворе в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера и адсорбцию реагента на минерале по разнице исходной и остаточной концентрации МДТК в жидкой фазе суспензии. Расчет показал, что адсорбция МДТК на арсенопирите с низкоразмерным золотом и халькопирите составила 0,38 мг/г (при исходной концентрации реагента 10 мг/л), т. е. реагент на 95 % адсорбировался на поверхности минералов. Повышение исходной концентрации до 20 мг/л приводит к увеличению адсорбции до 0,74 мг/г.

Изменение электрохимического состояния поверхности халькопирита оценивалось по величине электродного потенциала в зависимости от концентрации МДТК. Установлено резкое снижение более чем на 260 мВ электродного потенциала в растворе МДТК уже при концентрации реагента 10 мг/л, что свидетельствует об активной химической адсорбции данного реагента на халькопирите с образованием прочного комплексного соединения МДТК-Сu.

Ранее авторами было установлено [13], что в условиях мономинеральной флотации арсенопирита и халькопирита с нанесенным золотом реагентом МДТК при индивидуальной подаче и в сочетании с бутиловым ксантогенатом при соотношении расходов 1:1 повышается флотируемость золотоносных сульфидов.

Результаты тестирования реагента МДТК в условиях рудной флотации на пробе золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения показали, что индивидуальная подача данного реагента в качестве собирателей при расходе 50 г/т позволяет получить концентраты с содержанием 12,1 г/т Au, сопоставимые по качеству с концентратом базового эксперимента с использованием бутилового ксантогената 50 г/т БутКс. В то же время за счет меньшего выхода концентрата извлечение снижается на 7,5 % (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты флотации пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения реагентом МДТК

Реагенты	Продукты	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
БутКс – 50 г/т МИБК – 50 г/т	Концентрат	16,72	11,64	80,95
	Хвосты	83,28	0,55	19,05
	Руда	100	2,4	100
МДТК – 50/ гт МИБК – 50г/т	Концентрат	14,29	12,11	73,45
	Хвосты	85,71	0,73	26,55
	Руда	100	2,36	100
МДТК – 25 г/т БутКс – 25 г/т МИБК – 50 г/т	Концентрат	12,33	17,99	87,85
	Хвосты	87,67	0,35	13,15
	Руда	100	2,11	100

В случае использования комбинации собирателей (МДТК – 25 г/т, БутКс – 25 г/т) при снижении выхода с 16,7 до 12,3 % получены концентраты более высокого качества по содержанию золота – 18 г/т Au против 11,6 г/т Au в базовом эксперименте с одним ксантогенатом. При этом прирост извлечения золота в концентраты составил 7 %. Улучшение технологических показателей флотации достигнуто без повышения общего расхода реагентов базового эксперимента – 50 г/т.

УФ-спектроскопией, потенциометрией, электронной и лазерной микроскопией научно обоснован и экспериментально подтвержден механизм взаимодействия нового комплексообразующего реагента класса дитиокарбаматов – МДТК с низкоразмерным золотом на поверхности золотосодержащих сульфидов. МДТК способен обеспечить эффективное извлечение микро- и наноразмерного золота из труднообогатимых руд.

Изменение величины электродного потенциала в зависимости от концентрации МДТК в растворе свидетельствует об активной химической адсорбции МДТК на халькопирите с образованием прочного комплексного соединения МДТК-Cu.

Результаты тестирования реагента МДТК в условиях флотации Au-содержащей пробы руды Олимпиадинского месторождения показали, что его применение в сочетании с бутиловым ксантогенатом в соотношении 1:1 обеспечивает повышение качества золотосодержащих концентратов и прирост извлечения золота на 7 % без увеличения общего расхода собирателей.

Список литературы

1. Александрова Т. Н., Орлова А. В., Таранов В. А. Повышение эффективности переработки комплексных медных руд варьированием реагентного режима // ФТПРПИ. – 2020. – № 6. – С. 116–124.
2. Брагин В. И., Бурдакова Е. А., Кондратьева А. А., Плотникова А. А., Бакшеева И. И. Исследование на обогатимость флотационным методом лежалых золотосодержащих хвостов // ФТПРПИ. – 2018. – № 4. – С. 152–160.
3. Chanturiya V. A. and Kondratiev S. A. Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Miner. Process. and Extr. Metall. Rev.*, 2019, Vol. 40, No. 6. – P. 390–401.
4. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Схемы флотации сульфидов цветных металлов на основе использования сочетания собирателей // Горный журнал. – 2010. – № 12. – С. 58–64.
5. Рябой В. И. Производство и использование флотационных реагентов в России // Горный журнал. – 2011. – № 2. – С. 49–53.
6. Tijsseling L. T., Dehaine Q., Rollinson G. K., and Glass H. J. Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors, *J. Miner. Eng.*, 2019, Vol. 138. – P. 246–256.
7. Ramesh Bala P., Venkatesh P., and Abdul Jabbar A. Influence of dithiocarbamate on metal complex and thin film depositions, *Int. J. Innovative Res. in Sci., Eng. and Technol.*, 2014, Vol. 3, No. 8. – P. 15301–15309.
8. Ly N., Nguyen T., Zoh K.-D., and Joo S.-W. Interaction between diethyldithiocarbamate and Cu(II) on gold in non-cyanide wastewater, *Sensors*, 2017, Vol. 17, No. 11. – P. 1–12.
9. Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Гетман В. В., Громова Н. К. Новые флотационные реагенты для извлечения микро- и наночастиц благородных металлов из упорных руд // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 89–93.
10. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цветные металлы. – 2018. – № 7. – С. 27–32.
11. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд // Цветные металлы. – 2019. – № 4. – С. 6–12.
12. Иванова Т. А., Чантурия В. А., Зимбовский И. Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонковкрапленных руд благородных металлов // Обогащение руд. – 2013. – № 5. – С. 127–137.
13. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Экспериментальное обоснование собирателей класса циклических и алифатических дитиокарбаматов для извлечения золотосодержащих сульфидов из комплексных руд // ФТПРПИ. – 2021. – № 1. – С. 137–145.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ХЛОРИНАЦИИ

Морозов Ю.П.¹, Вальцева А.И.^{1,2}, Битимбаев М.Ж.³

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

³РОО «Национальная инженерная Академия РК», г. Алматы, Казахстан

Методы гидрохимической переработки золотосодержащего сырья позволяют перерабатывать руды более низкого качества, нежели чем пирометаллургические операции. На данный момент известно достаточное количество гидрохимических методов переработки сырья, однако, иные методы (например, цианирование) являются потенциально опасными для окружающей среды, а реагенты, применяемые для операций извлечения, являются высокотоксичными веществами. Метод хлоринации является перспективным для извлечения благородных металлов из упорных и убогих руд, способный решить задачу полного и комплексного извлечения ценных компонентов. Однако, процессы, происходящие при операциях хлоринации, являются недостаточно изученными и требуют дальнейших исследований. В данной статье исследуется процесс растворения хлора в воде в случае идеального смешения газообразного хлора с водой и с учетом распределения пузырьков при барботировании.

Хлор в качестве растворителя был применен еще в XIX веке; высокая активность данного вещества обеспечивает полноту извлечения компонентов из исходного сырья. Также стоит отметить относительно низкую его активность к компонентам пустой породы. Процессы хлоринации с 80-ых годов XX века находят свое применение в схемах подземного и кучного растворов золота и показывают свою высокую эффективность.

Технологическая схема хлоринации состоит из многих процессов, отдельное изучение которых требует особого внимания. Такой процесс как получение хлорной воды с максимально возможной концентрацией хлора – является важным в технологии хлоринации золота, а его изучение позволит оптимизировать процесс и добиться большей эффективности растворения золота.

Вопрос растворения газообразного хлора в воде изучался рядом авторов [1, 2, 3, 4]. Рассмотрим процесс несколько подробнее. При растворении газообразного хлора в воде при обычной температуре до 50 % растворенного хлора гидролизует с образованием соляной - HCl и хлорноватистой кислот – HClO.

В начале введем определения концентраций компонентов реакционной смеси: начальной C_0 и текущей C_z концентрациями хлора в газовой фазе, максимально возможной (насыщение) $C_{\text{макс}}$ в насыщенном растворе и текущей $C_{\text{ж}}$ его концентрациями в растворе и, наконец, начальной C_n и текущей C концентрациями соляной кислоты.

Рассмотрим двухфазную систему (газ-жидкость), закрытую по жидкой фазе и открытую по газу. Будем считать, что и в газовой, и в жидкой фазе реализуется режим идеального смешения и реакция протекает в барботажном реакторе, в котором через слой жидкости пропускается с постоянной скоростью v поток газовых пузырьков одинакового радиуса r , за счет чего и осуществляется перемешивание.

Итак, имеется барботажный слой, включающий жидкую фазу объема $V_{\text{ж}}$ и газ, распределенный в жидкости в виде пузырьков одинакового радиуса r , общего объема $V_{\text{г}}$. Прежде всего надо определить поверхность раздела фаз:

$$S = 4\pi r^2 N, \quad (1)$$

где N – число пузырьков в барботажном слое.

Выразим это количество через их общий объем $V_{\text{г}}$:

$$N = 3V_{\text{г}}/4\pi r^3 \quad (2)$$

Составим уравнение баланса. Упрощаем описание растворения, полагая, что адсорбция равновесна и подчиняется закону Генри. Тогда поток растворяющегося газа будет пропорционален разности концентраций $C_{\text{макс}} - C_{\text{ж}}$ и составит:

$$\frac{dn_{\text{г}}}{V_{\text{г}} dt} = \frac{3K_p V_{\text{ж}}}{r} C_{\text{г}} (C_{\text{макс}} - C_{\text{ж}}). \quad (3)$$

Кроме того, за счет потока газа через реактор в единицу времени t в объем $V_{\text{г}}$ приносится $\vartheta_0 C_0$ и уносится $\vartheta_{\text{г}} C_{\text{г}}$ молей реагирующего газа. Баланс этих трех потоков и определяет изменение концентрации реагирующего газа в газовой фазе.

$$\frac{dC_{\text{г}}}{dt} = \frac{\vartheta_0 C_0 - \vartheta_{\text{г}} C_{\text{г}}}{V_{\text{г}}} - \frac{3K_p V_{\text{ж}}}{r} C_{\text{г}} (C_{\text{макс}} - C_{\text{ж}}). \quad (4)$$

Отсюда можно вывести уравнение баланса для растворенных веществ. Изменение концентрации растворенного газа определяется потоком растворения:

$$\frac{dC_{\text{ж}}}{dt} = \frac{3K_p V_{\text{г}}}{r} C_{\text{г}} (C_{\text{макс}} - C_{\text{ж}}). \quad (5)$$

И наконец, изменение концентрации растворенного вещества, реагирующего с газом, определяется выражением:

$$-\frac{dC}{dt} = k C_{\text{ж}} C. \quad (6)$$

Система (5)-(7) с начальными условиями $C_{\text{г}}(0) = C_0$, $C_{\text{ж}}(0) = 0$, $C(0) = C_n$ дает искомое кинетическое описание. Ее решение $C_{\text{ж}}(t)$, $C(t)$, $C_{\text{г}}(t)$ полностью характеризует кинетику процесса.

Полученное решение основано на минимальной информации: предполагается, что нам известны только C_0 и C_H . Если есть возможность определить текущие концентрации, то задача существенно упрощается.

Другая причина сложности приведенного кинетического описания относительно простой химической системы связана с осуществлением режима идеального смешения. Этот режим является весьма неудобным для изучения нестационарных систем. При его реализации система становится инерционной и ее собственные времена релаксации накладываются на изменения, связанные с нестационарностью протекающих процессов. Путь к нивелированию этого недостатка – снижение собственных времен релаксации реактора, например, за счет увеличения скорости потока газа через реактор. При этом C_T будет возрастать, приближаясь к C_0 и, начиная с некоторого значения V_0 , реактор можно будет считать дифференциальным (по газу), т.е. левая часть уравнения (4) будет равна нулю. Следовательно, поведение нашей системы в этом случае будет описываться уравнениями (5) и (6), математическое описание при этом значительно упрощается.

Рассмотренные выше уравнения (4)-(6) имеют силу при режиме идеального смешения в газовой и жидкой фазах.

В реальной системе мы имеем дело с совокупностью пузырьков газа, для которых времена пребывания в барботажном слое различны. Соответственно и различны концентрации реагирующего газа и скорости реакции для разных пузырьков. На практике обычно определяется средняя концентрация реагирующего газа в пузырьках, вышедших из барботажного слоя, характерная для пузырьков со средним временем пребывания в барботажном слое $\bar{t} = \frac{V_T}{\vartheta_0}$.

Пузырьки, времена которых больше или меньше \bar{t} , находятся в неравновесной ситуации, поскольку характеризуются разными значениями C_T или размерами и соответственно «реагируют» с разной скоростью. Поэтому математическое описание с помощью уравнений (4)-(6) дает лишь приблизительное кинетическое описание реакции в барботажном слое.

Далее будет рассмотрено решение для слоя, в котором находится статистическое количество пузырьков газа одинаковых размеров, равномерно распределенных в жидкости. Будем полагать, что для жидкости реализован режим идеального смешения.

Найдем функцию распределения времени пребывания пузырьков газа в барботажном слое. Пусть в слое имеется N меченых пузырьков хлора. Скорость их выхода из слоя (скорость вымывания) пропорциональна доле N/N_0 , которую составляют меченые пузырьки от всех пузырьков в барботажном слое, и числу пузырьков, отводимых в единицу времени из слоя ϑ_H :

$$-\frac{dN}{dt} = N \frac{\vartheta_0}{V_T}. \quad (7)$$

Если в начале отсчета газовый объем в барботажном слое состоит только из меченых пузырьков, то $N(0) = N_0$.

Проинтегрировав уравнение (7), получим зависимость:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0 t}{V_r}\right). \quad (8)$$

Соответственно скорость вымывания будет составлять

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 \cdot V_r}{\vartheta_0} \exp\left(-\frac{\vartheta_0 t}{V_r}\right) \quad (9)$$

Теперь опишем процесс во времени. Пусть в барботажный реактор подается с постоянной скоростью ϑ_0 газовая смесь, состоящая из пузырьков радиуса r и содержащая растворимый газ концентрации C_0 . Выберем момент времени τ ($0 \leq \tau < t$) и проследим за фракцией пузырьков, поступивших в барботажный слой за время от τ до $\tau + \Delta\tau$. Начальное количество пузырьков в этой фракции равно

$$N_H = \frac{\vartheta_0 \Delta\tau}{V'}, \quad (10)$$

где V' - объем отдельного пузырька.

К моменту t «время жизни» этой фракции в барботажном объеме будет $t - \tau$, и количество пузырьков, оставшихся в объеме, составит по уравнению (9):

$$N_\tau = N_H \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_r}\right). \quad (11)$$

Далее мы можем представить газовую составляющую барботажного слоя как сумму «остатков» фракций пузырьков, поступивших за все время барботажа, тогда объем газа в объеме жидкой фазы:

$$V_r = V' \sum_{\tau=0}^t N_\tau = \sum_{\tau=0}^t \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_r}\right) \Delta\tau. \quad (12)$$

Далее рассмотрим распределение концентраций реагирующего газа. Для фракции пузырьков N_t время пребывания в барботажном слое к моменту t будет $t - \tau$. Количество растворившегося газа для отдельного пузырька этой фракции составит

$$q_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 C_0 - 4\pi r^2 \int_\tau^t \omega_p dt, \quad (13)$$

где ω_p - удельная скорость растворения (на единицу поверхности пузырька).

Количество растворенного газа для всей фракции пузырьков будет равно:

$$q_\tau = q_1 N_\tau = \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_r}\right) \Delta\tau \left(C_0 - \frac{3}{r} \int_\tau^t \omega_p dt\right). \quad (14)$$

Для системы равномерно распределенных по объему слоя пузырьков состав газа на выходе из барботажного слоя должен быть тождественен среднему составу газа в барботажном слое. Среднюю концентрацию реагирующего газа в барботажном слое мы можем определить, располагая данными о количестве газа и объеме слоя. Отсюда:

$$\bar{C}_r = \frac{q}{V_r} = \frac{\sum_{\tau=0}^t \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_r}\right) \Delta\tau \left(C_0 - \frac{3}{r} \int_\tau^t \omega_p dt\right)}{\sum_{\tau=0}^t \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_r}\right) \Delta\tau}. \quad (15)$$

Полагая, что подачу газа в барботажный слой можно считать непрерывной функцией времени, и переходя к пределу, получим:

$$C_{\Gamma} = C_0 - \frac{\frac{3}{r} \int_{\tau=0}^{\tau=t} \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_{\Gamma}}\right) d\tau \int_{\tau}^t \omega_p dt}{\int_{\tau=0}^{\tau=t} \vartheta_0 \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_{\Gamma}}\right) d\tau} \quad (16)$$

Формула (16) дает значение концентрации газа на выходе из барботажного реактора с учетом функции распределения времен пребывания отдельных пузырьков в барботажном слое.

Уравнение (16) характеризует скорость поглощения реагирующего газа $(C_0 - C_{\Gamma})\vartheta_0$. Аналогично можно получить уравнение баланса для растворенного газа. Количество растворившегося газа для отдельного пузырька к моменту времени t составит:

$$\Delta q_1 = 4\pi \int_{\tau}^t r^2 \omega_p dt, \quad (17)$$

а для всей фракции N_{τ} :

$$\Delta q_{\tau} = \frac{3\vartheta_0}{r} \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_{\Gamma}}\right) \Delta\tau \int_{\tau}^t \omega_p dt. \quad (18)$$

Количество растворяемого газа, перешедшего в раствор за время t будет равно:

$$\Delta q = \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left(\frac{3\vartheta_0}{r} \exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_{\Gamma}}\right) \int_{\tau}^t \omega_p dt \right) d\tau. \quad (19)$$

Согласно уравнению (19), запишем уравнение баланса растворенного газа:

$$C_{\text{ж}} = \frac{3\vartheta_0}{rV_{\text{ж}}} \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left(\exp\left(-\frac{\vartheta_0(t-\tau)}{V_{\Gamma}}\right) \int_{\tau}^t \omega_p dt \right) d\tau. \quad (20)$$

Совокупность уравнений (8) и (14) в сочетании с уравнением кинетики собственно реакции и дает искомую систему уравнений, описывающую кинетику процесса растворения хлора в воде в барботажном реакторе с учетом распределения времен пребывания пузырьков в барботажном слое. Данные уравнения могут быть полезны при выборе необходимого режима получения хлорной воды с максимальной концентрацией хлора в процессе электрохимической хлоринации и в целом могут способствовать наиболее полному извлечению всех компонентов.

Список литературы

1. Федорова Ю.С., Жерякова К.В., Нигматуллина Л.И. Получение «активного хлора» путем электрохимической обработки растворов хлоридов натрия // *Успехи современного естествознания*, 2014, №12, с. 75-77.
2. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевицкий. – Новосибирск: Наука, 1978. 256 с.
3. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А. Технология электрохимических производств / С.А. Зарецкий, В.Н. Сучков, В.А. Шляпников. – Москва: Высшая Школа, 1970. 424 с.
4. Мишурина А.О., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при различных значениях диапазона рН // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2014, №2-2, с. 43-46.

АНАЛИЗ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Вальцева А.И.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

В статье рассматриваются известные методы гидрохимической переработки золотосодержащего сырья, их преимущества и недостатки не только с точки зрения эффективности извлечения золота, но и с позиции воздействия на окружающую среду.

Гидрохимические методы широко применяются в технологиях переработки золотосодержащего сырья. На рис. 1 приведен перечень известных гидрохимических методов извлечения золота из золотосодержащего сырья.



Рисунок 1 – Известные гидрохимические методы извлечения золота из золотосодержащего сырья

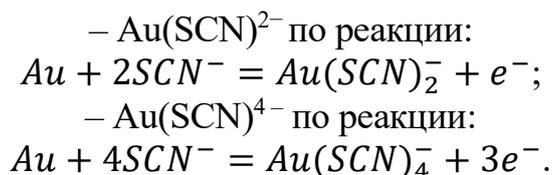
Цианидные методы широко используются для переработки золотосодержащих руд и основаны на растворении золота цианид-ионами в присутствии кислорода в щелочной среде и происходят по реакции [1]:



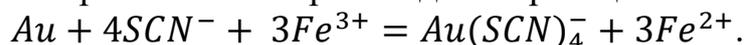
За последние годы более 90% металлов добыто именно методом цианирования [1], существует два способа цианирования – чановое и кучное. Чановым цианированием получают золото, например, на золото-извлекающих фабриках Inspiration, Lakeshore (США) [2]. Кучное цианирование применяют для переработки низкосортных руд и месторождений с содержанием золота 0,6-0,4 г/т. Эта технология получила развитие в Канаде, Австралии, государствах Латинской Америки и Африки, Казахстане, Узбекистане и России [3].

Несмотря на широкое распространение, цианирование считается неприемлемым и опасным, поэтому в настоящее время идет постепенный отказ от этого метода. По причине аварий [4-6] и тяжелого ущерба окружающей среде и здоровью человека была принята программа «Международный кодекс обращения с цианидами», которая достаточно жестко регламентирует использование цианидных растворителей для извлечения золота.

Тиоцианатные методы используют тиоцианат в качестве растворяющего агента, который образует два стабильных и растворимых комплекса с золотом [7]:

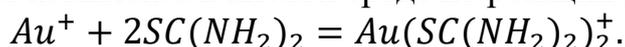


Однако, тиоцианаты обладают низкой растворимостью золота и для интенсификации скорости растворения используются ионы железа в качестве окислителя, также в качестве окислителя может быть использована перекись водорода [8]: Растворение золота происходит по реакции:



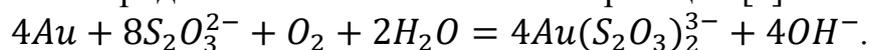
Сложность применения тиоцианатных методов заключается еще и в том, что во время процесса необходимо постоянно поддерживать концентрацию тиоцианата, а для реализации метода требуются специальные реакторы, способные работать в высокоррозионных средах. Технические трудности, не смотря на относительную малотоксичность тиоцианата, являются затрудняющим фактором в развитии технологии.

Тиомочевинный метод заключается в растворении золота тиомочевинной с образованием комплекса в кислой среде по реакции [9]:

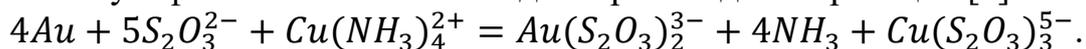


Для интенсификации процесса растворения тиомочевинным методом добавляют сульфат железа [4]. Растворение данным методом требует больших объемов растворов тиомочевины, что также создает определенные технические затруднения, к тому же тиомочевина является канцерогеном, что в свою очередь является угрозой для здоровья не только работников на производстве, но и ближайших населенных пунктов [9]. Также высокую стоимость тиомочевинного метода растворения золота обуславливают высокие затраты на реагенты для контроля pH и контроля потенциала Eh.

Тиосульфатный метод растворения золота по сравнению с цианидным методом является экологически чистым [4]. С целью исключения разложения тиосульфата процесс растворения золота осуществляют в щелочной среде в присутствии кислорода в качестве окислителя по реакции [4]:



Скорость процесса растворения золота тиосульфатом низка, поэтому для увеличения скорости добавляют аммиак и Cu^{2+} [10]. Стабильность комплексов тиосульфата и меди сильно зависит от pH раствора [1]. Растворение золота тиосульфатом с аммиачной медью происходит по реакции [7]:



Несмотря на такие преимущества как низкая токсичность, высокая селективность и более низкую стоимость реагентов, метод не лишен достаточно серьезных недостатков таких как: низкая скорость растворения, высокий расход реагентов, низкая селективность отделения от тиосульфата меди и, как следствие, высокая стоимость процесса [10].

Микробиологические методы заключаются в использовании различных бактерий в качестве естественных растворителей золота. Микроорганизмы могут быть использованы для интенсификации окисления металлсодержащих минералов, в качестве флотационных агентов, как биосорбент для извлечения золота [5]. К микроорганизмам относятся бактерии, грибы, дрожжи, водоросли и актиномицеты [11]. Сам процесс растворения золота основан на явлении солубилизации, при которых бактерии помогают растворить золото, либо на выделении золота из минералов во время окисления сульфидов [12]. Само биологическое окисление требует меньших производственных затрат, относительно невысоких температур и давлений, а также отличается отсутствием загрязнения окружающей среды.

Известны следующие микробиологические методы: биопреципитация, биоминерализация, биофлотация, биофлокуляция, биосорбция и биоаккумуляция [13]. Однако, в настоящее время все перечисленные выше методы находятся в стадии изучения.

Царско-водочный метод основан на растворении золота смесью концентрированной азотной и соляной кислот, процесс растворения протекает по реакции [10]:



Само растворение является простым, высокоскоростным и эффективным, существенным недостатком является выделение большого количества NO, который загрязняет воздух. Метод нашел применение только в тех случаях, если требуется получение растворов с высоким содержанием золота, в иных случаях использование метода не целесообразно по причине высокой химической агрессивности данной смеси – царской водки.

Галогенидные методы основаны на растворении золота следующими галогенами: бромом, йодом и хлором.

Бромидный метод реализует растворение золота бромом по реакции [14]:



К преимуществам данного метода можно отнести высокую скорость процесса растворения золота в широком диапазоне рН, но бромидный метод не пригоден для использования в крупномасштабных промышленных процессах из-за сложной обработки с бромом и высоких затрат на реагенты [1].

Йодидный метод заключается в растворении золота йодом по реакции [9]:



Процесс можно охарактеризовать высокой скоростью растворения золота, образованием устойчивых в водных растворах комплексов йодида золота, низкой летучестью и экологической безопасностью [4], но в промышленных масштабах данный метод не применяется по причине высокой стоимости и дефицитности йода.

Хлоридные методы основаны на применении процессов хлоринации, где растворяющим агентом являются хлор и его соединения. Растворение золота хлором происходит с образованием отрицательных комплексов $AuCl_2^-$ и $AuCl_4^-$.

Процесс хлоринации обеспечивает высокую скорость растворения и образование устойчивых комплексов, существует возможность получения богатых по золоту солянокислых растворов, однако, высокая агрессивность хлорсодержащих сред и высокий расход электрической энергии на получение газообразного хлора являются тормозящими факторами развития данной технологии. Возможность растворения методами хлоринации благородных металлов и большого количества минералов открывают широкие возможности вовлечения в переработку различных труднообогатимых руд и хвостов переработки руд.

Существует несколько методов хлоринации: газовая хлоринация, гидрохлоринация и электрохлоринация.

Газовая хлоринация осуществлялась в последовательно расположенных перколяционных чанах при подаче большого избытка хлора. Но процесс не нашел широкого применения. В настоящее время хлоринация газообразным хлором применяется в операциях аффинажа благородных металлов путем продувки хлора через расплавленное черновое золото. Этот процесс широко применяется в ЮАР [15].

Гидрохлоринация заключается в растворении хлора хлорной водой, при использовании которой принимают участие в растворении золота растворенный газ хлор, хлорноватистая кислота ($HClO$), соляная кислота (HCl), ионы ClO^- , концентрация которых зависит от диссоциации $HClO$ и рН раствора.

Гидрохлоринация нашла применение при скважинном подземном растворении золота из окисленных золотосодержащих руд [15]. Проводятся ра-

боты по применению гидрохлоринации в процессах кучного растворения золота. Методы гидрохлоринации перспективны при агитационном и перколяционном извлечении золота из упорного золотосодержащего сырья [16]. На фабрике «Maunt Morgan» в Австралии удалось достигнуть извлечения золота в раствор 92-95% методом перколяции.

Электрохлоринация заключается в образовании хлорсодержащих растворяющих агентов методом электролиза водного раствора хлорида натрия непосредственно в зоне растворения руды. Этот процесс интенсифицирует вскрытие сульфидов и других упорных минералов. Исследования показали [17, 18], что процессы электрохлоринации можно успешно применять к различным рудам, при это извлечение золота в раствор будет более 70 %.

В результате рассмотрения всех вышеперечисленных процессов, можно сделать вывод, что хлоринация является перспективным процессом извлечения золота из различных руд и минералов, она обеспечивает наиболее полное извлечение золота даже из убогих руд, а возможность применения хлоринации к старогодним хвостам делает процесс хлоринации ресурсосберегающей технологией.

Список литературы

1. Birich A, Stopic S, Friedrich B. Kinetic investigation and dissolution behavior of cyanide alternative Gold leaching reagents. *Scientific Reports*. 2019;9(1). DOI: 10.1038/s41598-019-43383-4
2. Calderon ARM, Alorro RD, Tadesse B, Yoo K, Tabelin CB. Repurposing of nickeliferous pyrrhotite from mine tailings as magnetic adsorbent for the recovery of gold from chloride solution. *Resources, Conservation and Recycling*. 2020;161. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104971
3. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. Теория и практика кучного выщелачивания золота / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Абсалямов Х.К., Лерман Б.Д., Лузин Б.С., Доронин А.П. - Алматы: Гылым, 1998. - 199 с.
4. Hilson G, Monhemius AJ. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: What prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*. 2006;14(12-13):1158-1167. DOI: 10.1016/j.jclepro.2004.09.005
5. Syed S. Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*. 2012;115-116:30-51. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.012
6. Rico M, Benito G, Salgueiro AR, Díez-Herrero A, Pereira HG. Reported tailings dam failures. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(2):846-852. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.059.
7. Marsden JO, House CI. *The Chemistry of Gold Extraction*. 2nd ed. Gold Bulletin. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). 2006
8. Aylmore MG. Alternative Lixivants to cyanide for leaching Gold ores. *Gold Ore Processing*. 2016:447-484. DOI: 10.1016/b978-0-444-63658-4.00027-x
9. Aylmore MG. Alternative Lixivants to cyanide for leaching Gold ores. *Gold Ore Processing*. 2016:447-484. DOI: 10.1016/b978-0-444-63658-4.00027-x
10. Fashola M, Ngole-Jeme V, Babalola O. Heavy metal pollution from Gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2016;13(11). DOI: 10.3390/ijerph13111047

11. Johnson DB. Biomining—Biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*. 2014;30:24-31. DOI: 10.1016/j.cop-bio.2014.04.008
12. Achinas S, Achinas V, Euverink GJW. A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*. 2017;3(3):299-307. DOI: 10.1016/j.eng.2017.03.002
13. Morin D, Lips A, Pinches T, Huisman J, Frias C, Norberg A, et al. BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe. *Hydrometallurgy*. 2006;83(1-4):69-76. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.047
14. Романтеев И.С. *Металлургия благородных металлов / И.С. Романтеев / - М.: МИ-СиС, 2007. – 259 с.*
15. Лодейщиков В.В. *Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / В.В. Лодейщиков. - Иркутск: Ирриредмет, 1999. - 786 с.*
16. *Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов: В 2 т. Т.2: Золото / Под ред. М.И. Фазлуллина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 328 с.*
17. Киселев М.Ю. *Исследование закономерностей и разработка технологии извлечения золота электрохимической хлоринацией из золотосодержащих продуктов : дисс. ... канд. тех. наук/ М.Ю. Киселев. – Екатеринбург, 2012. – 144 с.*
18. Морозов Ю.П., Евграфова Е.Л., Киселёв М.Ю. *Исследование возможностей извлечения золота из руд и продуктов обогащения обогатительной фабрики Берёзовского рудоправления методом электрохимической хлоринации / Отчёт по НИР //ООО «Таилс КЩ». – Екатеринбург, – 2008 г. – 55 с.*

УДК 669.334

ЦЕМЕНТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗА ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

**Курдюмов В.Р.¹, Тимофеев К.Л.^{1,2}, Воинков Р.С.^{1,2},
Субботина И.Л.¹, Краюхин С.А.²**

¹АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

²НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

Очистка сточных вод горно-обогатительных комбинатов (далее – ГОК), к которым относят шахтные, подотвальные, технологические (дебалансные), – это проблема, остающаяся актуальной во всем мире, несмотря на наличие большого количества реализованных решений. Стоки ГОК практически всегда имеют сложный состав и значительные содержания загрязняющих примесей, в особенности тяжелых металлов, опасных для окружающей среды. Самый распространенный способ очистки таких стоков – нейтрализация известковым молоком с последующим осветлением обработанной воды в прудках-

отстойниках, что далеко не всегда обеспечивает необходимую полноту удаления примесей и ведет к сбросу недостаточно очищенных стоков в поверхностные водные объекты.

Сточные воды ГОК нередко содержат в своем составе примеси, извлечение которых может представлять практический интерес. К таким примесям относят ионы меди, которые выделяют из жидкой фазы в основном способами химического и электрохимического осаждения (в т.ч. цементации), экстракции и сорбции. Для кислых шахтных и подотвальных вод с содержанием меди 0,1-5 г/дм³ и рН до 3,0 целесообразно применять цементацию, обладающую рядом достоинств, наиболее значимые из которых: 1) достаточно высокая скорость процесса; 2) простота аппаратного оформления и автоматизации; 3) отсутствие вторичного загрязнения жидкой фазы посторонними примесями; 4) относительная дешевизна процесса за счет использования недорогих материалов и малых энергетических затрат [1, 2].

Цементационное извлечение меди из вод и растворов проводят зачастую с использованием железных скрапа, лома, стружки, порошка, тонколистового железа [3, 4]. Особый интерес в качестве металла-цементатора представляет железо прямого восстановления (далее – ЖПВ) – материал в виде окатышей или брикетов, получаемый металлизацией железной руды. Среди главных достоинств ЖПВ следует отметить: высокое содержание железа (>90%) и степень металлизации (>80%), развитая поверхность за счет губчатости структуры, крупность, механическая прочность, отсутствие необходимости в предварительной подготовке (например, удалении СОЖ) и дешевизна (в сравнении с порошком, стружкой, листовым материалом).

В рамках научно-исследовательской работы, проведенной совместно с Техническим университетом УГМК, была разработана технология цементационного извлечения меди с использованием ЖПВ из шахтных вод ГОК, специализирующегося на добыче и переработке медной руды. Исходная шахтная вода имеет рН ~2,6 и содержит в среднем 290 мг/дм³ меди и поэтому является перспективным сырьем для выделения металла гидрометаллургическими способами. Однако помимо меди она также содержит в среднем 660 мг/дм³ железа, представленного на 90% трехвалентной формой. Наличие ионов железа (III) в исходной воде нежелательно для процесса цементации, т.к. это является причиной повышенного расхода материала-цементатора [1]. С целью минимизации данного эффекта и для достижения более высоких показателей извлечения меди в осадок цементацию рекомендуют проводить в две стадии, что и было учтено при разработке технологии [3].

Принципиальная технологическая блок-схема цементационного извлечения меди из кислых шахтных вод представлена на рисунке 1, а разъяснения к ней приведены ниже.

На первой стадии для цементации меди из воды применяют ЖПВ в виде окатышей (брикетов), которые загружают в аппарат колонного типа, осна-

щенный ложным днищем. На второй стадии используют материал, измельченный в шаровой мельнице до крупности <500 мкм и прошедший через классификатор. Необходимость использования измельченного ЖПВ на второй стадии обусловлена достаточно большой остаточной концентрацией меди после первой стадии (около 100 мг/дм^3). Для достижения наиболее полного извлечения меди из шахтной воды целесообразно применять материал-цементатор с высокой удельной площадью поверхности.

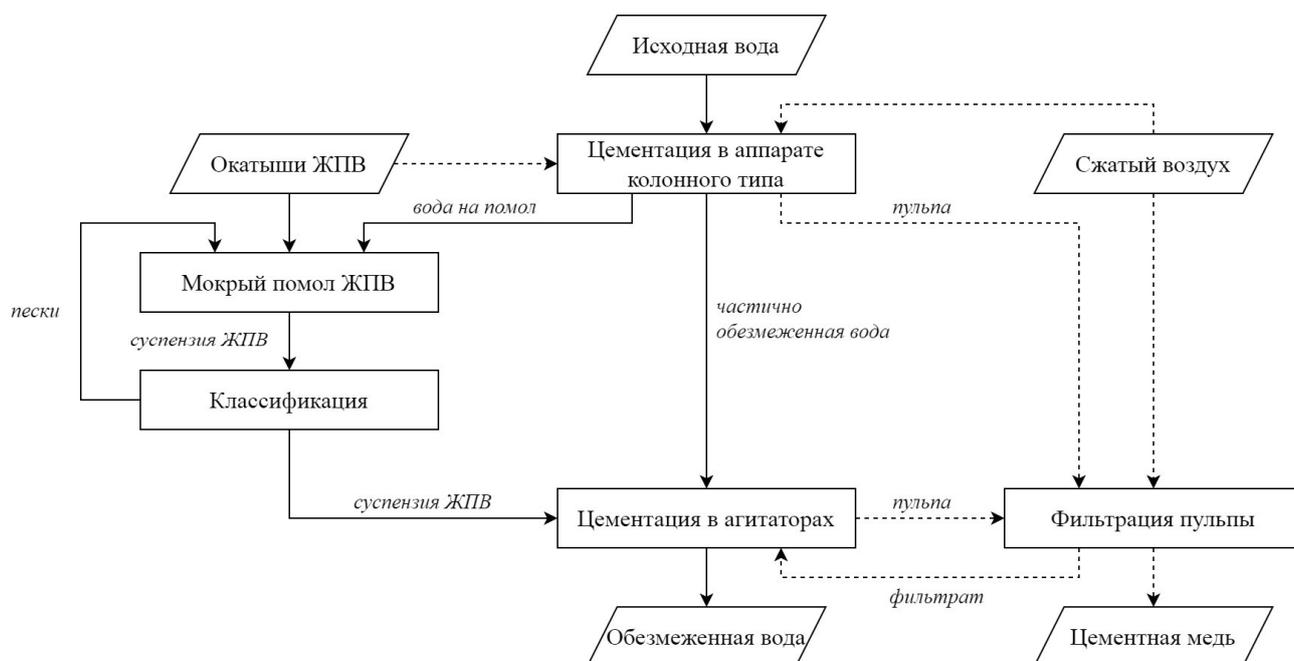


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема двустадийной цементации меди из кислой шахтной воды с использованием ЖПВ:

сплошные линии – постоянные процессы; штриховые линии – периодические процессы

Подачу шахтной воды в цементатор колонного типа осуществляют через его нижнюю конусную часть, а вывод – перетоком через верхнюю часть. Объем окатышей ЖПВ в аппарате уменьшается с течением времени, поэтому его необходимо поддерживать на относительно постоянном уровне путем регулярной подгрузки свежего материала.

Частично обезмеженная вода из колонны самотеком поступает в цементатор-агитатор. В нем происходит перемешивание воды с суспензией измельченного ЖПВ, постоянно поступающей в аппарат с определенным расходом из классификатора. Обезмеженная вода выходит из агитатора через верхний перелив и направляется на дальнейшую нейтрализацию известковым молоком по существующей технологии. Стоит отметить, что обезмеженная вода содержит в своем составе легкую взвесь (хлопья) гидроксида железа (III), которая обладает способностью адсорбировать на своей поверхности ионы тяжелых металлов, что оказывает положительное влияние на дальнейший процесс очистки воды [5].

В процессе эксплуатации цементатора колонного типа в нем происходит накопление осадка цементной меди: в конусной части под ложным днищем и в объеме загрузки. Осадок из конусной части в виде пульпы периодически выводят из колонны на фильтрацию, приостанавливая переработку шахтной воды. Осадок из объема загрузки удаляют посредством периодических водо-воздушных промывок и выводят вместе с промывной водой в агитаторы. Цементный осадок, накапливающийся в нижней части агитатора, регулярно выводят на фильтрацию после предварительного кондиционирования, проводимого с целью уменьшения содержания железа (остатков измельченного ЖПВ) в осадке. Цементную медь обезвоживают на стадии фильтрации и выгружают в мягкие контейнеры для последующей реализации; фильтрат направляют обратно в агитаторы.

Цементные осадки, полученные в ходе опытной отработки представленной технологии, соответствовали требованиям к медным концентратам обогащения, поэтому их можно добавлять к полупродуктам, соответствующим по содержанию концентратам или отправлять напрямую в металлургический передел в качестве самостоятельного продукта [6]. При оптимальных параметрах цементации извлечение меди в осадок достигает 95,3% с получением цементата, содержащего не менее 49,9% металла. Остаточная концентрация меди после цементации – около 10 мг/дм³.

На основании данных, полученных в ходе проведения научно-исследовательской работы, был выполнен расчет промышленной установки для переработки кислой шахтной воды, содержащей в среднем 290 мг/дм³ меди, с расходом 50 м³/ч. Среднечасовой суммарный выход цементного осадка при указанном расходе воды может составить около 28 кг/ч, а годовой – около 245 т/год. При этом содержание меди в нем может быть увеличено до 60-70 % при оптимизации режимов промывки цементатора колонного типа и кондиционирования осадка в агитаторе. Капитальные вложения, необходимые для внедрения установки на указанную производительность, составят 34,5 млн руб., а эксплуатационные затраты оцениваются в размере 24,8 млн руб. год.

В табл. 1 представлено распределение удельных затрат на переработку 1 м³ шахтной воды и получение 1 т меди в составе осадка по технологии двухстадийного цементационного извлечения.

Годовая выручка от реализации медьсодержащего цементата оценивается в размере 41,1 млн руб./год, а чистая годовая прибыль, определяемая как разница между выручкой и эксплуатационными затратами с учетом уплаты налога на прибыль (20 %), – в размере 13,0 млн руб./год.

Срок окупаемости проекта, рассчитываемый по отношению капитальных вложений к сумме чистой годовой прибыли и амортизационных отчислений с учетом 1 года на строительство участка, составляет 2,1 года. Рентабельность инвестиций в проект, представляющая собой отношение чистой годовой прибыли к капитальным затратам, достигает 37,7 %.

Таблица 1 – Удельные затраты в технологии цементационного извлечения меди из шахтной воды

№ п/п	Наименование статьи затрат	Удельные затраты		Доля, %
		на 1 м ³ воды, руб/м ³	на 1 т меди, тыс. руб/т[Cu]	
1	Заработная плата персонала	5,02	18,00	8,85
2	Страховые взносы	1,51	5,40	2,65
3	Материальные затраты	35,10	125,93	61,90
4	Энергетические затраты	2,54	9,12	4,49
5	Амортизационные отчисления	7,87	28,23	13,88
6	Затраты на содержание и ремонт	1,97	7,06	3,47
7	Коммерческие расходы	2,70	9,69	4,76
ИТОГО		56,71	203,43	100,0

Таким образом, представленная технология, применяемая как для переработки шахтных, так и других кислых сточных вод ГОК, загрязненных ионами меди, позволяет не только существенно снизить содержание в них опасной для окружающей среды примеси, но и получить ценный продукт с содержанием меди не менее 49,9 %. Железо прямого восстановления в виде окатышей (брикетов) является оптимальным материалом для реализации данной технологии. На примере реальной шахтной воды было продемонстрировано, что двухстадийное цементационное извлечение меди с использованием данного материала, не требует значительных капитальных затрат, характеризуется высокой рентабельностью и малым сроком окупаемости.

Список литературы:

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
2. Ciolea D.I., Pciuc O.D., Berca M. Studies and Research on the Recovery of Copper from Industrial Waste Solutions by the Cementation Method // Inzynieria Mineralna. – 2022. – Vol. 49. – P. 65-70.
3. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – №5. – С. 302-312.
4. Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Трейс Ю.К., Поляков А.А. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. – 2018. – №1. – С. 97-102.
5. Курдюмов В.Р., Гребнева А.А., Субботина И.Л., Тимофеев К.Л. Очистка дренажных вод от марганца, железа, свинца и цинка // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2019. – С. 240-246.
6. Орехова Н.Н. Экспериментальное сравнение технологий извлечения меди и цинка из подотвальных вод медно-цинковых горных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №S2-4. – С. 10-23.

РАЗВИТИЕ ТЕРМОХИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ПРОЦЕССОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Головных Н.В.¹, Зимин М.Д.¹, Жуков Е.И.², Шепелев И.И.³

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

²АО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

³НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

В России имеется опыт по переработке отходов футеровки демонтированных алюминиевых электролизеров, проводимый в 80-е годы прошлого века на базе Ачинского глиноземного комбината (АГК), что может служить основой для развития рециклинга всех отходов алюминиевой отрасли (в Канаде действует отдельный завод).

Согласно промышленному способу, процесс переработки отходов производился путем каустического выщелачивания, после чего щелочно-фторидные растворы направлялись на варку вторичного криолита (Na_3AlF_6). Основными недостатками явилось низкое извлечение фтора ($\eta \sim 55\text{-}60\%$), что вызвано не достаточным образованием растворимого фторида натрия (NaF). Также наблюдается недоизвлечение алюминия, который по данным моделирования остается в виде оксида алюминия (Al_2O_3) и альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Химическим анализом в кеках от растворения смеси углеграфитовой и силикатной частей футеровки установлены (% масс.): углерод – 50,0; β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – 12,0; кремнезем (SiO_2) – 12,0; нефелин (NaAlSiO_4) – 9,0; флюорит (CaF_2) – 6,5; прочие – 10,5. Для данного метода характерно образование токсичных стоков и выделение взрывоопасных газов при гидратации неокисленных компонентов (металлидов, сульфидов, карбидов, цианидов и др.) в составе отработанных подовых блоков электролизера [1]. Необходимо также применять большие объемы растворов и промывных вод (Ж:Т = 15-20/1). Кроме того, для утилизации угольно-силикатных кеков не найдено эффективных способов безотходной переработки, в результате требуется расширять шламовые поля под складирование новых отходов.

Помимо выщелачивания в одну стадию известен метод переработки фторсодержащих руд, а также отходов их обогащения, при котором измельченная порода с содержанием флюорита < 60-70 % подвергается спеканию ($t = 800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$) с добавками соды (карбоната натрия Na_2CO_3) и кремнезема. В этом случае применяется шихта с низким соотношением Ca/Si, что приводит к синтезу фторида натрия и монокальциевого силиката (CaSiO_3). После выщелачивания раствор, отделенный от шлама, подвергается карбонизации с добавками алюмината натрия, что позволяет получить фторсодержащие компоненты для алюминиевого производства [2]. Недостатком являются большие

потери фтора со шламом, вызванные образованием двойного соединения ($\text{NaF} \cdot \text{CaSiO}_3$).

Таким образом, недостаточный уровень известных технологий определяют необходимость разработки более эффективных методов, которые могут гарантировать получение из отходов не только регенерируемых компонентов для электролиза, но и других вторичных материалов, используемых без остатка и выброса, что в целом должно обеспечивать в производстве алюминия создание комплексной безотходной технологии – внутреннего сырьевого рециклинга [3].

При модернизации технологии регенерации компонентов электролиза в измельченную угольную пену добавляется пыль электрофильтров и фторалюминиевая кислота (H_2AlF_5). Это позволяет дополнительно синтезировать хиолит ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) и снизить КО (NaF/AlF_3) фторалюмината с 2,7 до 2,2. За счет этого в процессе флотации выпуск вторичного криолита (камерного продукта) повышается на 4-7 %. Пенный продукт за счет роста содержания углерода с 77-80 до 90-93 % и снижения фтора с 10-12 до 3-5 % может быть утилизирован с помощью термохимической установки, которая включает: 1) смеситель; 2) горелку для воспламенения отходов и топлива; 3) вихревую топку; 4) разгрузочное устройство с водоструйным дроблением шлака; 5) охладитель и рекуператор газов с утилизацией тепла и конденсацией паров; 6) «мокрый» скруббер газоочистки, обеспечивающий утилизацию суспензии и регенерацию вторичной плавиковой кислоты (раствора фторида водорода HF).

С целью обеспечения вторичным сырьем всех других переделов алюминиевой отрасли следует развивать термохимическую обработку отходов с модульными добавками ($t = 1000-1300$ °C), которая может быть основана на технологии производства глинозема способом спекания. В отличие от прямого выщелачивания гидроксидом натрия (NaOH) эта методика позволяет предварительно окислять металлоидные, карбидные и сульфидные фазы, содержащиеся в отходах, исключив тем самым выделение взрывоопасных газов, а также повысив реакционную способность минералов для перевода в растворимые соединения (со степенью их извлечения до 85-90 %). Поскольку вторичное сырье содержит фторалюминаты натрия и глинозем, отходы необходимо спекать с добавками в шихту соды, что приведет к образованию растворимых соединений – алюмината натрия (NaAlO_2) и фторида натрия, а примесь углерода будет выжигаться как добавка к топливу. При подшихтовке силикатных отходов в шихту добавляется избыток известняка (карбоната кальция CaCO_3), что обеспечивает связывание кремния в нерастворимый 2-х кальциевый силикат (белит Ca_2SiO_4). В ходе последующей гидрохимической переработки спека могут быть получены: глинозем, фтористые соли и клинкерная добавка (белит) в цементные материалы. Следовательно, данная технологическая схема позволяет предварительно конвертировать химические соединения в различные по свойствам фазы, которые последовательно разделяются в

ходе регенерации ценных компонентов. При совместной переработке углеграфитовых и силикатных отходов футеровки в шихту добавляется известь (CaO) или известняк, что позволяет выделить силикаты кальция в виде клинкерной добавки.

Для обоснования методики термохимической обработки отходов были проведены исследования с использованием метода модельных расчетов. Исходный состав расчетной шихты включал основные компоненты, характерные для отходов алюминиевого производства с учетом добавок соды и известняка. Предполагалось, что расчетная температура, необходимая для полного спекания шихты ($t = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$), создается во вращающихся печах глиноземного производства. На рис. 1 показаны количественные превращения компонентов (без углерода) по мере нагрева шихты в процессе термохимической обработки отходов.

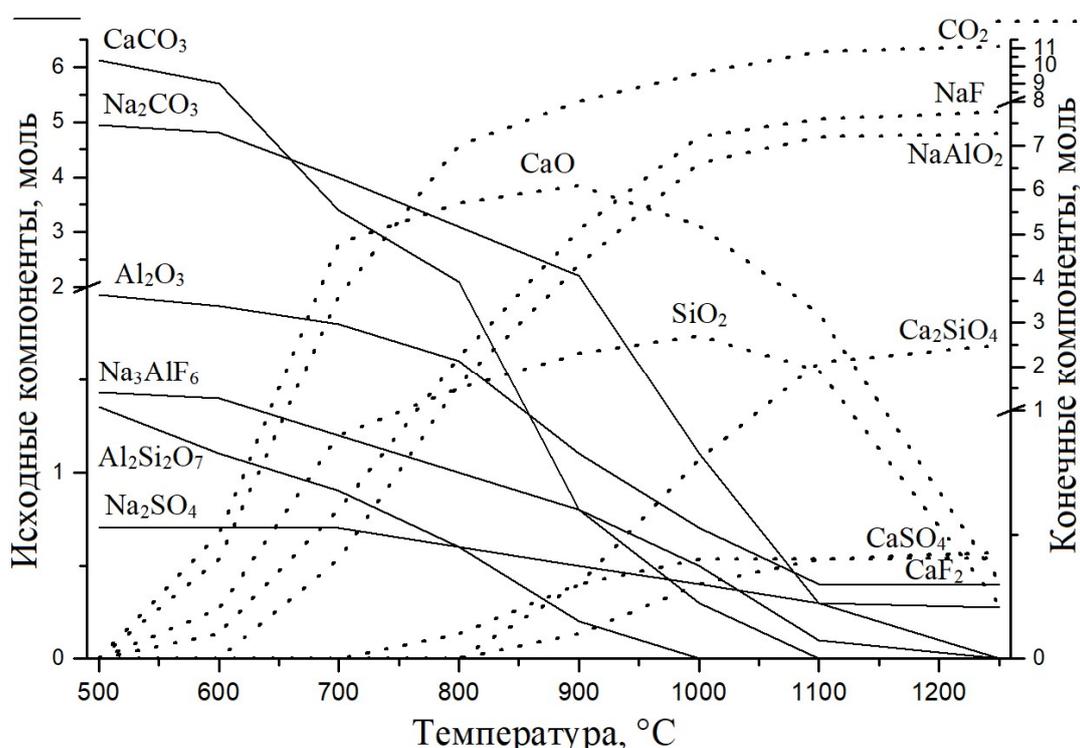


Рисунок 1 – Зависимость компонентного состава физико-химической модели от температуры термохимической обработки отходов с добавками в шихту соды и известняка

По результатам исследований и модельных расчетов установлены следующие закономерности. Процесс спекания обусловлен протеканием основных термохимических реакций. По первой реакции взаимодействие фторалюмината натрия с содой сопровождается образованием фторида NaF и NaAlO₂. По второй реакции метаксаолинит (Al₂Si₂O₇) взаимодействует с содой и карбонатом кальция с образованием NaAlO₂ и Ca₂SiO₄. Направленность этих обменных реакций обусловлена образованием более прочных химических связей: для фтора со щелочным металлом (натрием), для алюминия с кислородом.

Кальций прочнее связан в нерастворимый Ca_2SiO_4 . Протеканию реакций способствует разложение карбонатов с выделением диоксида углерода и образование промежуточного расплава (на основе SiO_2 и CaO). За счет полного окисления исключается выделение взрывоопасных и токсичных газов.

В ходе дальнейшей переработки термохимического продукта под действием растворов, непрерывно воспроизводимых в глиноземном цикле, происходит выщелачивание растворимых соединений (NaAlO_2 , NaF). Полученный фторидно-алюминатный раствор отделяется от шлама и перерабатывается методом карбонизации, с выделением на первой стадии гидроксида алюминия, а на второй стадии – криолита. В первой реакции происходит взаимодействие алюмогидроксида натрия с диоксидом углерода (CO_2) с образованием гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды. Во второй реакции алюмогидроксид натрия совместно с фторидом натрия взаимодействуют с диоксидом углерода (CO_2) с образованием криолита и соды. После кальцинации оба продукта используются в производстве алюминия. Маточные растворы всегда содержат реагенты, необходимые для образования растворимых соединений. Сода, как основной реагент, постоянно регенерируется и используется в технологическом процессе (расход Na_2CO_3 минимальный или отсутствует). При термохимической обработке диоксид углерода улавливается системой «мокрой» газоочистки и полностью используется при карбонизации фторидно-алюминатных растворов. Выделенный шлак содержит кальциевые силикаты (с остатками углерода) и является ценной добавкой в попутном цементном переделе [4]. После отмывки шлак смешивается с известняком и спекается с получением клинкера, состоящего из Ca_2SiO_4 и алита Ca_3SiO_5 (реакция сопровождается выделением улавливаемого диоксида углерода).

С целью уточнения параметров предложенной технологии был выполнен комплекс лабораторных исследований. Для этого усредненную пробу отходов футеровки, отобранную на Иркутском алюминиевом заводе, размалывали до крупности 0,1 мм, смешивали с модульными добавками и подвергали спеканию при температуре до 1150-1200 °С в тигле с выдержкой в лабораторной шахтной печи в течение 45 минут. После охлаждения полученный спек извлекали из тигля, дробили и обрабатывали горячим содовым раствором в мешалке в течение 1 часа ($t = 85$ °С). После отделения шлама через осветленный фторидно-алюминатный раствор барботировали CO_2 . Одновременно контролировали рН раствора. После снижения рН с 12,7 до 10,5 из раствора была выделена основная масса гидроксида алюминия. После отделения осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ оставшийся раствор ($t = 55$ °С) карбонизировали дополнительно до рН = 8,2, что позволило удалить в осадок Na_3AlF_6 (с примесью до 6 % гидроксида алюминия). Все предварительно взятые и полученные твердые вещества и растворы были количественно измерены и проанализированы.

В результате опытной проверки предлагаемой технологии были получены следующие технологические показатели. Для спекания взято 200 г углеграфита, 200 г огнеупора и 100 г диатомита (SiO_2) из отработанной футеровки

демонтированного электролизера. В шихту добавлено 75 г соды и 225 г известняка. Состав оборотного содового раствора на выщелачивание спека: 25 г/л Na_2CO_3 ; Ж:Т = 3:1. Количество фторидно-алюминатного раствора – 2102 г. Количество полученного спека – 634 г, угольно-силикатного шлама после выщелачивания спека – 431 г. После выщелачивания был получен алюминатный раствор, содержащий (г/л): 48,6 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$; 51,1 Al_2O_3 ; 13,4 (F-ион). После карбонизации содовый раствор содержал (г/л): 63,9 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$; 0,7 Al_2O_3 ; 2,5 (F-ион). Количество полученных после карбонизации продуктов: $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 153 г; Na_3AlF_6 – 41 г (степень извлечения алюминия в глинозем – 92,9 %; фтора в криолит – 91,5 %). После кальцинации оба продукта (глинозем и криолит) могут быть использованы в качестве компонентов криолит-глиноземного расплава. При карбонизации допускается выделение смешанного продукта, который, может быть, откальцинирован и использован в процессе электролиза [2].

Таким образом, процесс переработки отходов алюминиевого производства может представлять собой полностью замкнутый безотходный технологический цикл с получением, с одной стороны, ценных для электролиза алюминия продуктов глинозема и криолита, с другой – с утилизацией всех вторичных твердых отходов (компоненты С, Ca_2SiO_4 , CaF_2) в попутное сырьевое (цементное) производство. Предложенный цикл содержит характерные для комплексного производства процессы дробления, спекания исходных отходов с модульными добавками и последующей безотходной переработкой полученных промпродуктов. Производственный процесс целесообразно осуществлять на промплощадке АГК, где накоплен опыт по переработке отходов и имеется необходимое для реализации предложенной технологии оборудование. В процесс переработки могут быть вовлечены все другие отходы отрасли (шламы газоочистки, хвосты флотации угольной пены, гипсы, техногенные отходы), что позволяет внедрить полный и безотходный сырьевой рециклинг алюминиевого производства без передачи (сбыта) ценных компонентов сторонним организациям.

Список литературы

1. Сорлье М., Ойя Х. А. Катоды в алюминиевом электролизе / Перевод с англ. П. В. Полякова. – Красноярск, Изд-во КГУ, 1997. – 460 с.
2. Беляев А. И. Metallургия легких металлов. – М., Metallургия, 1970 – 368 с.
3. Головных Н. В., Шепелев И. И., Сахачев А. Ю. Разработка системных методов при переработке технологических групп отходов алюминиевого производства // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XX международной научно-технической конференции 15-16 апреля 2015 г. – Екатеринбург. Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2015. 360 с. – С. 112 - 115.
4. Физико-химические особенности комплексной утилизации твердых и жидких отходов глиноземного производства / Головных Н. В., Бычинский В. А., Шепелев И. И., Диденков Ю. Н., Чудненко К. В., Тупицын А. А., Алтынникова М. А. – Химия в интересах устойчивого развития, 2007, т. 15, № 4. – С. 417-425.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЦИКЛИНГА СЫРЬЕВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Головных Н.В.¹, Зимин М.Д.¹, Бычинский В.А.¹, Шепелев И.И.²

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

²НИО ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

На российских алюминиевых заводах, где преобладают электролизеры с необожженными коксопечевыми анодами, более оправдано применение комбинированных схем рециклинга отходов. Это позволяет поддерживать состав криолит-глиноземных электролитов как фторированным глиноземом от «сухой» стадии газоочистки, так и регенерационным криолитом, полученным методом варки осветленных растворов «мокрой» ступени газоочистки с добавкой алюмината натрия (NaAlO_2). Корректировка рабочего состава электролитов вторичными видами сырья обеспечивает в отличие от привозного продукта криолитовых заводов [1] снижение себестоимости алюминия. Из твердых отходов освоена переработка угольной пены – отхода от разрушения анодов с высоким содержанием компонентов электролита, которая осуществляется методом флотации с получением камерного продукта (флотационного криолита), отделяемого от пенного продукта (отвального углеродного отхода). Качество сырьевых продуктов контролируется криолитовым отношением ($\text{KO} = \text{NaF}/\text{AlF}_3$) и содержанием примесей. Побочной проблемой остается избыток натрия и серы (Na_2SO_4), обусловленный преобладанием в составе вторичного продукта гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6 над криолитом $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (первичным «криолитом»), вызывающий перерасход высоко-сублимируемого фторида алюминия AlF_3 и рост выбросов при электролизе. В структуре потребления сырья значительные потери компонентов связаны с отложениями двойной соли $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ в аппаратах газоочистки, а также выделением мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в трубах и насосах при перекачке растворов, особенно в зимнее время. Высока доля удаляемых отработанных материалов при отсутствии рециклинга складированных отходов [2].

Исходя из данной проблематики, при разработке и совершенствовании рециклинга были задействованы апробированные методы с привлечением результатов экспериментальных исследований и производственной практики. Были использованы образцы как промышленных соединений, так и синтезированных в лабораторных условиях. Компьютерное имитирование позволило уточнить количественную связь между условиями экспериментов (по данным реального производства) и составом равновесных фаз и соединений [3, 4].

На основании технологического анализа возможности расширения рециклинга видятся в вовлечении в него всех других отходов, а также в улавливании методами конденсации и абсорбции газообразных компонентов, выделяемых при разложении отходов (фтористого водорода и серного ангидрита), которые затем используются как вторичные реагенты в виде растворов серной и плавиковой кислот (H_2SO_4 и HF). При обработке глиноземных отходов вторичными реагентами происходит перекристаллизация твердой фазы (криолита) в хиолит. Одновременно синтезируются конверсионные компоненты – сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и фторалюминиевая кислоты H_2AlF_5 . Под действием H_2AlF_5 в шламах газоочистки растворяется глинозем и повышается содержание хиолита. Это позволяет полнее отделить углерод при флотации, а продукт с низкомолекулярными фторалюминатами подмешать к вторичному криолиту при добавке в электролит. После термогрануляции продукт меньше пылит и отличается уплотненными гранулами, что благоприятно для электролиза. Углеродный отход флотации после брикетирования утилизируется на ТЭЦ или в котельной. После сжигания топлива зола и шлак передаются на станцию утилизации, а газы поступают в систему газоочистки.

Для переработки плохо обогащаемых отходов (хвостов флотации, отвальных шламов) предлагается метод сернокислотного разложения отходов при 270-320 °С во вращающейся печи с кислотоупорной футеровкой. Выделенный в виде фтористого водорода газообразный продукт направляется в систему «сухой» газоочистки на адсорбцию глиноземом фторидов, после чего фторированный глинозем используется в электролизе (на заводе фтористого алюминия аналогичным методом «сухого» фторирования может быть получен безводный AlF_3).

Вторичный отход после сернокислотной обработки содержит сульфаты алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и щелочного металла Na_2SO_4 , он подвергается термохимической обработке (спеканию) с добавлением извести и соды. Согласно результатам компьютерного моделирования и термографического анализа, фазовые превращения, сопровождающие обработку отхода, завершаются к 1100 °С с образованием алюминатов и сульфата кальция $CaSO_4$. При этом в спеке после удаления газов содержание фтора снижается до 2-3 % масс., что позволяет утилизировать конечный отход в производство глинозема и попутного сульфата (K_2SO_4).

В отличие от выщелачивания каустиком отработанную футеровку электролизеров (добавляются анодные огарки) целесообразно переработать методом спекания с добавками соды и известняка при температуре до 1200 °С. Это наиболее полно связывает фтор и алюминий в растворимые соединения – NaF и $NaAlO_2$. При этом кремний связывается в нерастворимый 2-х кальциевый силикат (Ca_2SiO_4). Дальнейший рециклинг сырья производится по схеме глиноземного производства с получением кальцинированного Al_2O_3 (с добавкой криолита) и содопродуктов [3].

В качестве эффективного способа переработки насыщенных растворов газоочистки, снижающего потери ценных компонентов, может быть предложен метод вакуумной кристаллизации двойной соли $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Обессоленный ниже растворимости солей раствор газоочистки после доукрепления содой возвращается в цикл электролиза.

Переработка выделенных сырьевых компонентов предусматривается в отдельном цикле методом совместной конверсии двойной соли и фторалюминиевой кислоты при соблюдении определенных соотношений.

При исследовании данного процесса в исходный раствор с концентрацией 100 г/л H_2AlF_5 дозировалась 1-молярная суспензия $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Чтобы повысить необходимое для образования низкомолекулярных фторалюминатов молярное соотношение Al/F (для фторалюминиевых кислот $\text{Al}/\text{F} = 0,2-0,3$), в раствор добавлялся сульфат алюминия. Значение pH регулировалось добавкой плавиковой кислоты (NaHF_2). На рис. 1 показаны зависимости содержания компонентов в растворе (включая pH) и твердой фазе в зависимости от молярного соотношения Al/F (уточнены при компьютерном моделировании).

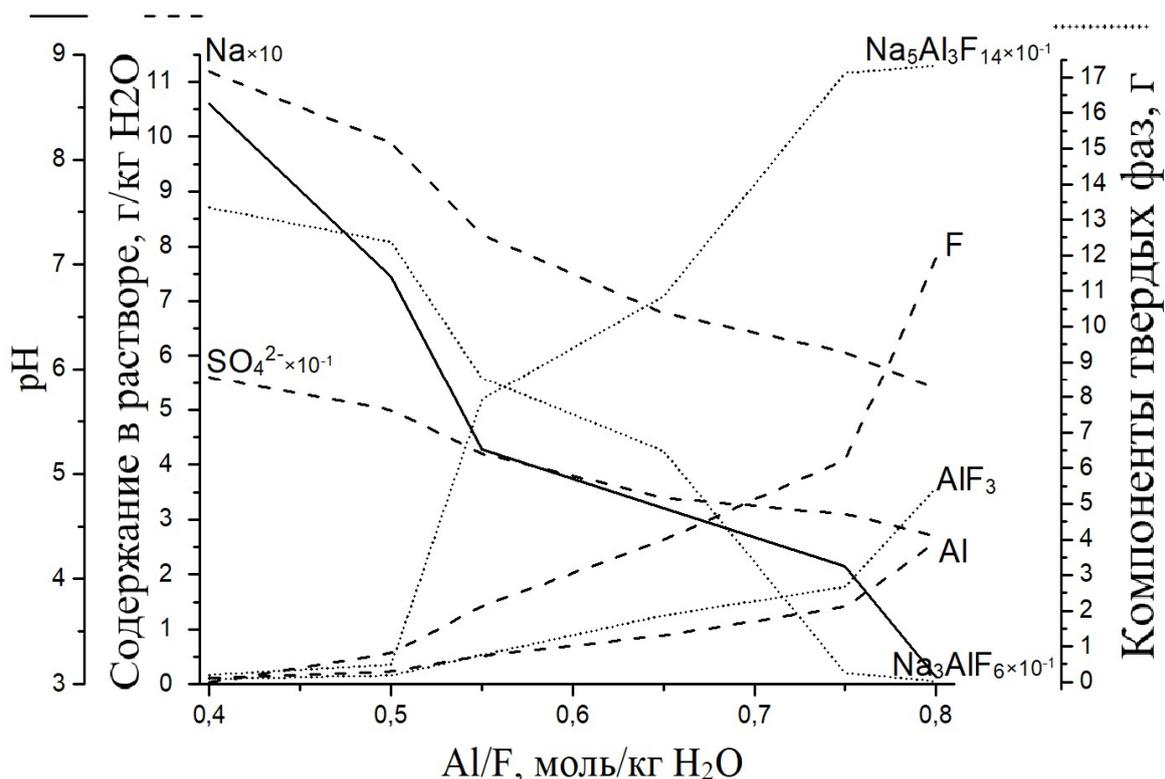


Рисунок 1 – Содержание компонентов в растворе (Na , Al , F , $(\text{SO}_4)^{2-}$ с учетом его кислотности - pH) и содержание твердых фаз (Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3) в зависимости от молярного соотношения алюминия и фтора при взаимодействии двойной соли и фторалюминиевой кислоты

Исследования показали, что по мере увеличения молярного соотношения алюминия и фтора при взаимодействии реагентов в составе осадка возрастает

содержание хиолита, а криолита снижается. Это соответствует снижению КО с 3,1 до 2,3-1,6 (среднее КО ~ 2,0). На образование хиолита требуется меньше ионов натрия по сравнению с криолитом Na_3AlF_6 , в связи требуется меньшая добавка двойной соли (соответственно снижается концентрация сульфат-ионов в растворе). Значение рН в области синтеза хиолита устанавливается в пределах 3,8-4,3. Поддержание кислотности среды, а также избытка реагентов (~ 20-30 %) позволяет выделить при подогреве раствора до 85-95 °С смесь низкомолекулярных фторалюминатов натрия, в которой преобладал $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Для наиболее полного связывания ионов в хиолит в растворе необходим избыток ионов алюминия, для чего мольное соотношение Al/F следует поддерживать на уровне 0,55–0,8 на 1 кг H_2O . Маточный раствор после отделения осадка хиолита (примесью фторида алюминия) содержит остаток сульфат-ионов (включая примеси серной и плавиковой кислот).

В цикле переработки отходов газоочистки по конверсионной схеме в оборотный раствор одновременно поступают фториды и сульфаты. После отделения фторалюминатов создаются условия для концентрирования в растворе сульфатных ионов при низком содержании ионов натрия и фтора и повышенной кислотности (рН ~ 3,5-4,5). Чтобы обеспечить выделение попутного продукта – сульфата алюминия, требуется повысить содержание алюминия и сульфатной серы, а также устранить избыточную кислотность. Для создания требуемых соотношений ионов алюминия и сульфат-ионов в опытные растворы добавляются шламы газоочистки, содержащие до 20 % Al_2O_3 , 20 % углерода, 40 % Na_3AlF_6 и 8 % Na_2SO_4 . В ходе нейтрализации кислого раствора происходит дополнительное выщелачивание алюминия из шлама. Расход шлама составлял в пределах мольных соотношений $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ (0,2-0,5)/1,0, а контролируемая плотность пульпы при добавках шлама изменялась от 7,95 до 3,8 ед. Ж/Т. Согласно установленным закономерностям, при добавках шлама в растворе существенно возрастает содержание ионов алюминия. В результате значение рН раствора повышается, а содержание ионов фтора и натрия благодаря связыванию во фторалюминаты снижается. Оставшиеся частицы шлама претерпевают структурные изменения, а исходные компоненты в отходах газоочистки подвергаются перекристаллизации с выделением низкомолекулярных фторалюминатов натрия (КО = 1,8-2,2). В результате роста новых фаз наблюдается укрупнение частиц (> 30 мкм), что позволяет разделить частицы фтористого и углеродистого концентрата во флотационной ячейке [4]. Предлагаемый метод вывода сульфатов включает процессы нейтрализации оборотного раствора, что ведет к дополнительной конверсии сульфата натрия в сульфат алюминия. После удаления осадков отфильтрованный раствор имеет слабокислую реакцию (рН ~ 4,8–5,7) и содержит избыток сульфат-ионов и ионов алюминия. При упаривании раствора происходит концентрирование и взаимодействие данных ионов с образованием гелеобразного соединения - сульфата алюминия, который сгущается и отделяется от осветлен-

ного раствора. При последующей кристаллизации может быть выделен осадок водного сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, отвечающий технологии водоочистки. После кристаллизации сульфата алюминия осветленный раствор направляется в цикл переработки отходов.

Таким образом, известный цикл регенерации ценных компонентов, основанный на получении вторичного криолита методами флотации и синтеза из растворов газоочистки, расширяется за счет внедрения процессов термохимического разложения отходов с использованием выработанных из вторичных реагентов (плавиковой и фторалюминиевой кислот) двойной соли, сульфата алюминия. Это позволяет выделенные компоненты полностью использовать по безотходной схеме как в электролизе (для стабилизации состава электролитов), так и в качестве добавок в сырьевом (глиноземном) и энергетическом переделе. В предлагаемой технологии совмещены безотходные этапы переработки и утилизации как твердых, так и жидких отходов с дополнительным выпуском основных и попутных продуктов алюминиевого производства.

Список литературы

1. Гашкова В.И., Воротников А. В., Шафрай В. В., Тимохин В. Е., Савиных М. В. ОАО «Полевской криолитовый завод»: Комплексная переработка флюоритового концентрата. – Екатеринбург, УрО РАН, 2002. – 256 с.
2. Куликов Б. П., Истомина С. П. Переработка отходов алюминиевого производства. С.-Петербург: Изд. МАНЭБ. 2004.
3. Головных Н. В., Чудненко К. В., Сахачев А. Ю., Шепелев И. И. Создание экспертной системы технологического мониторинга на основе метода физико-химического моделирования / Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы Международной научно-технической конференции, 23-24 апреля 2014 года. – Екатеринбург, Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2014, 367 с. – С. 58-62.
4. Головных Н. В. Технология комплексной переработки и утилизации углеродсодержащих отходов // Цветная металлургия. – 2009. – № 6. – С. 29-37.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГРАВИТАЦИОННОГО И МАГНИТНОГО МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Алексеев А. С.^{1,2}, Трусова В. В.^{1,3}

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

²Иркутский НИИ благородных и редких металлов и алмазов
(АО «Иргиредмет»), г. Иркутск, Россия

³ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

Объектом исследования являются техногенные отходы и почвогрунты заброшенной промышленной площадки завода «Востсибэлемент» (ВСЭ) расположенной в границах города Свирск Иркутской области, входящего в Байкальскую природную территорию. ВСЭ на протяжении более пятидесяти лет занимался выпуском аккумуляторов, в конце 90-ых производство остановилось. Здания предприятия не были демонтированы (рис. 1), промплощадка, находящаяся в непосредственной близости к жилой зоне и к реке Ангара, не рекультивировалась.



Рисунок 1 – Участок промплощадки ВСЭ

Проведенные ранее сотрудниками ИРНТУ исследования промышленной площадки выявили значительные превышения нормативных и фоновых значений по тяжелым металлам: по свинцу в отдельных пробах достигающие нескольких тысяч раз, в сотни раз по мышьяку, цинку, меди, никелю [1].

Осенью 2022 года на промплощадке в точках, с наиболее значимыми концентрациями загрязняющих веществ и для которых был установлен II и III

класс опасности отходов [1], были отобраны пробы почв и грунта. Для определения концентраций металлов в пробах использовался портативный рентгенофлуоресцентный анализатор SciAps X200.

В табл. 1 приведены результаты определения концентраций загрязняющих веществ в отобранных пробах.

Для исследуемых проб был выполнен гранулометрический анализ. Пробы рассеивали по классам крупности: $-5 +2$, $-2 +1$, $-1 +0,5$, $-0,5 +0,2$, $-0,2 +0,1$, $-0,1$ мм. В табл. 2 приведены результаты распределения концентраций металлов по классам крупности для одной из проб.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, основное содержание и распределение свинца, железа приходится на фракции с 0,5 мм и ниже. Металлами, с наиболее значимыми концентрациями, являются свинец и железо. Поэтому в работе была рассмотрена возможность извлечения металлов, в первую очередь свинца, как вещества, относящегося к первому классу опасности, из техногенных отходов и грунтов.

Таблица 1 – Концентрации загрязняющих веществ в пробах

Шифр пробы	Концентрация, %			
	Fe	Pb	Zn	Cu
1 п	1,93	3,71	0,20	0,03
2 п	2,20	0,29	0,02	0,02
3 п	1,36	0,10	0,01	0,01
4 п	0,77	0,20	0,01	0,01
5 п	1,43	0,20	0,01	0,01
6 п	3,56	0,03	0,01	0,01
7 п	4,25	0,74	0,06	0,01

Таблица 2 – Распределение концентрации металлов (7 пробы)

Класс крупности, мм	Выход %	Концентрация, %				Распределение, %			
		Fe	Pb	Zn	Cu	Fe	Pb	Zn	Cu
$-5 +2$	9,52	4,74	0,15	0,03	0,01	10,62	1,93	4,76	9,52
$-2 +1$	10,21	4,32	0,20	0,06	0,01	10,38	2,76	11,91	10,21
$-1 +0,5$	13,29	3,62	0,59	0,04	0,01	11,32	10,60	8,86	13,29
$-0,5 +0,2$	25,08	3,66	1,28	0,06	0,01	21,60	43,38	25,08	25,08
$-0,2 +0,1$	26,32	4,50	0,74	0,07	0,01	27,87	26,32	30,71	26,32
$-0,1 +0$	15,57	4,96	0,71	0,07	0,01	18,17	14,94	18,17	15,57
Итого	100,0	4,25	0,74	0,06	0,01	100,0	100,0	100,0	100,0

Для извлечения свинца и железа были использованы гравитационный и магнитный методы обогащения. Дешевизна, простота аппаратуры, возможность разделения частиц широкого диапазона, экономичность и экологическая чистота являются основными преимуществами гравитационного метода обогащения [2]. Гравитационное обогащение осуществляется в водной, воздушной или в тяжёлой среде и реализуется в таких аппаратах, как гидроциклоны, отсадочные машины, концентрационные столы и т.п. В работе использовался концентрационный стол Holman 2000. Магнитное обогащение основано на возможности разделения минеральных частиц, отличающихся магнитными свойствами, в магнитном поле. Разделение пробы на магнитную и немагнитную фракции проводили на электромагнитном сепараторе 120Т с силой тока 1 А.

Извлечение металлов проводили по схеме, приведенной на рис. 2. Подготовка пробы к обогащению заключалась в объединении проб, отобранных с разных участков промплощадки, классификации до крупности $-0,315$ мм, доизмельчении плюсового класса. Исходное содержание свинца в объединённой пробе составило 0,24%, железа – 2,38%.

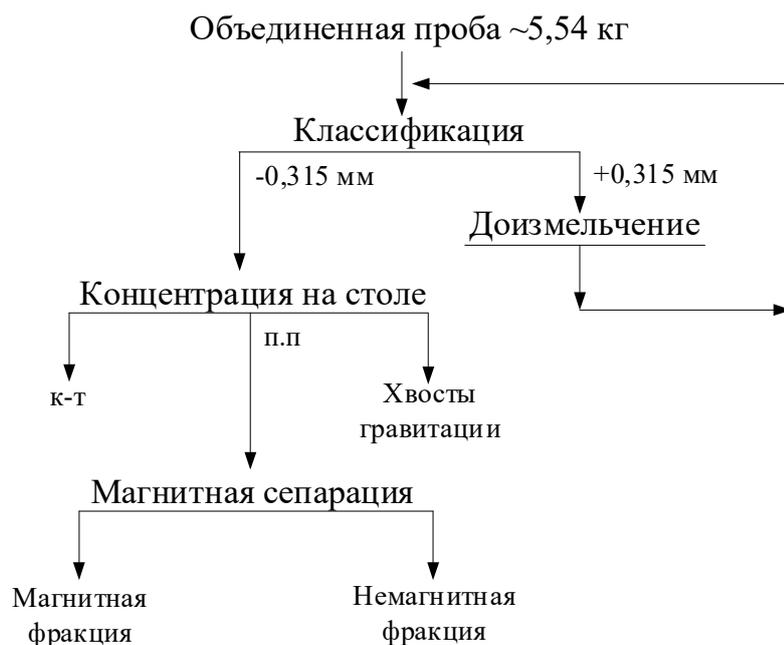


Рисунок 2 – Схема испытаний по извлечению металлов из проб

После проведения опыта на концентрационном столе были получены следующие результаты: концентрат – с массовой долей свинца 1,27 %, железа 20,49 % и извлечением свинца 4,71 %, железа 7,39 %. Промпродукт – с массовой долей свинца 0,34 % и железа 10,95 % и извлечением 1,89 % и 5,93 %, соответственно.

Из полученных результатов следует, что содержание свинца и железа в продуктах обогащения (концентрат и промпродукт) увеличилось по сравнению с исходной пробой, что подтверждает возможность использования концентрационного стола для извлечения металлов из исследуемых проб. Для получения более лучших показателей обогащения в дальнейшем предполагается отработка режимов концентрации и использование развернутой схемы обогащения, включающей пересчетные и контрольные операции.

Промпродукт стола далее направлялся на магнитную сепарацию (концентрат стола ввиду малого выхода был использован только для определения содержания металлов и разделения на магнитную и немагнитную фракции магнитом регулируемым минералогическим (МКМ-1). Результаты магнитной сепарации промпродукта стола приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты магнитной сепарации

Наименование	Выход	Pb		Fe	
	%	Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
<i>Магнитная фракция</i>	18,02	0,21	26,20	61,55	97,55
<i>Немагнитная фракция</i>	81,98	0,13	73,80	0,34	2,45
<i>Итого</i>	100,0	0,14	100	11,37	100

Магнитное обогащение позволило получить концентрат с высоким содержанием и извлечением железа, распределение же свинца по фракциям не дало хороших результатов, поэтому для повышения качества конечных продуктов и разделения металлов планируется дальнейшее совершенствование схемы извлечения металлов.

Таким образом, в работе показана возможность извлечения металлов из техногенных отходов и загрязненных грунтов с применением гравитационного и магнитного методов обогащения, что позволит снизить уровень загрязнения на рассматриваемой заброшенной промышленной площадке.

Список литературы

1. Качор О. Л., Паршин А. В., Трусова В. В. Комплексный подход к геоэкологической оценке объектов накопленного вреда. Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 4. – С. 65-71. – DOI 10.25750/1995-4301-2022-4-065-071
2. Бабина С.А., Дёмина А.А., Янина Т.И. Физические процессы в обогащении полезных ископаемых // материалы X Всерос. науч-практ. конф. молодых ученых «РОССИЯ МОЛОДАЯ»: Кузбасский государственный технический университет, 2018. С. 2-3.

УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРИНЦИПОВ ПРАВИЛЬНОГО ОПРОБОВАНИЯ

Комлев А.С.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Систематическая погрешность результата является распространенным явлением в практике опробования и по своей величине нередко превышает другие известные погрешности [1, 2, 3]. Известны два способа устранения причин возникновения систематической погрешности:

1. Разработка технологии опробования, исключающей возникновение причин систематической погрешности при выполнении всех операций опробования.

2. Экспериментальное определение систематической погрешности и соответствующее изменение методической и технической части технологии опробования, направленное на ее исключение.

На практике в разной степени используются оба названных способа.

Технология опробования реализуется путем выполнения методики опробования, прописанной для практического выполнения в технологических и рабочих инструкциях, разрабатываемых на предприятиях. Сама методика разрабатывается на основании действующих стандартов на опробование и нормативной документации [1, 4, 5, 6], определяющих методические и технические основы операций опробования. Согласно сформировавшимся подходам к выполнению опробования, неукоснительное выполнение требований стандартов позволяет исключить появление систематической погрешности [1].

Экспериментальное определение величины систематической погрешности возможно в случае предположения причины ее возникновения по методической, технической или организационной части технологии опробования, которые следует изменить для устранения указанной причины. Проверочное экспериментальное опробование выполняется после устранения предполагаемой причины возникновения систематической погрешности. Следует отметить, что экспериментальное определение систематической погрешности подразумевает многократное повторение одних и тех же операций опробования, так как получаемый результат неизбежно сопровождается случайной погрешностью, в ряде случаев по величине, превышающей определяемую систематическую погрешность. С увеличением числа повторных экспериментов величина случайной погрешности результата снижается обратнопропорционально квадратному корню из числа экспериментов. Многократному повторению подлежит как операция отбора проб, так и операции подготовки проб

и их анализа. Таким образом, экспериментальное определение систематической погрешности в точке опробования требует значительных трудозатрат [7, 8, 9].

Для результатов опробования не существует эталона, действие которого распространяется на все этапы опробования. Эталоны в виде стандартных образцов состава руд и продуктов обогащения имеют широкое применение только на этапе анализа проб, тогда как этапы отбора и подготовки проб не имеют стандартных образцов. В ходе разработки и испытаний оборудования и инструмента для опробования операции отбора и подготовки проб могут выполняться на искусственных модельных смесях, но применение таких смесей на действующих обогатительных фабриках крайне затруднительно. Таким образом, использование эталонов во всей технологии опробования невозможно.

Основным способом предотвращения и устранения систематической погрешности на обогатительных фабриках является составление и использование *правильных* инструкций по опробованию, а также применение оборудования и инструментов, отвечающих требованиям *правильного* опробования.

Правильность инструкций и соответствие требованиям *правильного* опробования должны быть основаны на соблюдении положений действующих стандартов на опробование. При этом нужно понимать, как соблюдение или несоблюдение положений стандартов повлияет на возникновение систематической погрешности. Для такого понимания требуется экспериментальное подтверждение возникновения или отсутствия систематической погрешности при различных отступлениях от стандартов. Кроме того, учитывая многообразие условий реализации технологии опробования, действующие стандарты затруднительно распространить на все это многообразие. Так, например, некоторые требования ГОСТ 14180-80 не всегда получается адаптировать к условиям опробования в схеме «поставщик-потребитель» по части обязательного перемешивания поставляемых концентратов при отборе проб [4]. Исходя из указанных причин, для разработки инструкций по опробованию, а также для разработки и применения оборудования и инструментов, будут необходимы универсальные общие правила исключения систематической погрешности. Современная теория опробования сформулировала такие правила в виде принципов правильного опробования [1]:

Первый принцип правильного опробования – *равнопредставительность кусков (частиц) опробуемого массива в точечной пробе в точке ее отбора*.

У первого принципа опробования есть два дополнения, уточняющие выполнение самого принципа:

1. *Не терять отобранный в пробу материал.*
2. *Не добавлять в пробу посторонний материал.*

Второй принцип правильного опробования – *равнопредставительность элементов опробуемого массива в объединенной пробе*.

Второй принцип опробования имеет два дополнения:

1. *Не сгущать точечные пробы.*
2. *Не выходить за пределы опробуемого массива.*

Практика показала, что указанные принципы также носят обобщенный характер. Характерным примером такой обобщенности является понятие равнопредставительности кусков и элементов опробуемого массива в точечных пробах и в объединенных пробах соответственно. По этой причине к каждому из двух принципов добавлены по два дополнения, которые также оказались недостаточно применимы ко всему многообразию условий опробования.

Принципы правильного опробования формулируют алгоритм устранения причин возникновения систематических погрешностей. При этом условия устранения указанных причин остаются по большей части неопределенными. Это приводит к тому, что мероприятия по устранению причин возникновения систематических погрешностей не всегда имеют количественные характеристики.

Предложенные пути устранения несоответствия первому принципу в рамках действия этого принципа имеют следующие недостатки:

1. Увеличение габаритов и объема ручных пробников не гарантирует правильного пересечения потока указанными пробниками, а может и создать дополнительные помехи для правильного пересечения потока.
2. Правильная форма или расположение пробоотборной трубки не имеют характеристик, которые находились бы в зависимости от параметров опробуемого потока.
3. Установка в зоне отбора точечной пробы возмущающих поток элементов не сопровождается предварительным расчетом их формы и габаритов. Также отсутствует зависимость между параметрами возмущающих элементов и габаритами зоны перемешивания.
4. Отсутствует алгоритм индивидуального изменения конструкции пробоотсекающего ножа и пробоотсекающей щели, а также алгоритм изменения положения пробоотсекающего ножа относительно потока.

Предложенные пути устранения несоответствия второму принципу правильного опробования также характеризуются некоторыми недостатками:

1. Отсутствуют правила достижения однородности элемента опробуемого массива, от которого отбирается точечная проба.
2. Отсутствуют условия сохранения массовой доли ценного компонента в массиве и массы массива до момента его опробования.

На основании изложенного предлагается определить условия выполнения принципов правильного опробования.

Условия выполнения первого принципа:

1. Вектор скорости пробоотсекающего устройства должен быть перпендикулярен вектору скорости пересекаемого им опробуемого потока.
2. Скорость пересечения потока пробоотсекающим устройством должна быть постоянна и не превышать 0,6 м/с (данное условие не применимо

к аппаратам с наклонными стенками пробоотборных органов, однако их работа на многих материалах может быть весьма затруднительна из-за высоких динамических нагрузок на элементы конструкции).

3. Объем пробоотсекающего устройства должен превышать максимальный объем точечной пробы не менее, чем на 25 %.

4. Длина отсекающей щели пробоотсекающего устройства должна превышать ширину (глубину) опробуемого потока не менее, чем на 20 % с каждой стороны.

5. Минимальная глубина пробоотсекающего устройства должна составлять не менее одной трети его длины.

6. Угол внедрения пробоотсекающего устройства в поток опробуемого материала должен соответствовать следующей зависимости:

$$\alpha = \arctg(v_k/v_n),$$

где α – угол внедрения пробоотсекающего устройства в опробуемый поток;

v_k – скорость перемещения пробоотсекающего устройства;

v_n – скорость потока в точке его пересечения пробоотсекающим устройством.

7. Для автоматизированных аппаратных систем с последовательным сокращением пробы необходимо обеспечить синхронизацию срабатывания каждой единицы оборудования по мере поступления в них пробы.

8. Учет неоднородности опробуемого массива необходимо выполнять по одной из следующих схем:

- распределение увеличенного количества точечных проб по всему объему опробуемого массива (для неподвижных массивов и для потоков);

- перемешивание каждого элемента опробуемого массива в зоне его пересечения (для потоков);

- границы минимального возможного элемента опробуемого массива задаются интервалом времени, за который поток опробуемого массива проходит через зону отбора точечной пробы в течение интервала времени ее отбора (для потоков); такой элемент массива считается однородным.

Условия выполнения второго принципа:

1. Элементы опробуемого массива для отбора точечных проб должны быть выбраны на его участках, не претерпевших изменений состава. Элементы опробуемого массива, расположенные на участках с измененными свойствами, должны быть опробованы отдельно.

Данное условие сформулировано для неподвижных массивов, так как для потоков его актуальность должна компенсироваться отбором достаточного количества точечных проб от всего потока.

2. Интервал времени между опробованием продукта на массовую долю, опробованием продукта на влажность и взвешиванием этого продукта должен быть минимально возможным.

Расстояние перемещения продукта между его опробованием на массовую долю, опробованием на влажность и взвешиванием должно быть минимально возможным.

Перечисленные ранее недостатки принципов правильного опробования характерны также для действующих нормативных документов, регламентирующих процессы опробования [10]. Так, текст ГОСТ 14180-80 не содержит точных определений, важных для количественной оценки некоторых операций опробования (ниже выделены курсивом). С учетом сформулированных условий выполнения принципов опробования содержание требований ГОСТ 14180-80 может быть уточнено. В частности, в тексте ГОСТ 14180-80 отсутствует понятие *щели, как пробоотсекающего элемента*. Исходя из текста ГОСТ 14180-80, щель определяется только «отсекающими краями» и расстоянием между ними.

На самом деле *щель, как пробоотсекающий инструмент, помимо отсекающих краев, должна иметь определенную высоту в направлении, совпадающем с направлением движения опробуемого потока*. Это обеспечит условия, при которых куски (частицы) опробуемого потока будут входить в щель без потери скорости и изменения направления движения.

Помимо высоты, *щель должна иметь строго определенную форму по отсекающим краям* – должно быть определено взаимное расположение отсекающих краев. Это вызвано необходимостью изменения взаимного расположения отсекающих краев в зависимости от траектории пересечения потока. Примером может являться секторный пробоотбиратель, у которого отсекающие края отсекателя (ножа) расположены под углом друг к другу.

Также текст ГОСТ 14180-80 содержит важное требование, не оличающееся полнотой условий выполнения:

«1.5. Отбор проб производят во время перемещения руды или концентрата, до или непосредственно после взвешивания».

Указанное требование целесообразно уточнить в следующем виде:

«1.5. Отбор проб производят во время перемещения руды или концентрата, до или непосредственно после взвешивания, с учетом обеспечения минимально возможного интервала времени между отбором проб и взвешиванием, а также с учетом обеспечения минимально возможного расстояния перемещения руды или концентрата между отбором проб и взвешиванием».

Ниже продемонстрировано применение второго принципа правильного опробования в предлагаемых условиях на примере опробования хромовых руд [11, 12]:

1. Опробование на влажность окатышей:

По технологии производства окатыши хромовых концентратов поступают на склад в сухом виде. По данным за календарный год окатыши имели влажность в диапазоне 0,1 – 0,2 % во всех отгружаемых партиях. Отбор проб на влагу выполняется после загрузки окатышей в вагоны. При опробовании у потребителя влажность окатышей значительно возросла – до 5,9 % влаги в

партии. Из 41 партии в 16 партиях влажность была более 1 %, а в пяти партиях – более 5 %.

В целом за календарный год потребитель оценил влажность окатышей в 1,4 % (таблица 1). Важно, что отбор проб на влагу у потребителя выполняется до разгрузки вагонов.

Указанное изменение влажности всей массы окатышей в вагоне за счет природных осадков, попадающих в вагоны при транспортировке, невозможно: для увеличения влажности 60 т окатышей (ориентировочная масса окатышей в грузовом вагоне) только на 1 % потребуется 600 кг воды. При пересчете на количество природных осадков, с учетом площади грузового вагона около 37 м², такая масса воды эквивалентна 16 мм осадков в виде дождя за период транспортировки (промежуток времени между загрузкой окатышей в вагоны на складе обогатительной фабрики и разгрузкой у потребителя). Увеличение влажности окатышей на 5 % потребует уже 80 мм осадков в виде дождя за тот же период. При среднестатистической норме осадков для региона нахождения обогатительной фабрики в 250 мм в год попадание рассчитанного количества воды в вагоны с окатышами за период между загрузкой и разгрузкой не представляется возможным.

По данным табл. 1, из 41 партии окатышей превышение их влажности у потребителя более, чем в два раза, зафиксировано для 22 партий. Характерно, что расчет среднего значения влажности окатышей у потребителя по остальным 19 партиям (без экстремальных значений превышения влажности) дает результат 0,15 % (табл. 2). Это говорит о наличии значимой систематической погрешности при определении влажности у потребителя в отмеченных высокой влажностью 22 партиях.

Таблица 1 – Результаты определения влажности партий окатышей у потребителя и поставщика

Месяц	Влажность партий окатышей, %	
	у потребителя	у поставщика
Январь	0,50; 0,05; 0,20; 0,08; 0,30	0,10; 0,10; 0,10; 0,10; 0,20
Февраль	0,06; <u>0,50</u> ; <u>3,70</u>	0,10; 0,10; 0,10
Март	<u>1,80</u> ; 0,06; 0,06	0,20; 0,10; 0,10
Апрель	0,10; <u>1,00</u> ; 0,20	0,20; 0,10; 0,20
Май	0,20; 0,10; 0,08; 0,20; <u>3,10</u> ; <u>3,20</u>	0,10; 0,10; 0,20; 0,10; 0,10; 0,20
Июнь	<u>1,90</u> ; 0,20; <u>1,00</u>	0,10; 0,10; 0,20
Июль	<u>0,90</u> ; 0,07; <u>2,00</u>	0,20; 0,10; 0,10
Август	<u>2,50</u> ; <u>1,40</u> ; <u>0,60</u>	0,10; 0,10; 0,10
Сентябрь	<u>0,70</u> ; <u>0,80</u> ; 0,05	0,10; 0,10; 0,20
Октябрь	<u>5,70</u> ; <u>5,90</u> ; <u>2,60</u> ; <u>5,00</u>	0,10; 0,10; 0,10; 0,10
Ноябрь	0,04; <u>0,60</u>	0,10; 0,10
Декабрь	<u>5,60</u> ; <u>3,90</u> ; 0,20	0,20; 0,20; 0,10
Итого за год	1,40	0,13

За счет осадков изменяется влажность поверхностного слоя окатышей в вагоне, от которого по действующей методике [44] выполняется отбор проб. Глубина такого поверхностного слоя может не превышать 0,3 м. При этом характерно, что наибольшее количество партий окатышей с превышением влажности у потребителя приходится на период года с весны по осень включительно, когда наиболее характерны осадки в виде дождя.

В связи с этим можно рекомендовать выполнять отбор проб на определение влажности у потребителя от массы окатышей в вагоне на глубине, не подверженной влиянию осадков: в точках отбора проб предварительно снимать верхний влажный слой и отбирать пробы из лунок, выкапываемых под ним. Таким образом, пробы на определение влажности будут отобраны только от той части массива, которая не подверглась изменению состава.

Таблица 2 – Результаты определения влажности партий окатышей без учета партий с экстремальным превышением влажности у потребителя и поставщика

Месяц	Влажность партий окатышей, %	
	у потребителя	у поставщика
Январь	0,50; 0,05; 0,20; 0,08; 0,30	0,10; 0,10; 0,10; 0,10; 0,20
Февраль	0,06; ---; ---	0,10; 0,10; 0,10
Март	---; 0,06; 0,06	0,20; 0,10; 0,10
Апрель	0,10; ---; 0,20	0,20; 0,10; 0,20
Май	0,20; 0,10; 0,08; 0,20; ---; ---	0,10; 0,10; 0,20; 0,10; 0,10; 0,20
Июнь	---; 0,20; ---	0,10; 0,10; 0,20
Июль	---; 0,07; ---	0,20; 0,10; 0,10
Август	---; ---; ---	0,10; 0,10; 0,10
Сентябрь	---; ---; 0,05	0,10; 0,10; 0,20
Октябрь	---; ---; ---; ---	0,10; 0,10; 0,10; 0,10
Ноябрь	0,04; ---	0,10; 0,10
Декабрь	---; ---; 0,20	0,20; 0,20; 0,10
Итого за год	0,15	0,13

2. Опробование на влажность крупнокусковой готовой продукции:

Отбор проб на влажность крупнокусовых товарных продуктов крупностью до 300 мм связан с методическими и техническими трудностями, что предопределяет высокую погрешность определения влажности таких продуктов. Ручной отбор проб в таких условиях данную погрешность только увеличивает.

Так, например, в поставках хромовой руды в течение календарного года из отобранных 313 проб в 62 пробах влажность была меньше 0,4 %, иногда

доходя до 0,04 – 0,05 %. Такая низкая влажность не характерна даже для крупнокусковых продуктов. У 24 проб влажность была больше 4 %, иногда составляя величину до 7,13 %.

Так как изменение влажности крупнокусковых продуктов при хранении на складах за счет дренажа практически исключено, а за счет испарения незначительно, то влажность отгружаемой крупнокусковой товарной продукции следует принимать по результатам опробования ее при переработке исходной руды на обогатительной фабрике.

3. Опробование на влажность концентратов крупностью менее 3 мм:

Концентраты крупностью менее 3 мм выпускаются на обогатительной фабрике с влажностью от 10 до 20 %. Отгружаются эти концентраты с влажностью 1 – 3 %. Доказано, что при влажности 10 – 20 % для мелкодробленых продуктов возможен эффект дренирования свободной (гравитационной) влаги, а при перевалках и хранении таких продуктов – испарение этой влаги. При этом определяемая весами масса концентратов может снижаться на 7 – 17 %. Очевидно, что такое снижение массы не является потерями сухой массы и массы оксида хрома, а вызвано именно изменением массы сырого концентрата.

Предложение по учету изменения влажности концентратов крупностью менее 3 мм:

- определять состояние складов концентратов, в которых происходит изменение влажности при хранении не по весам на выходе обогатительной фабрики, а по результатам маркшейдерских замеров;
- влажность при расчете сухой массы концентратов на складе принимать по результатам опробования концентрата в вагонах перед отправкой потребителю.

Необходимо отметить, что наблюдается устойчивое превышение влажности концентратов при их опробовании у потребителя: от 0,23 до 1,2 %.

Такое превышение возможно при условии, что поверхность навала концентратов увеличивает свою влажность за счет осадков за период транспортировки (аналогично окатышам).

Рекомендация по опробованию концентратов крупностью до 3 мм на влажность у потребителя аналогична рекомендации для окатышей – в точках отбора проб предварительно снимать верхний влажный слой концентрата и отбирать пробы из лунок, выкапываемых под ним в слое концентрата с естественной влажностью.

Показанные на примерах особенности выполнения опробования в сложных условиях подтверждают необходимость дополнительного учета этих условий. Такой учет должен присутствовать как на уровне теоретических и методических работ, так и в качестве дополнения к требованиям стандартов.

Список литературы

1. Козин В. З. Опробование минерального сырья. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 316 с.
2. Локонов М. Ф. Опробование на обогатительных фабриках. – М.: Госгортехиздат, 1961. – 276 с.
3. Pitard F. Correct sampling systems and statistical tools for metallurgical processes // XXVII International Mineral Processing Congress. Santiago, Chile, 2014. Chap. 15. P. 1.
4. ГОСТ 14180-80. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги. М.: Издательство стандартов. – 27 с.
5. ПБ 07-601-03. Правила охраны недр (с изменениями от 30 июня 2009 г.). Утверждены 06.06.2003 г.
6. Типовая инструкция по составлению товарного баланса металлов на обогатительных фабриках Министерства цветной металлургии СССР. 1968 г.
7. Никитенко Е. М., Евтушенко М. Б., Юшина Т. И. Совершенствование пробирного анализа руд Дегдеканского месторождения. Обогащение руд, 2019, № 1, С. 34 – 38.
8. Крылов Г. В. Упрощение обработки разведочных проб. Материалы совещания 5-7 октября 1960 г. Вопросы методики опробования рудных месторождений при разведке и эксплуатации. – М.: Госгеолтехиздат, 1962. – С. 27 – 35.
9. Bergh L., Yianatos J., Olivares J., Duran J. Expert control system of a hybrid pilot rougher flotation circuit including predictive models // XXVIII international Mineral Processing Congress. Quebec City, Canada. 2016. Paper ID 407.
10. Козин В. З., Комлев А. С. О разработке современного стандарта на опробование руд и продуктов обогащения // Обогащение руд, № 2. 2016. С. 27 – 32.
11. Павлов Н. В., Григорьева-Чупрынина И. И. Закономерности формирования хромитовых месторождений. – М., «Наука», 1973. 198 с.
12. Лазько Е. Е. Вариации состава минералов в вертикальном разрезе Кимперсайского гипербазитового массива (северо-западный Казахстан) // Петрография. 1989. № 3. стр. 45 – 49.

УДК 622.7.09

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФОРМУЛ РАСЧЕТА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ

Ступакова Е.В.

ПАО «Русолово», г. Москва, Россия

К настоящему времени сформировались два подхода к получению расчетной формулы случайной погрешности отбора проб – эвристический и аналитический. Оба подхода позволяют вывести формулу «фундаментальной» погрешности отбора «Fundamental Sampling Error» (FSE).

Известные формулы расчета фундаментальной погрешности опробования принципиально отличаются друг от друга. Одна из них получена эвристи-

ческим путем – путем наращивания коэффициентов к основе, в которую входят крупность опробуемого массива и массы проб. Другая получена аналитическим путем исходя из фундаментального понятия «покусковое опробование» и теоретически полученной формулы покусковой дисперсии.

Для дальнейшего сопоставления представим формулы в следующем виде:

- эвристическая формула:

$$S_{\alpha}^2 = Rfgcld^3 \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (1)$$

где R – коэффициент, учитывающий сегрегацию частиц;

f – коэффициент формы;

g – коэффициент, зависящий от гранулометрического состава;

c – минералогический фактор;

l – показатель, зависящий от кумулятивной характеристики грансостава;

d – максимальная крупность опробуемого массива, мм;

$q_{\text{нач}}$ – начальная масса при отборе пробы, кг;

$q_{\text{кон}}$ – конечная масса после отбора пробы, кг

- аналитическая формула:

$$S_{\alpha}^2 = k_{\text{и}} f \rho S_{\text{к}}^2 d^3 \left(\frac{1}{q_{\text{кон}}} - \frac{1}{q_{\text{нач}}} \right), \quad (2)$$

где $k_{\text{и}}$ – коэффициент качества работы исполнителя при подготовке проб;

f – коэффициент формы;

ρ – плотность материала пробы, кг/м³;

d – максимальный размер кусков опробуемого массива, мм;

$q_{\text{нач}}$ – начальная масса при отборе пробы, кг;

$q_{\text{кон}}$ – конечная масса после отбора пробы, кг;

$S_{\text{к}}^2$ – покусковая дисперсия, краткая формула расчета которой представлена в виде:

$$S_{\text{к}}^2 = \frac{\rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{п}}} \alpha (\beta_{\text{м}} - \alpha), \quad (3)$$

где $\rho_{\text{м}}$ – плотность минерала, содержащего определяемый элемент, кг/м³;

$\rho_{\text{п}}$ – плотность породы, кг/м³;

α – массовая доля определяемого элемента в материале пробы, %

$\beta_{\text{м}}$ – массовая доля определяемого элемента в минерале, %

Обе формулы структурно близки и устанавливают зависимость массы пробы от крупности, физико-химических свойств частиц опробуемого материала и погрешности сокращения. Различие формул состоит в специфике учета свойств опробуемого продукта и условий выполнения опробования, а также в аналитическом выводе коэффициентов.

Поправочный коэффициент

В эвристической формуле поправочный коэффициент принят произвольно и равен 2. В аналитической формуле поправочный коэффициент обо-

значен как k_n – коэффициент качества перемешивания материала или коэффициент исполнителя. Данный коэффициент зависит от качества выполнения операции сокращения проб в условиях подготовки проб к дальнейшему анализу. Значение коэффициента может находиться в диапазоне 1,3-3. Значение коэффициента можно оценить расчетным способом на основе показателей качества методик анализа – показателя повторяемости и показателя воспроизводимости.

Коэффициент формы

Коэффициент формы представлен в обеих формулах. Характеризует геометрию частиц опробуемых материалов и связывает объем и диаметр частиц. Коэффициент безразмерный, значение изменяется от 0 до 1.

В эвристической формуле для большинства продуктов принимается величина коэффициента формы равная 0,5. В аналитической формуле для определения величины коэффициента применяется экспериментальный метод оценки, основанный на определении числа зерен (частиц) материала (n_3) и измерении их массы (q_3).

Гранулометрический коэффициент

Гранулометрический коэффициент или коэффициент распределения зерен по размерам учитывает тот факт, что частицы опробуемого материала не имеют одинакового размера – d . Этот коэффициент безразмерен. В эвристической формуле имеет грубую градацию по крупности и принимается равным 0,25; 0,5; 0,75; 1,00. При этом не учитывается вид кривой гранулометрического состава и реальная форма частиц.

В теории Козина В.З этому коэффициенту аналогична плотность распределения $w(d) = \frac{1}{d_{max}}$.

Коэффициент минералогического состава

Коэффициент минералогического состава в эвристической формуле представляет отношение плотности минерала к безразмерной марке опробуемого материала, имеет размерность г/см³.

В аналитической формуле в качестве характеристики минералогического состава используется плотность минерала - ρ .

Коэффициент высвобождения

Коэффициент высвобождения используется в эвристической формуле и оценивается как отношение размера высвобождения к номинальному размеру частиц:

$$l = \left(\frac{d_L}{d_N} \right)^A.$$

В аналитической формуле при расчете покусковой дисперсии (S_k^2) используется коэффициент раскрытия:

$$\left(\frac{d_3}{d} \right)^{3-b}.$$

Коэффициент высвобождения учитывает только размерные характеристики опробуемого материала. Покусковая дисперсия имеет большее значение при расчете случайной погрешности, так как в расчетную формулу входит массовая доля полезного компонента и включенность полезного компонента в минерале.

В итоге, следует вывод, что аналитическая формула, как основанная на фундаментальном понятии покускового отбора, позволяет выполнить расчеты с привлечением меньшего числа коэффициентов, назначаемых ориентировочно.

И в эвристической и аналитической формулах не определены используемые коэффициенты в количественной форме, исходя из известных сведений о грансоставе.

Сопоставление коэффициентов эвристической и аналитической формул представлено в табл. 1.

Таблица 1 – Сопоставление коэффициентов эвристической и аналитической формул расчета фундаментальной погрешности опробования

Показатель	Эвристическая формула	Аналитическая формула	Сравнение/вывод
Гранулометрический состав - принятое к расчету значение - кривизна кумулятивных характеристик - узость класса	d_{95} - $q = 1; 1,3; 2; 4$	d_{95} и d_{99} для золота $R_{50} < 2,0$ $R_d = 1; 1, 875; 4$	Эвристическая формула не учитывает кривизну кумулятивной характеристики, не учитывает свойства ковких зерен, узость класса учтена условно.
Коэффициент формы зерен	0,5	0,32-0,33 0,13-0,17 для золота	В эвристической формуле принят ориентировочно. Не учитывает физические свойства зерен по измельчаемости.
Массовая доля ценного компонента	$c = \frac{(1 - \alpha_m) \cdot \rho}{\alpha_m}$	$S_k^2 = \frac{\rho_m}{\rho_{\Pi}} \alpha (\beta_m - \alpha)$	Не выведена аналитически, записана для массовой доли минералов
Раскрытие зерен минерала	$(\frac{d_1}{d})^{0,5}$	$(\frac{d_3}{d})^{3-b}$	Ориентировочная степень 0,5 и определение d_1 по классу полного прохождения через сито.
Качество перемешивания	3	1,3-2,0 (повторяемость) >2,0 (воспроизводимость)	Назначено ориентировочно

В эвристической формуле коэффициенты назначаются ориентировочно без возможной детализации зерен по измельчаемости, структуры сростков и без указаний возможных отклонений, в частности коэффициентов формы. В эвристической формуле не учтена кривизна характеристики гранулометрического состава, не учтено различие сростков по структуре.

Эвристический подход в определении коэффициентов формулы осложняет её практическое применение для расчета погрешности опробования. Ранжирование величин, входящих в аналитическую формулу, в практически встречающихся пределах позволяет перейти на структурно более простой вариант формулы (3), при этом изменения величин α , d и $q_{\text{кон}}$ будут предопределять фундаментальную погрешность опробования:

$$S_{\alpha}^2 = K\alpha(\beta_{\text{м}} - \alpha) \cdot \frac{(d)^b}{q_{\text{кон}}} . \quad (4)$$

УДК 66.061.34+579.66

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНО-ЦИНКОВОГО И НИКЕЛЬ-МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ*

Муравьев М.И., Фомченко Н.В., Панюшкина А.Е.

Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, г. Москва, Россия

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-14-00077.*

Запасы сульфидных руд в эксплуатируемых месторождениях постепенно уменьшаются, качество их ухудшается. Задержка разведки и разработки новых месторождений в России привели к необходимости вовлечения в переработку более бедных и сложных по вещественному составу руд. Уже сейчас сырьевая база обогатительных комбинатов Урала на 70-75 % представлена труднообогатимыми рудами, для которых применение технологий флотации не позволяет получать высококачественные селективные концентраты цветных металлов. Однако получение коллективных концентратов может осуществляться достаточно просто.

Целью представленной работы являлось исследование процессов высокотемпературного химического выщелачивания медно-цинкового и никель-медного концентратов, а также биовыщелачивания осадка химического выщелачивания никель-медного концентрата. При этом цветные металлы переводили в виде сульфатов в жидкую фазу, из которой возможно последующее их выделение в товарной форме.

В качестве объектов исследований был использован коллективный медно-цинковый концентрат, полученный из сульфидной руды Тарньерского месторождения (Свердловская область, Россия) в производственных условиях на горно-обогатительном комбинате. Содержание элементов в концентрате было следующим (%): медь – 10,1, цинк – 7,4, железо – 36,1, сера – 34,5. Для сравнения был также использован никель-медный концентрат, полученный из руды месторождения Шануч (Камчатский край, Россия), содержание элементов в котором было следующим (%): никель – 16,6, медь – 1,73, железо – 20,6, сера – 23,09.

Для опытов были созданы две ассоциации ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов с оптимальной температурой: 30 °С – для наработки выщелачивающего раствора, 50 °С – для биовыщелачивания твердой фазы. Выщелачивающий раствор был наработан путем биоокисления соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ мезофильной железобактериальной культурой на питательной среде с концентрацией Fe^{2+} около 20 г/л. В полученном растворе после полного биоокисления субстрата образовывался сульфат трехвалентного железа с концентрацией ионов Fe^{3+} 19,6 г/л, который использовался для химического выщелачивания концентратов.

Процесс химического выщелачивания концентратов был проведен в периодическом режиме в химическом реакторе с объемом суспензии в нем 1 л при содержании твердой фазы 100 г/л (10 %) и температуре 80 °С. Всего было проведено последовательно три цикла химического выщелачивания, каждый из которых протекал практически до полного восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . При этом в процессе выщелачивания в жидкой фазе определялись также концентрации меди, цинка и никеля. Основные результаты химического выщелачивания медно-цинкового концентрата представлены на рис. 1.

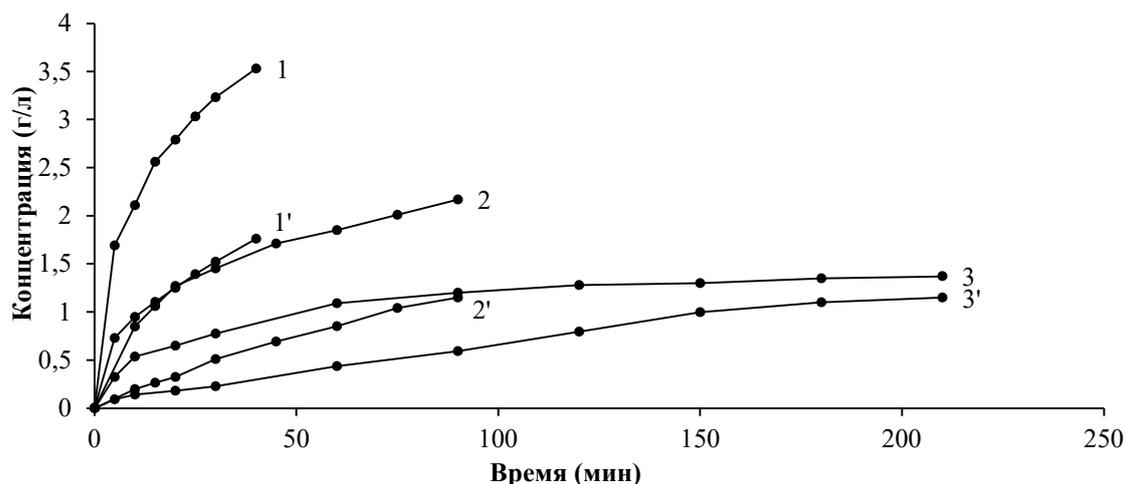


Рисунок 1 – Динамика изменения концентраций цинка (I, 2, 3) и меди (I', 2', 3') в первом (I, I'), втором (2, 2') и третьем (3, 3') циклах химического выщелачивания медно-цинкового концентрата при 80 °С, плотности 100 г/л, pH 1,3

Из представленных данных следует, что первый цикл выщелачивания протекал достаточно быстро и составил 40 мин, а концентрация цинка в жидкой фазе достигла 3,53 г/л и меди 1,76 г/л. Второй цикл был более длительным и составил 90 мин. Третий цикл продолжался 210 мин, однако последние 30 мин концентрации меди и цинка практически не менялись. Поэтому можно отметить, что общее время выщелачивания составило 310 мин или 5,2 часа.

На рис. 2 представлена динамика выщелачивания никеля и меди из никель-медного концентрата при тех же условиях, что и для медно-цинкового. Из данных следует, что процесс выщелачивания никеля протекал значительно медленнее, чем выщелачивание цинка. Так, первый цикл протекал 1,5 ч, концентрация никеля в жидкой фазе достигала 2,72 г/л, а меди – 0,2 г/л. Второй цикл был более длительным и составил 2 ч, третий цикл – 2,5 ч, четвертый – 3 ч, а пятый – 4 ч. При этом в последний час пятого цикла концентрация цветных металлов в жидкой фазе практически не менялась, поэтому время активного выщелачивания составило в сумме 12 ч.

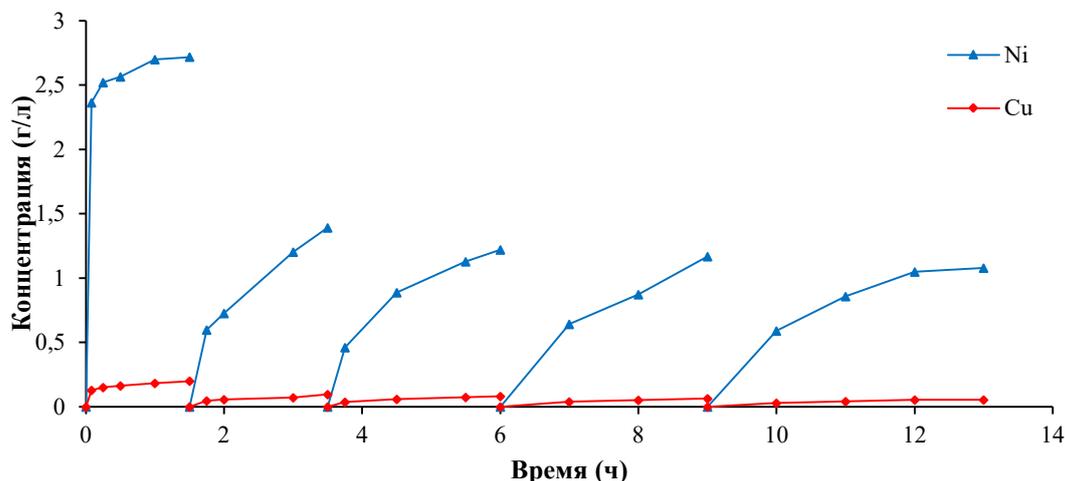


Рисунок 2 – Динамика изменения концентраций никеля и меди в каждом цикле выщелачивания медно-никелевого концентрата при 80 °С, плотности 100 г/л, рН 1,3

Анализ поведения цветных металлов в процессе высокотемпературного химического выщелачивания полиметаллических концентратов биораствором, содержащим сульфат трехвалентного железа, позволил сделать вывод о том, что выщелачивание цинка протекало эффективнее, чем выщелачивание никеля. Выщелачивание меди во всех опытах было менее эффективным, чем цинка и никеля (табл. 1).

Таблица 1 – Основные результаты исследований высокотемпературного выщелачивания медно-цинкового и никель-медного концентратов

Концентрат	Извлечение в раствор (%)			Содержание в осадке (%)		
	Zn	Ni	Cu	Zn	Ni	Cu
Cu-Zn	96,1	–	40,2	0,5	–	10,4
Cu- Ni	–	58,9	35,0	–	8,43	1,39

Анализ табл. 1 свидетельствует о высокой эффективности удаления цинка из медно-цинкового концентрата при высокотемпературном химическом выщелачивании, но при этом получены достаточно высокие показатели по извлечению меди в жидкую фазу – до 40 %. Однако вся выщелоченная медь может быть выделена из раствора цементацией и присоединена к полученному после выщелачивания продукту. Ожидаемое содержание меди в смеси цементной меди с осадком после выщелачивания может составить около 16 % с минимальным содержанием цинка (около 0,5 %), что соответствует медному концентрату. Высокотемпературное выщелачивание никель-медного концентрата позволило извлечь в раствор 58,9 % никеля и 35,0 % меди при остаточном содержании в осадке никеля и меди 8,43 и 1,39 % соответственно. Биовыщелачивание полученных осадков химического выщелачивания необходимо для более полного выщелачивания цветных металлов.

Для биовыщелачивания была выбрана умеренно термофильная ассоциация микроорганизмов при температуре 50 °С. Результаты процесса биовыщелачивания приведены на рис. 3.

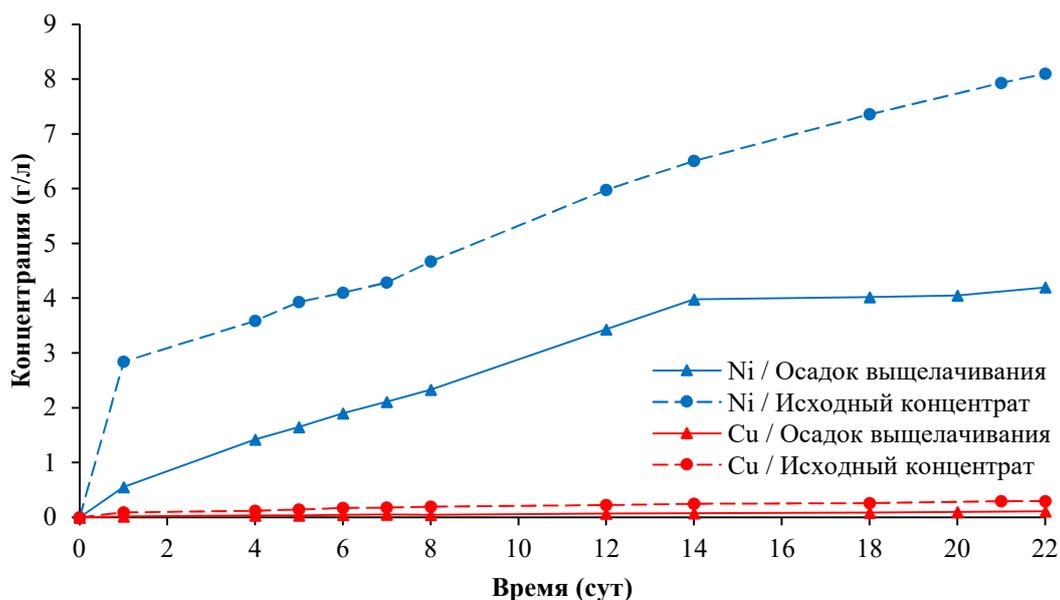


Рисунок 3 – Изменение концентраций ионов никеля и меди в процессе биовыщелачивания никель-медного концентрата и осадка его химического выщелачивания при температуре 50 °С

Анализ данных рис. 3 показал, что из-за низкого содержания меди в исходных продуктах концентрация ее в жидкой фазе была низкой, однако наиболее заметное ее увеличение наблюдалось при биовыщелачивании исходного концентрата. Процесс биовыщелачивания никеля из осадка химического выщелачивания практически закончился на 14-е сутки, в то время, как биовыщелачивание никеля из исходного концентрата продолжалось все время опыта, то есть в течение 22-х суток.

Основные результаты биовыщелачивания исходного никель-медного концентрата и осадка после его химического выщелачивания представлены в табл. 2. Биовыщелачивание позволяло перевести в жидкую фазу практически весь никель. При этом предварительное химическое выщелачивание позволило снизить его содержание в осадке наиболее значительно – до 0,22 %. Извлечение меди было недостаточно высоким, однако предварительное химическое выщелачивание позволило повысить этот показатель на 11,5 % и снизить содержание меди в осадке биовыщелачивания на 1,3 %.

Таблица 2 – Основные результаты исследований биовыщелачивания никель-медного концентрата и осадка его химического выщелачивания

Сырье	Извлечение в раствор (%)		Содержание в осадках (%)	
	Ni	Cu	Ni	Cu
Исходный концентрат	97,8	35,2	1,06	3,24
Осадок химического выщелачивания	99,37	46,76	0,22	1,93

Таким образом, проведение процесса химического выщелачивания никель-медного концентрата с последующим его биовыщелачиванием позволило максимально полно извлечь никель в жидкую фазу, повысить извлечение меди и получить осадок с низким содержанием цветных металлов. При этом время эффективного выщелачивания цветных металлов уменьшалось примерно на 7,5 суток по сравнению с биовыщелачиванием исходного концентрата.

Сравнение процессов выщелачивания медно-цинкового и никель-медного концентратов показало, что из медно-цинкового концентрата можно только в процессе высокотемпературного химического выщелачивания биораствором в течение всего 5,2 ч получить медный концентрат (до 16 % меди) с очень низким содержанием цинка (всего 0,5 %). Цинк при этом переходил в жидкую фазу на 96 %, а медь – на 40 %.

Высокотемпературное выщелачивание никель-медного концентрата позволило извлечь в жидкую фазу всего около 60 % никеля и около 35 % меди. Наиболее полное извлечение никеля в жидкую фазу (до 99 %) возможно при использовании химического выщелачивания с последующим биовыщелачиванием полученного осадка.

РАЗВИТИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДОВ*

Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Научная школа акад. В.А. Чантурия» НШ-7608.2016.5.

Анализ энергозатрат в процессах дробления и измельчения минерального сырья свидетельствует о сравнительно низких показателях расхода электроэнергии 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 [1]. В процессах обогащения полезных ископаемых основная роль дезинтеграции заключается в полном раскрытии минеральных сростков с образованием свободных зерен компонентов для последующего их разделения по физическим и физико-химическим характеристикам.

Для достижения наиболее полного раскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов черных, цветных, редких и благородных металлов весьма перспективными являются *немеханические* способы энергетического воздействия, применение которых способствуют реализации процесса селективной дезинтеграции минералов по межфазным границам за счет образования микротрещин и каналов пробоя, причем без излишнего их переизмельчения и, следовательно, с минимальными энергозатратами. В пионерных работах И.Н. Плаксина с сотрудниками [2, 3] и последующих исследованиях институтов ИПКОН РАН, КНЦ РАН (Апатиты), ИГД СО РАН (Новосибирск), ИЭФ УрО РАН (Екатеринбург) и ИСЭ СО РАН (Томск) [1, 4–6] показано, что ионизирующие воздействия (ускоренные электроны, нейтроны, гамма-лучи и др.) оказывают влияние на механические, электрофизические, физико-химические и технологические свойства минералов.

В ИПКОН РАН впервые показано, что *нетепловое* воздействие мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [7]) повышает эффективность раскрытия минеральных сростков и вызывает протекание физико-химических процессов (твердофазных химических реакций) на поверхности сульфидных минералов с образованием микро- и наночастиц в виде гидрофобной элементной серы и различных гидрофильных кислородсодержащих соединений, что способствует увеличению селективности флотационного разделения сульфидов с близкими физико-химическими свойствами [8–10].

Воздействие МЭМИ ($E \sim 10^7 \text{ В} \times \text{м}^{-1}$) на дисперсные минеральные среды в виде частиц (размером от 10 мкм до 1 мм) полупроводниковых рудных мине-

ралов (сульфидов, оксидов), вызывает возникновение переходных токов в частицах, что приводит к существенному повышению величины напряженности электрического поля на контактах или в промежутках между соседними частицами и создает условия для развития электрических разрядов между минеральными частицами [11].

При электроимпульсной обработке порошкообразных образцов, предварительно увлажненных или помещенных в водную среду, электрические разряды между частицами (межчастичные разряды) происходят в воде, и механизм этих разрядов отличается от разрядов в воздушных промежутках. Механизм импульсного пробоя воды с микрочастицами природных минералов (минеральные суспензии, пульпы) для практического применения исследован недостаточно подробно [12].

Основная причина различия механизмов межчастичных разрядов в воде и в воздушных промежутках в том, что подвижность и время жизни электронов в жидкости очень малы. Частота упругих столкновений электрона на порядки величины выше, чем в газе нормальной плотности. Большую роль играют неупругие столкновения: электрон быстро сольватируется или прилипает к молекулам воды или водным кластерам. Подвижность таких комплексов значительно ниже подвижности электронов и ниже подвижности таких ионов, как ионы гидроксидов (OH^-) и водорода (H^+), образующихся в области сильного поля в результате термической диссоциации молекул воды. Разряды между частицами могут происходить как с положительного, так и с отрицательного острия в зависимости геометрии данного промежутка.

В зависимости от проводимости частиц полупроводниковых рудных минералов (пирит: $\sigma \sim 1,0, 0,1, \text{ и } 0,01 \text{ (Ом}\times\text{м)}^{-1}$) для токов разряда в течение короткого импульсного электрического воздействия ($U_a \sim 25\text{--}50 \text{ кВ}$, длительность импульса $\sim 40 \text{ нс}$) получены следующие оценочные значения импульсных характеристик разрядов. Для случая линейной цепочки частиц размером $\sim 100 \text{ мкм}$, расположенных между внешними электродами (расстояние между электродами 5 мм), при $\sigma \sim 0,1 \text{ (Ом}\times\text{м)}^{-1}$ к концу действия импульса напряжения пробоя происходят почти во всех промежутках. Характерная плотность тока в каналах пробоя $\sim 2 \times 10^{12} \text{ А}\times\text{м}^{-2}$. С повышением напряжения в импульсе время, за которое пробиваются промежутки, уменьшается. Для частиц проводимостью $1 \text{ (Ом}\times\text{м)}^{-1}$ все промежутки пробиваются в течение $\sim 5\text{--}7 \text{ нс}$. Плотность тока в каналах пробоя увеличивается на порядок. При уменьшении амплитуды импульса напряжения до 25 кВ все промежутки пробиваются в течение 15 нс . При $\sigma \sim 0,01 \text{ (Ом}\times\text{м)}^{-1}$ промежутки между частицами начинают пробиваться только после 25 нс , и за время импульса пробивается меньше половины промежутков. Плотность тока в канале пробоя при этом уменьшается более чем на порядок величины. Оценки давления в ударной волне, распространяющейся от канала пробоя, на расстоянии 5 мкм от оси канала дают величины $5,0, 0,6 \text{ и } 0,08 \text{ МПа}$ для частиц с проводимостью $1,0, 0,1 \text{ и } 0,01 \text{ (Ом}\times\text{м)}^{-1}$ соответственно.

Сравнение с [11] показывает, что для получения разрядов в водных промежутках требуются большие напряжения на разрядных промежутках. В сухом порошке разряды в промежутках между частицами являются микроискровыми разрядами в воздухе; малая начальная плотность среды обуславливает сравнительно небольшие давления на фронте расширяющегося канала разряда. Наличие водной среды приводит к большему энерговыделению в промежутках между частицами, что является следствием высокой диэлектрической проницаемости воды и, как следствие, большему давлению в канале разряда. Действие ударной волны от расширяющегося канала разряда является дополнительным разрушающим фактором (электрогидравлический удар [5, 6]), способствующим увеличению трещинообразования вокруг канала пробоя.

Таким образом, для эффективного электроимпульсного воздействия на субмиллиметровые частицы минералов-полупроводников в водной среде с целью разупрочнения и структурно-химического модифицирования их поверхности необходимо подбирать параметры высоковольтных импульсов. Для минералов с высокой проводимостью необходимы более короткие импульсы с большей амплитудой напряжения и более коротким фронтом; для частиц с малой проводимостью эффективнее применение импульсов с большей длительностью.

В [13] для мономинеральной флотации сфалерита и халькопирита установлен оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки сульфидов ($t_{обр.}$, диапазон изменения времени воздействия МЭМИ от 5 до 50 с), при котором существенно (в среднем на 10-15 %) повышалась флотируемость минералов за счет изменения фазового состава поверхности (рис. 1), увеличения электродного потенциала и сорбционной активности минералов.

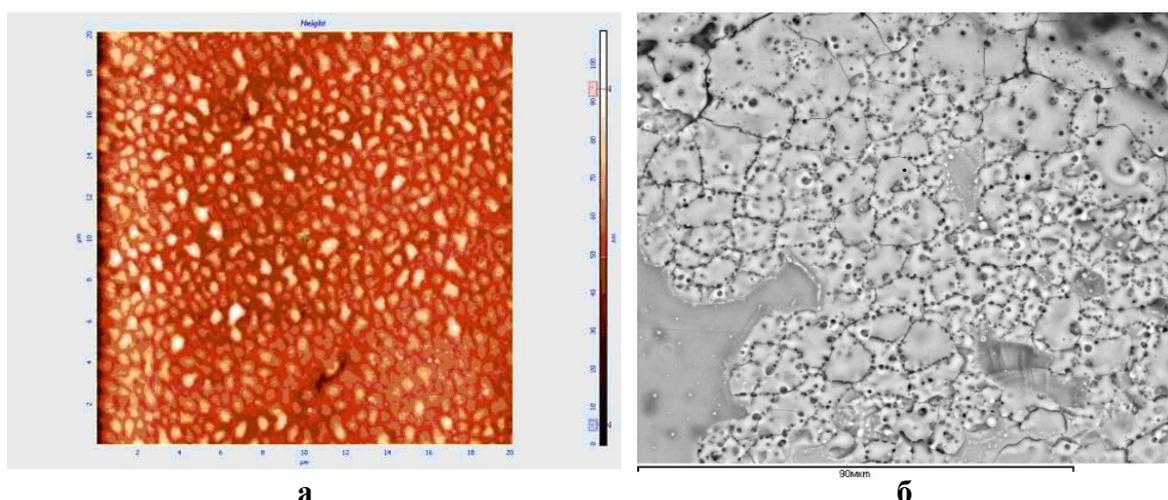


Рисунок 1 – Новообразования (а) сульфата ($ZnSO_4$) и карбоната ($ZnCO_3$) цинка на поверхности сфалерита и (б) сульфатов железа и/или меди $Me_x(SO_4)_y$ на частицах халькопирита (РФЭС [10]) в результате воздействия МЭМИ ($t_{обр.} = 30-50$ с). (а) АСМ, поле сканирования 20×20 мкм, высота $Z \sim 100$ нм; (б) РЭМ, масштаб – 90 мкм

С целью повышения селективности флотационного разделения халькопирита и сфалерита изучали влияние МЭМИ на флотационные свойства увлажненных (Т:Ж=5:1) минералов в присутствии реагента-депрессора сфалерита (сульфата цинка $ZnSO_4$) при $pH \approx 9,5$. Установлен эффект снижения флотируемости сфалерита в присутствии цинкового купороса в результате электромагнитной импульсной обработки минерала. Максимальная депрессия сфалерита достигалась при кратковременном импульсном воздействии ($t_{обр.}=10$ с): выход минерала в пенный продукт снижался с 48 % (образец в исходном состоянии) до 25.7 % после обработки МЭМИ, то есть более чем на 20 %. В тех же условиях флотации заметного влияния импульсной обработки на флотационную активность халькопирита не наблюдалось. Установленный эффект может быть объяснен на основе известной гипотезы о закреплении на поверхности частиц сфалерита гидрофильных тонкодисперсных осадков гидроксида цинка $Zn(OH)_2$. Обработка минеральных частиц наносекундными МЭМИ вызывает образование дефектов на поверхности сульфидов [7], что, по всей видимости, приводит к дополнительному закреплению гидрофильных соединений в местах вновь образованных дефектов и микротрещин на поверхности сфалерита и обуславливает депрессию минерала. Таким образом, установлено, что кратковременная обработка предварительно увлажненных проб халькопирита и сфалерита наносекундными МЭМИ и введение при флотации цинкового купороса приводили к повышению селективности разделения сульфидных минералов: $\Delta\epsilon = 36$ % без обработки МЭМИ, ~ 65 % — МЭМИ ($t_{обр.}=10$ с).

Список литературы

1. Kondrat'ev S.A., Rostovtsev V.I., Vochkarev G.R., Pushkareva G.I., Kovalenko K.A. Justification and development of innovative technologies for integrated processing of complex ore and mine waste // J. Min. Sci. – 2014. – Vol. 50. – PP. 959–973.
2. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минерала с их флотационными свойствами // Труды VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. – Л.: Механообр, 1968. – Т. 2. – С. 1-8.
3. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Якушкин В.П. О влиянии ионизирующих излучений на флотационные свойства некоторых минералов // И.Н.Плаксин. Избранные труды. Обогащение полезных ископаемых. – М.: Наука, 1970. – 292-300 с.
4. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Якушкин В.П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. – М.: Наука, 1971. – 58 с.
5. Kurets V.I., Usov A.F., Tsukerman V.A. Electric Pulse Discharge Disintegration of Materials. – KSC RAS: Apatity, Russia, 2002. – 324 p.
6. Курец В.И., Соловьев М.А., Жучков А.И., Барская А.В. Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 272 с.
7. Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. Экспериментальное исследование не-теплового воздействия мощных электромагнитных импульсов на упорное золотосодержащее сырье // Известия РАН. Серия. физическая. – 2001. – Т. 65. – № 12. – С. 1788-1792.

8. Бунин И.Ж., Иванова Т.А., Лунин В.Д. Влияние высокоэнергетических воздействий на процесс растворения золотосодержащих минералов // ГИАБ. – 2002. – №8. – С.172-176.

9. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А. и др. Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина // ФТПРПИ. – 2007. – № 1. – С. 91-99.

10. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 77-83.

11. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. Концентрация энергии в электрических разрядах между частицами полупроводниковых сульфидных минералов при воздействии мощных наносекундных импульсов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 8. – С. 1118-1121.

12. Гуляев Ю.В., Черепенин В.А., Таранов И.В. и др. Воздействие ультракоротких электрических импульсов на нанокompозитные липосомы в водной среде // Радиотехника и электроника. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 189-196.

13. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанообразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. – 2012. – № 4. – С. 155-164.

УДК 555.497.622.765.06

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, ДОКИНГ СОБИРАТЕЛЕЙ К $CuZnS$ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Соложенкин П.М.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

Материалы и методы исследования. Автор использовал программу ChemBio 3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации Cambridge Soft в основном для создания 3D моделей минералов, реагентов (композитов) и их комплексов, структуры которых оптимизировали и минимизировали при использовании молекулярной механики -ММ 2 и сохраняли с расширением top.

Расчет же основных данных при компьютерном моделировании минералов, реагентов осуществляли самым современным методом PM 7 с помощью программного модуля MORAC 2016 с использованием файлов типа ARC и Gaussian Output. Gaussian Output выводит файл расчета основных термодинамических свойств молекулы [1-4].

Прогноз оценки активности собирателя (ПОАС) – взаимодействия собирателя с атомом кластера минерала – определяли в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергии кластера и энергии собирателя, определяемой по выражению:

$\Delta E = E \text{ комплекса} - (E \text{ кластера} + E \text{ собирателя}), \text{ эВ (ПОАС)}$.

Предварительно получали сведения об энергии компонентов комплекса (молекулы). Чем меньше величина ПОАС, тем более предпочтительно взаимодействие собирателя с атомом кластера минерала. Объектом исследования являются комплексные соединения с органическими лигандами – соединениями с циклом.

На рис. 1 показан комплекс с золотом (benzene-1,2,3,4,5,6-hexathiol) и (2,3,4,5,6-pentamercaptophenyl)thio)gold.

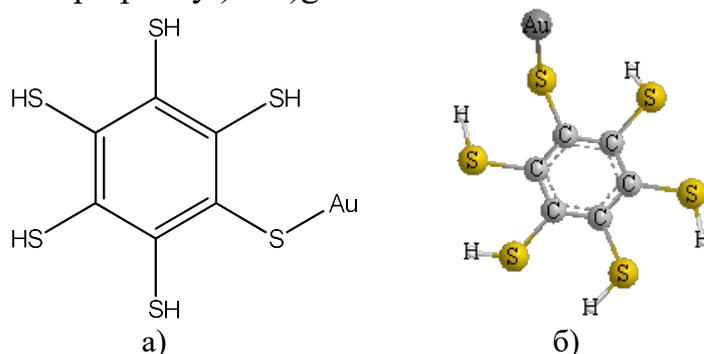


Рисунок 1 – Комплекс с золотом 6SsSHAu:
а) простая структура, б) цветная структура

Заряд золота Au 0,011731, ϵ и d-Pop для соединения золота 9,84394, ϵ . Общая энергия составляет -2549,29131 эВ. Данные для 5SH₆SAu (общая энергия - 49,29131 эВ) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Атомные заряды, орбитальные энергии, заселенность электронами s, p, d-Pop (population) соединения золота

АТОМ NO.	TYPE CHARGE	No. of ELECS.	s-Pop	p-Pop	d-Pop
6	C -0,045217	4,0452	1,10710	2,93811	
7	S -0,079815	6,0798	1,87946	4,09057	0,10979
8	S -0,069736	6,0697	1,87815	4,06177	0,12982
9	S 0,072221	5,9278	1,88734	3,98393	0,05651
10	S -0,111181	6,1112	1,87820	4,10098	0,13200
11	S -0,057955	6,0580	1,87835	4,04821	0,13140
12	S -0,065367	6,0654	1,87778	4,06946	0,11813
13	Au 0,011731	10,9883	1,12201	0,02232	9,84394
14	H 0,150360	0,8496	0,84964		

Получены аналогичные соединения с серебром и медью. Данные для общей энергии 5SH₆SAg = -2408,87858, ϵ .

Исследовали комплексы (di(pyrazin-2-yl)amino)gold) C₈H₆AuN₅ (рис. 2). Элементный анализ: C – 26,03; Au – 53,36; N – 18,97.

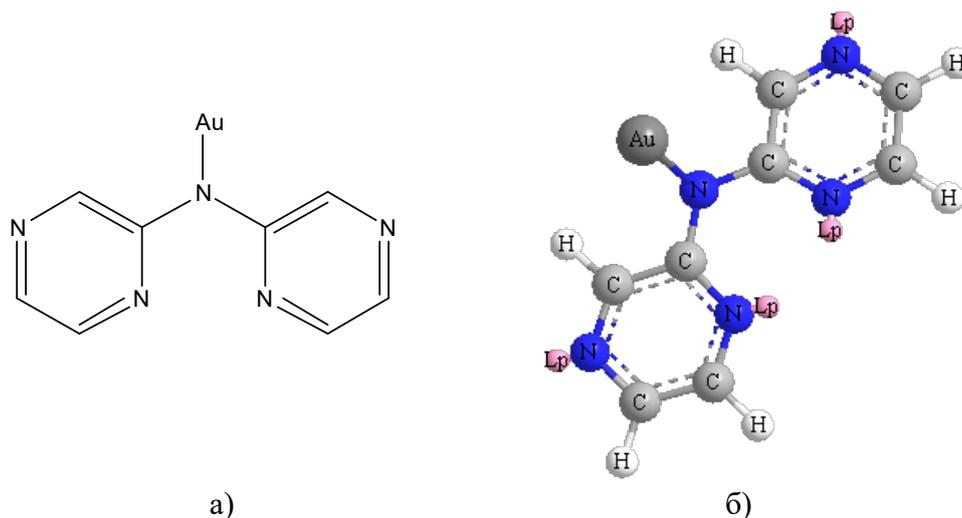


Рисунок 2 – Комплекс с золотом $C_8H_6AuN_5$:
а) простая структура, б) цветная структура

Данные для $CHNAuCH$ (общая энергия -2675,98085 эВ) представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Атомные заряды, орбитальные энергии, заселенность электронами s, p, d-Pop (population) орбиталей соединения золота

АТОМ NO.	TYPE CHARGE	No. of ELECS.	s-Pop	p-Pop	d-Pop
1	C 0,030650	3,9693	1,10766	2,86169	
2	C -0,097384	4,0974	1,09168	3,00571	
3	N -0,264710	5,2647	1,72931	3,53540	
4	C -0,061042	4,0610	1,09814	2,96290	
5	C 0,379545	3,6205	1,07388	2,54658	
6	N -0,416211	5,4162	1,71353	3,70268	
7	C 0,379528	3,6205	1,07389	2,54658	
8	C -0,060817	4,0608	1,09812	2,96269	
9	N -0,264718	5,2647	1,72929	3,53543	
10	C -0,097406	4,0974	1,09169	3,00571	
11	C 0,030825	3,9692	1,10764	2,86153	
12	N -0,628806	5,6288	1,70187	3,92694	
13	Au 0,364089	10,6359	0,62661	0,03775	9,97156
14	N -0,416545	5,4165	1,71350	3,70305	
15	H 0,174139	0,8259	0,82586		

Заряд золота 0,364089, е. Получены аналогичные соединения с серебром и медью. Для соединения с серебром общая энергия -2537,07028, эВ, заряд Ag равен 0,596256, е. Общая энергия для меди составила -2669,92554 эВ и заряд меди Cu 0,582299, е.

В табл. 3 представлены расчеты ПОАС.

Таблица 3 – Расчеты ПОАС для различных соединений и комплексов

Энергия (1)	Комплекс (2)	Минерал (3)	Собиратель (4)	Сумма 4 Σ (3+4)	ПОАС, эВ ΔE (2)-(3+4)
CuPri-s Ch-Ch Ch					
Энергия (1)	-4662,98725	673,16583	2006,46382 2006,46382 -43,78 -29,187 3983,740	4656,906	-6,081
CuZnS Strs 6Ch-S-6Ch					
Энергия (1)	-2875,56722 -2875,56722	879,778	2006,46382 14,5935 -1991,87032	2871,64832 -	-3,9189
Sb Ch-Ch ChCh					
	-6098,06482	119,62002	2006,46382 -43,78 5975,62046	6095,24005	-2,82434
PbPris Ch-Ch Ch					
	-4075,46601	90,332	2006,46382 2006,46382 (-29,187)3983,741 4074,073	-4074,073	-1,39301
CuZnSStr6 ChN					
	-3166,09822	879,778	2297,46382 14,5935 2282,870	- 3162,64832	-3,4499
01anion Ch-N-Ch					
	2669,92554	673,16583	-1992,00133	2665,16716	-4,75838
C ₂ N-N-C ₂ N StlHCuZnS					
	2887,95950	879,77348	2006,46382	2886,2373	-1,7222
(C ₁₀ H ₇ (N=N)(C=O)OH) StlHCuZnS					
	3178,88973	879,77348	2297,46382	3177,2373	-1,65243

Исследование докинга собирателя к CuZnS. На рисунке 3 показан докинг C₁₀H₇(N=N)(C=O)OH к CuZnS.

Для C₁₀H₇(N=N)(C=O)OH к CuZnS общая энергия равна -3178.88973 эВ. На рисунке 4 показан докинг C₂N-N-C₂N StrH CuZnS.

Данные для C₂N-N-C₂N StrH CuZnS (общая энергия -2887,95950 эВ) представлены в табл. 4.

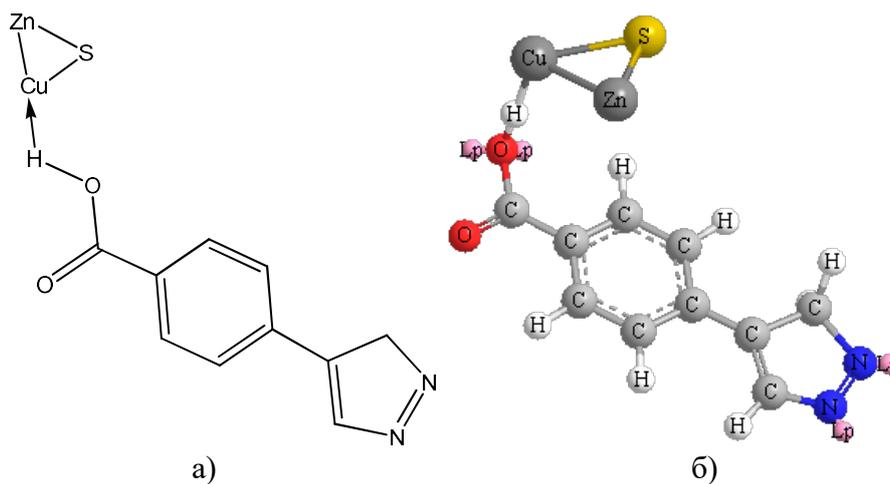


Рисунок 3 – Докинг $C_{10}H_7(N=N)(C=O)OH$ к $CuZnS$

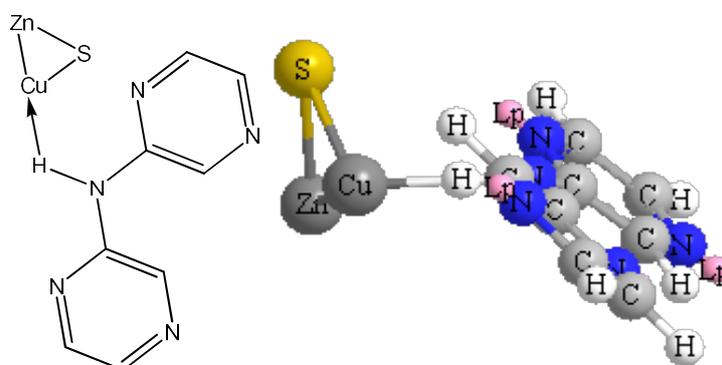


Рисунок 4 – Докинг C_2N-N-C_2N StrH $CuZnS$

Таблица 4 – Атомные заряды, орбитальные энергии, заселенность электронами s, p, d-POP (population) орбиталей данного соединения

ATOM NO.	TYPE CHARGE	No. of ELECS.	s-Pop	p-Pop	d-Pop
1	Zn 0,633588	1,3664	1,29713	0,06928	
2	S -1,046524	7,0465	1,84566	4,20497	0,99589
3	Cu 0,452517	10,5475	0,45309	0,09510	9,99929
4	C 0,012399	3,9876	1,09749	2,89011	
5	C -0,128650	4,1287	1,08885	3,03980	
6	N -0,306741	5,3067	1,73326	3,57348	
7	C -0,054708	4,0547	1,10634	2,94837	
8	C 0,350530	3,6495	1,06835	2,58112	
9	N -0,431804	5,4318	1,74790	3,68390	
10	C 0,472794	3,5272	1,06394	2,46326	
11	C -0,083465	4,0835	1,09111	2,99235	
12	N -0,272250	5,2723	1,72848	3,54377	
13	C -0,132113	4,1321	1,08423	3,04788	
14	C 0,048327	3,9517	1,09753	2,85414	
15	N -0,479094	5,4791	1,58822	3,89087	
16	N -0,429994	5,4300	1,74830	3,68169	
17	H 0,311074	0,6889	0,68893		

Результаты исследований и их обсуждение. Использован ряд соединений с циклом в их структуре. Получены комплексы золота, серебра, меди, свинца и сурьмы. Определены атомные заряды, орбитальные энергии, заселенность электронами s, p, d-Pop (population) орбиталей данных соединений.

Полученные данные использовали для вычисления ПОАС. Установлено, что для комплекса меди ПОАС равен -6,081 эВ, для комплекса сурьмы ПОАС равен -2,82434 эВ и комплекса свинца ПОАС -1,39301 эВ. ПОАС для CuZnS и (C₁₀H₇(N=N)(C=O)OH) ПОАС составил -1,65243 эВ, а для CuZnS и (di(pyrazin-2-yl)amino) ПОАС -1,7222 эВ.

На основании величин ПОАС можно считать, что данные соединения будут эффективны в качестве собирателей.

Список литературы

1. Rao S. Ramachandra. Surface Chemistry of Froth Flotation.V.2: Reagents and Mechanisms. Kluwer Academic / Plenum Publishers.1982.744 P.
2. Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials, (Ed.) Beena Rai, ISBN: 9781439840788, ISBN 10: 1439840784, Publication Date: March, 2012
3. Solozhenkin P. M. Development of principles of selection of reagent for flotation of antimony and bismuth minerals. Doklady Chemistry. 2016.Vol.488, Part.2 pp.57-60.
4. Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение. М. Недрa, 1986. – 271 с.

УДК 555.497.622.765.06

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ С КАТИОНАМИ СВИНЦА, СУЛЬФИДРИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Соложенкин П.М.

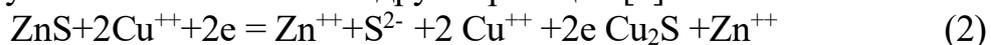
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

Катионы металлов широко используют для активации сульфидных минералов при их флотации. Катионы меди применяют для активации поверхности сфалерита, арсенопирита, пирита при флотации золота, катионы железа для активации кварца [1-2]. Катионы свинца применяют для флотации антимонита и при выщелачивании золота цианистым натрием и т. д. [3-4].

Установлена реакция, предложенная Годэном:



Позднее установлена несколько другая реакция [3]:

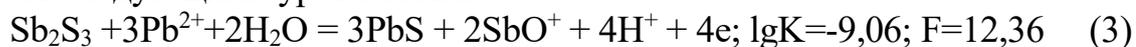


при образовании сульфида меди в степени окисления Cu(I).

Механизм активации свинцом антимонита изучен недостаточно.

В зависимости от рН свинец может быть представлен в виде: Pb^{2+} , $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)^{3-}$, $Pb(OH)_4^{2-}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$. Эти соединения могут взаимодействовать с Sb_2S_3 .

Реакцию катионов свинца с поверхностью антимонита можно характеризовать следующими уравнениями:



$$\lg [Pb^{2+}] = 3,02 + 0,66 \lg [SbO^+] - 0,666pH \quad (4)$$



Заряды на атомах свинца значительно выше, чем на атомах меди. Возможно, этим и можно объяснить более распространенное использование свинца в качестве активаторов минералов сурьмы, чем меди. Общая энергия для активированного медью антимонита больше (-0.4979 кал/моль), чем для активированного свинцом антимонита (-1.2037 кал/моль). Предпочтительно антимонит будет взаимодействовать с катионами свинца.

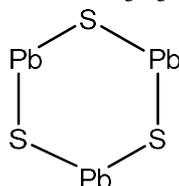
Исследовали влияния катионов металлов на флотацию антимонита. Смесь катионов металлов более активна в качестве активаторов Sb_2S_3 при последовательной подаче катионов металла. Наиболее эффективна смесь $Cd+Ag$, а также $Cu(II)+Zn(II)$.

Произведение растворимости Cu^{2+} с ксантогенатом гораздо ниже, чем Pb^{2+} , что, казалось бы, должно способствовать их более активному взаимодействию по сравнению со свинцом. В то же время соли свинца являются лучшими активаторами антимонита при его флотации ксантогенатом.

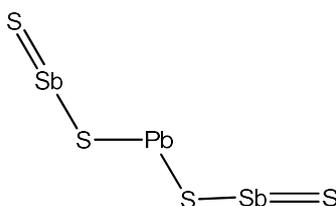
Замещение сурьмы антимонита катионами свинца

В процессе активации антимонита катионами свинца в виде $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3CH_2CO)_2$ происходит замещение катионов сурьмы минерала свинцом. При этом возможно замещение двух атомов сурьмы тремя катионами свинца, т. е. $2Sb = 3Pb^{2+}$. А в случае катионов меди (I) возможно вытеснение тремя катионами меди одного атома сурьмы, т. е. $Sb = 3Cu^+$.

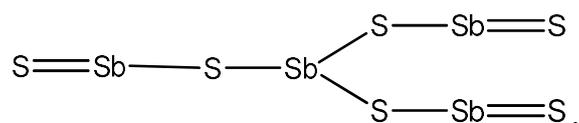
Модель для антимонита Sb_2S_3 типа $S=Sb-S-Sb=S$ и в случае замещения $2Sb=3Pb^{2+}$ будет в виде циклической Pb_3S_3 :



Модель антимонита $S=Sb-S-Sb=S$, а для активированного антимонита $PbSb_2S_4$, так как в $S=Sb-Pb-Sb=S$ вытеснятся прежде атомы сурьмы:



Для радикала Sb_4S_6 (после Sb_2S_3) модель можно представить в виде:



Для Sb_4S_6 при замещении $2Sb=3Pb$ получим модель типа $Pb_3S_6Sb_2$ с молекулярным весом 1057,57, а при замещении $4Sb=6Pb$ получим Pb_6S_6 с молекулярным весом 1439,69.

Катионы меди (свинца) замещают атом сурьмы и атом серы в антимоните Sb_2S_3 с образованием халькостибита $CuSbS_2$ или бурнонита $CuPbSbS_3$. Катионы свинца (меди) замещают два атома сурьмы и два атома серы из радикалов Sb_4S_6 антимонита с образованием цинкениита $PbSb_2S_4$ или $CuSb_2S_4$. При активации радикалов Sb_4S_6 антимонита катионами свинца и меди возможны замещения с образованием соединений типа $Pb_2Sb_2S_5$ и $Cu_2Sb_2S_5$, или типа $Pb_3Sb_2S_6$ и $Cu_3Sb_2S_6$. Катионы свинца и меди могут вытеснить атом серы из антимонита с образованием $PbSb_2S_2$ или $CuSb_2S_2$, хотя в природе таких минералов пока не обнаружено.

Изучение процесса активации сульфида сурьмы катионами металлов методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)

Данные ЯКР позволяют косвенно судить о характере сорбции (объемной или поверхностной) и диффузии катионов. Поскольку объемная сорбция приводит к более высокой концентрации примесей в окрестностях квадрупольного атома, она должна резко сказаться на параметре спин-спиновой релаксации T2. Наибольшее влияние на величину T2 оказывают катионы Cu^{2+} и Ag^+ , наименьшее – Pb^{2+} и ксантогенат.

На основе исследования автор считает, что миграция исследованных катионов меди вглубь решетки является одной из причин, объясняющих слабую их активационную способность к антимониту по сравнению со свинцом. Добиться повышения показателей флотации можно уменьшением степени миграции катионов вглубь решетки путем последовательной обработки антимонита солями тяжелых металлов. Применяя смесь катионов $Zn^{2+}+Cu^{2+}$ при флотации сурьмяных руд можно значительно улучшить охрану окружающей среды. Оптимальное соотношение Zn^{2+} и Cu^{2+} равно 1:1.

Эффективность использования смеси катионов была подтверждена при флотации сурьмяной руды. При применении $Pb(NO_3)_2$ получены сурьмяные концентраты с содержанием Sb 55,68-58,59 % при извлечении сурьмы 66,8-66,3 % и содержании Sb в хвостах 0,87-0,99 %. При использовании смеси $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ получен концентрат с содержанием Sb 53,32% при извлечении сурьмы 64,9% и содержании сурьмы в хвостах 0,99 %.

На рисунке представлены некоторые соединения свинца, меди с собирателями, которые образуются на поверхности минералов для $Cu-S-Cu$ и $Pb \equiv S$.

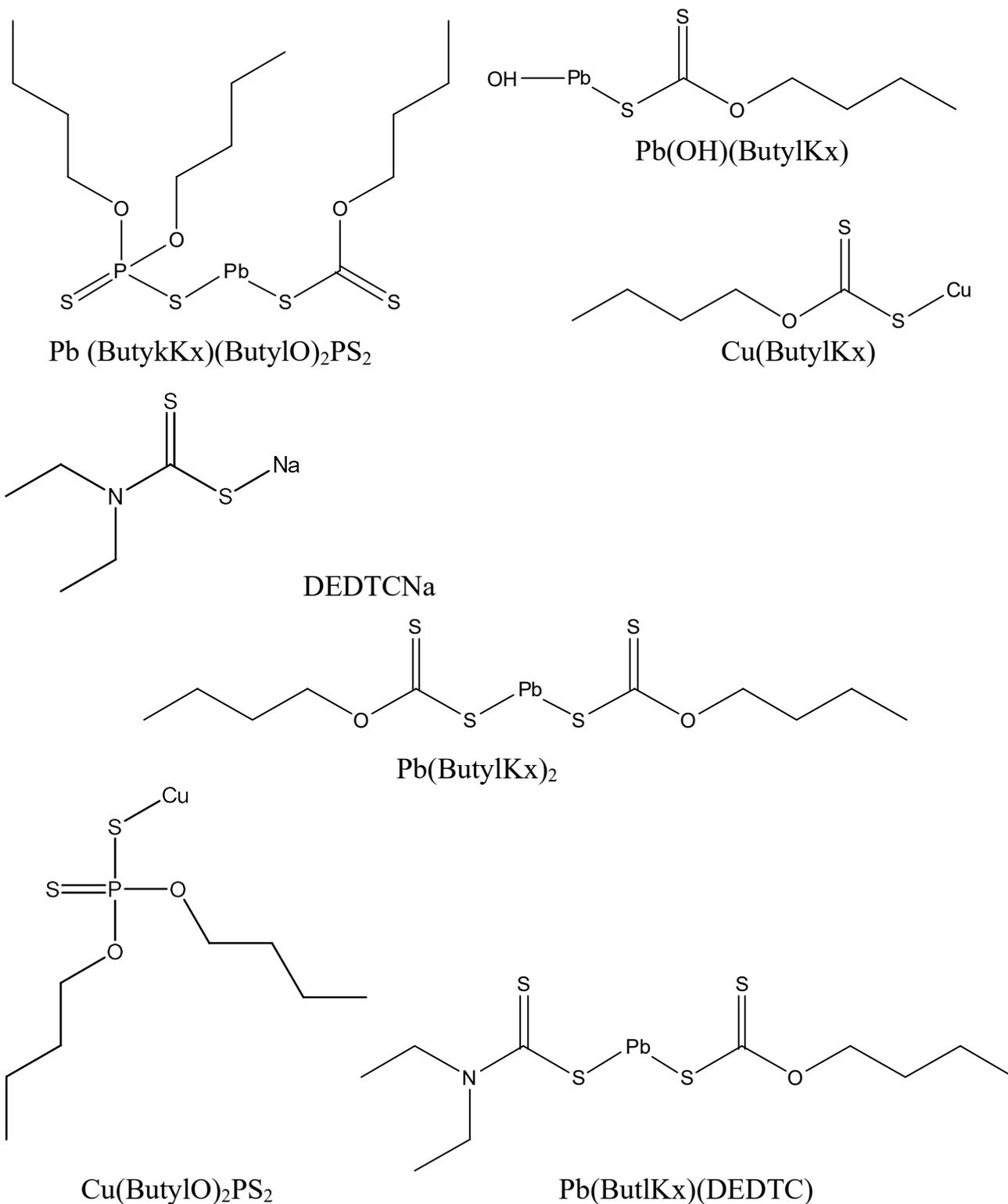


Рисунок 1 – Модели соединения свинца и меди с сульфгидрильными собирателями

Были построены комплексы сурьмы с сульфгидрильными и смешанными собирателями типа $\text{Sb}(\text{ButylKx})_3$, $\text{Sb}(\text{ButylKx})(\text{DMEDTC})_2$. Смешанные комплексы сурьмы при последовательном замещении одной молекулы собирателя другой.

Выводы. Созданы активированные свинцом и медью модели антимонита. Изучен механизм активации антимонита катионами свинца, меди. Установлен факт поверхностной сорбции свинца при активации Sb_2S_3 , что создает благоприятные условия для взаимодействия с ксантогенатом и гидрофобизации поверхности. Катионы меди в отличие от катионов свинца мигрируют в решетку минерала, что создает неблагоприятные условия для взаимодействия с собирателем.

Проведено изучение возможности замены свинца смесью цинка и меди. При применении в качестве активатора свинца или смеси катионов $Zn^{2+}+Cu^{2+}$ получены практически одинаковые результаты. Применяя смесь катионов $Zn^{2+}+Cu^{2+}$ при флотации сурьмяных руд, можно значительно улучшить охрану окружающей среды.

Список литературы

1. Соложенкин П. М., Зинченко З. А. Обогащение сурьмяных руд. М.: Наука. 1985. – 181 с.
2. Совмен В. К., Гусков В. Н., Белый Ф. В., Кузина З. П., Дроздов С. В. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. Новосибирск: Наука. 2007. – 144 с.
3. Rao S. Ramachandra. Surface Chemistry of Froth Flotation. V.2: Reagents and Mechanisms. Kluwer Academic / Plenum Publishers. 1982. 744 P.
4. Sergey A. Vorobyev et. al. Colloidal and Immobilized Nanoparticles of Lead xanthates. ACS Omega 2019, 4, 11472-11480.

УДК 622.765.061

ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИОПИРИЛМЕТАНА В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО РЕАГЕНТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Каркешкина А.Ю.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

Медно-молибденовые и медно-молибден-порфиновые руды относятся к комплексному труднообогатимому сырью. Являются основным источником получения молибдена. Помимо молибдена и меди руды такого типа содержат кадмий, селен, серебро, золото, рений [1]. Руды характеризуются взаимным тесным проращением сульфидов и вкрапленностью сульфидов в порообразующие минералы. Для снижения потерь с отвальными хвостами флотации необходимо как можно более полно выделить ценные компоненты в коллективный концентрат, что позволит в дальнейшем при селекции получить высококачественные разноименные концентраты.

Основными собирателя коллективной флотации являются ксантогенаты или их смеси с различной длиной углеводородного радикала [2]. В качестве дополнительного собирателя для молибдена применяют различные виды аполярных масел [3,4,5]. Применение дополнительных реагентов в сочетании с традиционными собирателями, способными селективно изменять гидрофобные свойства ценных минералов, позволит повысить качественные показатели флотационного обогащения.

Получение концентратов стратегических металлов высокого качества одна из приоритетных задач государства, согласно принятой Правительством РФ Стратегии развития цветной металлургии России на 2014–2020 гг. и на перспективу до 2030. К одним из таких металлов относится рений. Собственных рудных месторождений рений не образует, изоморфно входит в молибденит, реже в халькопирит и получают в качестве побочной продукции при переработке молибденовых и медных концентратов. В настоящее время в России рений получают из вторичного сырья.

Анализ литературных данных и исследования ИПКОН РАН в области применения аналитических реагентов во флотационном обогащении сульфидных руд, содержащих цветные металлы, показал, что реагент группы пиразолов – дитиопирилметан (ДТМ) может быть использован в качестве реагента собирателя цветных, благородных и редких металлов. В качестве реакционного центра в гетероциклической молекуле ДТМ выступает N–C=S группа, обладающая высокой полярностью. Источником получения молибдена является основной промышленный минерал – молибденит. Из аналитической химии известно, что дитиопирилметан образует комплексные соединения как с молибденом [6], так и с золотом, серебром и рением [6-8].

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO 1420VP, оснащенный энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy 350 изучена адсорбция ДТМ на поверхности молибденита. Поверхность природного молибденита была обработана 0,1 % раствором ДТМ. Затем многократно отмывалась дистиллированной водой и высушивалась в естественных условиях при комнатной температуре. РЭМ анализом установлено, что на природном молибдените видны темные новообразования неправильной формы (рис. 1, а), не характерные для поверхности молибденита до обработки реагентом ДТМ.

Энергодисперсионные спектры новообразований (рис. 1, б, в) характеризуются наличием пиков Mo и S, что соответствует рентгеновскому микроанализу поверхности чистого молибденита, а также пиков C и N, свидетельствующие об адсорбции органического соединения – дитиопирилметана.

Методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре «Shimadzu UV-1800» исследована количественная адсорбция ДТМ на природном молибдените от концентрации реагента в растворе (рис. 2).

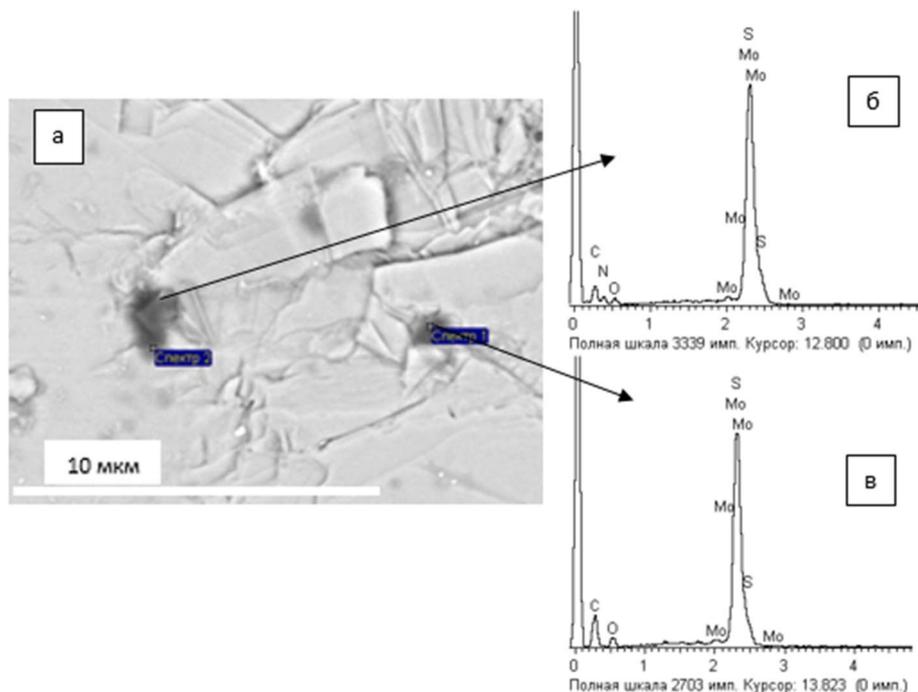


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности молибденита после обработки 0,1 % раствором ДТМ (РЭМ–снимок молибденита, б, в – рентгеновский спектр)

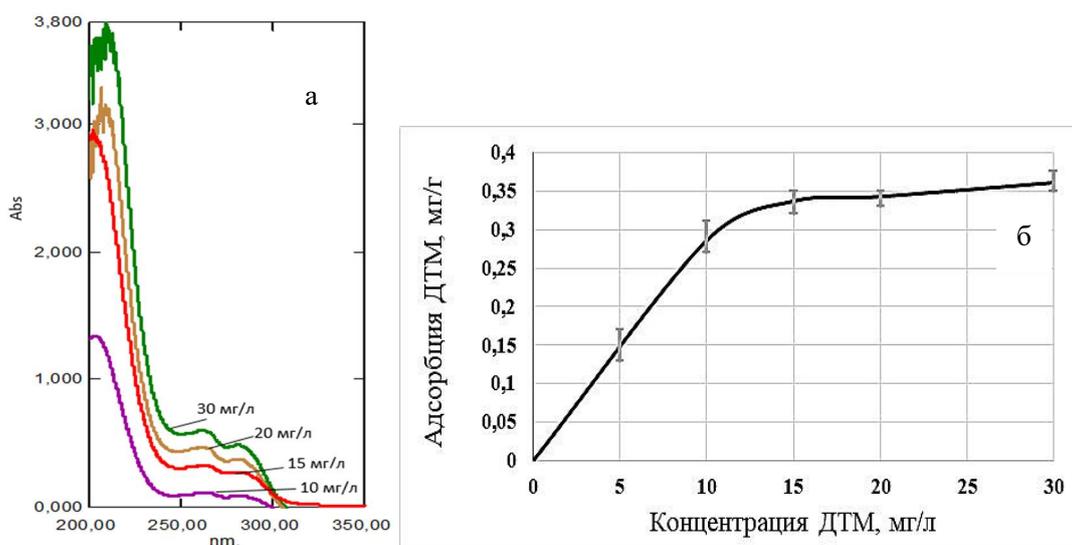


Рисунок 2 – УФ-спектры дитиопирилметана (10,15,20,30 мг/л) после контакта с минеральным порошком молибденита (а); адсорбция ДТМ на молибдените (б)

Методом УФ-спектрофотометрии установлена адсорбция ДТМ на молибдените. С увеличением концентрации ДТМ до 15 мг/л адсорбция реагента на молибдените резко возрастает до 0,0337 мг/г. Дальнейшее увеличение концентрации ДТМ с 15 до 30 мг/л приводит к незначительным изменениям адсорбции реагента, максимальная адсорбция составляет 0,361 мг/г.

Изучены свойства ДТМ в процессе мономинеральной флотации молибденита (рис. 3). Применение традиционного реагента для медно-молибденовых руд - бутилового ксантогената (БКК) и керосина приводит к повышению выхода молибденита с 36,9 % до 69,4 % при изменении концентрации смеси БКК+керосин (1:1) от 0 до 3 мг/л (рис. 3).

Введение ДТМ (const=2 мг/л) в качестве дополнительного реагента к БКК+керосин привело к повышению выхода молибденита с 36,9 % до 73,5 % (рис. 3).

Испытания ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя в коллективной медно-молибденовой флотации на медно-молибден-порфировой руде доказали эффективность применения реагента. Пробу руды измельчали до 70 % класса -0,071 мм. В мельницу подавали жидкое стекло 500 г/т, далее проводили основную коллективную флотацию с применением БКК 10 г/т, керосина 10 г/т и ДТМ 10 г/т. В качестве вспенивателя применяли сосновое масло 50 г/т. Результаты рудной флотации представлены в табл. 1.

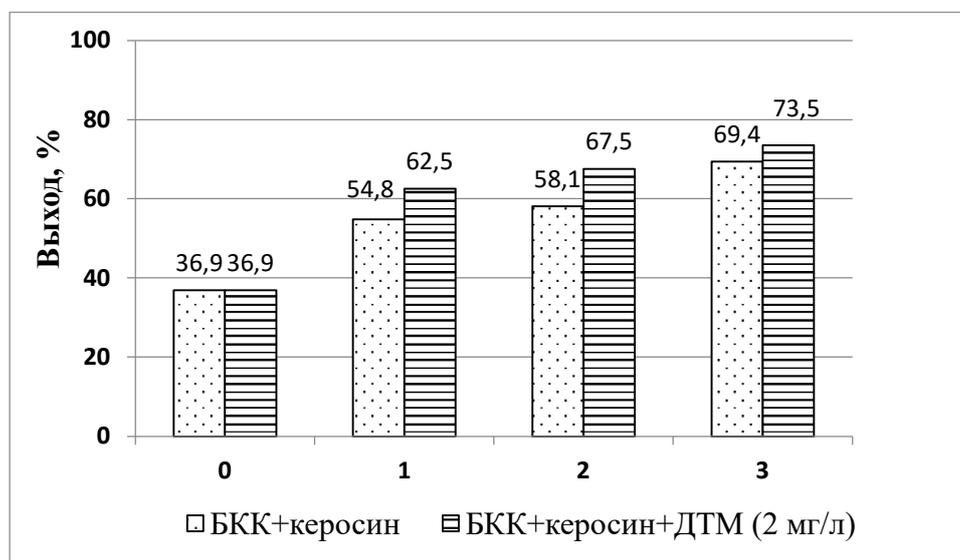


Рисунок 3 – Результаты мономинеральной флотации молибденита смесью БКК+керосин и БКК+керосин+ ДТМ (ДТМ const = 2 мг/л)

Таблица 1 – Результаты флотации на медно-молибден-порфировой руды

Реагент	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Cu	Mo	Cu	Mo
БКК 10 г/т, Керосин 10 г/т	Концентрат	7,76	5,15	0,0343	73,96	60,28
	Хвосты	92,24	0,15	0,0019	26,04	39,72
	Исходная руда	100,00	0,54	0,0044	100,00	100,00
БКК 10 г/т, Керосин 10 г/т, ДТМ 10 г/т	Концентрат	10,10	4,56	0,0377	82,20	80,89
	Хвосты	89,90	0,11	0,001	17,80	19,11
	Исходная руда	100,00	0,56	0,0047	100,00	100,00

В базовом опыте коллективной флотации при применении традиционных собирателей для медно-молибденовых руд БКК+керосин извлечение Cu

и Мо в коллективный концентрат составляет 74 и 60,2 % соответственно. Применение ДТМ в качестве дополнительного реагента позволило увеличить извлечение ценных компонентов в концентрат до 82,2 % Cu и 80,9 % Mo. Отмечено, что применение ДТМ позволило сократить потери меди в 1,5 раза, молибдена в 2 раза, что будет способствовать селективному разделению концентратов.

Таким образом, современными физико-химическими методами доказана целесообразность применения ДТМ в качестве дополнительного реагента при переработке комплексных руд, содержащих цветные и редкие металлы.

Список литературы

1. Метродические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Молибденовые руды, Москва 2007.
2. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. и др. Исследование селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2010. - № 3. - С. 105- 114.
3. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Хачатрян Л.С., Баатархуу Ж. Флотация порфирировых медно-молибденовых руд с использованием различных собирателей и вспенивателей // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. – № 7. – С. 321-329.
4. Lotter N.O., Bradshaw D. J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation // Mineral Engineering. - 2010. - Vol. 23. - № 11-13. - P. 945-951.
5. Nagaraj D.R. New approach to reagent development and applications in processing of base and precious metals ores // Proceedings of 24 International Mineral Processing Congress (IMPC), Beijing: Sci. Press. - 2008.- P. 1503-1512.
6. Долгорев А.В. Зенчурина И.Д. Способ спектрофотометрического определения молибдена. Патент на изобретение SU789395 A1. Опубликовано 23.12.1980 Бюллетень № 47.
7. Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Емельянова И.А., Клиот Л.Я., Бусев А.И. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21 – № 12 – С. 3288-3296.
8. Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарев В.К. Потенциометрическое определение благородных металлов дитиопирилметаном // Известия Алтайского государственного университета. – 2000. – № 3 (17) – С. 28-30.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Гетман В.В.

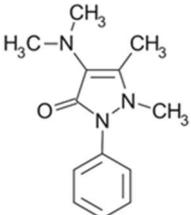
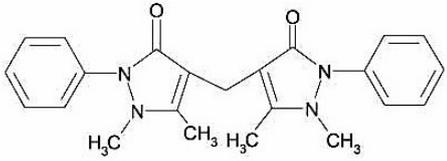
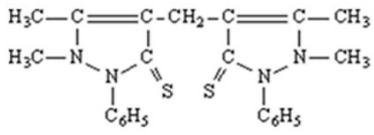
ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

**«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-00149, <https://rscf.ru/project/22-17-00149/>»*

Флотационные методы играют ключевую роль в комбинированных технологических схемах переработки, поскольку позволяют осуществить более полное извлечение всех ценных компонентов в коллективные концентраты с последующим селективным выделением целевых металлов. Поиск и разработка новых более селективных реагентов-собирателей для совершенствования процесса флотации является одной из первоочередных задач при создании инновационных технологий флотационного разделения веществ и минералов при переработке поликомпонентных руд и хвостов обогащения. Применение традиционных реагентов не в полной мере обеспечивает достаточную степень разделения и высокое извлечение металлов и сопровождается значительными до 35-50 % потерями цветных и благородных металлов. Инновационным решением повышения эффективности и селективности процесса за счет усиления контрастности физико-химического состояния поверхности и технологических свойств разных видов сульфидных минералов и минеральных комплексов признана разработка новых эффективных малотоксичных хелатообразующих реагентов направленного действия [1-4].

В горнодобывающей промышленности используется широкий спектр неорганических, органических и синтетических реагентов природного происхождения. Некоторые агенты появились в первые годы этих процессов и выдержали испытание временем; другие являются новыми или формирующимися и отражают постоянно меняющиеся вызовы отрасли. В ИПКОН РАН внедрена методика модифицирования растворов известных собирателей различными комплексными соединениями, образующих хелатные соединения с ионами цветных и благородных металлов кристаллической решетки минерала, как самостоятельно, так и совместно с сульфгидрильными собирателями. Предложены аналитические новые нетоксичные реагенты группы пиразолов - аминофеназон (АМД) и диантипирилметан (ДАМ) и дитиопирилметан (ДТМ) (табл. 1), способные образовывать труднорастворимые комплексные соединения с ионами цветных и благородных металлов, повышая их гидрофобные свойства в условиях флотации в слабокислых, нейтральных и в слабощелочных средах [5-7].

Таблица 1 – Аналитические реагенты группы пирозолов

Аминофеназон $C_{13}H_{17}N_3O$	Диантипирилметан $C_{23}H_{24}N_4O_2$	Дитиопирилметан $C_{23}H_{24}N_4S_2$
		

Аминофеназон и диантипирилметан рекомендованы в качестве дополнительных к бутиловому ксантогенату селективных собирателей для сфалерита и халькопирита при обогащении Cu-Zn руд. Наличие двух гетероциклов в структуре реагента ДТМ и функциональной группы N-C=S, способствует также образованию комплексного соединения с золотом в условиях флотации [8, 9]. Применение реагента ДТМ в качестве дополнительного реагента при флотационном обогащении золотомышьяковистой руды Олимпиадинского месторождения приводит к повышению качества концентрата по золоту в 3 раза при одновременном повышении извлечения с 73,55 % до 82,85 %.

В последние годы в России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по созданию и эффективному использованию синтетических флотационных реагентов направленного действия, при этом реагентам растительного происхождения не уделяется достаточного внимания. Широкому распространению растительных реагентов (крахмал, декстрин, квебрахо и др.) мешает недостаточная изученность их состава и физико-химических свойств. Основным недостатком дубильных веществ, применяемых в качестве депрессоров, например, танина при флотации сульфидов, считается их неселективность. В зависимости от условий флотации, концентрации и щелочности среды кислородсодержащие органические гидрофильные коллоиды могут оказывать различное модифицирующее действие на флотируемость минералов, что позволяет рассматривать их как перспективные реагенты для селективной флотации сульфидов [10]. Разработан способ получения флотационного реагента – модификатора БОэ – водного экстракта измельченных листьев и стеблей борщевика Сосновского (*Heracleumsosnowski*), обладающего депрессирующей способностью по отношению к железосодержащим сульфидам, и после экстракционного твердого остатка, являющегося сорбентом для ионов золота и тонкодисперсных золотосодержащих частиц [11, 12]. С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского спектра установлена селективная адсорбция компонентов органического экстракта БОэ на золоте (рис. 1) [13]. Использование БОэ перспективно в качестве собирателя для золотосодержащих минералов.

В последние годы внимание исследователей привлекают так называемые «умные» или «стимул-чувствительные» полимеры, способные существенно изменять свои свойства и структуру при сравнительно небольших вариациях термодинамических переменных, а также при изменении параметров внешней среды. При внешнем воздействии (рН, температура, свет, химический сигнал, давление, электрическое или магнитное поле и др.) микроструктура таких полимеров может быстро и обратимо изменяться от гидрофильного до гидрофобного состояния [14-17].

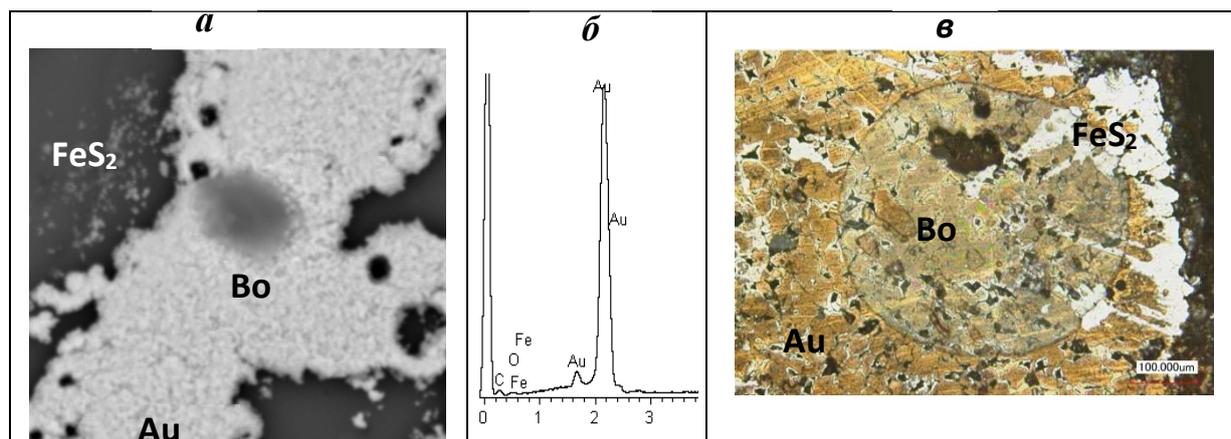


Рисунок 1 – РЭМ-изображение участка аншлифа FeS₂ с золотом после контакта с органическим экстрактом БОэ (LEO 1420VP) – а; и рентгеновский спектр участка Au с адсорбированным на нем реагентом – б; Метка – 7 мкм; Цветная микрофотография участка золота на аншлифе FeS₂ с реагентом БОэ. (KEYNCE сVK-9700) – в.

Комплексы водорастворимых полимерных реагентов с ионами тяжелых и переходных металлов представляют собой хелаты. Устойчивость комплексов и характер связи между ионом металла и макромолекулой определяются многими факторами: строением полимерной цепи, природой боковых функциональных групп, длиной макромолекулы, величиной рН раствора, степенью окисления и размерами иона металла, температурой, концентрацией низкомолекулярного электролита. Наиболее прочны, как правило, комплексы полимеров с ионами Cu(II). Наибольшей устойчивостью комплексы тяжелых и переходных металлов с полимерными реагентами обладают в слабокислых и слабощелочных средах.

В ИПКОН РАН разработана методика флотационного выделения тонкоизмельченных продуктов, содержащих ценные компоненты, в присутствии термоморфных полимеров - ТМП. При нагревании пульпы, происходит изменение структуры полимера, что приводит к изменению его агрегатного состояния и образованию новой фазы, а также к изменению параметров гидрофильности/гидрофобности молекулы, в результате чего образуются твердые гид-

рофобные частички Присоединенная к молекуле полимера ТМП комплексообразующая группа, взаимодействует в водной фазе пульпы с частицами, содержащими благородные металлы. Нагревание пульпы до 30-40 °С приводит к фазовому переходу развернутых дифильных молекул полимера к компактной глобуле. Химическое взаимодействие минеральных частиц ценного компонента с функциональными группами, присоединенными к молекуле водорастворимого (при комнатной температуре) термоморфного полимера, и дальнейший перевод полимера при нагревании пульпы в твердое состояние обеспечивает снижение потерь ценных компонентов с хвостами флотации. Такие полимеры являются реагентами направленного действия, предназначенными для флотационного выделения тонкоизмельченных продуктов, содержащих ценные компоненты, поэтому должны, кроме того, обладать устойчивостью и сохранять термочувствительные свойства в условиях многокомпонентной флотационной пульпы (минеральной суспензии). Для модифицирования полимеров используются реагенты, взаимодействующие с благородными металлами в нейтральной и щелочной среде [18].

В разработанной «Стратегии развития отрасли драгоценных металлов Российской Федерации на период до 2030 года» производство золота из минерального сырья должно вырасти с 338 тонн (2021 г.) до 427 тонн (2030 г.), серебра с 1126 тонн до 1392 тонн и МПН с 126 тонн до 165 тонн соответственно. Достичь такие показатели производства возможно, только создав экономически выгодную и экологически приемлемую технологию выделения низкоразмерных минеральных комплексов при интенсификации флотационного извлечения цветных и благородных металлов из поликомпонентных руд и хвостов обогащения современными экологически безопасными реагентами.

Список литературы

1. V.V. Komogortsev, A.A. Varenichev. Improvement of flotation technologies for finely dispersed gold-bearing sulfide ore. MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2018 (10):180–190. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-10-0-180-190.
2. Черноусенко Е. В., Митрофанова Г. В., Каменева Ю. С., Вишнякова И. Н. Оценка действия комплексообразующих реагентов при флотации медно-никелевых руд // Цветные металлы. – 2019. – №1. DOI 10.17580/tsm.2019.01.01.
3. Митрофанова Г. В., Черноусенко Е. В., Базарова Е. А., Тюкин А. П. Поиск новых комплексообразующих реагентов для флотации медно-никелевых руд // Цветные металлы. – 2019. – №11. DOI 10.17580/tsm.2019.11.02.
4. Miki H., Hirajima T., Muta Y., Suyantara G. P. W., Sasaki K. Investigation of reagents for selective flotation on chalcopyrite and molybdenite / Proceedings of the XXIX International Mineral Processing Congress, IMPC 2018. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. pp. 1854–1861.
5. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Чантурия Е. Л., Зимбовский И. Г. О механизме селективного действия 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 в процессе флотационного разделения сфалерита и пирита // Цветные металлы. – 2013. – № 1. – С.25–29.

6. Иванова Т. А., Чантурия В. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В. Исследование механизма взаимодействия комплексообразующего реагента диантипирилметана с сульфидными минералами и касситеритом, входящими в состав труднообогатимых оловянных сульфидных руд // Цветные металлы. – 2017. – № 10. – С. 8–13.
7. Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф., Лукоянов А.П. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства. // Журнал аналитической химии –1980. –т.35. –№5. –С.854–861.
8. Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарев В.К. Потенциометрическое определение благородных металлов дитиопирилметаном // Известия Алтайского государственного университета. – 2000. – №3(17) – С. 28-30.
9. Matveeva T.N., Getman V.V., Karkeshkina A.Y. FLOTATION AND ADSORPTION CAPACITIES OF DITHIOPYRILMETHANEIN GOLD RECOVERY FROM REBELLIOUS ARSENICAL GOLD ORE. Journal of Mining Science. 2020. 56(4): 648-653.
10. Иванова Т. А., Чантурия Е. Л. Применение новых комплексообразующих реагентов при флотационном разделении разновидностей пирита // ФТПРПИ. — 2007. — № 4.
11. Иванова Т. А., Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Иванова Е. Н Особенности состава многокомпонентных экстрактов борщевика и его влияние на флотационные свойства золотосодержащих сульфидов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 151 – 157.
12. Т.А. Иванова, И.Г. Зимбовский, Е.В. Копорулина Пути повышения эффективности использования борщевика при обогащении золотосодержащих сульфидов // ФТПРПИ – 2017. – № 2. – С.128-134.
13. Иванова Т.А., Чантурия В.А., Зимбовский И.Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонко вкрапленных руд благородных металлов // ФТПРПИ. – № 5. – 2013. – С.127-137.
14. Кирш Ю.Э. Поливинилпирролидон и другие поливиниламиды. М.: Наука, 1998 год.
15. Wei Sung Ng, Luke A. Connal, Elizaveta Forbes, George V. Franks. A review of temperature-responsive polymers as novel reagents for solid-liquid separation and froth flotation of minerals. Minerals Engineering 2018, 123, 144-159, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.027>.
16. Roy, D., Brooks, W.L.A., Sumerlin, B.S. New directions in thermoresponsive polymers. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 17, 7214-7243.
17. Wei Sung Ng, Luke A. Connal, Elizaveta Forbes, Krishna Mohanaragam, George V. Franks. In situ study of aggregate sizes formed in chalcopyrite-quartz mixture using temperature-responsive polymers. Advanced Powder Technology 2018, 29, 8, 1940-1949, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.027>.
18. Chanturia V.A., Matveeva T.N., Ivanova T.A., Getman V.V. MECHANISM OF INTERACTION OF CLOUD POINT POLYMERS WITH PLATINUM AND GOLD IN FLOTATION OF FINELY DISSEMINATED PRECIOUS METAL ORES. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2016. T. 37. № 3. С. 187-195.

ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МЕДЬ-ЖЕЛЕЗО-ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

Лихачева С.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

Под измельчаемостью материала понимается способность его под воздействием внешних сил превращаться в продукт с заданной меньшей крупностью. Прочностные характеристики руд изменяются в широких пределах и зависят не только от свойств конкретной руды, но и от условий ее измельчения. Так, при разной производительности или способе измельчения, на одной и той же руде будут получаться различные показатели измельчаемости. Поэтому показатели измельчаемости руд, полученные в лабораторных условиях, в значительной степени условны и должны быть привязаны к конкретному лабораторному оборудованию, в данном исследовании - шаровой мельнице.

Для лабораторного определения измельчаемости при работе шаровой мельницы в открытом цикле можно использовать стандартную методику. Проба руды предварительно дробится до крупности менее 2 мм и измельчается при одинаковых условиях, характерных для данной лабораторной мельницы. Показатели измельчения регистрируются по ходу процесса по всем классам крупности стандартного набора сит. По результатам ситового анализа определяются кривые измельчаемости руды в зависимости от продолжительности измельчения.

Данные исследования были выполнены на частной пробе медь-железо-золотосодержащей-руды текущей добычи месторождения «Быстринское».

Для определения условий измельчения в ИПКОН РАН в лабораторной мельнице валкового типа был выполнен мокрый ситовой рассев исходной руды по четырем классам крупности. Данные ситового анализа приведены в табл. 1.

**Таблица 1 – Результаты ситового анализа
частной пробы исходной руды «Быстринское»**

Классы, мм	Содержание классов, г, %		
	вес, г	выход классов, %	выход по минусу, %
+1,0	50,54	24,1	
-1+0,071	112,83	53,8	75,9
-0,071+0,044	12,62	6,0	22,1
-0,044	33,79	16,1	16,1
итого:	209,78	100,0	0,0

Исходная проба руды представлена неоднородным по крупности материалом. Крупные классы +0,071 мм составляют 75,9%, выход тонких шламовых классов -0,044 мм составил 16,1 %.

Для выяснения характера измельчаемости руды проведены опыты измельчения руды в лабораторной шаровой мельнице валкового типа объемом 1 л при соотношении компонентов: соотношение руда:шары=1:6; соотношение Ж:Т=1:1, в течение различного времени измельчения. Измельченная руда подвергалась мокрому рассеву на стандартных ситах по пяти классам. Схема тестовых лабораторных опытов приведена на рис. 1.

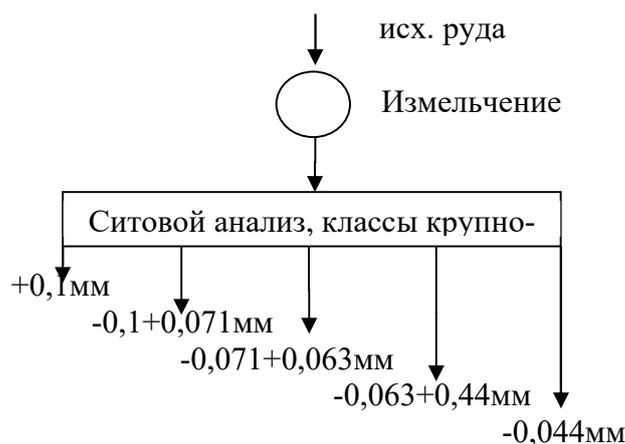


Рисунок 1 – Схема проведения лабораторных исследований на измельчаемость

Исследования на измельчаемость проводились с изменением времени измельчения. Скорость вращения мельницы, шаровая загрузка и соотношения Ж:Т не менялись. Параметры и условия проведения опытов приведены в табл. 2, ситовые характеристики – в табл. 3.

Таблица 2 – Параметры измельчения в лабораторной мельнице

Параметры измельчения	<i>1 серия</i>
навеска, г	200,0
шары, г	1200,0
вода, мл	200
время измельчения, мин	20, 30, 60
скорость вращения мельницы., об/мин	20

По результатам выполненных исследований определено время измельчения, необходимое для достижения 70% содержания класса – 0,071мм - оно составило 79 мин. Для определения выхода и содержания основных флотационных классов крупности 0,063 мм и 0,044 мм, был выполнен дополнительный рассев класса -0,071 мм разгрузки мельницы при минимальном (20 мин) и максимальном (60,79 мин) времени из-0мельчения. Результаты ситового анализа приведены в табл. 4.

Таблица 3 – Характеристика измельчаемости 1 серии частной пробы исходной руды

классы крупности, мм	время измельчения, мин			
	20	30	60	79
+0,071	74,21	55,07	39,12	29,05
-0,071	25,79	44,93	60,88	70,95
итого:	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 4 – Результаты ситового анализа 1 серии измельчения пробы исходной руды

классы крупности, мм	время измельчения, мин		
	20	60	79
+0,071	74,21	39,12	29,05
-0,071+0,063	5,65	5,23	6,68
-0,063+0,044	3,92	6,66	7,97
-0,044	16,22	48,99	56,3
итого:	100,0	100,0	100,0

При измельчении в течение 79 мин (времени необходимом для достижения 70 % класса -0,071 мм) исходной пробы руды, происходит переизмельчение тонких классов крупности -0,044 мм, их выход составляет 56,30 %. При этом суммарный выход флотационных классов -0,071+0,044 составляет всего 14,7 %. Большое количество тонких классов приводит к ошламованию и ухудшению процесса флотации. Время измельчения руды 79 мин, является не приемлемым для производственного процесса, поэтому, для увеличения количества флотационных классов крупностью -0,071+0,044 мм была проведена 2 серия измельчения с увеличенной шаровой загрузкой, сниженным количеством воды (соотношение Ж:Т=1:3) и изменением времени измельчения (табл. 5). Результаты ситового анализа приведены в табл. 6.

Таблица 5 – Параметры измельчения в лабораторной мельнице

параметры измельчения	<i>2 серия</i>
навеска, г	200,0
шары, г	1703,4
вода, мл	65
время измельчения., мин	50, 60
скорость вращения мельницы., об/мин	20

Увеличение шаровой загрузки и снижение количества воды в мельнице не оказывает влияние на суммарный выход флотационных классов -0,071+0,044 мм. Для снижения содержания крупных классов (+0,071 мм) и времени измельчения, было принято решение о выполнении 3 серии цикла

измельчения с увеличением в 2,5 раза скорости вращения мельницы и снижением времени измельчения (табл. 7). Результаты ситового анализа приведены в таблице 8.

Таблица 6 – Результаты ситового анализа 2 серии измельчения пробы исходной руды

классы крупности, мм	время измельчения, мин	
	50	60
+0,1	20,50	20,77
-0,1+0,071	13,41	11,31
-0,071+0,063	3,83	4,37
-0,063+0,044	6,42	7,45
-0,044	55,84	56,11
итого:	100,0	100,0

Таблица 7 – Параметры измельчения в лабораторной мельнице

параметры измельчения	<i>3 серия</i>
навеска, г	200,0
шары, г	1703,4
вода, мл	65
время измельчения., мин	20,30
скорость вращения мельницы., об/мин	50

Таблица 8 – Результаты ситового анализа 3 серии измельчения пробы исходной руды

классы крупности, мм	время измельчения, мин	
	20	30
+0,1	26,05	17,09
-0,1+0,071	11,41	13,01
-0,071+0,063	4,89	6,55
-0,063+0,044	7,62	6,91
-0,044	50,04	56,43
итого:	100,0	100,0

При измельчении в течение 30 мин с увеличенной скоростью вращения мельницы до 50 об/мин содержание класса -0,071 мм составляет 70%. Таким образом, режим измельчения 3 серии исследований является оптимальным для частной пробы исходной руды месторождения «Быстринское».

Увеличение скорости вращения мельницы (в 2,5 раза с 20 до 50 об/мин) позволило получить 69,9 % содержания класса -0,071 мм. Увеличение шаровой загрузки и снижение количества воды в мельнице оказывает незначительное влияние на выход классов -0,071 мм. Таким образом, были определены

оптимальные параметры режима измельчения с увеличением шаровой загрузки и скорости вращения шаровой мельницы валкового типа для лабораторных условий в ИПКОН РАН.

Вывод:

Результаты исследования кинетики измельчения показали, что медь-железо-золотосодержащая руда месторождения «Быстринское» требует большего времени измельчения, для получения флотированного класса крупностью $-0,074$ мм с содержанием 70 %, при котором обеспечивается раскрытие зёрен целевых минералов. В результате выполненных исследований получены параметры режима измельчения в лабораторной шаровой мельнице валкового типа для достижения 70 % класса – $0,071$ мм.

Список литературы

1. Шепелев И. И., Алгебраистова Н. К., Сахачев А. Ю., Жижаев А. М., Прокопьев И.В. Исследование измельчаемости нефелиновой руды и шлака ферротитанового производства для их переработки по спекаемой технологии // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т.21. №11(130). – С.167– 178.

2. Заернюк В. Л., Черникова Л. И., Забайкин Ю. В. Тенденции, проблемы и перспективы развития золотодобывающей отрасли России // Финансовая аналитика: проблемы и решения. – 2017. – Т.10. № 9. – С.972 –986.

УДК 622.765

ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФИРА ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ

Ланцова Л.Б.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

Перспективное использование новых реагентов и реагентных режимов при обогащении полиметаллических руд актуально как для руд вновь разрабатываемых месторождений, так и в условиях действующих обогатительных фабрик. Особенно важно применение селективных собирателей направленного действия для эффективного извлечения ценных металлов из труднообогатимых руд с низким содержанием целевых металлов, тонким взаимным проращением сульфидов и высоким содержанием сульфидов железа, в частности, пирита [1, 2].

Выполненными ранее исследованиями было установлено, что реагенты-собиратели класса дитиокарбаматов (модифицированный диэтилдитиокарбамат ДЭДТКм, дибутилдитиокарбамат ДБДТК и эфиры дитиокарбаминовой кислоты ОПДТК и ЦЭДЭТК) обладают комплексообразую-

щими свойствами по отношению к Au и Cu и обеспечивают прирост извлечения этих металлов во флотационные концентраты при флотации золото-содержащих руд [3, 4].

Цель данной работы - оценка флотационной активности реагента класса дитиокарбаматов – цианэтилированного эфира диэтилдитиокарбамидной кислоты (ЦЭДЭТК) при флотации полиметаллической руды одного из месторождений России.

Реагент (ЦЭДЭТК) предоставлен химической компанией АО “Волжский Оргсинтез”.

Проба полиметаллической руды представлена частной пробой с низким содержанием ценных металлов – меди 0,2% и свинца 1,4 %.

Условия эксперимента. Навеска руды весом 200 г после дробления в лабораторной конусной дробилке до крупности -0,1 мм поступала на измельчение в валковую мельницу и измельчалась в течение 20 мин. до крупности 80% класса -0,071 мм. Флотация измельченной руды проводилась в лабораторной флотомашине ФМЛ-1 (237 ФЛ) «МЕХАНОБР» с объемом камеры 1000 мл.

Реагентный режим рудной флотации: СаО – 1000г/т, жидкое стекло – 500 г/т, ZnSO₄ – 500 г/т, Na₂SO₃ – 500 г/т, собиратели – бутиловый ксантогенат калия (БутКс) и ЦЭДЭТК, вспениватель – метилизобутилкарбинол (МИБК) – 20 г/т. Расход собирателей – переменный. Время агитации с регуляторами – по 2 мин. с каждым, собирателями по 3 минуты, вспенивателем – 1 мин. Время флотации 10 мин.

Результаты флотации представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты флотации пробы полиметаллической руды реагентом ЦЭДЭТК (по содержанию и извлечению меди)

Реагенты	Продукты	Выход, %	Содержание Cu, %	Извлечение Cu, %
БутКс – 30 г/т	Концентрат	15,37	0,82	59,66
	Хвосты	84,63	0,1	40,34
	Руда	100	0,211	100
ЦЭДЭТК -10 г/т БутКс – 20 г/т	Концентрат	10,18	1,12	55,97
	Хвосты	89,82	0,1	44,03
	Руда	100	0,204	100
ЦЭДЭТК -10 г/т БутКс – 30 г/т	Концентрат	16,64	0,92	71,58
	Хвосты	83,36	0,073	28,42
	Руда	100	0,21	100

Таблица 2 – Результаты флотации пробы полиметаллической руды реагентом ЦЭДЭТК (по содержанию и извлечению свинца)

Реагенты	Продукты	Выход, %	Содержание Pb, %	Извлечение Pb, %
БутКс – 30 г/т	Концентрат	15,37	6,1	69,33
	Хвосты	84,63	0,49	30,67
	Руда	100	1,35	100
ЦЭДЭТК -10 г/т БутКс – 20 г/т	Концентрат	10,18	9,01	64,99
	Хвосты	89,82	0,55	35,01
	Руда	100	1,41	100
ЦЭДЭТК -10 г/т БутКс – 30 г/т	Концентрат	16,64	6,45	76,12
	Хвосты	83,36	0,4	23,88
	Руда	100	1,41	100

В базовом режиме флотации бутиловым ксантогенатом при расходе 30 г/т содержание меди в концентрате составило 0,82 %, свинца 6,1 % при извлечении 59,66 и 69,33 % соответственно. Замена 1/3 расхода ксантогената на ЦЭДЭТК привела к повышению содержания металлов в концентрате на 0,3 – 3,0 %, однако, при этом извлечение снизилось на 4,5 %.

Дальнейшее снижение доли ксантогената при совместном применении реагентов не привело к улучшению показателей флотации. В то же время, дополнительная подача ЦЭДЭТК 10 г/т к базовому расходу ксантогената 30 г/т позволила значительно повысить извлечение меди до 71,58 % и свинца до 76,12 %, что на 7-12 % превысило показатели флотации при использовании бутилового ксантогената, и при этом не произошло снижение качества концентрата по содержанию меди и свинца.

Таким образом, результаты тестирования реагента ЦЭДЭТК в условиях флотации бедной пробы полиметаллической руды по содержанию меди и свинца показали, что подача данного реагента дополнительно к основному собирателю бутиловому ксантогенату при расходе 10 г/т позволила повысить извлечение ценных металлов на 7 - 12 % без ухудшения качества концентрата. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования нового реагента в условиях флотации комплексных руд и при проведении дополнительных исследований этот реагент может быть рекомендован в качестве дополнительного собирателя минералов цветных металлов.

Список литературы

1. Игнаткина В. А., Бочаров В. А. Схемы флотации сульфидов цветных металлов на основе использования сочетания собирателей // Горн. журн. – 2010. – № 12. – С. 58–64.
2. Tijsseling L. T., Dehaine Q., Rollinson G. K., and Glass H. J. Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors, J. Miner. Eng., 2019, Vol. 138. – P. 246–256.

3. Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Гетман В. В., Громова Н. К. Новые флотационные реагенты для извлечения микро- и наночастиц благородных металлов из упорных руд // Горн. журн. – 2017. – № 11. – С. 89–93.

4. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Экспериментальное обоснование собирателей класса циклических и алифатических дитиокарбаматов для извлечения золотосодержащих сульфидов из комплексных руд // ФТПРПИ. – 2021. – № 1. – С. 137–145.

УДК 622.74

ОСОБЕННОСТИ СЕПАРАЦИОННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРОХОТА

Пелевин А. Е.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия

Сепарационной характеристикой грохота является зависимость извлечения узкой фракции с крупностью d_i в подрешётный продукт от крупности этой фракции. Извлечение частиц в подрешётный продукт в зависимости от их крупности принято рассчитывать с использованием формулы вероятности просеивания по А. М. Годену. Согласно этой теории, вероятность просеивания $P(d_i)$ частицы с $d \rightarrow 0$ максимальная, а вероятность просеивания частицы с $d=a$ равна 0 %, где a – размер отверстия сита грохота [1]:

$$P(d_i) = f(1-d_i/a).$$

Уравнение А. М. Годена используется во многих моделях процесса грохочения с учётом различных поправок, связанных с гранулометрическим составом питания, способа грохочения, производительности грохота, его конструкции и др. [2, 3]. Однако реальная сепарационная характеристика практически любого грохота (для сухого и мокрого грохочения) имеет особенности. На рис. 1 приведена классическая сепарационная характеристика грохота (с использованием уравнения А. М. Годена) и экспериментальная сепарационная характеристика грохота (общий вид) [4].

Первой особенностью экспериментальной сепарационной характеристики грохота является снижение извлечения в подрешётный продукт тонких фракций (менее 0,1 мм) по сравнению с более крупными фракциями. Это явление в большей степени проявляется при повышенной производительности грохота. При сухом грохочении происходит частичное осаждение тонких частиц на крупных частицах (за счёт сил адгезии) и дальнейшее их попадание в надрешётный продукт. При гидравлическом грохочении происходит взвешивание тонких частиц в потоке воды и дальнейшее их попадание в надрешётный продукт.

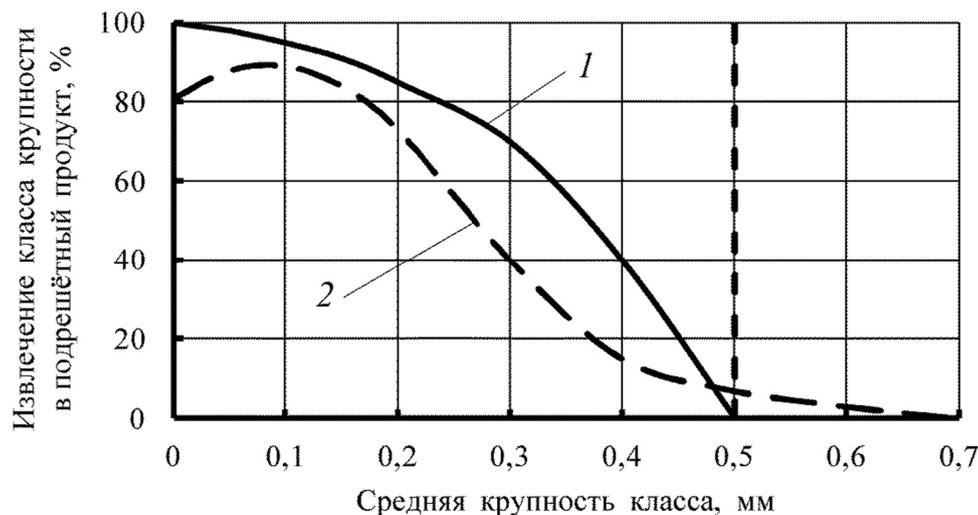


Рисунок 1 – Сепарационные характеристики грохота ($a=0,5$ мм):

1 – с использованием уравнения А. М. Годена; 2 – экспериментальная характеристика

Вторая особенность связана с попаданием в подрешётный продукт частиц с размером большим, чем размер отверстий сит грохота. Это связано с продолговатой формой частиц, имеющих один размер, больший размера отверстия сита. Поэтому существует вероятность попадания такой частицы в подрешётный продукт. При тонком гидравлическом грохочении в основном применяются сита с прямоугольными отверстиями, что увеличивает вероятность попадания продолговатых частиц под решето. Последующий лабораторный ситовой анализ, выполняется сухим способом на ситах с прямоугольными отверстиями с видом колебаний сит, резко снижающим вероятность попадания частиц продолговатой формы под решето.

Вышеприведённые особенности сепарационной характеристики в большей степени характерны для тонкого гидравлического грохочения, широко применяемого в схемах обогащения железных руд [5–9].

Список литературы

1. Gaudin A. M. Principles of mineral dressing. New York: McGraw-Hill Book Company, 1932. 432 p.
2. Вайсберг Л. А., Рубисов Д. Б. Вибрационное грохочение сыпучих материалов: моделирование процесса и технологический расчёт грохотов. СПб.: Изд-во Механобр, 1994. 47 с.
3. Тихонов О. Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1984. 208 с.
4. Пелевин А. Е. Сепарационная характеристика грохота // Обогащение руд. – 2011. – № 2. – С. 45-48.
5. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Испытания двухстадиальной схемы измельчения титаномагнетитовой руды // Обогащение руд. – 2018. – № 2. – С. 13–18.
6. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Применение тонкого гидравлического грохочения для стадийного выделения концентрата // Обогащение руд. – 2021. – № 1. – С. 8–14.
7. Пелевин А. Е. Влияние магнитной флокуляции на результаты обогащения железосодержащих руд // Обогащение руд. – 2021. – № 4. – С. 15–20.

8. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Сравнение использования гидроциклонов и грохотов в замкнутом цикле измельчения титаномагнетитовой руды // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 5. – С. 154–166.

9. Пелевин А. Е. Снижение числа стадий измельчения железных руд путем применения в замкнутом цикле тонкого грохочения // Чёрные металлы. – 2022. – № 12. – С. 4–9.

УДК 622.778

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ГЕМАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД

Пелевин А. Е.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия

При обогащении гематитсодержащих руд применяется магнитная сепарация в сильном магнитном поле, в основном высокоградиентная магнитная сепарация (ВГМС) [1–3]. Достижимые показатели обогащения во многом зависят от минерального состава исходного продукта и крупности зёрен гематита.

Исходными продуктами для получения гематитового концентрата являлись пробы немагнитных продуктов обогащения в слабом магнитном поле гематит-магнетитовой руды Сутарского месторождения (отдельные разновидности руды и предполагаемая рудная шихта). Гематит в руде представлен частицами с крупностью менее 0,05 мм. Исследована возможность получения гематитового концентрата с помощью лабораторного высокоградиентного сепаратора. Схема ВГМС включала основную (0,4 Тл) и контрольную операцию (0,6 Тл). Результаты опытов приведены в табл. 1.

При ВГМС гематитового типа руды (магнетит-гематитовой и мартит-гематитовой разновидности) получены гематитовые концентраты с массовой долей железа 58,5–61,4 % при высоком (92,1 %) извлечении железа в концентрат и пониженной массовой доле железа в хвостах (5,07–5,54 %). Это произошло в связи с отсутствием в гематитовом типе руды слабомагнитных породных минералов (амфиболов и биотита). Породные минералы в этом типе руды представлены в основном немагнитными кварцем и плагиоклазом.

Магнитное обогащение магнетитового типа руды (силикат-гематит-магнетитовой разновидности) не привело к получению гематитового концентрата. Массовая доля железа в магнитном продукте составила только 26,7 %. Это произошло в связи с присутствием в магнетитовом типе руды слабомагнитных минералов (амфиболов и биотита), которые вместе с гематитом извлеклись в магнитный продукт и резко снизили массовую долю железа в нём.

Таблица 1 – Результаты ВГМС гематитсодержащей руды [1]

Характеристика исходного продукта	Продукт	Выход, %	Массовая доля Fe, %	Извлечение Fe, %
Шихта из минеральных разновидностей (руда)				
Суммарные хвосты ММС-I-III, 75 % класса –0,1 мм	Магнитный	25,72	28,90	41,57
	Немагнитный	74,28	14,06	58,43
	Исходный	100,00	17,88	100,00
Магнетитовый тип руды (силикат-гематит-магнетитовая разновидность)				
Немагнитный продукт ММС-III, 95 % класса –0,044 мм	Магнитный	35,39	26,70	52,5
	Немагнитный	64,61	13,23	47,5
	Исходный	100,00	18,00	100,0
Гематитовый тип руды (магнетит-гематитовая разновидность)				
Немагнитный продукт ММС-III, 98 % класса –0,044 мм	Магнитный	51,13	61,40	92,1
	Немагнитный	48,87	5,54	7,9
	Исходный	100,00	34,10	100,0
Гематитовый тип руды (гематит-мартитовая разновидность)				
Немагнитный продукт ММС-III, 98 % класса –0,044 мм	Магнитный	50,40	58,50	92,1
	Немагнитный	49,60	5,07	7,9
	Исходный	100,00	32,00	100,0

При обогащении рудной шихты также не удалось с помощью ВГМС получить гематитовый концентрат (массовая доля железа в магнитном продукте составила 28,9 %). Это объясняется тем, что в руде Сутарского месторождения доля магнетитовых разновидностей значительно превышает долю гематитовых разновидностей (табл. 1).

Если в гематитсодержащей руде содержится незначительное количество слабомагнитных породных минералов, то для получения гематитового концентрата можно использовать простую схему с использованием магнитного обогащения в высокоградиентных сепараторах.

При повышенном содержании слабомагнитных породных минералов в гематитсодержащей руде необходимо использовать более сложную комбинированную магнитно-гравитационную схему [4, 5].

Список литературы

1. Пелевин А.Е. Получение гематитового концентрата из гематит-магнетитовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 3-1. – С. 422–430.
2. Lvov V. V., Aleksandrova T. N., Kuskov V. B., Pelevin A. E. Study of possibility of magnetic hydrocyclone use in concentration cycles of oxidized ferriferous quartzites // CIS Iron and Steel Review. 2022. Vol. 23. pp. 4–8.
3. Пелевин А. Е. Обогащение слабомагнитных минералов в валковых сепараторах с системой из постоянных магнитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 11-1. – С. 155-168.
4. Пелевин А. Е. Технологии обогащения железных руд России и пути повышения их эффективности // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – С. 579-592.

5. Прокопьев С. А., Пелевин А. Е., Прокопьев Е. С., Иванова К. К. Повышение комплексности использования железорудного сырья с помощью винтовой сепарации // Известия ВУЗов. Горный журнал. – 2019. – № 6. – С. 70–80.

УДК 622.778

ПОЛУЧЕНИЕ АГЛОРУДЫ ИЗ МАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ

Пелевин А. Е., Иванова М. В., Минхайдарова А. И.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия

Для обогащения магнетитовых руд применяется сухая магнитная сепарация [1–3] с целью удаления мелкодроблёных хвостов. Это позволяет снизить затраты на последующее измельчение. При обогащении богатых магнетитовых руд возможно из мелкодроблёной руды получить товарную продукцию (аглоруду) с массовой долей железа 45 % и более. Получение аглоруды с помощью сухой магнитной сепарации (СМС) применяют редко в связи со снижением массовой доли железа в перерабатываемых рудах. Эту технологию можно отнести к стадильному выделению концентрата [4, 5].

Исследования выполнены с целью оценки возможности получения аглоруды из скарновой магнетитовой руды среднего качества (менее 30 % Fe) одного из месторождений Тагило-Кушвинской группы. Опыты выполнены в лабораторных условиях. Исходным продуктом явился промпродукт (магнитный) сухой магнитной сепарации промышленного предприятия с массовой долей железа 31–32 %. Крупность исходного продукта составила $-15+0$ мм. Для получения аглоруды использована дополнительная операция СМС-II (рис. 1). Операция СМС-II выполнена с применением трёх типов лабораторных магнитных сепараторов:

- ЭБС-33/18 (верхняя подача питания, тихоходный режим, стандартное число оборотов барабана, удельная центробежная сила $2,34 \text{ м/с}^2$);
- ЭБСЦ-33/18 (верхняя подача питания, центробежный режим сепарации, повышенное число оборотов барабана, удельная центробежная сила $9,36 \text{ м/с}^2$);
- подвесной сепаратор с плоской магнитной системой (подвесной железотделитель, нижняя подача питания).



Рисунок 1 – Схема получения аглоруды

Результаты получения аглоруды в дополнительной операции СМС-II (рис. 1) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты магнитного обогащения [1]

Продукт	Выход, %	Массовая доля Fe, %	Извлечение Fe, %
ЭБМ-33/18, $B=0,06$ Тл			
Магнитный	16,83	39,29	21,00
Немагнитный	83,17	29,91	79,00
Исходный	100,00	31,49	100,00
ЭБМЦ-33/18, $B=0,06$ Тл			
Магнитный	6,75	43,08	9,14
Немагнитный	93,25	30,99	90,86
Исходный	100,00	31,81	100,00
Подвесной сепаратор, $B=0,16$ Тл			
Магнитный	5,50	47,41	8,01
Немагнитный	94,50	31,68	91,99
Исходный	100,00	32,55	100,00

Применение дополнительной магнитной сепарации в пониженном магнитном поле позволило повысить массовую долю железа в магнитном продукте с 31–32 до 39–47 %. Товарная аглоруда (47,41 %) получена при использовании подвесного железоотделителя. Несмотря на низкий выход аглоруды (5,5 %), полученный результат является положительным, так как аглоруда является востребованной товарной продукцией.

Список литературы

1. Пелевин А. Е. Повышение эффективности схемы сухого магнитного обогащения магнетитовой руды // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2021. – Т. 77. – № 2. – С. 136–143.
2. Пелевин А. Е., Сытых Н. А., Черепанов Д. В. Влияние крупности частиц на эффективность сухой магнитной сепарации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11-1. – С. 293–305.
3. Пелевин А. Е. Обогащение слабомагнитных минералов в валковых сепараторах с системой из постоянных магнитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 11-1. – С. 155-168.
4. Пелевин А.Е. Повышение эффективности обогащения железорудного сырья путем сепарации в переменном магнитном поле // Чёрные металлы. – 2021. – № 5. – С. 4–9.
5. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Применение тонкого гидравлического грохочения для стадийного выделения концентрата // Обогащение руд. – 2021. – № 1. – С. 8–14.

УДК 622.778

МОКРАЯ МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ ПРОДУКТОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

Пелевин А. Е., Златник Р. С., Пашуков А. А.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия

Мокрая магнитная сепарация является эффективным методом обогащения. На магнетитовых фабриках извлечение магнетита в концентрат составляет более 95 % [1–3]. Повышенное извлечение магнетита при мокром обогащении в барабанных сепараторах с нижней подачей материала достигается в основном за счёт магнитной флокуляции [4], которая приводит к образованию «крупных» агрегатов (флокул и прядей) из отдельных мелких тонких частиц магнетита в магнитном поле. Такое «искусственное» повышение крупности разделяемых частиц приводит к большему их извлечению в магнитный продукт в сепараторах с нижней подачей материала.

Если в питании мокрой магнитной сепарации массовая доля сильномагнитных частиц низкая (менее 3–5 %), то происходит снижение их извлечения в магнитный продукт. Это происходит в связи с уменьшением эффективности флокулообразования, связанного с увеличением расстояния между отдельными сильномагнитными частицами.

Для повышения извлечения сильномагнитных частиц при их низкой массовой доле в питании необходимо повысить индукцию магнитного поля. В настоящее время выпускаются и используются барабанные сепараторы с повышенной индукцией магнитного поля (до 0,7 Тл). Магнитная система таких сепараторов изготавливается из постоянных магнитов из сплава Nd-

Fe-B [5–7]. Вторым способом увеличения извлечения сильномагнитных частиц при незначительном их содержании в пульпе является использование дополнительных флокуляторов. Магнитные флокуляторы устанавливаются в приёмном коробе сепаратора. Частицы исходной пульпы проходя через магнитное поле флокулятора предварительно намагничиваются, соединяются во флокулы и притягиваются к магнитной системе флокулятора. При достижении флокулой определённой крупности (критического размера) часть её отрывается от магнитной системы флокулятора и попадает в ванну сепаратора. Предварительная флокуляция пульпы приводит к повышению извлечения сильномагнитных частиц в магнитный продукт.

Мокрую магнитную сепарацию пульп с низким содержанием сильномагнитных частиц можно использовать при обогащении сульфидных руд цветных металлов с целью удаления пирротина перед флотационным обогащением. Опыты в лабораторных условиях по удалению пирротина из измельчённой сульфидной медной руды показали, что увеличение индукции магнитного поля сепаратора с 0,12 до 0,35 Тл позволяет увеличить выход магнитного пирротинсодержащего продукта в два раза.

В таблице 1 приведены результаты извлечения тонкого аппаратного железа (истёртых шаров мельниц) из хвостов флотационного обогащения с целью получения железного концентрата. Испытания выполнены в промышленных условиях с использованием опытного образца полупромышленного сепаратора ПБМ-50/50 с индукцией магнитного поля 0,45 Тл. В приёмном коробе в месте входа пульпы в ванну сепаратора были установлены щелевые магнитные флокуляторы с системой из постоянных магнитов из сплава Nd-Fe-B.

Таблица 1 – Результаты извлечения аппаратного железа из хвостов флотации

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение Fe магнитного, %
		Fe общее	Fe магнитное	S	
Магнитный	0,08	70,16	68,05	0,47	57,67
Немагнитный	99,92	0,71	0,04	-	42,33
Исходный	100	0,77	0,09	-	100

Результаты полупромышленных испытаний показали, что из хвостов флотационного обогащения с весьма низкой массовой долей Fe можно получать высококачественный железный концентрат, содержащий частицы аппаратного железа.

Список литературы

1. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Стадиальное извлечение железного концентрата с помощью барабанного сепаратора с модифицированной ванной // Обогащение руд. – 2016. – № 4. – С. 10–15.
2. Пелевин А. Е., Сытых Н. А., Черепанов Д. В. Влияние крупности частиц на эффективность сухой магнитной сепарации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11-1. – С. 293–305.

3. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Испытания двухстадиальной схемы измельчения титаномагнетитовой руды // Обогащение руд. – 2018. – № 2. – С. 13–18.
4. Пелевин А. Е. Влияние магнитной флокуляции на результаты обогащения железосодержащих руд // Обогащение руд. – 2021. – № 4. – С. 15–20.
5. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Применение сепараторов с повышенной индукцией магнитного поля при обогащении титаномагнетитовой руды // Обогащение руд. – 2020. – № 2. – С. 15–20.
6. Пелевин А. Е. Повышение эффективности обогащения железорудного сырья путем сепарации в переменном магнитном поле // Чёрные металлы. – 2021. – № 5. – С. 4–9.
7. Пелевин А. Е. Повышение эффективности обогащения железорудного сырья путем применения сепарации в повышенном магнитном поле // Чёрные металлы. – 2022. – № 1. – С. 31–36.

УДК 622.778

СТАДИАЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ БАРАБАННОГО МАГНИТНО–ГРАВИТАЦИОННОГО СЕПАРАТОРА

Пелевин А. Е., Неволina А. Ю.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет,
г. Екатеринбург, Россия

Уменьшение затрат на переработку железной руды возможно при стадийном выделении не только хвостов, но и концентрата. Частичное получение концентрата возможно перед последней стадией измельчения, так как в магнитном продукте мокрой магнитной сепарации (ММС) содержатся раскрытые зёрна магнетита. Для стадийного выделения концентрата можно использовать тонкое грохочение [1], винтовую сепарацию [2] и специальные конструкции магнитных сепараторов [3–5]. Принципиальная схема стадийного выделения концентрата приведена на рис. 1. Питанием аппарата для стадийного выделения концентрата является магнитный продукт ММС-III. Из этого продукта получают концентрат № 1 и промпродукт (немагнитный), направляемый на дальнейшее измельчение и обогащение в операцию ММС-IV с получением концентрата № 2.

На рис. 2 приведена принципиальная конструкция барабанного магнитно-гравитационного сепаратора [5]. Особенностью сепаратора является повышенная глубина ванны и конструкция ванны, снижающая турбулентность потока. При этом на дне ванны индукция магнитного поля равна нулю. Повышенная глубина ванны приводит к снижению скорости движения пульпы и к частичному расслоению частиц по крупности по высоте потока материала. В верхних слоях пульпы движутся более мелкие богатые частицы, которые извлекаются в концентрат № 1. В нижнем слое пульпы

движутся более крупные срутки, которые выделяются в промпродукт (немагнитный) и поступают в последнюю стадию измельчения и обогащения.

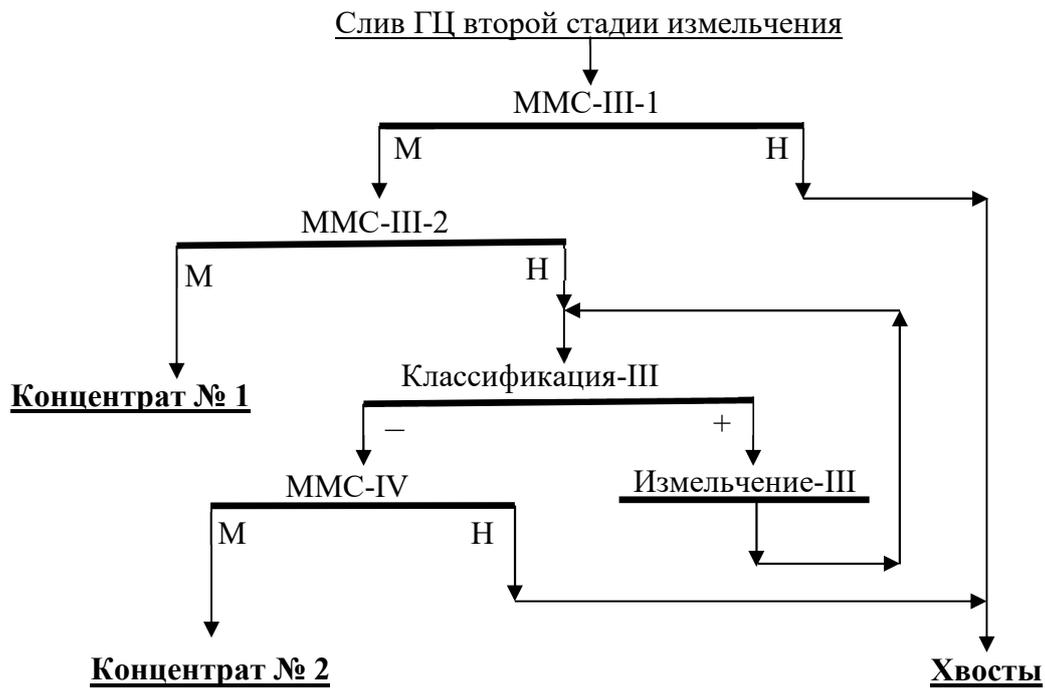


Рисунок 1 – Схема со стадийным выделением железного концентрата

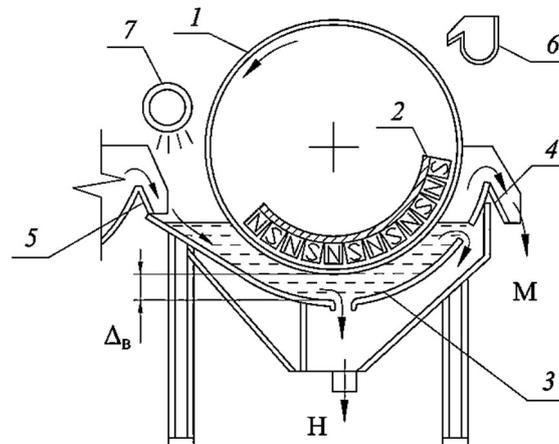


Рисунок 2 – Барабанный магнитно-гравитационный сепаратор:
 1 – барабан; 2 – магнитная система; 3 – ванна; 4 – концентратный лоток;
 5 – концентратный лоток сепаратора первой операции ММС-III-1; 6 – брызгало для
 смыва концентрата; 7 – брызгало для подачи дополнительной воды в ванну;
 $\Delta_{в}$ – глубина ванны

Промышленные испытания на обогатительной фабрике Качканарского ГОКа показали, что при использовании барабанных магнитно-гравитационных сепараторов можно перед третьей стадией измельчения выделить 22,2 % продукта в концентрат № 1 [5].

Список литературы

1. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Применение тонкого гидравлического грохочения для стадийного выделения концентрата // Обогащение руд. – 2021. – № 1. – С. 8–14.
2. Прокопьев С. А., Пелевин А. Е., Напольских С. А., Гельбинг Р. А. Стадийное выделение магнетитового концентрата с использованием винтовой сепарации // Обогащение руд. – 2018. – № 4. – С. 28–33.
3. Пелевин А. Е. Повышение эффективности обогащения железорудного сырья путем сепарации в переменном магнитном поле // Чёрные металлы. – 2021. – № 5. – С. 4–9.
4. Пелевин А. Е. Повышение качества магнетитовых концентратов в переменном магнитном поле // Обогащение руд. – 2019. – № 6. – С. 19–24.
5. Пелевин А. Е., Сытых Н. А. Стадийное извлечение железного концентрата с помощью барабанного сепаратора с модифицированной ванной // Обогащение руд. – 2016. – № 4. – С. 10–15.

УДК 622.75

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ БЕДНОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Афанасьев А.И., Потапов В.Я., Стожков Д.С., Потапов В.В., Чиркова А.А.
*ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия*

Вовлечение в переработку забалансовых руд, которые содержат большое количество пустой породы, связано с возрастанием энергетических затрат. Пустую породу необходимо удалить в хвосты, что значительно уменьшает объем перерабатываемой горной массы и, соответственно, суммарные энергетические затраты.

Решением задач энергосбережения занимались: чл.-корр. АН СССР В.И. Ревнивцев [1-3] и академик Чантурия В. А. [4]. Они обосновали направления снижения энергоемкости процессов дробления и измельчения, путем различных физических воздействий на горную породу с целью уменьшения ее прочности, за счет избирательного разрушения по границам вкраплений полезного компонента. При этом увеличивается степень раскрытия зерен полезных минералов. Это возможно осуществить за счет теплового воздействия, обработки высокочастотным электромагнитным полем, магнитно-импульсной обработкой, электрическим пробоем руды [5-7]. Как показали наши исследования, электрический пробой руды при обработке медно-цинковых руд имеет наибольшую эффективность.

Испытания проводились на забалансовой руде с массовой долей (средние значения): халькопирит – 2,0 %; теннантит – 0,15%; сфалерит – 1,2 %; пирит – 28,5 %; пустая порода – 68,2 %. В богатой руде, идущей на переработку, содержится до 84,3 % сульфидов.

Перед измельчением руду подвергали ударному дроблению до максимального размера 40 мм.

В результате статистической обработки установлено, что распределение среднего размера кусков после дробления забалансовой руды в классе минус 40 мм можно описать законом Рэля с параметрами $a = 13,4$. Степень соответствия данного распределения закону Рэля производилась по критерию χ^2 и с вероятностью 0,95 это распределение соответствует данному закону. Установлено, что большую часть продукта составляет класс минус 20 мм, которого не было в исходной пробе. Степень дробления электрообработанной руды увеличилась в 1,3 раза по сравнению с необработанной, а удельная энергия разрушения уменьшилась в 1,33 раза. Это объясняется тем, что при электрическом пробое куска происходит увеличение объемов сульфидных вкраплений и появляются внутренние трещины по границам зерен, т. е. происходит их вскрытие. Вследствие этого уменьшается прочность кусков, которая и проявляется при ударном разрушении в виде увеличения степени дробления. В дальнейшем вскрытие зерен сульфидов при измельчении позволит увеличить их выход и уменьшить потери в хвостах.

Исследования показали, что основная часть сульфидов находится в кусках мелких классов. Поэтому увеличение выхода мелких классов после дробления свидетельствует о повышении степени вскрытия сульфидных зерен. В результате экспериментов было установлено, что куски горной породы, не пробиваемые током, практически не содержат сульфидов. Их количество составило 56 % от общей массы пробы. При переработке бедной руды эти куски могут быть отброшены в хвосты. Сокращение объемов горной массы в 2,38 раза и уменьшение относительной энергии разрушения в 1,33 раза приведёт к соответствующему уменьшению непроизводительных затрат энергии на дробление. Кроме того, удаление в хвосты пустой породы, повышает в целом содержание сульфидов, что позволяет эти руды перевести в разряд кондиционных.

После ударного разрушения обе порции горной массы помещались в отдельные камеры мельницы (рис. 1) и измельчались в течение 20 минут. Затем производился ситовой анализ продуктов измельчения. Готовый продукт (класс – 0,15 мм) отправлялся на анализ в специализированную лабораторию для определения содержания основного полезного ископаемого – меди.

По своим конструктивным и технологическим характеристикам параметры этой мельницы превышают в два раза параметры лабораторных мельниц [8].

Шаровая мельница имеет две дробильные камеры. Разгрузка, а также загрузка руды и шаров производится через люк, расположенный на цилиндрической поверхности мельницы.

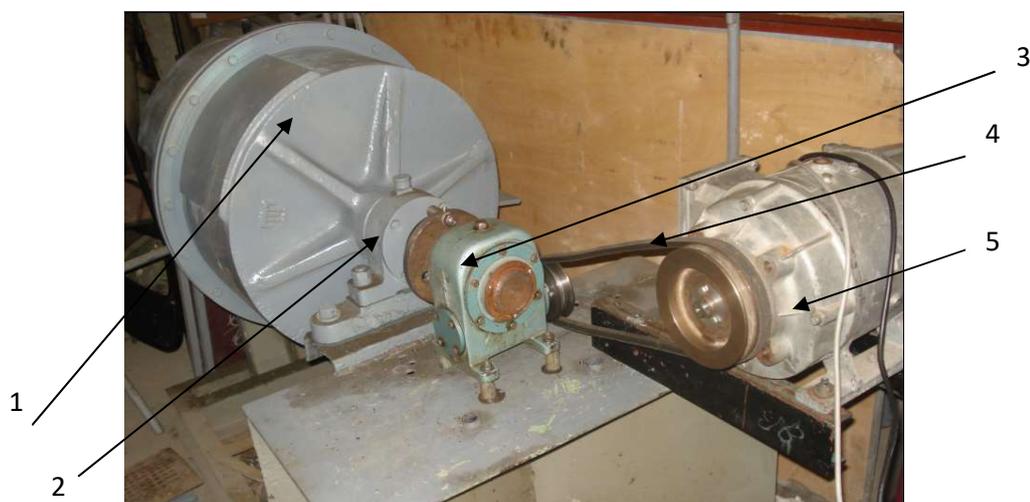


Рисунок 1 - Опытно-промышленная мельница:

1 – корпус мельницы; 2 – подшипниковая опора; 3 – червячный редуктор;
4 – клиноременная передача; 5 – двигатель постоянного тока

Мельница может работать с различной угловой скоростью, которая регулируется при помощи двигателя постоянного тока. В табл. 1 приведена техническая характеристика шаровой мельницы МШ-600.

Таблица 1 – Техническая характеристика шаровой мельницы МШ-600

№ п/п	Наименование параметра	Значение
1	Внутренний диаметр барабана D , мм	600
2	Длина одной камеры барабана L , мм	260
3	Номинальный объем барабана V , дм^3 , $\pm 5\%$	54
4	Номинальная частота вращения барабана, % от критической	70-75
5	Степень заполнения барабана мелющими телами, %, не более	35
6	Мощность электродвигателя привода, кВт, не более	1,5
7	Габаритные размеры мельницы в сборе с приводом, мм, не более:	
	длина	1500
	ширина	800
	высота	1200
8	Масса мельницы без, мелющих тел, кг, не более	670

При экспериментах замерялись: время (t), величина тока (I) в якорной цепи и шунтовой обмотке, величина напряжения (U), средний расход энергии (по ваттметру) и величина выхода готового продукта за определенное время. При измерениях использовались соответствующие средства измерения, которые были проверены и тарированы в установленном порядке. Для

замера тока последовательно с обмоткой включался шунт (75 мВ), с которого подавался сигнал на осциллограф С1-68.

Напряжение в якорной цепи и шунтовой обмотке измерялось при помощи вольтметра. Фракционный состав руды перед и после измельчения определялся при помощи стандартных сит. Масса шаровой нагрузки определялась путем взвешивания каждого шара на аналитических весах. Класс точности измерительных средств был первый и второй.

Согласно нормативам, объем шаровой нагрузки составлял 35 % от объема камеры измельчения. Крупность исходной руды составляла – 40+20 мм. Масса шаров в пять раз превышала массу руды, что принято в практике измельчения. Угловая скорость вращения барабана принималась равной 0,8 от критической, которая составляла для данной мельницы:

$$\omega_{кр} = (0,75 \frac{g}{r})^{0,5} = (0,75 \frac{g}{0,3})^{0,5} \approx 4,9 \frac{рад}{с}, \quad (1)$$

где r – внутренний радиус мельницы, м; g – ускорение свободного падения, м/с².

Данная скорость вращения барабана ($n \approx 47$ об/мин) обеспечивала один из эффективных для данной руды водопадный режим движения шаров.

На рис. 2 и 3 приведены, соответственно, гранулометрические составы необработанной и электрообработанной забалансовой медно-цинковой руды до (ряд 1) и после (ряд 2) измельчения.

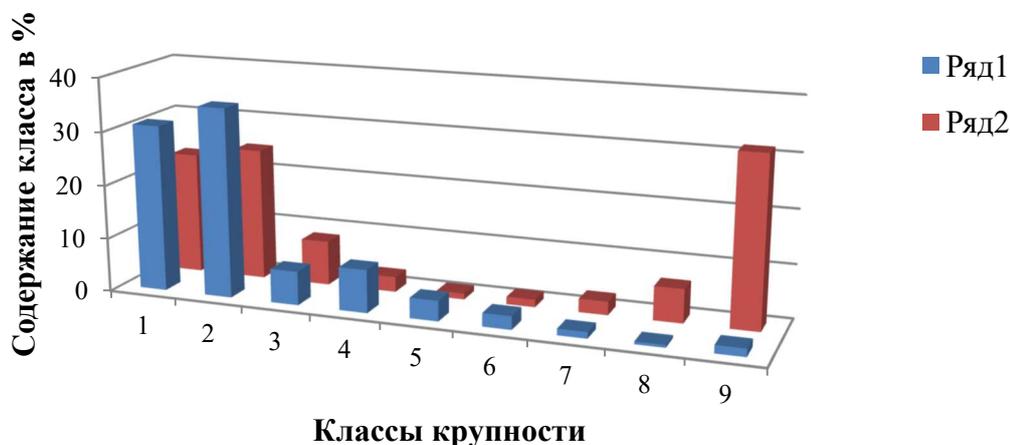


Рисунок 2 – Гранулометрический состав необработанной забалансовой медно-цинковой руды до (ряд 1) и после (ряд 2) измельчения:
 классы: 1 – (+20) мм; 2 – (-20+10) мм; 3 – (-10+5) мм; 4 – (-5+2) мм; 5 – (-2+1) мм;
 6 – (-1+0,5) мм; 7 – (-0,5+0,25) мм; 8 – (-0,25+0,15) мм; 9 – (-0,15) мм

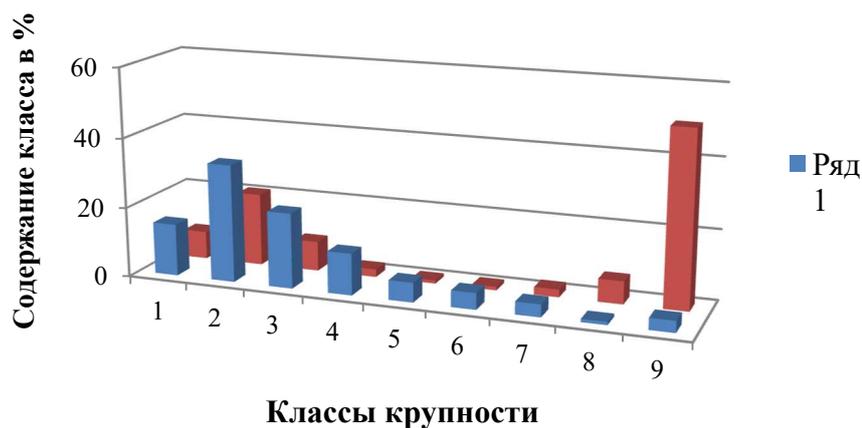


Рисунок 3 – Гранулометрический состав электрообработанной забалансовой медно-цинковой руды до (ряд 1) и после (ряд 2) измельчения:
 классы: 1 – (+20) мм; 2 – (-20+10) мм; 3 – (-10+5) мм; 4 – (-5+2) мм; 5 – (-2+1) мм;
 6 – (-1+0,5) мм; 7 – (-0,5+0,25) мм; 8 – (-0,25+0,15) мм; 9 – (-0,15) мм

Предварительно нами были определены затраты энергии на холостой ход мельницы с шарами, без шаров, а затем с рудой и шарами. В результате испытаний установлено, что уровень потребления мельницей энергии определяется главным образом величиной шаровой нагрузки. Это объясняется тем, что величина горной массы существенно меньше массы шаров. Затраты энергии на измельчение в каждой секции были приняты одинаковыми, так как обе порции горной массы были практически равны. Поэтому оценку эффективности электрообработки забалансовой руды было решено производить по выходу мелких и крупных классов. Из рис. 1 и 2 видно, что электрообработка горной массы приводит к существенному возрастанию (на 15...18 %) выхода мелких классов, в которых, как правило, находятся сульфиды и уменьшению (на 25-28 %) выхода класса +5 мм. Средний диаметр кусков за 20 минут измельчения составил с электрообработкой руды 10,4 мм, без электрообработки – 13,6 мм, а индекс работы по Бонду, соответственно, 18 и 22,2 кВт*ч/т.

Результаты эксперимента показывают, что энергоемкость процесса измельчения электрообработанной руды практически на 20 % меньше, чем неэлектрообработанной. Увеличение начальной крупности продукта существенно повышает индекс работы по Бонду [8], что свидетельствует о нерациональном для данной мельницы выборе размеров кусков исходного питания. Повышение производительности мельницы за счет увеличения выхода готового продукта при одинаковом времени работы свидетельствует об эффективности электрообработки бедной сульфидной руды [11].

Нами были определены суммарные удельные затраты (E_c) энергии на грохочение, электрообработку, дробление и измельчение забалансовой

медно-цинковой руды. Статистическая зависимость суммарных энергозатрат (E_c , кВт·ч/т) имеет вид:

$$E_c = 3,74 * [\alpha]^{-0,715}, \quad (2)$$

где $[\alpha]$ – граничное (допустимое) содержание сульфидов, г/г.

Корреляционное отношение, равное $R^2 = 0,96$ [9, 10], свидетельствует о наличии существенной связи суммарных энергозатрат на разделение, дробление и измельчение с граничным содержанием сульфидов.

Расчеты показывают, что при выборе граничного содержания меньше 0,2 г/г суммарные энергозатраты возрастают до такого уровня, что данный способ сортировки теряет преимущества перед радиорезонансным способом предварительного разделения.

При прочих равных условиях, снижение времени измельчения руды за счет её разупрочнения позволяет пропорционально увеличить выход мелких классов, а также уменьшить расход мелющих тел.

Выводы:

1. Электрическая обработка бедной сульфидной руды приводит к удалению в хвосты до 90 % пустой породы, уменьшению относительной энергии разрушения в 1,3 раза и соответствующему снижению непроизводительных затрат энергии на дробление.

2. Электрообработка позволяет увеличить выход мелких классов и, соответственно, вскрытие вкраплений сульфидов, что в дальнейшем позволит повысить извлечение полезных компонентов.

Список литературы

1. Ревнивцев В. И., Гапонов Г. В., Загорский Л. Г. и др. Селективное разрушение минералов. – М.: Недра, 1988. – 256 с.
2. Ревнивцев В. И. Современные направления совершенствования развития рудоподготовки. - Совершенствование рудоподготовки, Ленинград, 1980, с. 3-7.
3. Ревнивцев В. И. Задачи научно-исследовательских и опытно-конструкторских организаций по совершенствованию рудоподготовки. Обогащение руд, 1977, № 6 (134), с. 4-7.
4. Чантурия В. А. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России. Москва, Горный журнал, №2, 2007, с. 2-9.
5. Ананьев П. П., Гончаров С. А. и др. Тангаев И. А. Энергоемкость процессов добычи и переработки полезных ископаемых. - М.: Недра, 1986. – 231 с.
6. Ржевский В. В., Протасов Ю. И. Электрическое разрушения горных пород. М.: Недра, 1972. – 205 с.
7. Емелин М. А., Морозов В. Н., Новиков Н. П. Новые методы разрушения горных пород: Учебное пособие для Вузов. М.: Недра, 1990. – 240 с.
8. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы. Под ред. О. С. Богданова и др. – М.: Недра, 1982. – 365 с.
9. Румшинский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука, 1971. – 176 с.
10. Зельдович Я. Б. Элементы прикладной математики / Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкис. – М.: Наука, 1967. – 646 с.

11. Эффективность процесса разделения забалансовых медно-цинковых руд / А. И. Афанасьев, В. Я. Потапов, В. В. Потапов, Д. С. Стожков // Информационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья. Материалы научно-технической конференции. Екатеринбург, 2017, с. 70 – 72.

УДК 622.7

ОПТИМИЗАЦИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА В ПУЛЬПЕ С ПРУЖИННЫМИ ДИСПЕРГАТОРАМИ ВОЗДУХА

Морозов Ю.П., Упова И.В., Колтунов А.В.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Для диспергации воздуха в пневматических флотомашинах разработано большое количество диспергаторов воздуха [1]. Принцип действия пневматических диспергаторов основан на барботажном диспергировании воздуха при пропускании воздуха через отверстия (поры) пористых перегородок различного диаметра.

Крупность пузырьков при барботажном диспергировании воздуха зависит главным образом от диаметра отверстия d_0 , поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ и плотности пульпы ρ_n .

Диаметр пузырьков в момент отрыва D от отверстия диспергатора определяется по уравнению [2]:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6\sigma_{ж-г}d_0}{(\rho_n - \rho_g)g}}, \quad (1)$$

где ρ_g – плотность газовой фазы, кг/м³.

Следовательно, повышение дисперсности пузырьков при продавливании через отверстия может достигаться снижением поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ и диаметра отверстия d_0 .

Известные диспергаторы воздуха, как правило не обеспечивают оптимального для флотации гранулометрического состава пузырьков. На ряду с крупными транспортными пузырьками во флотационной пульпе должны присутствовать мелкие пузырьки, большое количество которых обеспечивает высокую вероятность встречи флотируемых частиц с пузырьками и их закрепления. Наличие мелких пузырьков в пульпе способствует реализации коалесцентного механизма закрепления частиц на пузырьках [3].

Задача получения пузырьков воздуха, заданного гранулометрического состава, нами решается путем использования пружинных диспергаторов воздуха [4]. Принципиальная схема пружинного диспергатора приведена на рис. 1.

Пружинная диспергация воздуха основана на продавливании воздуха между витками сжатой пружины. С целью оптимизации грансостава пузырьков в пружинном диспергаторе заложен принцип действия, основанный на создании вынужденных колебаний диспергатора за счет кинетической энергии воздуха.

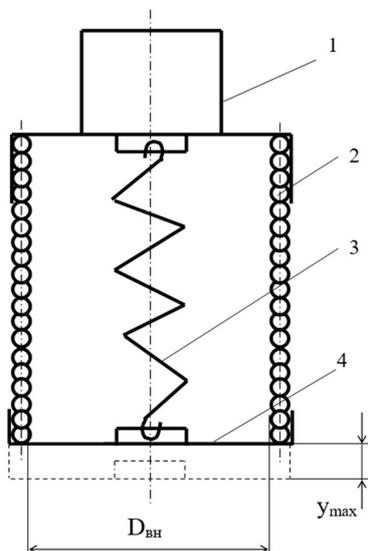


Рисунок 1 – Принципиальная схема пружинного диспергатора воздуха:

1 – питающий патрубок; 2 – рабочая пружина;
3 – вспомогательная пружина; 4 – крышка

При подаче в пружинный диспергатор воздуха торцевая крышка диспергатора совершает вынужденные колебания. В момент полного сжатия пружины, выход воздуха из диспергатора прекращается, происходит скачек давления Δp . По формуле Жуковского:

$$\Delta p = \mathcal{G}_g (k_a \rho_z)^{0,5}, \quad (2)$$

где \mathcal{G}_g – скорость движения воздуха в питающем патрубке м/с;

k_a – адиабатический модуль упругости воздуха, Н/м²;

ρ_z – плотность газовой фазы, кг/м³.

Под действием избыточного давления система торцевая крышка – пружина начинает движение. Дифференциальное уравнение движения крышки диспергатора имеет следующий вид:

$$m \frac{d\mathcal{G}_{кр}}{dt} = -C_э y + \frac{\pi \cdot D_{вн} \Delta p}{4}, \quad (3)$$

где $\mathcal{G}_{кр}$ – скорость перемещения крышки диспергатора, м/с;

m – приведенная суммарная масса динамической системы диспергатора, кг;

t – время, с;

$D_{вн}$ – внутренний диаметр рабочей пружины диспергатора, м;

y – текущее значение перемещения крышки в диапазоне от 0 до y_{\max} ;
 C_9 – приведенная эквивалентная жесткость пружин диспергатора, Н/м.

Приведенная суммарная масса пружины m с учетом распределения рабочей массы:

$$m = m_k + \frac{m_n}{3}, \quad (4)$$

где m_k – масса крышки диспергатора, кг;
 m_n – масса рабочей пружины, кг.

Решение дифференциального уравнения движения динамической системы диспергатора имеет вид:

$$y = F\Delta p C_9^{-1}(1 - \cos kt), \quad (5)$$

где F – площадь внутренней поверхности крышки диспергатора, м²;
 k – частота собственных колебаний диспергатора, с⁻¹;

$$k = \sqrt{\frac{C_9}{m}} = \sqrt{\frac{3C_9}{3m_k + m_n}}, \quad (6)$$

Колебания крышки диспергатора происходят в диапазоне от 0 до y_{\max} с переменной частотой и амплитудой (Рисунок 1). При этом размер щелей между витками рабочей пружины изменяется от 0 до максимума, что приводит к изменению давления и диаметра пузырьков.

Управление гранулометрическим составом пузырьков осуществляется изменением конструктивных параметров – площади крышки и жесткости пружины, технологическими параметрами – величиной давления и силой сжатия пружины.

Исследование работы пружинных диспергаторов выполнено в лабораторных условиях на специальном стенде, схема которого приведена рис. 2. Стенд состоит из бака 1 емкостью 0,5 м³ с прозрачными боковыми стенками, компрессора 2 с манометром 3, вентилем 4 и воздухопроводом 5. Воздуховод 5 своим концом соединяется с пружинным диспергатором 6, который помещается в баке 1. Бак 1 заполняли водой, от компрессора 2 в диспергатор 6 подавали сжатый воздух при работе диспергатора 6 осуществлялась диспергация воздуха и аэрация воды в баке 1.

Для визуальной оценки работы пружинных диспергаторов выполнено фотографирование аэрированной воды. Исследована работа диспергаторов нескольких типоразмеров, отличающихся диаметром рабочей пружины и диаметром проволоки, из которой выполнена рабочая пружина. В качестве переменных факторов при исследованиях использованы натяжения вспомогательной пружины диспергатора и давление воздуха на входе в диспергатор.

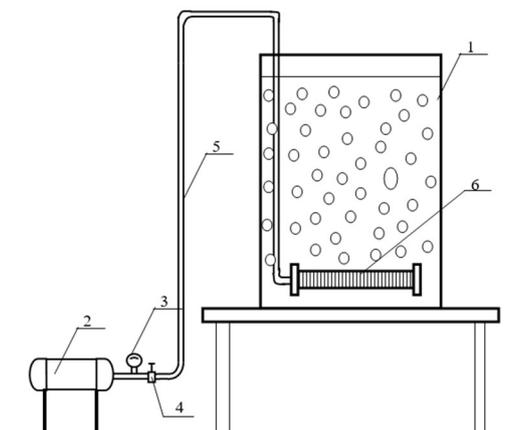


Рисунок 2 – Стенд для испытаний работы пружинных диспергатор:
 1 – бак с прозрачными стенками; 2 – компрессор; 3 – манометр; 4 – вентиль;
 5 – воздуховод; 6 – пружинный диспергатор

Для пружинных диспергаторов с диаметром рабочей пружины 27 мм и диаметром проволоки рабочей пружины 2 мм выполнена оценка дисперсности пузырьков воздуха в зависимости от давления воздуха. Эксперименты выполнены при давлении воздуха 0,02 МПа. Максимальный размер и дисперсный состав оценивали по результатам фотографирования аэрированной пульпы при работе диспергатора в заданном режиме. При этом исследования выполнены в воде и в растворах вспенивателя Т-92 при концентрациях 10 г/м³ и 100 г/м³. На рис. 3 приведены фотографии аэрированной воды, на которых видно, что дисперсность пузырьков воздуха повышается с увеличением расхода вспенивателя.

По фотографиям выполнена оценка максимальных размеров и гранулометрического состава пузырьков воздуха. Суммарная гранулометрическая характеристика пузырьков воздуха приведена на рис. 4.

Также исследована аэрированность флотационной пульпы во флотомашине с пружинными диспергаторами воздуха. Длина диспергатора в сжатом виде составляла 150 мм. Исследования выполнены в лабораторных условиях. В камеру лабораторной флотационной машины объемом 8 л при перемешивании помещалась пульпа, образованная из измельченной медной руды Октябрьского месторождения. Массовая доля твердого в пульпе составляла 30 %. Объем пульпы до перелива через пенный порог составил 8,15 л. При аэрации пульпы в заданном режиме замерялся объем вытесненной из камеры пульпы. Аэрированность пульпы определялась объемной концентрацией воздуха в пульпе.

В качестве переменных факторов использовались степень сжатия рабочей пружины и давление воздуха. Выбрано три режима по степени сжатия рабочей пружины. Давление воздуха на входе в диспергатор устанавливалась 0,02, 0,1 и 0,16 МПа. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

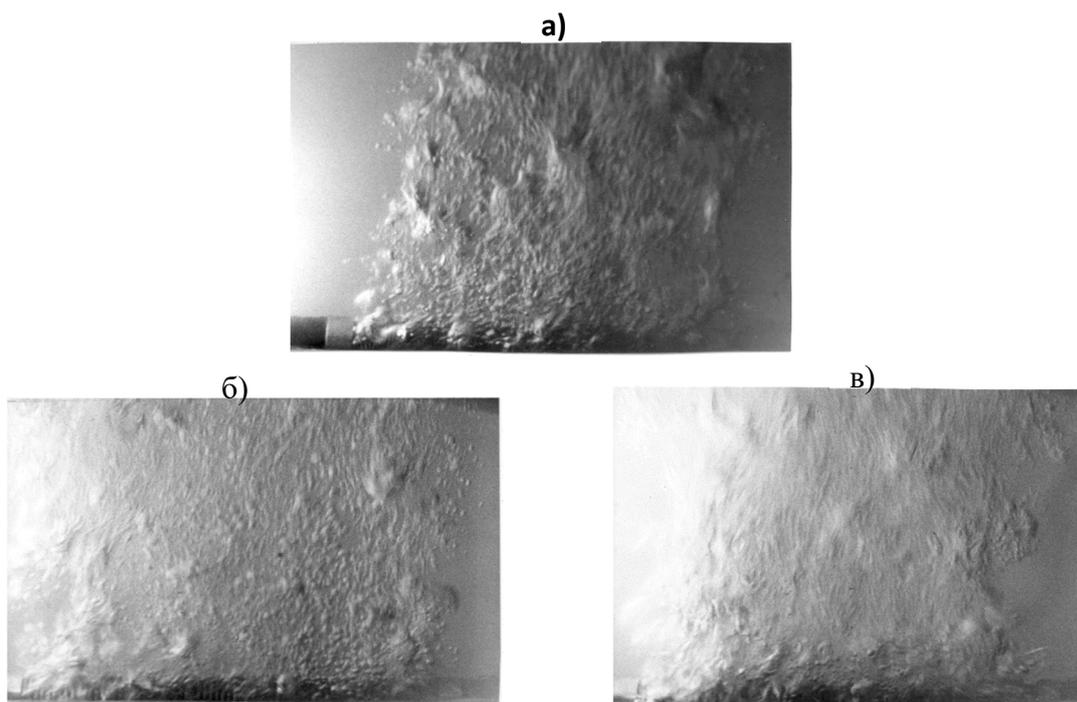


Рисунок 3 – Фотографии аэрированной пружинным диспергатором жидкости:

- а) – $P = 0,02$ МПа, без вспенивателя;
- б) – $P = 0,02$ МПа, концентрация Т-92 = 0,001 %;
- в) – $P = 0,02$ МПа, концентрация Т-92 = 0,01 %

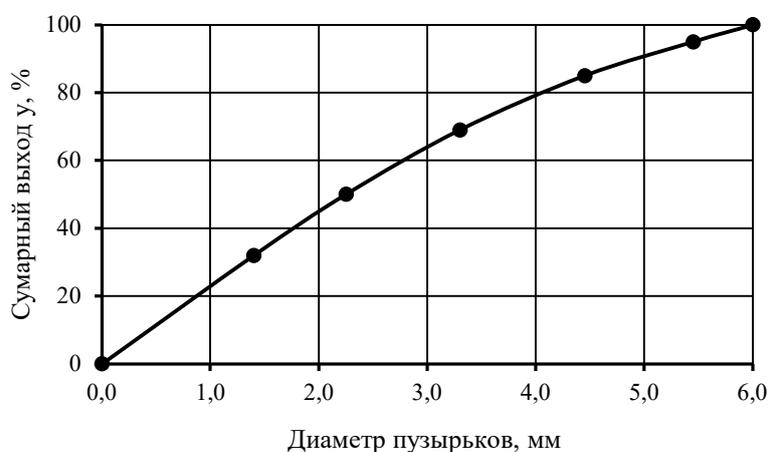


Рисунок 4 – Суммарная гранулометрическая характеристика пузырьков воздуха, из пружинного диспергатора

Таблица 1 – Результаты исследования аэрированности пульпы при аэрации пружинными диспергаторами

Степень сжатия рабочей пружины	Аэрированность пульпы, % при давлении воздуха		
	0,02 Мпа	0,10 Мпа	0,16 МПа
Минимальная	39	49	53
Средняя	37	47	50
Максимальная	34	46	48

Аэрированность пульпы увеличивается при повышении давления воздуха и уменьшении степени сжатия рабочей пружины.

В целом, проведенные исследования свидетельствуют о высокой аэрирующей способности пружинных диспергаторов.

Лабораторными исследованиями и промышленными испытаниями показана высокая эксплуатационная надежность и эффективность пружинных диспергаторов, их большая производительность, возможность обеспечения высокой аэрированности пульпы и регулирования гранулометрического состава пузырьков.

Список литературы

1. Мещеряков Н. Ф. Новое флотационное и аэрационное оборудование. // Обзорная информация: серия – Обогащение руд цветных металлов. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации. – Вып.1. – 1984 – 52 с.
2. Мещеряков Н. Ф. Флотационные машины. – М.: Недра. – 1972. – 250 с.
3. Морозов Ю. П., Афанасьев А. И., Ляпцев С. А. Диспергатор воздуха флотационной машины. // Сб. Международного симпозиума «Горная техника на пороге XXI века. – М.: Изд. МГГУ. – 1996. – С. 314 – 315.
4. Патент № 2067032 (РФ). Аэратор пневматической флотационной машины / Морозов Ю. П., Колтунов А. В., Афанасьев А. И. // Заявл. 14.07.92. – № 5054361/03 – Опубл. 27.09.96. – Бюлл. № 27.

УДК 622.7

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ ПЕРВОУРАЛЬСКОГО РУДОУПРАВЛЕНИЯ

Морозов Ю.П., Мамонов Р.С., Завьялов С.С.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Для предварительного обогащения руд достаточно широкое применение находит рентгенорадиометрическая сепарация (РРС) [1-3], которая может эффективно обогащать классы крупности более 30 мм.

Для классов крупности минус 30 мм РРС становится экономически не выгодной [4].

Данные классы крупности при предварительном обогащении руд методом РРС на практике либо присоединяются к концентрату РРС, разубоживая его, либо отправляются в отвал, увеличивая потери ценных компонентов. В связи с этим актуальной задачей является разработка и реализация технологии предварительного обогащения классов крупности минус 30 мм.

Применительно к железосодержащей руде Первоуральского рудоуправления проведены исследования возможностей предварительного обогащения по комбинированной технологии.

Первоуральское рудоуправление перерабатывает титаномагнетитовые руды с массовой долей железа 13-16 %. Основной продукцией рудоуправления является щебеночная продукция и железо-ванадиевый концентрат с массовой долей железа 32-34 % при извлечении железа в него 8-11 %.

Для класса крупности -60+30 мм проведены исследования возможностей РРС. Разделение осуществлялось при значениях аналитического параметра (P_{Fe}) в диапазоне от 1,5 до 3,0. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний РРС класса крупности -60+30 мм руды Первоуральского рудоуправления

№ продукта	Аналитический параметр (P_{Fe}), ед.	Выход продукта, %	Массовая доля Fe, %	Извлечение Fe, %
1	< 1,5	39,6	12,93	29,27
2	1,5-1,7	33,0	14,19	26,77
3	1,7-2,0	12,1	16,24	11,23
4	2,0-3,0	4,7	26,06	7,00
5	> 3,0	10,6	42,45	25,72
Итого		100,00	17,49	100,00

Установлено, что при пороге разделения $P_{Fe}=3,0$ получается железосодержащий концентрат с массовой долей железа 42,45 % при извлечении железа в него 25,72 %, что значительно выше показателей получения железного концентрата на ОФ Первоуральского рудоуправления. Рентгенорадиометрическая сепарация на классе крупности -60+30 мм выгодно отличается от магнитной сепарации и может быть рекомендована для предварительного обогащения вместо сухой магнитной сепарации этого класса крупности.

В соответствии с результатами, приведенными в [5, 6] проведены исследования методов предварительного обогащения пневматической сепарацией по отклонению кусков в воздушном потоке и по скорости витания в восходящем воздушном потоке.

Пневматическая сепарация по отклонению кусков выполнена на узких классах крупности в диапазоне от 30 до 3 мм. Исследования выполнены на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Материал был разделен на узкие классы крупности в соответствии с диаграммой Г.О. Чечотта [7].

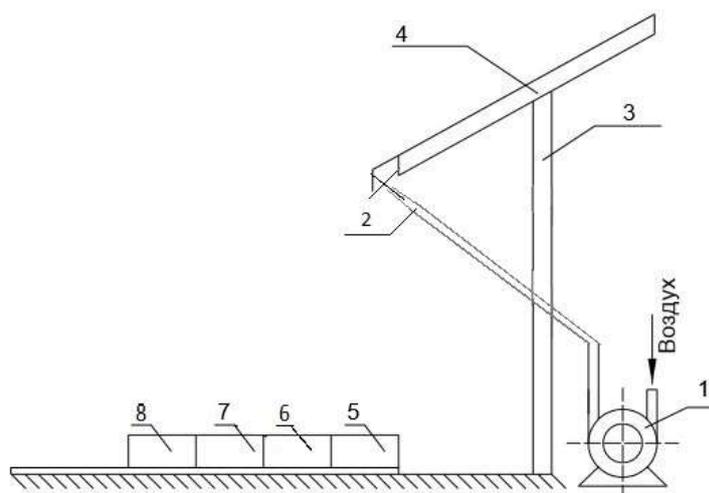


Рисунок 1 – Принципиальная схема лабораторной установки:
 1 – воздуходувка; 2 – сопло; 3 – станина; 4 – загрузочный лоток;
 5–8 – ячейки для приема продуктов разделения

Полученные узкие классы подавали в загрузочный лоток 4, по которому они самотеком скатывались в поток струи воздуха из воздуходувки 1. Давление воздуха на выходе из сопла 2 устанавливали в диапазоне от 0,06 до 0,03 мПа.

Поток воздуха из сопла 2 был направлен перпендикулярно загрузочному лотку 4. Получен большой массив экспериментальных данных, из которых следует, что пневматическая сепарация по отклонению кусков на узких классах крупности в диапазоне от 30 до 6 мм обеспечивает достаточно высокие показатели обогащения железа. Массовая доля железа при переходе от крупных к более мелким классам крупности изменялся в пределах от 42 до 28 % при извлечении железа в тяжелую фракцию от 30 до 42 %. Для примера в табл. 2 приведены показатели разделения класса крупности - 20+18 мм.

Таблицы 2 – Результаты пневматической сепарации класса крупности -20+18 мм по отклонению кусков в воздушном потоке

Наименование показателя	Значение показателя, %
Выход тяжелой фракции	25,8
Массовая доля Fe в тяжелой фракции	33,5
Извлечение Fe в тяжелой фракции	45,5

Для узких классов крупности в диапазоне от 6 до 1 мм проведены исследования пневматической сепарации по скорости витания частиц в восходящем потоке воздуха.

Проведенные исследования не дали положительных результатов.

Для железосодержащей руды Первоуральского рудоуправления по совокупности проведенных исследований предложена комбинированная схема предварительного обогащения, включающая рентгенорадиометрическую сепарацию для класса крупности $-60+30$ мм и пневматическую сепарацию по отклонению кусков для узких классов крупности в диапазоне от 30 до 6 мм.

Рассчитана качественно-количественная схема предварительного обогащения, которая представлена на рис. 2.

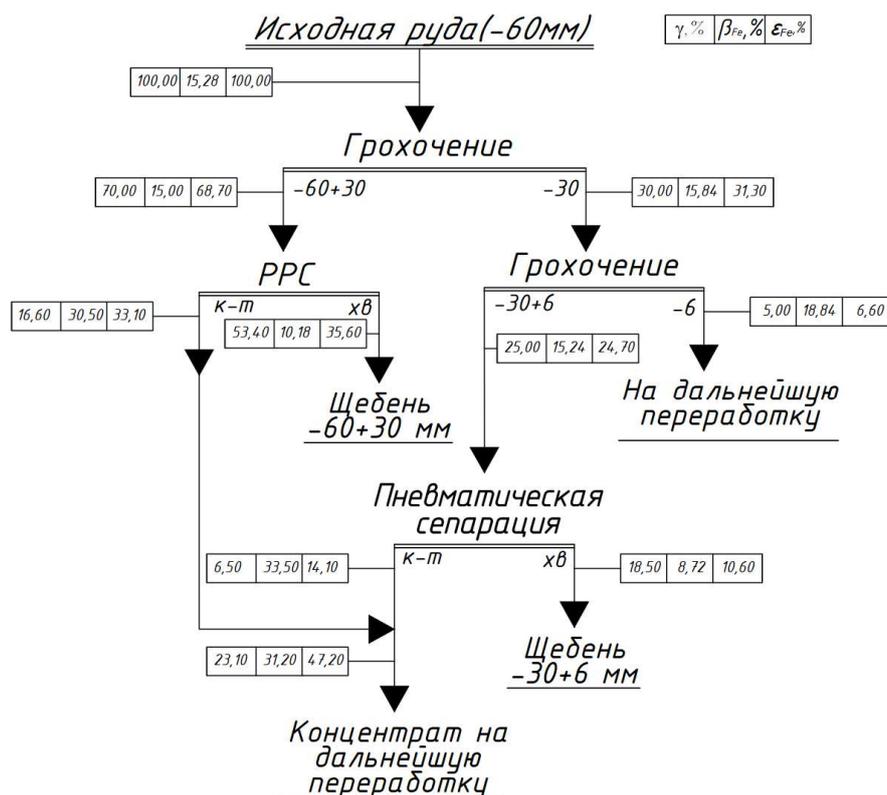


Рисунок 2 – Качественная-количественная схема предварительного обогащения руды Первоуральского рудоуправления

Анализ полученных результатов исследования показали, что предлагаемая комбинированная схема предварительного обогащения руды Первоуральского рудоуправления при том же качестве железного концентрата обеспечивает повышения извлечения железа в концентрат с 11 % по существующей схеме до 47 % по предлагаемой комбинированной схеме предварительного обогащения.

Список литературы

1. Мокраусов В.А., Липеев В.А. Радиометрическое обогащение нерадиоактивных руд. - М: Недра, 1972. - 192 с.
2. Цыпин Е.Ф. Информационные методы обогащения // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010): Материалы международного совещания, г. Казань, 2010 г. – М.: 2010. – С. 354 -358.
3. Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных образований Уральского региона / В.С. Шемякин, С.В. Скопов, Е.Ф. Цыпин и др. // Известия ВУЗов. Горный журнал, 2011. № 4. – С. 29 – 33.
4. Теория и практика рентгенорадиометрического обогащения: научная монография В.С. Шемякин, Е.Ф. Цыпин, Ю.О. Федоров, С.В. Скопов. - Екатеринбург; Изд-во «Форт Аналог-Исеть», 2013. - 255 с.
5. Завьялов С.С., Мамонов Р.С. Исследование сухой комбинированной технологии предварительного обогащения золотосодержащей руды // Материалы XXVII международной научно технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». –Екатеринбург: Изд-во ООО «Типография Форт Диалог», 2022 г. С. 244-250.
6. Морозов Ю.П., Завьялов С.С., Волков П.С., Джураев Х. Р. Исследование сухого гравитационного обогащения сульфидной руды месторождения Шатыркуль // Материалы XXII международной научно технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». –Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2017 г. С. 151-153.
7. Лященко П.В. Гравитационные методы обогащения. Москва 1935. Издательство 2-я типогр. ОНТИ имени Евгении Соколовой, Ленинград –56 с.

УДК 622.7

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ*

Каюмов А.А., Ергешева Н.Д., Игнаткина В.А.

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва, Россия

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-27-00102, <https://rscf.ru/project/22-27-00102/>*

Повышение контрастности технологических свойств разделяемых минералов методом флотации остается в тренде, что является следствием расширения минерально-сырьевой базы, вовлечением в переработку горнообогатительными предприятиями РФ (Уральского региона, Забайкальского

и Алтайского края, Республики Саха (Якутия)) и мировыми промплощадками (СНГ, Китая, Австралии, Канады, Чили и др.) комплексных типов и технологически упорных руд [1-10].

На практике чаще всего при вовлечении в переработку руд различных горизонтов или участков, обладающих отличными технологическими свойствами, используются те же типовые технологические решения для извлечения основных и попутных ценных компонентов, что не обеспечивает получение кондиционных товарных концентратов и отвальных хвостов [11-13]. Следовательно, исследования поверхностных свойств сульфидных минералов, слагающих рудный материал, характер взаимодействия флотационных реагентов с минералами, определение факторов и выявление параметров достижения максимальной контрастности поверхностных свойств разделяемых сульфидов – одна из основных научно-практических задач при разработке эффективных селективных реагентных режимов для флотации технологически упорных руд.

В работе [14] приводится обзор исследований электрохимического подхода для изучения механизма взаимодействия флотационных реагентов, адсорбции собирателей и флотоактивности сульфидных минералов (галенита, молибденита, халькопирита, халькоцита, халькозина, пирита). Показано различие в адсорбции собирателей и флотоактивности сульфидных минералов при изменении величин электродных потенциалов минеральных электродов (ЭПМЭ) и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) жидкой фазы в присутствии модификаторов среды. На уровне мономинералов приводятся условия разделения халькозина от молибденита при определенных величинах ЭПМЭ и ОВП. В экспериментальных исследованиях отмечается, что возможно разделение халькопирита и галенита при окислительных потенциалах, в то время как обратное флотационное отделение галенита от халькопирита должно быть возможно при низких потенциалах.

Цель работы – экспериментальное изучение изменения электродных потенциалов сульфидных минералов в контролируемых окислительно-восстановительных условиях.

Электрохимические исследования выполнены на автоматизированной установке с электрохимической термостатированной ячейкой. Минеральные электроды изготовлены из штучных образцов мономинералов трудноокисляемых сульфидов – молибденита, стибнита, галенита, пирита, арсенопирита и целевого сульфидного минерала – халькопирита.

В качестве регулятора среды в щелочной области использованы NaOH и Ca(OH)₂, а в кислой области – H₂SO₄. В качестве окислителя применяли пероксид (H₂O₂), в качестве восстановителя – тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃), сернистый натрий (Na₂S).

Контроль концентрации тиосульфата натрия осуществляли йодометрическим титрованием.

По результатам экспериментальных исследований получены зависимости электродных потенциалов минеральных электродов в диапазоне рН и кинетические зависимости электродных потенциалов от концентрации модификаторов (рис. 1-2).

Как видно из рис. 1 (кривые 1-3) электродные потенциалы трудноокисляемых сульфидов во всем диапазоне рН находятся в отрицательной области. Стибнит обладает наибольшими отрицательными значениями электродного потенциала (-821 – -855 мВ, кривая 1) в сравнении с молибденитом (-216 – -362 мВ, кривая 2) и галенитом (-71 – -256 мВ, кривая 3). В случае пирита, арсенопирита и халькопирита электродные потенциалы в кислых средах (рН 2-5,5) находятся в положительной области – +322 – +125 мВ (кривая 4), +266 – +74 мВ (кривая 5), +349 – +365 мВ (кривая 6) соответственно. В щелочной среде (рН 8-12) электродный потенциал сульфидов железа находится в отрицательной области (-58 – -137 мВ и -58 – -211 мВ) в сравнении с халькопиритом (+361 – +136 мВ). При $pH_{исх.} = 8-8,5$ установлена точка нулевого заряда электродного потенциала пирита и арсенопирита.

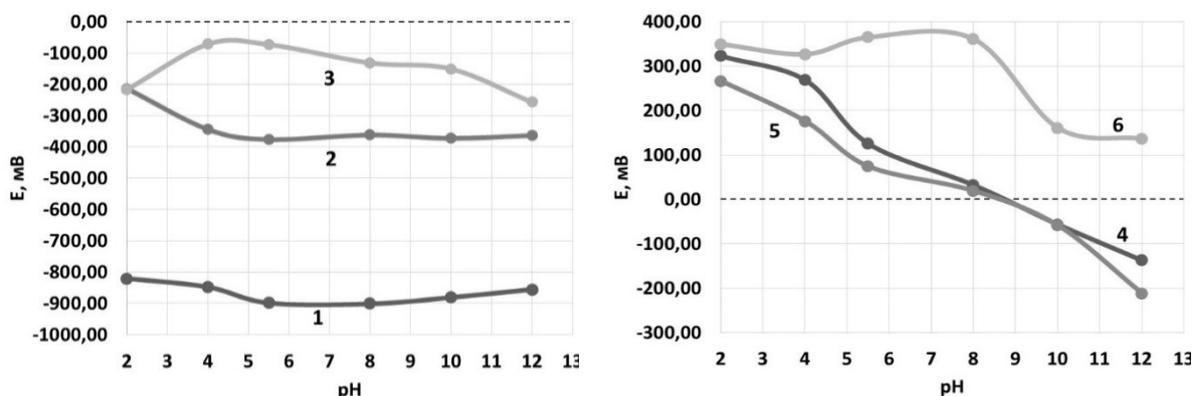


Рисунок 1 – Зависимость электродного потенциала сульфидов от рН среды:
1 – Sb_2S_3 ; 2 – MoS_2 ; 3 – PbS ; 4 – FeS_2 ; 5 – $FeAsS$; 6 – $CuFeS_2$

При введении в электрохимическую ячейку пероксида водорода электродные потенциалы трудноокисляемых сульфидов – стибнита (-855 мВ) и молибденита (-300 мВ) – практически не изменяются за исключением галенита, его электродный потенциал сдвигается в окислительную область, как и пирита, арсенопирита и халькопирита.

Установлено, что в присутствии тиосульфата и сернистого натрия значения электродных потенциалов стибнита и молибденита сдвигается в окислительную область в сравнении с галенитом и пиритом.

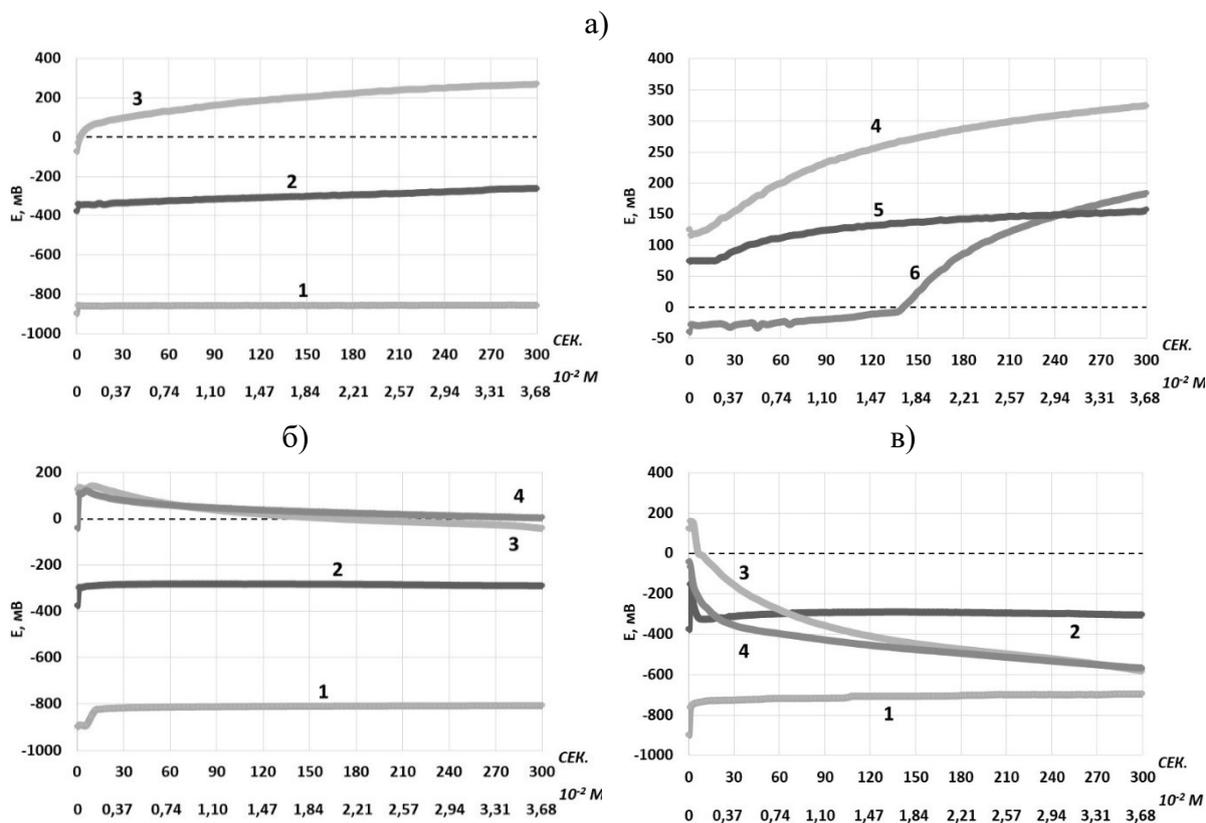


Рисунок 2 – Кинетические зависимости электродных потенциалов минеральных электродов от концентрации H_2O_2 (а), $Na_2S_2O_3$ (б), и Na_2S (в), $pH_{исх.} = 5,5$ (дист. вода)

а: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – MoS_2 ; 3 – PbS ; 4 – FeS_2 ; 5 – $FeAsS$; 6 – $CuFeS_2$;

б, в: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – MoS_2 ; 3 – FeS_2 ; 4 – $CuFeS_2$

Закключение. Установлен следующий ряд электродных потенциалов сульфидных минералов в окислительной области: $Sb_2S_3 < MoS_2 < PbS < FeAsS < FeS_2 < CuFeS_2$.

Экспериментальными кинетическими исследованиями электродного потенциала минеральных электродов в электрохимической ячейке продемонстрированы различия в электродных потенциалах трудноокисляемых сульфидов – стибнита, молибденита и галенита от пирита, арсенопирита и халькопирита, влияющие на контрастность поверхностных свойств разделяемых сульфидных минералов.

Список литературы

1. Чантурия В. А., Козлов П. А. Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // Материалы Международной научной конференции «Плаксинские чтения», Красноярск, 12–15 сентября 2017 г. – С. 3-6.
2. Корюкин Б. М., Бочаров В. А., Макаранец Л. О., Гарифулин И. Ф. Комплексное обогащение медно-железо-ванадийсодержащих руд Волковского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1999. – № 3. – С. 115-117.
3. Седельникова Г. В., Романчук А. И., Богомолов В. А., Ибрагимова Н. В., Владыкин А. Ю. Сырьевая база, состояние и перспективы переработки медно-порфировых

руд за рубежом и в России // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения–2019): материалы международного совещания. Иркутск, 9-14 сентября 2019. – С. 275–278.

4. Шепета Е. Д., Игнаткина В. А., Саматова Л. А., Корж В. Р. Модификаторы в процессе флотации скарновой сульфидно-шеелитовой руды месторождения Восток-2. Цветные металлы. 2021. № 3. С. 43-51. DOI: 10.17580/tsm.2021.03.04

5. Курков А. В., Соложенкин П. М., Щербакова С. Н. Комплексная переработка золотосурьмяных руд месторождения Кючус, Республика Саха (Якутия) // Цветные металлы. – 2013. – № 4. – С. 18-22.

6. Антропова И. Г., Гуляшинов А. Н., Ламуев В. А. Особенности вещественного состава и технологии обогащения окисленной руды Озерного месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № S3. – С. 9-13.

7. E. Yu. Anikina¹, N. S. Bortnikov, G. K. Klubnikin, G. N. Gamyarin, and V. Yu. Prokof'ev. The Mangazeya Ag–Pb–Zn Vein Deposit Hosted in Sedimentary Rocks, Sakha, Yakutia, Russia: Mineral Assemblages, Fluid Inclusions, Stable Isotopes (C, O, S), and Origin. *Geology of Ore Deposits*, 2016, Vol. 58, No. 3, pp. 182–212. DOI: 10.1134/S1075701516030028.

8. Xun Wang, Peng Gao, Jie Liu, Xiaotian Gu, Yuexin Han. Adsorption performance and mechanism of eco-friendly and efficient depressant galactomannan in flotation separation of chalcopyrite and molybdenite. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. 326. 115257. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115257>.

9. Andres Ramirez, Leopoldo Gutierrez, Janusz S. Laskowski. Use of “oily bubbles” and dispersants in flotation of molybdenite in fresh and seawater. *Minerals Engineering*. 2020.148.106197. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106197>.

10. İlkey B. Can, Seda Özçelik, Zafir Ekmekçi. Effects of Pyrite Texture on Flotation Performance of Copper Sulfide Ores. *Minerals*. 2021, 11, 1218; <https://doi.org/10.3390/min11111218>.

11. Фатьянов А. В., Щеглова С. А. Оптимизация технологии переработки медных руд Удоканского месторождения // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2021. – Т. 27. – № 7. – С. 33–40. DOI: 10.21209/2227924520212773340.

12. Василюк П. А., Размахнин К. К. Обоснование основных параметров гидрометаллургической переработки руд зоны «Антимонитовая» месторождения «Дельмачик» // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 3. – С. 154-166. DOI: 10.25018/0236-1493-2021-3-0-154-166.

13. Зубкова Н. В., Пеков И. В., Чуканов Н. В., Ксенофонтов Д. А., Япаскурт В. О., Бритвин С. Н., Пушаровский Д. Ю. Новый сульфат $\text{Cu}_3(\text{OH})_5[\text{SO}_3(\text{NH}_2)]$ – продукт техногенного изменения медных сульфидов // Вестник московского университета. Серия 4. Геология. – 2022. – № 5. – С. 3-8. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2022-5-3-8>.

14. Woods R. Electrochemical potential controlling flotation. *International Journal of Mineral Processing* Vol. 72, Issues 1-4, 2003, P. 151-162. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00095-4).

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СОРТА ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОГО БАРАБАННОГО МАГНИТНОГО СЕПАРАТОРА

Мушкетов А.Ан., Шигаева В.Н.

АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

Предварительное разделение руды или промпродуктов на труднообогатимую и легкообогатимую части с последующим их отдельным обогащением, как правило, положительно сказывается на суммарных показателях обогащения: Извлечение ценного компонента в концентрат (суммарный) и массовая доля ценного компонента в концентрате (суммарном) в таких схемах выше по сравнению с обычными.

К примеру, разделение по крупности на технологические сорта показало свою эффективность при обогащении магнетитовых руд. При этом мелкий продукт является легкообогатимым и содержит большее количество раскрытых зёрен магнетита. Из этого продукта при дальнейшем обогащении можно получить более богатый по железу концентрат. Крупный продукт является труднообогатимым и при его дальнейшем измельчении и обогащении можно получить более бедный по железу концентрат. Такие схемы испытаны на ОФ Качканарского, Ковдорского ГОКов [1] и т. д.

Для исследований пробы титаномагнетит-ильменитовых хвостов использовано разделение на технологические сорта по магнитным свойствам при помощи мокрого барабанного магнитного сепаратора. Минералогический состав исследуемой пробы хвостов приведён в табл. 1.

Таблица 1 – Минералогический состав исследуемой пробы

Минерал	Массовая доля, %	Минерал	Массовая доля, %
Ильменит	12	Кварц	2
Рутил	1	Клинохлор (слюды)	38
Титаномагнетит	8	Амфиболы, пироксены	38
Сульфиды	< 1	Прочие силикаты	1
Итого	100		

Результаты минералогического анализа показали, что в исходной пробе из рудных титаносодержащих минералов присутствуют ильменит, рутил и титаномагнетит с массовой долей 12; 1 и 8 % соответственно.

Из породных минералов в исходной пробе в наибольшем количестве присутствуют клинохлор с массовой долей 38 % и группа амфиболов и пироксенов с такой же массовой долей. В меньшем количестве присутствует кварц с массовой долей 2 %.

Схема исследований заключалась в следующем. Первоначально исходная проба в железном цикле обогащалась в два приёма в операциях ММС в слабом магнитном поле с целью выделения из схемы зёрен титаномагнетита и его богатых сростков с зёрнами породных минералов и ильменита.

Объединённый немагнитный продукт слабомагнитного обогащения поступал в ильменитовый цикл с целью изучения возможности концентрации большей части ильменита исходной пробы в магнитных продуктах высокоградиентных мокрых магнитных сепараций ВГММС-I и II с последующей доводкой этих продуктов процессами сухой магнитной (в слабом и сильном магнитных полях) и электрической сепараций. В этой схеме исследований магнитный продукт операции ВГММС-I являлся более богатым ильменитовым промпродуктом (легкообогатимым технологическим сортом), в котором кроме большей части крупных зёрен ильменита и его сростков содержались и зёрна слабомагнитных породных минералов, тонкие раскрытые зёрна титаномагнетита и его бедные сростки. Немагнитный продукт являлся труднообогатимым технологическим сортом операции ВГММС-I.

В процессе исследований обогащение в операции ВГММС-I произведено в лабораторном мокром барабанном магнитном сепараторе с прямой ванной с магнитным полем, создаваемым постоянными магнитами. Значения напряжённостей магнитного поля на обечайке барабана и на дне ванны составили 8000 и 6000 Э соответственно.

Разделение в операции ВГММС-II произведено в мокром электромагнитном роторном сепараторе при напряжённости магнитного поля 12000 Э.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты мокрой магнитной сепарации ММС-I

Продукт	Выход, %		Массовая доля, %			Распределение, %	
	частный	общий	Fe	TiO ₂	Fe _{магн}	Fe	TiO ₂
ММС-I (1, 2), H ₁ =1500 Э, H ₂ =1300 Э							
Магнитный	10,22	10,22	56,6	6,60	48,5	28,68	8,81
Немагнитный	89,78	89,78	16,02	7,78	0,75	71,32	91,19
Исходный	100,00	100,00	20,17	7,66	5,63	100,00	100,00
ВГММС-I, H=8000 Э							
Магнитный	15,03	13,49	28,1	29,7	1,80	18,79	52,32
Немагнитный	84,97	76,29	13,89	3,90	0,56	52,53	38,87
Исходный	100,00	89,78	16,02	7,78	0,75	71,32	91,19
ВГММС-II, H=12000 Э							
Магнитный	77,34	58,01	14,77	4,55	0,58	42,48	34,48
Немагнитный	22,66	18,28	11,08	1,84	0,50	10,04	4,39
Исходный	100,00	76,29	13,89	3,90	0,56	52,53	38,87

Результаты исследований показали, что в операциях ММС-I (1, 2) из исходных хвостов можно выделить 10,22 % магнитного продукта с массовой долей железа и диоксида титана 56,6 и 6,6 % соответственно. Массовая доля железа магнитного в немагнитном продукте составила 0,75%.

Из немагнитного продукта слабомагнитного обогащения в операции ВГММС-I получено 13,49 % магнитного продукта, в котором сконцентрировано 52,32 % всего титана исходных хвостов. Массовая доля железа и диоксида титана в магнитном продукте составила 28,1 и 29,7 % соответственно. Массовая доля железа и диоксида титана в немагнитном продукте составила 13,89 и 3,90 % соответственно.

В операции ВГММС-II из немагнитного продукта ВГММС-I при напряжённости магнитного поля 12000 Э получено 58,01 % магнитного продукта с массовой долей диоксида титана 4,55 %. Извлечение титана в магнитный продукт составило 34,48 %. Немагнитный продукт ВГММС-II с выходом 18,28 %, с массовой долей диоксида титана 1,84 % и извлечением диоксида титана 4,39 % является частью отвальных хвостов.

На рис. 1 и 2 приведены характеристики продуктов обогащения операции ВГММС-I, показывающие распределение по крупности и массовую долю диоксида титана в классах крупности.

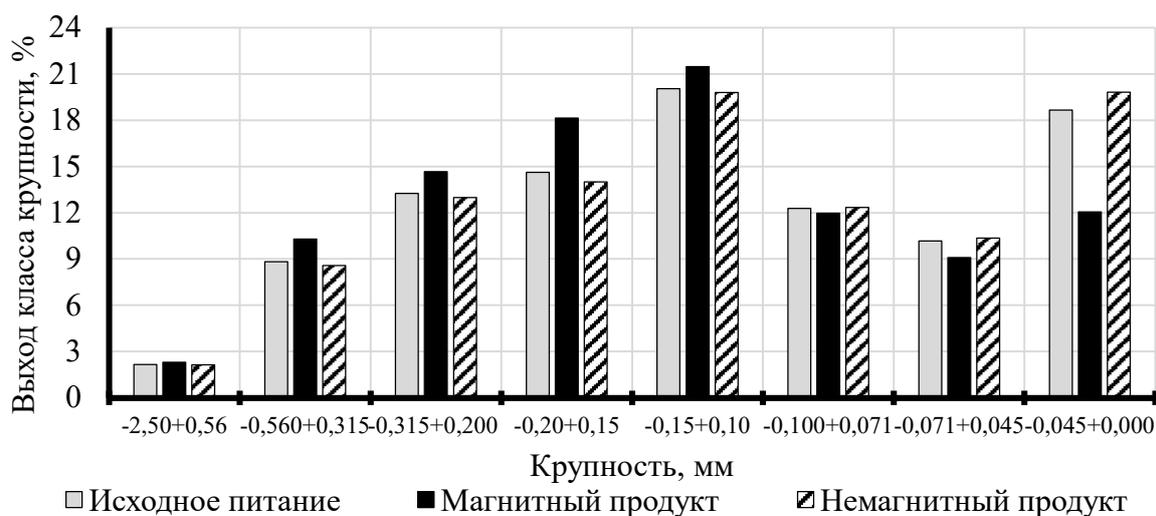


Рисунок 1 – Распределения по крупности в продуктах обогащения операции ВГММС-I

Результаты исследований показали, что после обогащения в операции ВГММС-I получен магнитный продукт, который крупнее исходного питания: выходы крупных и средних классов -2,50+0,56; -0,560+0,315; -0,315+0,200; -0,20+0,15 и -0,15+0,10 мм в магнитном продукте увеличились относительно исходного питания, а выходы мелких классов -0,100+0,071; -0,071+0,045 и -0,045+0,000 мм уменьшились.

Во всех классах крупности магнитного продукта произошло увеличение массовой доли диоксида титана в несколько раз. В крупных классах немагнитного продукта -2,50+0,56 и -0,560+0,315 мм массовая доля диоксида

титана снизилась до значения менее 3 %. Это позволяет при помощи последующего разделения немагнитного продукта по крупности вывести эти крупные классы в отвальные хвосты.

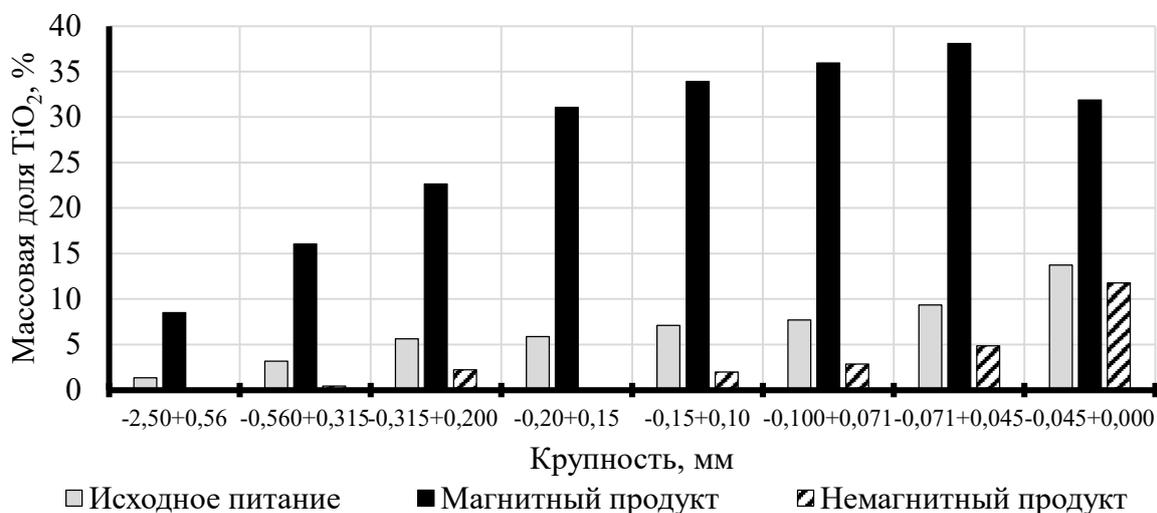


Рисунок 2 – Массовая доля диоксида титана в классах крупности продуктов обогащения операции ВГММС-I

В немагнитном продукте массовая доля диоксида титана закономерно снизилась относительно исходного питания, однако в мелких классах это снижение наименьшее. Это означает, что в процессе магнитной сепарации ВГММС-I из наиболее богатого по диоксиду титана тонкого класса в исходном питании операции в немагнитный продукт извлеклось больше титана по сравнению с магнитным. На рис. 3 приведены извлечения титана (от исходного питания схемы) в классы крупности продуктов обогащения операции ВГММС-I.

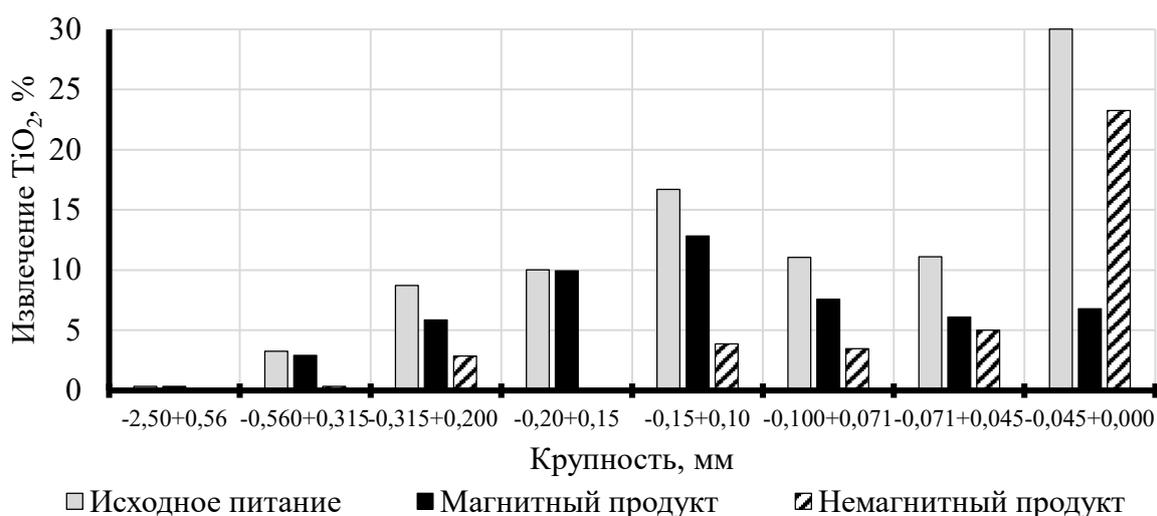


Рисунок 3 – Извлечение диоксида титана (от исходного питания схемы) в классы крупности продуктов ВГММС-I

Результаты исследований показали, что, начиная с класса $-0,15+0,10$ мм с уменьшением крупности происходит увеличение извлечения титана в немагнитный продукт. В самом мелком классе различие в извлечениях титана в магнитный и немагнитный продукты более чем в 3,4 раза.

Снижения извлечения тонких зёрен в магнитный продукт в операции ВГММС-I можно увидеть на сепарационной характеристике по крупности, приведённой на рис. 4, что является общей закономерностью для мокрых магнитных сепараторов с нижней подачей питания [2].

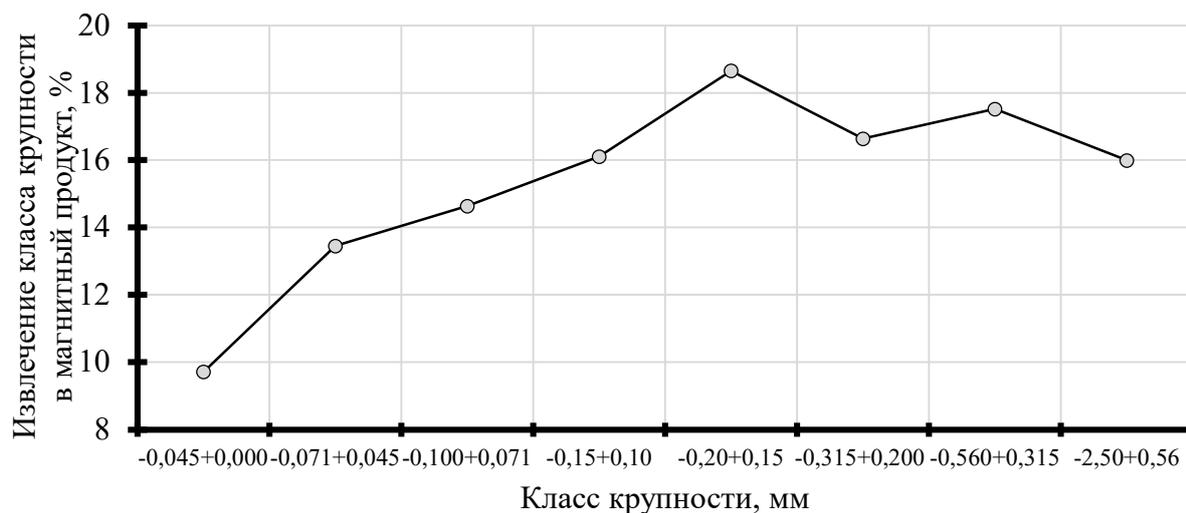


Рисунок 4 – Зависимость извлечения класса крупности в магнитный продукт операции ВГММС-I от среднего значения класса крупности

Выводы:

1. Использование барабанного высокоградиентного барабанного магнитного сепаратора позволяет разделять исходный материал на технологические сорта для последующей их отдельной переработки с целью получения более высоких показателей обогащения.

2. Использование барабанного мокрого высокоградиентного магнитного сепаратора позволяет извлечь большую часть зёрен титаносодержащих минералов в магнитный продукт и получить в немагнитном продукте крупные классы, пригодные для выделения в отвальные хвосты.

3. При обогащении в высокоградиентном барабанном магнитном сепараторе с уменьшением крупности происходит уменьшение извлечения мелких классов в магнитный продукт и как следствие увеличение потерь тонких зёрен титаносодержащих минералов с немагнитным продуктом.

Список литературы

1. Пелевин, А. Е. Магнитные и электрические методы обогащения. Магнитные обогащения: учебник / А. Е. Пелевин. – Екатеринбург: УГГУ, 2018. – 296 с.
2. Кармазин, В. В. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых: учебник. Т. 1 / В. В. Кармазин, В. И. Кармазин. – М.: Изд-во МГГУ, 2005. – 669 с.

ОПЫТ РАБОТЫ ВИНТОВОЙ СЕПАРАЦИИ НА ПРОДУКТЕ ОТСЕВА РУДОСОРТИРОВКИ БАРИТОВЫХ РУД

Турецкая Н.Ю.^{1,2}, Прокопьев С.А.^{1,2}, Прокопьев Е.С.^{1,2}

¹ООО ПК «Спирит», г. Иркутск, Россия

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

Обогащение баритовых руд заключается в отделении барита от сопутствующих примесей. Обычно добываемая баритовая руда загрязнена глиной, песком, окислами железа, кварцем, сульфидами и т. д. В зависимости от свойств руды для обогащения применяют различные методы. Для удаления из руды глинистых и охристых примазок применяется мойка водой или кислотами. Отделение барита от крупных включений кварца, кальцита, галенита сравнительно легко достигается рудосортировкой с последующим обогащением гравитационными методами. Для крупного и среднезернистого материала применяют отсадку, для тонкозернистого – концентрацию на столах, в центробежных аппаратах или флотацию. Баритовые руды, содержащие значительное количество железа, часто обогащают магнитной сепарацией с предварительной рудосортировкой и магнетизирующим обжигом. Для обогащения явно кристаллических баритовых руд применяют нагревание (декрипитацию), вызывающее растрескивание барита в тонкий порошок, затем отделение тонкого порошка барита от крупнозернистых примесей достигается грохочением [1].

В представленной работе авторы показывают опыт работы винтовой сепарации (ВС) на отсева рудосортировки (отвального продукта обогащения баритовых руд), который несет в себе технологические потери ценного компонента. Целью работы являлось изучение возможного получения дополнительного товарного продукта из отсева рудосортировки. Для проведения лабораторных исследований в лабораторию была предоставлена проба отсева рудосортировки одного из перерабатывающих ГОКов. На предоставленной пробе были проведены следующие этапы работ: изучение вещественного состава гранулометрическим, химическим анализами [2, 3], выполнены лабораторные испытания [4].

В результате химического анализа установлено, что массовая доля сульфата бария в отсева рудосортировки составляет 64,98 %, диоксида кремния – 17,58 %, оксида железа (III) – 1,30 %, оксида алюминия – 2,36 %, оксида кальция – 5,24 %.

Гранулометрическим анализом (табл. 1) установлено, что основная масса пробы представлена крупнозернистым от 2 до 0,5 мм и зернистым материалом от 0,5 до 0,125 мм. Выход крупнозернистой фракции 47,54 % с распределением в него ценного компонента 46,54 %, тонкозернистой – 20,46 % с

распределением 18,92 %. На тонкозернистую фракцию (менее 0,125 мм) приходится 30,92 % выхода материала, из них большую часть составляет материал менее 20 мкм (18,67 %) с массовой долей сульфата бария 74,18 % с распределением ценного компонента 21,82 %.

Таблица 1 – Гранулометрический анализ отсева рудосортировки

Класс крупности, мм	Выход, %	Массовая доля BaSO ₄ , %	Распределение BaSO ₄ , %
+2	1,08	59,85	1,02
-2+1	27,36	62,58	26,97
-1+0,5	20,18	61,54	19,57
-0,5+0,25	12,20	58,84	11,30
-0,25+0,125	8,26	58,59	7,62
-0,125+0,071	4,37	58,22	4,01
-0,071+0,04	4,53	57,62	4,11
-0,04+0,02	3,35	67,87	3,58
-0,02+0,0	18,67	74,18	21,82
Итого	100,00	63,48	100,00

На основании полученных данных были проведены тестовые испытания ВС по технологической схеме обогащения, представленной на рис. 1. Технологические показатели приведены в табл. 2.

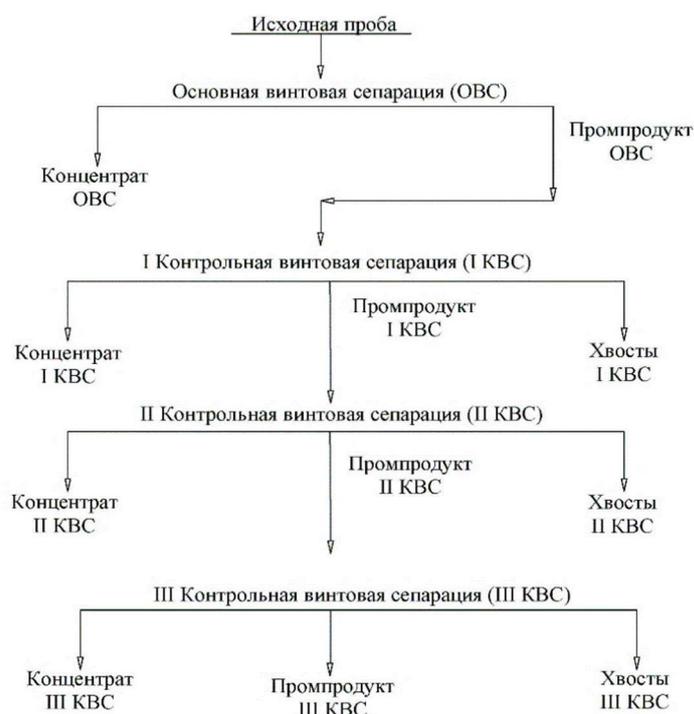


Рисунок 1 – Технологическая схема обогащения тестового опыта

Таблица 2 – Технологические показатели тестового опыта

Продукты обогащения	Выход от исходного, %	Массовая доля BaSO ₄ , %	Извлечение BaSO ₄ , %
Основная винтовая сепарация (ОВС)			
Поступает:			
Отсев рудосортировки баритовых руд	100,00	63,58	100,00
Выходит:			
Концентрат ОВС	2,19	90,24	3,11
Промпродукт ОВС	97,81	62,98	96,89
I Контрольная винтовая сепарация (I КВС)			
Поступает:			
Промпродукт ОВС	97,81	62,98	96,89
Выходит:			
Концентрат I КВС	5,65	81,24	7,22
Промпродукт I КВС	68,48	63,90	68,82
Хвосты I КВС	23,67	55,98	20,84
II Контрольная винтовая сепарация (II КВС)			
Поступает:			
Промпродукт I КВС	68,48	63,90	68,82
Выходит:			
Концентрат II КВС	4,73	78,66	5,85
Промпродукт II КВС	58,45	63,61	58,48
Хвосты II КВС	5,30	53,88	4,49
III Контрольная винтовая сепарация (III КВС)			
Поступает:			
Промпродукт II КВС	58,45	63,61	58,48
Выходит:			
Концентрат III КВС	5,04	71,70	5,68
Промпродукт III КВС	49,67	64,18	50,14
Хвосты III КВС	3,74	60,32	2,66

Тестовый опыт показал возможность получения баритового концентрата с массовой долей сульфата бария 90,24 % с выходом 2,19 % в первой операции ВС (ОВС). На двух контрольных операциях (I, II КВС) удалось доизвлечь 7,22 % и 5,85 % баритового концентрата с массовой долей сульфата бария 81,24 % и 78,66 % соответственно. Показатели III КВС, в которой был получен баритовый концентрат с массовой долей сульфата бария 71,70 %, свидетельствуют о том, что данная операция будет не уместна, поскольку полученный продукт не соответствует заявленному качеству и при шихтовке его с наиболее богатыми концентратами разубожит их до качества ниже 80 %.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что при обогащении отсева рудосортировки в три стадии ВС возможно получить баритовый концентрат с массовой долей сульфата бария 90,24 % (выход продукта 2,19 %, извлечение 3,11 %) и концентрат с массовой долей сульфата бария 80,05 % (выход 10,38 %, извлечение 13,07 %). Выход отвальных хвостов ВС составит

87,43 % с массовой долей сульфата бария 60,95 %. Принципиальная схема обогащения отсева рудосортировки представлена на рис. 2.

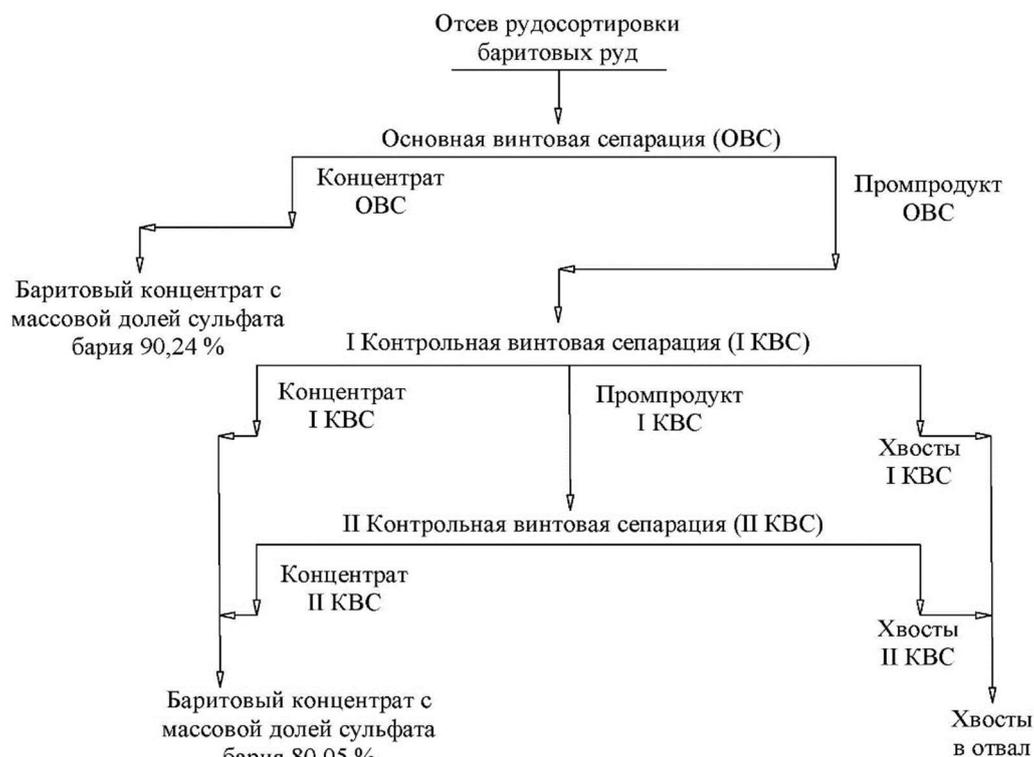


Рисунок 2 – Принципиальная схема обогащения отсева рудосортировки баритовых руд

При необходимости оба концентрата можно объединить в один, тогда выход продукта составит 12,57 % с массовой долей сульфата бария 81,83 %, извлечение 16,18 %.

Представленная работа показывает возможность получения дополнительного качественного продукта и подтверждает возможность применения ВС в схемах обогащения баритовых руд.

Список литературы

1. Источник: <https://metallurgist.pro/obogaschenie-baritovyh-rud>.
2. Леонов С. Б., Белькова О. Н. Исследования полезных ископаемых на обогатимость – М., Интермет Инжиниринг, 2001 г.
3. Под редакцией Богданова О. С. Справочник по обогащению руд, том 1,2,3, М., Недра, 1974 г.
4. Иванов В. Д., Прокопьев С. А. Винтовые аппараты для обогащения руд и россыпей в России. – М., Дакси, 2000 г.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РУДЫ КАЧКАНАРА НА ПРИМЕСИ ЛЕГИРУЮЩИХ И ВРЕДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В КОНЦЕНТРАТЕ

Бузмаков В.Н., Володина Ю.В.

АО «ЕВРАЗ Качканарский ГОК», г. Качканар, Россия

Качканарский ГОК добывает и обогащает магнитной сепарацией (МС) бедную малотитанистую ванадийсодержащую железную (титаномагнетитовую) руду Гусевогорского и Собственно-Качканарского месторождений. Руда содержит небольшое количество вредных примесей: серы, фосфора, хрома, марганца, цинка. Руда имеет довольно разнообразный минеральный состав, обусловленный генезисом. К рудным минералам относятся магнетит четырех генераций, ильменит двух генераций, титаномагнетит и шпинель двух видов; к нерудным – моноклинный (диаллаг) и ромбический пироксены, плагиоклазы. Вторичные минералы – серпентины, амфиболы, цоизит, эпидот, хлориты. Вмещающими породами являются диаллаговые, оливиновые и плагиоклазовые пироксениты, амфиболиты, верлиты и габбро. Ильменит и шпинелиды образуют как отдельные зерна (до 1 мм) в руде, так и тонкие пластинчатые вроски (до 0,05 x 0,01 мм) в магнетите и титаномагнетите (структуры распада твердых растворов), что затрудняет обогащение [1]. Схема обогащения титаномагнетитовой руды на Качканарском ГОКе включает сухую магнитную сепарацию (СМС), три стадии измельчения и мокрую магнитную сепарацию (ММС) после каждой стадии измельчения. При этом получается концентрат, содержащий 60-62 % железа, 2,5-2,6 % двуокиси титана и до 0,5 % пятиокиси ванадия [2] и в низких количествах (менее 0,1 %) вредные примеси. Далее получаемый концентрат используется для производства железорудного сырья (ЖРС), используемого для доменной плавки – агломерата и окатышей. После получения чугуна и стали из передельного шлака извлекается ванадий. На доменный и последующий переделы влияют даже небольшие содержания легирующих и вредных компонентов (Ti, V, Mn, Cr, Zn, S, P) [3].

Наибольший интерес представляет поведение данных элементов при магнитном обогащении, так как из руды в концентрат они переходят частично. При этом надо учесть, что при механическом обогащении разделяются минералы, раздробленные до определенной крупности, а не отдельные элементы или окислы. Тонина помола на последней стадии обогащения составляет 85-95 % класса -0,071 мм. Поэтому отделить от магнетита и титаномагнетита можно только ту часть ильменита и шпинели, которые образуют отдельные зерна. А тонкие вроски распада твердых растворов при существующей технологии обогатительного передела не отделяются.

Ванадий и титан связаны друг с другом, как в оксидах (магнетит, ильменит, шпинель), так и в силикатах. Причиной данной взаимосвязи является вещественный состав руды. В небольших количествах V_2O_5 входит в состав минералов: магнетита и титаномагнетита. По данным В. М. Гольдшмидта [4] ванадий входит в кристаллическую решетку магнетита, изоморфно замещая трехвалентное железо. По данным В. Г. Фоминых и др. [5] ванадий присутствует в титаномагнетите в составе шпинели (плеонаст с 30 % герцинитовой молекулы) возможно в виде кульсонита. Встречается также V_2O_5 в породообразующих минералах группы пироксена, амфибола, эпидота и хлорита, хотя и в меньшем количестве. Титан в руде и концентрате связан с титаномагнетитом, с ильменитом, и с ульвошпинелью. Корреляционная связь, существующая между TiO_2 и V_2O_5 , объясняется как ассоциацией между ильменитом и ванадиевой шпинелью (кульсонитом), так и наличием ванадия в ульвошпинели [6]. При больших увеличениях под микроскопом в шлифах можно наблюдать образование оторочек шпинелидов вокруг игольчатых выделений ильменита в титаномагнетите.

Данные связи объясняются генезисом месторождения. При метасоматизме вмещающих пород под действием ультраосновного расплава железо может изоморфно замещать магний в силикатах (вследствие близких значений ионных радиусов). При этом наличие ванадия и титана в растворах повышает кислотность расплава и способствует образованию молекул шпинели, смешивающихся с титаномагнетитом. Вероятно, в этих условиях образовалась шпинель с высоким содержанием ванадия, где ионы трехвалентного алюминия замещаются ионами трехвалентного ванадия. То-есть, кроме изоморфной примеси ванадия в титаномагнетите существует и примесь ванадия в шпинели.

Хром хотя и мало распространен на месторождении, но иногда образует (крайне редко) собственный минерал (хромпикотит) в верлитах [7]. Чаще является изоморфной примесью в титаномагнетите, связанном с оливиновыми пироксенитами и верлитами (до 0,35 %), но также и встречается в шпинели и оливине. Проведенный анализ показывает зависимость доли хрома в концентрате от доли оливина и серпентина (развивается по оливину) в руде. При этом его практически нет в пироксенах и ильмените. Марганец не образует собственных минералов, а в виде изоморфной примеси встречается в магнетите (до 0,4 %), ильмените (до 0,9 %), шпинели (до 0,8 %), оливине и пироксене (до 0,4 %). Цинк связан со шпинелью в виде примеси в герцините молекул ганита ($ZnAl_2O_4$), достигает значений в амфиболитах (до 0,01 %) и серпентинитах (до 0,02 %). Сера связана с сульфидами, концентрация которых на отдельных участках достигает 1-2 %, но в целом по месторождению менее 0,5 %. Фосфор встречается в виде апатита, который приурочен к амфиболитам и клинопироксенитам, где его содержание может достигать 0,09 %. Максимальное содержание отмечено в плагиоклазах габбро (до 0,7 %). Тонкие зерна апатита (до 0,1 мм) встречаются среди титаномагнетита, что затрудняет их отделение.

При обогатительном переделе элементы, связанные с минералами, образующими тонкие сростки с магнетитами, т. е. с ильменитом, шпинелью (марганец, цинк, частично хром) переходят в концентрат. А значительная часть примесей, не связанные с магнитными минералами (сера, фосфор, частично хром) уходят в хвосты [8]. Поэтому в концентрате доля этих элементов отличается от их доли в руде. Их доля в концентрате показана в табл. 1.

Таблица 1 – Примеси вредных и легирующих элементов

	V ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	S	P	Zn
Руда							
Min	0,098	0,94	0,09	0,011	0,05	0,01	0,00
Max	0,196	1,12	0,32	0,80	0,1	0,18	0,04
среднее	0,129	1,07	0,12	0,047	0,06	0,02	0,01
Концентрат							
Min	0,490	2,45	0,176	0,032	0,0013	0,001	0,009
Max	0,653	2,97	0,235	0,101	0,0096	0,004	0,055
среднее	0,579	2,68	0,215	0,049	0,0041	0,0013	0,022

При увеличении тонины помола возможно снизить содержание двуокиси титана, трехокси хрома, окиси марганца, серы, фосфора и цинка в концентрате путем выделения отдельных зерен ильменита, шпинели, сульфидов и апатита.

Но при этом снизится доля пятиокси ванадия в ЖРС, то есть потери ванадия в хвосты возрастут. Кроме того, из-за ошламования концентрата возрастут потери магнетита (железа).

Полностью удалить вредные и легирующие элементы из концентрата и при существующей технологии обогащения практически невозможно. Максимальное снижение колебаний можно достигнуть за счет шихтования руды при перегрузках, обеспечивая более стабильный минеральный и химический состав.

Список литературы

1. Bystrov I. G., Pirogov B. I., and Yakushina O. A. Morphostructural and Constitutional Features of Titanomagnetite in Iron Ore of the Pudozhgorsky Deposit // *Geology of Ore Deposits*. November 2015, Volume 57, Issue 6, pp 496–521.
2. Ляпунов А. В., Макушев С. Ю. Обоганительные перспективы ЕВРАЗ КГОКа // *Глобус*. 2019, №4 [58]. С. 139-145.
3. Дмитриев А. Н., Витькина Г. Ю., Петухов Р. В., Петрова С. А., Чесноков Ю. А. Оценка показателей доменной плавки титаномagnetитовых концентратов с различным содержанием диоксида титана // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. – 2019. – Т. 75. – № 2. – С. 154–165.
4. Бузмаков В. Н., Володина Ю. В. Влияния массовой доли ильменита в руде Гусевогорского месторождения на качество производимого концентрата // *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIII МНТК, проводимой в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады*. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2018. С. 174-177.

5. Фоминых В. Г. и др. Петрология и рудогенезис Качканарского массива / В. Г. Фоминых, В. П. Краева, Н. В. Ларина. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 84с.

6. Бузмаков В. Н., Володина Ю. В. Оценка влияния минерального состава руд Гусевогорского месторождения на концентрацию ванадия в продуктах их переработки АО ЕВРАЗ КГОК // Известия УГГУ. – 2020. – Выпуск 3 (50). – С. 62-68.

7. Иванов О. К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: (Минералогия, петрология, генезис). – Екатеринбург: Изд-во Урал, ун-та, 1997. – 488 с.

8. Бузмаков В. Н. Влияние минерального состава руд на качество обогащения Качканарского ГОК//Труды международной научно-технической конференции – С. Петербург: ФГБОУВПО НМСУ «Горный», 19-20 мая 2015. С. 39-40.

УДК 669.048

ВАКУУМ-ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО СЕЛЕНА*

**Оспанов Е.А.¹, Шахалов А.А.¹, Требухов С.А.²,
Исмагулов М.К.¹, Ниценко А.В.²**

¹ТОО «Kazakhstan Progress (Казахмыс Прогресс)», г. Балхаш, Казахстан

²Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP19676703).

История использования селена человечеством насчитывает чуть больше ста тридцати лет [1]. Селен нашёл широкое применение в радиоэлектронике, фототехнике, металлургии, резинотехнической промышленности, органическом синтезе и при производстве стекла [2]. Особым спросом в промышленности пользуется селен с содержанием основного компонента не менее 99,5 %, соответствующий марке СТ1 [3], предназначенный на экспорт.

Мировое потребление селена по оценкам USGS [4] составляет: 40 % в металлургии (включая производства марганца), 25 % - в производстве стекла, 10 % - в сельском хозяйстве, 10 % - в производстве химических веществ и пигментов, 10 % - в электронной промышленности и 5 % - в других отраслях. Основным источником получения селена являются обжиг отходов сернокислотного, целлюлозно-бумажного производства и переработка анодных шламов медьэлектролитных заводов [1]. Образованный диоксид селена (SeO_2) восстанавливают с помощью сернистого газа (SO_2) до элементного селена, который доводят до марочного состояния перекристаллизацией, перегонкой в вакууме, гидридным и другими методами [5].

Высокая активность селена обуславливает трудность его очистки от большинства примесей. Для решения данной проблемы разрабатываются различные технологические схемы и промышленное оборудование, позволяющие увеличить качество и количество производимого технического селена [6].

Республика Казахстан является одним из крупнейших регионов мира, обладающим крупными запасами редких и редкоземельных металлов [7]. В связи с ростом производства солнечных элементов, лазерной техники, светодиодных ламп, фотоприемников, селен стал стратегически важным сырьем. Основными производителями технического селена в Республике Казахстан являются ТОО «Корпорация Казахмыс» и ТОО «Казцинк». Однако, эти металлургические гиганты республики получают селен в некондиционном виде, как побочный продукт основного производства, который почти на порядок дешевле марочных марок, играющих одну из главных ролей в развитии полупроводниковой и наукоемкой промышленности [6,8].

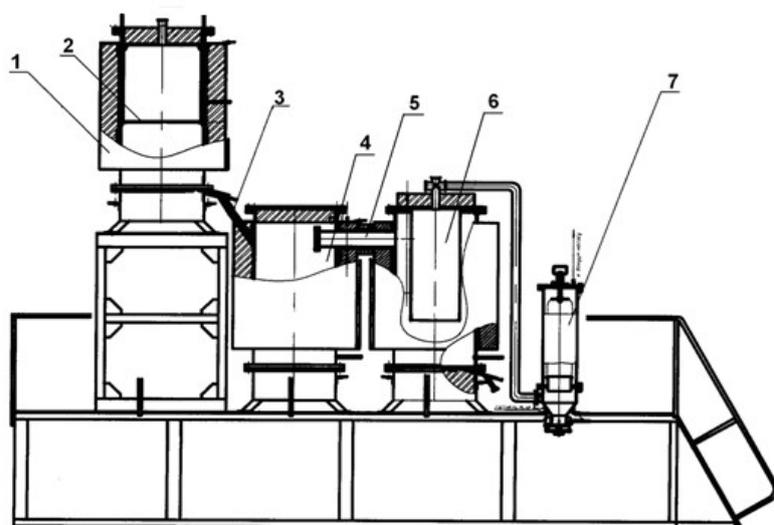
Экономическая ситуация в мире диктует получение качественных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Обвал мировых цен на медь [9] способствовал созданию в 2022 году на производственной площадке ТОО «Kazakhmys Progress (Казахмыс Прогресс)» (г. Балхаш, Республика Казахстан) участка по рафинированию черного селена, производимым Балхаским медеплавильным заводом ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

В лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» (г. Алматы, Республика Казахстан) разработана вакуум-дистилляционная технология рафинирования черного селена с применением метода фильтрации пара [10,11], реализованная в производственных условиях ТОО «Kazakhmys Progress (Казахмыс Прогресс)» (Республика Казахстан, г. Балхаш). В работе представлены результаты технологических испытаний технологии и оборудования.

Насыпная плотность высушенного черного селена без утряски составляет $1,7 \text{ г/см}^3$, с утряской – $2,12 \text{ г/см}^3$, угол естественного откоса равен 47° . На рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном комбинированном спектрометре Axios «PANalytical» определено следующее содержание элементов, мас. %: 89,511 - Se; 2,032 - O; 1,594 - S; 0,766 - Mg; 0,759 - Na; 1,684 - Pb; 0,311 - Al; 1,011 - Te; 1,595 - Cl; 0,101 - Ag; 0,109 - Si; 0,199 - Sb; 0,131 - Cu; 0,112 - Fe; 0,003 - P; 0,082 - As. Рентгенофазовым анализом, проведенным на аппарате D8 Advance (BRUKER) в кобальтовом излучении в исходном черном селене определены следующие основные фазы: Se (Selenium); $\text{AsSe}_9\text{Cu}_{0,05}$ (Copper Arsenic Selenide); CSe_2 (Carbon Selenide).

Технологическая схема получения марочного селена на участке ТОО «Kazakhmys Progress (Казахмыс Прогресс)» предусматривает предварительную отмывку черного селена от остаточной кислотности до нейтральной реакции с последующей сушкой материала в вакуумном сушильном шкафу при температуре $95\text{-}105^\circ\text{C}$ и остаточном давлении в системе $40,0 \text{ кПа}$

до влажности не более 3%. Далее материал поступает в печь приёмной плавки, где происходит удаление остаточной влаги и осуществляется процесс зейгерования материала с фильтрацией расплава через металлическую сетку при температурах 460-480 °С и атмосферном давлении. Переплавленный черновой селен по обогреваемым трубопроводам поступает в испаритель вакуум-дистилляционной установки на дистилляцию. Дистилляция селена осуществляется при температурах в испарителе 440-460 °С и в конденсаторе 160-180 °С при остаточном давлении в системе 0,13-0,4 кПа при постоянно работающем вакуумном насосе. Розлив рафинированного селена осуществляется при атмосферном давлении в изложницы. Масса получаемого слитка рафинированного селена составляет 4,8-5,5 кг. Сухой остаток от дистилляции, содержащий благородные металлы, направляется в голову процесса драгметалльного цеха в печь Кальдо на извлечение. На рис. 1 приведена схема цепи аппаратов вакуум-дистилляционной установки и фотография производственного участка по рафинированию черного селена.



а)



б)

Рисунок 1 – Аппаратурная схема вакуум-дистилляционной установки по рафинированию черного селена и фотография производственного участка ТОО «Kazakhmys Progress» по рафинированию черного селена в г. Балхаш

а) Аппаратурная схема: 1 - печь приёмной плавки; 2 - «ложное дно» в печи; 3 - обогреваемый трубопровод; 4 - испаритель; 5 - паропровод; 6 - конденсатор; 7 - рукавный фильтр; б) - фотография производственного участка.

Для определения содержания основного компонента и примесных элементов была отобрана проба переплавленного селена после печи приёмной плавки. Рентгено-флуоресцентным методом анализа определено следующее содержание элементов, мас. %: 95,611 - Se; 1,639 - O; 0,371 - S; 0,238 - Mg; 0,296 - Na; 0,465 - Pb; 0,077 - Al; 0,621 - Te; 0,516 - Cl; 0,011 - Ag; 0,071 - Si; 0,032 - Sb; 0,021 - Cu; 0,031 - Fe. Выход переплавленного, отфильтрованного

селена составляет ~74 %, так называемого шлака ~24 %, невязка баланса по твёрдым продуктам не превышает -0,35 % и связана с условно постоянным количеством селена, находящемся в виде гарнисажа на дне печи приёмной плавки. Распределение селена по продуктам переработки составляет: 79,9 % селена переходит в расплав (и далее в вакуум-дистилляционный аппарат) и 16,4 % селена остается в шлаке.

Содержание серебра в полученных продуктах после процесса зейгерования в печи приёмной плавки определено рентгено-флуоресцентным методом анализа и составило, мас. %: 0,393 – в шлаке; 0,011 – в переплавленном селене. Таким образом, серебро, содержащееся в исходном черновом селене, на 91,76% перешло в шлак.

В результате вакуумной дистилляции полученного переплавленного черного селена получен металл с содержанием 99,54% основного компонента, соответствующего марке СТ1 по ГОСТ 10298-2018 [3], предназначенного на экспорт.

Рентгено-флуоресцентным методом анализа в слитках рафинированного селена определено следующее содержание элементов, мас. %: 99,543 - Se; 0,217 - O; 0,003 - S; 0,003 - Pb; 0,021 - Mg; 0,007 - Ni; 0,005 - Al; 0,122 - Te; 0,005 - Cl; 0,003 - Si; 0,031 - Sb; 0,033 - Cr; 0,002 - Cu; 0,005 - Fe. Выход рафинированного селена составил 96,07 %. Селен на 98,96 % переведён в рафинат. В сыпучем остатке дистилляции селен не обнаружен, при этом содержание серебра составило 2,05 мас. %.

Доизвлечение селена из шлаков приёмной плавки вакуумной дистилляцией позволяет повысить его сквозное извлечение до 94,1 %, однако, значительно увеличивает энергозатраты и соответственно стоимость передела. В связи с этим, шлаки приёмной плавки, выход которых составляет ~ 20 %, содержащие в значительном количестве драгметаллы, для доизвлечения из них селена направляются в голову процесса – на окислительную плавку в печь Кальдо драгметалльного цеха на переработку. Данный технологический приём обеспечивает более стабильную работу вакуумного оборудования и снижает потери селена и благородных металлов с целым рядом образующихся пром-продуктов переработки кондиционного черного селена (вторичные возгоны и остатки).

Список литературы:

1 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура - М.: Высшая школа, 1961. -286 с. https://www.studmed.ru/kudryavcev-aa-himiya-i-tehnologiya-selena-i-tellura_7ff23b035ad.html

2 Аналитический обзор. Мировой и Российский рынок селена и теллура 2018. 2-е издание / MetalResearch, Группа аналитиков по изучению рынков сырья International Metallurgical Research Group. - Январь, 2018. -70 с. https://www.metalresearch.ru/pdf/World_Rus_Se_Te_mark.pdf

3 ГОСТ 10298-2018. Селен технический. Технические условия. 2018. - Введён: 01.02.2019. <https://internet-law.ru/gosts/gost/69856/>

4 U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2019 report. - P.146-147. <https://doi.org/10.3133/70202434>

5 Володин В.Н., Требухов С.А. Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена - Алматы: TengriLtd., 2017.- 220 с. <https://doi.org/10.31643/2016-2019.002>

6 Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулеутай Ф.Х. Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства // Комплексное использование минерального сырья. -№4 (307), 2018. -С.56-64. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.30>

7 Ракишев Б.Р. Реструктуризация продукции горнометаллургического комплекса Казахстана // Горный информационно-аналитический бюллетень. -2016. -№12. -С.293-305. https://www.giab-online.ru/files/Data/2016/12/293_305_12_2016.pdf

8 Додонов В.Ю. Мировой кризис и тенденции экономического развития Казахстана. - Алматы: Каз.ИСИ при Президенте РК, 2011. -380 с. <https://www.readcube.com/articles/10.2139%2Fssrn.2322826>

9 Наумов А.В., Наумова М.А. Мировые рынки селена и теллура: Их состояние, кризис и его последствия // Цветные металлы. - №11. 2010. -С.6-10. <https://www.rudmet.ru/journal/431/article/3606/>

10 Инн. пат. 28695 Республика Казахстан, МПК7 С22В 9/04, С22В 61/00. Способ извлечения селена из селенсодержащих продуктов/ Храпунов В.Е., Марки И.А., Адылканова М.А.; заявитель и патентообладатель АО «Центр наук о Земле, мет. и обогащения». - №2013/0624.1; заявл. 06.05.13; опубл. 15.07.14, Бюл. №7. -4с. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Invention/Details?docNumber=219432>

11 Инн. пат. 27273. Республика Казахстан, МПК7 С22В 9/04, С22В 61/00. Установка для рафинирования черного селена / Храпунов В.Е., Абишева З.С., Марки И.А. и др., заявитель и патентообладатель АО «Центр наук о Земле, мет.и обогащения». - №2012/1248.1; заявл. 22.11.12; опубл. 15.08.13, Бюл. №8. -5с. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Invention/Details?docNumber=198797>

ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ДРАГМЕТАЛЬНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ РКЗ-0,5

**Оспанов Е.А.¹, Шахалов А.А.¹, Байсанов А.С.², Исмагулов М.К.³,
Жайсан А.А.³, Спрягайлов М.А.³, Махамбетов Е.Н.²**

¹ТОО «Корпорация Казахмыс», Казахстан

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (филиал РГП «НЦ КИМС»),
г. Караганда, Казахстан

³ТОО «Kazakhmys Progress (Казахмыс Прогресс)», г. Балхаш, Казахстан

Драгметалльный шлак (ДМШ) Балхашского медеплавильного завода (БМЗ) ТОО «KazakhmysSmelting» (КазахмысСмэлтинг) является продуктом переработки медеэлектролитного шлама БМЗ в печи «Калдо» драгметалльного цеха с получением ДМШ и сплава «Доре». В процессе переработки медеэлектролитного шлама в печи «Калдо» производится окисление свинца, меди, сурьмы, мышьяка, теллура, селена и других элементов для перевода их в ДМШ. В процессе плавления, для максимального извлечения драгметаллов в сплав «Доре», в шихту добавляют свинец в качестве коллектора и кокс для восстановления. В результате протекающих реакций происходит образование оксида свинца. Для связывания оксида свинца добавляются шлакообразующие флюсы (кремнезем и кальцинированная сода). При этом происходит и частичное окисление серебра. Таким образом, ДМШ представляет собой сплав оксидов свинца (PbO), меди (Cu₂O), серебра (Ag₂O), сурьмы (Sb₂O₃), мышьяка (As₂O₅), селена (SeO₂) и теллура (TeO₂), а также в шлаке имеются оксиды кремния (SiO₂), железа (FeO), кальция (CaO) и натрия (Na₂O). Средние содержания их в ДМШ приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав ДМШ

Массовая доля, %								
Ag	Na	SiO ₂	Cu	Se	Te	Sb	As	Pb
0,39	4,44	10,67	2,10	0,21	0,33	3,78	0,40	47,96

В связи с тем, что происходит постоянное накопление данных шлаков и с целью максимального извлечения ценных компонентов, была поставлена задача исследования и отработки рациональных режимов восстановительной плавки шлаков драгметалльного производства с максимально возможным извлечением в черновой свинец благородных и редких металлов.

Опубликованных данных в технической литературе по отдельной переработке подобных шлаков с таким содержанием свинца и шлакообразующих нет. Обычно, ввиду их небольшого количества, шлаки купеляции на свинцовых заводах возвращают в шихту основного процесса. На медных заводах ДМШ в основном реализуют на свинцовые заводы.

Необходимо отметить, что ДМШ содержит высокое содержание примесей, таких как сурьма, теллур, селен и мышьяк. Содержание этих примесей в свинцовом концентрате обычно значительно меньше. Поэтому содержания этих примесей в черновом свинце, полученном методом восстановительной плавки ДМШ, могут быть заметно выше типичных для процесса рафинирования черного свинца. Черновой свинец, реализуемый в рафинировочное производство, как правило, содержит не более 2 % суммы $Sb + As$.

Для переработки ДМШ в качестве плавильного агрегата могут использоваться три типа печей – роторные короткобарабанные на газовом или жидком топливе, роторные наклоняющиеся типа «Калдо» на жидком топливе или электрические рудно-термические. Печи на газовом и жидком топливе характеризуются полной периодичностью работы, большим объемом отходящих газов, соответственно низким К.П.Д. использования тепла от горения топлива, большим пылевыносом летучих компонентов шихты, что в итоге приводит к удорожанию строительства и увеличению производственных расходов.

Электрические рудоплавильные печи в этом плане имеют ряд преимуществ, так как они работают практически в непрерывном режиме (загрузка прекращается только на «отстой» и слив шлака), а количество образующихся газов и возгонов минимальное [1-3].

На специализированных предприятиях изготавливаются следующие типы печей по мощности трансформатора 0,125 МВт, 0,25 МВт, 0,5 МВт, 1,2 МВт, 2,5 МВт, 4,5 МВт, 9,0 МВт и т.д. Они различаются как по объему плавильного пространства, так и по площади пода печи. Электropечи с мощностью трансформатора 0,125 и 0,25 МВт используются в основном для выплавки сплавов и стали в электродуговом режиме и имеют небольшой объем плавильного пространства от 0,05 до 0,2 м³ и поэтому они могут работать только в периодическом режиме, что для разрабатываемой технологии нежелательно.

Рекомендованная электropечь РКЗ-0,5 имеет трансформатор мощностью 0,5 МВт и плавильное пространство 1,5 м³. Этот объем позволит накапливать до 3-х тонн шлака (займет объем $\approx 0,95$ м³) и до 5-ти тонн свинца в печи (займет объем $\approx 0,45$ м³). Накопление шлака необходимо для того, чтобы при загрузке новой порции шихты содержание свинца в нем поддерживать на уровне 8-12 %. Шлак с высоким содержанием свинца (25-40 % свинца, в виде оксида), очень агрессивен по отношению к огнеупорам. Огнеупоры типа ХПТУ способны образовать с оксидом свинца соединения (типа шпинели), которые растворимы в шлаке.

Изменением электрического напряжения и заглублением электродов (силы тока) можно регулировать отбор мощности трансформатора. В нашем случае он составил 35 % от номинальной мощности трансформатора. Обычно

электропечной трансформатор должен быть загружен на 70-80 % от номинальной мощности. Поэтому производительность печи по шихте может быть увеличена как минимум в два раза, при наличии сырья.

В качестве сырья можно использовать окисленные или металлизированные свинецсодержащие материалы, не содержащие серу. К таким материалам можно отнести металлизированную фракцию от разделки свинцовых аккумуляторов и карбонатный свинцовый концентрат, который будет получен при переработке свинцовой пыли БМЗ методом сульфатизации с последующей карбонизацией свинцово-сульфатного кека.

Проведенными исследованиями в крупно-лабораторных условиях на рудно-термической печи с мощностью трансформатора 100кВА по отработке рациональных режимов восстановительной плавки шлаков драгметалльного производства установлено, что наиболее перспективным представляется следующий вариант переработки ДМШ:

1. Плавка с введением в шихту железорудного концентрата на связывание большей части оксида кремния в относительно легкоплавкие силикаты железа.

2. Плавка с подачей в шихту CaO, для снижения растворимости в шлаке свинца, меди и серебра.

Не менее важным является и то, что введение определенного количества этих материалов в шихту обеспечивает получение шлака с требуемыми параметрами вязкости, электропроводности и температуры плавления.

В шихту включаются следующие материалы:

- драгметалльный шлак;
- железорудный концентрат;
- известняк.

Кокс рассматривается как технологическая добавка к шихте и углеродистый восстановитель.

Химические составы использованных железорудного концентрата и известняка приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 – Химический состав железорудного концентрата

Массовая доля, %			
Fe	CaO	SiO ₂	O
62,0	2,2	3,12	30,82

Таблица 3 – Химический состав известняка

Массовая доля, %					
Fe	Ca	Si	C CO ₂	C	O
4,00	36,84	1,87	11,04	11,04	46,25

При восстановительной плавке шихты используется приготовленная смесь, состоящая из ДМШ, железорудного концентрата, известняка, оборотных возгонов и восстановителя, смешанных в определенных соотношениях.

Чтобы получить однородную шихту крупнокусковые материалы - ДМШ (фракция минус 140 мм), известняк (фракция минус 40 мм) и доменный кокс (фракция минус 150 мм, плюс 40 мм) дробятся в щековой дробилке до фракции минус 20 мм.

Целью восстановительной электроплавки является восстановление свинца, серебра и других сопутствующих элементов до металла и образование черного свинца. Начало восстановления серебра, меди и свинца происходит уже при температуре 300-390 °С, мышьяка, сурьмы, селена и теллура 700-1000 °С, а железа, кальция, натрия, кремния и алюминия 1200-2300 °С. Однако при температуре ниже температуры плавления шихты процессы восстановления происходят очень медленно и ускоряются только после расплавления общей массы шихты.

Одновременно с восстановительными реакциями в печи при температуре плавления шихты происходит и возгонка таких летучих соединений как PbO, As₂O₃, Sb₂O₃, SeO₂, TeO₂, Na₂O. Пары этих соединений захватываются технологическими газами и выносятся из печи. При снижении температуры газов ниже 300°С все выше перечисленные соединения конденсируются и слипаются, образуя мелкодисперсные частицы – возгоны. Возгоны содержат большое количество свинца 45-60 % и для увеличения прямого извлечения свинца в веркблей, они должны быть обратными.

Восстановленный свинец растворяет в себе примесные элементы и за счет высокой плотности оседает в нижнюю часть ванны расплава, образуя веркблей (черновой свинец с высоким содержанием примесей), а в верхней части ванны расплава формируется шлак.

Шлак состоит в основном из оксидов, не восстановленных элементов железа, натрия, кальция и кремния. Каждый оксид в шлаке играет определенную роль и придает шлаку свои свойства. Оксиды железа, натрия и кальция в расплаве связывают оксид кремния в легкоплавкие комплексные соединения типа 2FeO·SiO₂, CaO·SiO₂, Na₂O·SiO₂ и снижают его вязкость. Кроме основных шлакообразующих соединений в шлаке присутствуют и оксиды извлекаемых элементов в небольших количествах.

В связи с выше изложенным, в рамках реализации проекта по освоению технологии переработки драгметалльного шлака были проведены мероприятия по монтажу и запуску рудно-термической печи переменного тока мощностью 0,5МВА типа РКЗ-0,5 на Участке по переработке плавильных шлаков ТОО «KazakhmysProgress». В результате пуско-наладочных работ и испытаний технологии на рудно-термической печи РКЗ-0,5 были отработаны оптимальный электрический и шлаковый режим.

Восстановительная плавка ДМШ в печи включала следующие основные стадии, протекающие по мере его плавки в печи:

- плавка шихты и одновременное восстановление свинца углеродом кокса происходило за счет поступления тепла от прохождения через шлак

электрического тока при температуре 900-1050 °С (до содержания свинца 10-18 % в шлаке).

- восстановление оксида свинца (загрузка шихты прекращалась, а температура шлака увеличивалась с 1050 до 1250 °С) до содержания 1,5-3 % свинца в шлаке также происходило за счет поступления тепла от прохождения через шлак электрического тока.

- выпуск продуктов плавки (шлака и веркблея) производился периодически в чугунные шлаковни по мере их накопления.

Конечными продуктами плавки ДМШ в смеси с флюсами, коксом и оборотными возгонами были веркблей и отвальный шлак. Согласно данным химического анализа проб черного свинца, которые отбирались в ходе ведения плавки, содержание компонентов менялось в следующих пределах, мас. %: 1,3 – 2,4 меди, 0,3 - 0,9 теллура, 4,6 – 7,0 сурьмы, 0,2 – 0,3 мышьяка, остальное свинец. Шлак с содержанием свинца менее 3 %, по мере накопления в печи, периодически сливался в чугунные шлаковни и после охлаждения вывозился в виде блоков в место хранения (отвал).

Список литературы

1. Польшанский И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии свинца. Алма-Ата: Наука, 1971. -316с.
2. Кунаев А.М., Польшанский И.Р., Демченко Р.С. Электротермия в металлургии вторичного свинца (теория и практика). Алма-Ата: Наука, 1980. – 192 с.
3. Польшанский И.Р., Кунаев А.М., Демченко Р.С. и др. Разработка основ и создание электротермической технологии переработки вторичного свинцового сырья с комплексным извлечением металлов // Комплексное использование минерального сырья, 1980. - № 1. – С.18-23.

УДК 669.293

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМПРОДУКТА, ОБОГАЩЕННОГО НИОБИЕМ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА*

**Найманбаев М.А., Ультаракова А.А., Лохова Н.Г.,
Есенгазиев А.М., Мукангалиева А.О.**

*Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения»,
г. Алматы, Казахстан*

**Данное исследование финансируется КН МОН РК, грант № AP09258788.*

Анализ распределения ниобия в твердых хлоридных отходах процесса хлорирования титановых шлаков АО «Усть-Каменогорский титано-магний-вый комбинат» показал, что наиболее высокое содержание ниобия имеется в возгонах пылевых камер (ПК) титанового хлоратора. Возгоны ПК состоят из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [1].

Из рассмотренных технологий извлечения ниобия и титана одним из путей переработки хлоридных титановых отходов является их выщелачивание слабыми растворами минеральных кислот или щелочами с целью перевода хлоридных солей в раствор для производства синтетического карналлита. При этом в кек осаждаются, помимо титана и ниобия, и другие примесные компоненты, которые необходимо отделить от основных металлов [2-3]. Эффективным методом для этого является процесс хлорирования, который позволяет перевести в возгоны ниобий и титан в виде хлоридов, таким образом отделить их от большинства примесей. Конденсированные хлориды ниобия и титана подвергают гидролизу, переводя их в осадок в виде оксидов [4, 5].

В Казахстане не освоены месторождения магниевого сырья, поэтому его приходится ввозить из-за рубежа в виде карналлита. Из-за прекращения поставок из Китая, АО «УКТМК» приходится закупать карналлит в Израиле по высокой цене. Между тем проблему дефицита карналлита можно решить, получая его регенерацией из отходов титаномагниевого производства.

Исследование по получению ниобийсодержащего промпродукта

Для исследования использовали возгоны ПК титанового хлоратора следующего состава, масс. %: 0,7 Nb; 2,8 Ti; 8,2 Fe; 6,3 K; 0,4 Mg; 2,5 Na; 0,27 Cr; 8,4 Al; 0,9 SiO₂; 0,44 Mn. Возгоны ПК выщелачивали 5 % раствором серной кислоты при температуре 100 °С в течение 2 часов, при соотношении Т:Ж=1:10. Полученная пульпа фильтровалась, кек сушился, затем направлялся на получение промпродукта, обогащенного ниобием и титаном. Первичный кек, полученный от выщелачивания возгонов ПК, смешивали с содой Na₂CO₃ при соотношении 1:1,5 от стехиометрически необходимого, и углеродистым восстановителем. Кек имел следующий состав, масс. %: 3,73 Nb; 23,8 Ti; 2,23 Fe; 1,7 Al; 8,7 SiO₂; 0,47 Mn.

Шихта состояла из 84 % первичного кека, 13 % соды, 3 % восстановителя. Обжиг-спекание проводили в графитовых тиглях при температуре 900 °С, время выдержки составляло 1 час. Выход огарка составил 67-70 %. Затем огарок измельчали и выщелачивали 1 % раствором NaOH в течение одного часа при соотношении Т:Ж=1:8, затем фильтровали и промывали горячей водой на фильтре при Т:Ж=1:4. Полученный от выщелачивания раствором натриевой щелочи вторичный кек сушили и готовили для хлорирования. Гранулы готовились из шихты, состоящей из 88 % вторичного кека, 11 % восстановителя и 1 % мелассы, гранулы были цилиндрической формы, размером 3-4 мм.

Для проведения исследований была собрана установка по хлорированию кеков от выщелачивания возгонов ПК. Хлор получали известным методом при взаимодействии перманганата калия и концентрированной соляной кислоты по реакции: $2\text{KMnO}_4 + 8\text{HCl} = 2\text{MnO}_2 + 3\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Установка состояла из трубчатой печи с кварцевой трубой, холодильника и си-

стемы ловушек. Хлор образовывался в трехгорлой колбе из-за взаимодействия концентрированной соляной кислоты с перманганатом калия. Под давлением аргона из баллона хлор подавался в кварцевую трубку трубчатой печи, где находилась лодочка с гранулами, затем проходил через холодильник и систему ловушек, которая состояла из двух колб с 1 % раствором соляной кислоты и из двух последующих колб с щелочным раствором NaOH для нейтрализации избыточного хлоргаза. Подача воздуха регулировалась редуктором и замерялась реометром с расходом до 4 дм³/мин. Давление в системе контролировалось U-образным манометром. Смесь хлора и аргона перед подачей в кварцевую трубу проходила через осушитель с серной кислотой для поглощения остаточных водяных паров. Возгоны улавливались в конденсаторе-холодильнике.

Подготовленные гранулы хлорировались по установленным параметрам: расход хлора 0,2 дм³/мин, время 120 минут. Установлено, что при расходе хлора 0,2 дм³/мин, с увеличением температуры извлечение ниобия постепенно растет, незначительно изменяясь от 91,4 до 95,6 %. Установлено, что оптимальная температура 750 °С, извлечение ниобия в возгоны при этой температуре составило 95,2 %.

Гидролитическую обработку возгонов, полученных при хлорировании вторичных кеков, проводили следующим образом. Хлоридные возгоны, уловленные в конденсаторе-холодильнике, смывали 1 % раствором HCl. Этот раствор разбавляли водой, затем кипятили его при 100 °С в течение 120 минут. После охлаждения раствор доводили аммиачной водой до значения рН 10, фильтровали, осадок сушили. Извлечение ниобия в осадок составляло 92 %. Состав осадка, полученного гидролизом возгонов от хлорирования, масс. %: 20,2 Nb; 25,8 Ti; 0,7 Fe; 0,86 Al; 0,4 Si; 0,05 Mn.

Таким образом, цель работы была достигнута следующим образом: кек от выщелачивания возгонов ПК смешивали с содой при соотношении 1:1,5 от стехиометрически необходимого, углеродистым восстановителем и подвергали обжигу. Оптимальной температурой спекания было определено 900 °С, время выдержки 1 час. Огарок после обжига выщелачивали 1 % раствором NaOH, промывая на фильтре горячей водой, получая вторичный кек. Вторичный кек гранулировали с углеродистым восстановителем и связующим. Полученные гранулы хлорировали при температуре 750 °С в течение двух часов и расходе хлора 0,2 дм³/мин. Хлоридные возгоны смывали с конденсатора-холодильника 1 % раствором HCl, разбавляли водой и кипятили при 100 °С в течение 120 мин. После охлаждения раствор доводили аммиачной водой до рН 10. Раствор фильтровали, а осадок сушили, получив промпродукт, обогащенный ниобием и титаном.

Исследование по получению синтетического карналлита из растворов выщелачивания отходов

В отходах титано-магниевого производства, наряду с другими металлами, теряются калий и магний со средним содержанием хлоридов калия 50-

60 %, магнезия 25-30 %. В Казахстане не освоены месторождения магнезиевого сырья, поэтому его приходится ввозить из-за рубежа в виде карналлита. АО «УК ТМК» в настоящее время импортирует по достаточно высоким ценам карналлит, представляющий собой двойную соль $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Раствор после выщелачивания возгонов ПК со значением pH 0,5 имел следующий состав, г/дм³: 12,4 Fe; 4,1 Al; 2,5 Mn; 42,0 SO_4^{2-} ; 7,5 K; <0,1 Mg; 3,2 Na. Для получения синтетического карналлита такой раствор необходимо было очистить от железа, алюминия, марганца и иона SO_4^{2-} .

Для удаления иона SO_4^{2-} из полученного раствора при выщелачивании возгонов ПК можно использовать оксид кальция, который из всех реагентов осаждения является самым доступным и дешевым. В растворах от выщелачивания возгонов ПК 5 % раствором серной кислоты содержание иона SO_4^{2-} составляет 42,0 г/дм³. Для связывания такого количества иона SO_4^{2-} нужно добавить на каждый литр раствора 24 г CaO для взаимодействия по реакции: $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$, но так как раствор от выщелачивания возгонов ПК поликомпонентный и при добавлении оксида кальция также повышается pH раствора, добавляли CaO с избытком. Для повышения активности CaO, его предварительно обжигали при 950 °C при выдержке 1 час. На один литр нагретого раствора добавляли обожженный CaO в количестве 80 г. Выщелачивали в течение 180 минут при температуре 100 °C и скорости мешалки 300 об/мин. Затем ставили пульпу на декантацию, осветленный раствор сливали, фильтровали осажденную часть, измеряли pH фильтрата, влажный кек взвешивали и сушили. Был получен раствор следующего состава, г/дм³: 1,2 Fe; 1,1 Al; 3,2 Ca; 0,11 SO_4^{2-} , значение pH 3,05.

Очистка раствора от выщелачивания возгонов ПК обожженным оксидом кальция повышает pH раствора до значений 1,2-3,0, при этом в растворе остаются примесные компоненты железа, марганца и алюминия. Для их полного перевода в осадок необходимо было повысить значение pH до 7,5-8,0. В раствор, очищенный от иона SO_4^{2-} кальцием, вводили обожженный оксид магнезия, который получили из шлама магнезиевого производства. Для этого был выбран шлам карналлитового хлоратора (ШКХ). Химический состав этого шлама магнезиевого производства, масс. %: 2,02 KCl; 1,2 $MgCl_2$; 94,0 MgO; 1,6 NaCl; 0,05 TiO_2 ; 0,1 Fe_2O_3 ; 0,38 Al_2O_3 ; 0,006 MnO; 0,3 CaO; 0,3 SiO_2 . Шлам магнезиевого производства предварительно выщелачивался водой, фильтровался и сушился. Затем полученный кек подвергался обжигу при температуре 950 °C и выдерживался в течение одного часа.

Методика очистки раствора заключалась в следующем: на один литр раствора, нагретого до 100 °C добавляли 200 г обожженного MgO, полученного из магнезиевого шлама ШКХ, время выщелачивания составляло 120 минут. Пульпу отфильтровывали, измеряли значение pH фильтрата. Состав полученного раствора, г/дм³: 14,3 KCl; 1,2 $MgCl_2$; 8,1 NaCl; 0,01 Fe; 0,03 Al; 0,04 Mn; 0,5 Ca; 0,01 SO_4^{2-} , значение pH 7,5. При значениях pH до 7,5 содержание

примесей в очищенном растворе соответствуют предельно допустимым нормам в растворах, идущих на синтез карналлита.

Таким образом, для очистки растворов, полученных от выщелачивания возгонов ПК раствором серной кислоты, были выбраны в качестве реагентов для осаждения примесных компонентов оксид кальция и шлам магниевого производства ШКХ. Сначала раствор обрабатывали обожженной известью при оптимальных условиях: Т:Ж=1:12,5; время выщелачивания 180 мин; температура 100°C; pH раствора 2,5-3. Затем пульпа фильтровалась, отделялся кек, далее фильтрат обрабатывался обожженным кеком магниевого шлама при оптимальных условиях: Т:Ж=1:5; время выщелачивания 120 мин; температура 100°C; pH раствора 6,5-7,5.

Опыт проводили с двумя растворами, первый раствор был получен выщелачиванием 5 % раствором соляной кислоты магниевого шлама ШКХ, состава, г/дм³: 24,4 KCl; 156,0 MgCl₂; 4,33 NaCl, с карналлитовым модулем 0,16. Второй раствор был очищенным раствором от выщелачивания серной кислотой возгонов ПК. Растворы по 0,5 л объединяли, нагревали до 90 °С, высаживали избыточный хлорид натрия, удаляли фильтрацией. Для получения необходимого значения карналлитового модуля добавили 46 г KCl и кристаллизовали карналлит. Было получено 0,18 кг соли, имеющей состав, масс. %: 28,1 KCl; 31,2 MgCl₂; 4,2 NaCl с карналлитовым модулем, равным 0,9. Фазовый анализ показал, что соль состоит из карналлита шестиводного KMgCl₃·6H₂O 36,0 %, двухводного карналлита KMgCl₃·2H₂O 38,4 %, сильвина KCl 21,6 %, галита NaCl 4,0 %. Полученный образец синтетического карналлита соответствовал ГОСТ 16109-70 и по внешнему виду представлял собой кристаллическую соль белого цвета.

Таким образом, был получен синтетический карналлит из очищенных растворов, полученных от выщелачивания возгонов ПК и шлама магниевого производства.

Выводы:

1. Для извлечения ниобия из отходов использовали возгоны пылевой камеры (ПК) титанового хлоратора, а для очистки растворов, полученных от их выщелачивания, применен в качестве реагента для осаждения примесей и синтеза карналлита шлам магниевого производства.

2. Был получен промпродукт, обогащенный по ниобию и титану, состава, масс. %: 20,2 Nb; 25,8 Ti; 0,7 Fe; 0,86 Al; 0,4 Si; 0,05 Mn.

3. Был получен синтетический карналлит следующего состава, масс. %: KCl 28,1; MgCl₂ 31,2; NaCl 4,2; Fe 0,001; SO₄²⁻ 0,01, H₂O 4,95. Полученный образец синтетического карналлита соответствовал ГОСТ 16109-70 и пригоден для производства электролитического магния.

Список литературы

1. Белоножко Н. Д., Погорелов В. И., Татибаев К. К. Новое в теории и практике металлургии цветных и редких металлов. Институт металлургии и обогащения Академии Наук, Алма-Ата, Казахстан, 1988. – С. 154-157.
2. Кудрявский Ю. П. Комплексная переработка возгонов титановых хлораторов. Цветные металлы, Москва, Россия 7. – 1998. – С. 56-58.
3. Baigenzhenov O., Toishybek A., Khabiyev A., Aimbetova, I., & Dagubayeva A. Recovery of niobium from wastes generated in titanium production by cation exchange sorbents. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra*, 318(3), 2021. Pp. 97–103. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.33>
4. Сажин Н. П., Мастерова А. П. Хлорная металлургия редких металлов // Науч. труды Гиредмет, Москва: Металлургия, Россия, 24. – 1969. – С. 5-10.
5. Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. Москва: Наука, Россия, 1966. – 253 с.

УДК 669.21

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ СЕРЕБРА С РЕАГЕНТОМ JIN CHAN ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ

Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Олейникова Т.О., Сагатбек С.
ТОО «КазГидроМедь», г. Караганда, Казахстан

Металлургия золота основана на использовании цианистого процесса, который успешно применяется в мировой практике, обеспечивая получение порядка 80-90 % металла из руд месторождений. Значительную роль цианирование играет и в технологии производства серебра из серебряных и комплексных золотосеребряных руд. Вместе с тем, во всем мире продолжают интенсивные работы по изучению возможностей замены цианидов (относящихся к категории СДЯВ) другими альтернативными растворителями [1-7]. Наиболее известны из них тиомочевина, тиосульфаты натрия и аммония, галлоиды (хлор, бром, йод).

В Китае запатентован новый экологически чистый реагент для выщелачивания золота и серебра. Реагент представляет собой химическую смесь, состоящую из натриевой соли, полимеризованного цианамид натрия, щелочного тиокарбамида и стабилизатора. Он изготовлен из обычных химических материалов, таких как мочевины, каустическая сода, карбонат натрия и сульфид натрия, смешанных с подходящим катализатором [8, 9].

В целях разработки промышленной безопасной технологии выщелачивания серебра с помощью выщелачивающего препарата, вместо традиционного цианирования был использован реагент Jin Chan («Цзинь Чань») и изучены факторы, влияющие на процесс выщелачивания.

Для проведения исследований по выщелачиванию использовали пробу лежалых хвостов обогащения из техногенных минеральных образований хвостохранилища Балхашской обогатительной фабрики (Республика Казахстан). Химический состав пробы отвальных хвостов представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав пробы

Содержание компонентов, %		Содержание компонентов, %	
Cu	0,282	Ag, г/т	0,1
Fe	9,40	As	0,00141
Zn	0,445	Mo	0,009117
Pb	0,099	Sn	н.о.
Al	4,85	Sb	н.о.
S	0,923	Bi	н.о.
P	0,021	Se	н.о.
Si	25,74	Te	0,000983
Ag, г/т	1,72	Cd	0,000396

Содержание основных ценных компонентов составило: меди – 0,282 %, серебра – 1,72 г/т.

Для определения степени окисленности хвостов в различных классах крупности выполнен фазовый анализ меди по классам. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Фазовый анализ меди по классам крупности

Класс, мм	Выход, %	Содержание Cu, %					Распределение Cu, %				
		всего	сульфидные минералы	окисленные минералы			всего	сульфидные минералы	окисленные минералы		
				всего	малахит	хризоколла			всего	малахит	хризоколла
-1+0,5	3,58	0,30	0,25	0,05	0,03	0,02	3,85	3,21	0,64	0,35	0,30
-0,5+0,2	30,57	0,28	0,24	0,04	0,02	0,02	30,70	26,32	4,39	2,19	2,19
-0,2+0,1	34,53	0,24	0,19	0,05	0,03	0,02	29,72	23,53	6,19	3,72	2,48
-0,1+0,071	7,00	0,22	0,18	0,04	0,02	0,02	5,53	4,57	0,95	0,45	0,50
-0,071+0,045	8,18	0,22	0,18	0,04	0,02	0,02	6,45	5,37	1,09	0,50	0,59
-0,045+0	16,14	0,41	0,29	0,12	0,06	0,06	23,74	16,79	6,95	3,47	3,47
Исходная проба	100,0	0,28	0,22	0,06	0,03	0,03	100,0	79,79	20,21	10,68	9,53

Наибольший выход – 65,09 %, имеют классы -0,5+0,1 мм. Содержание шламов крупностью -0,045+0 мм составило 16,14 %. Содержание готового класса -0,071 мм составляет 24,32 %.

Содержание меди по классам крупности -1+0,045 мм изменяется в пределах 0,22-0,30 %, и только в шламовом классе увеличивается до 0,41 %.

Проба на 79,79 % представлена сульфидными минералами, на 20,21 % – окисленными. Окисленные минералы распределены неравномерно, с максимальным содержанием 6,95 % в шламовом классе крупности -0,045+0 мм, что составляет 34,4 % всех окисленных минералов.

В пробе присутствуют цветные металлы, которые образуют цианистые комплексы и, как следствие, повышают расход цианида натрия в процессе выщелачивания серебра. В связи с этим возникает необходимость предварительного удаления этих компонентов из пробы хвостов, что достигается обработкой раствором серной кислоты.

Тесты по изучению влияния концентрации серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$) на извлечение меди в раствор проводили в интервале от 5,0 до 50,0 г/дм³ при комнатной температуре (20 °С), продолжительности выщелачивания 24 часа, отношении Ж:Т = 3:1.

Условия и полученные результаты экспериментов представлены в табл. 3. Принципиальная схема выщелачивания меди и серебра приведена на рис. 1.

Из полученных данных (табл. 3) следует, что при изменении начальной концентрации серной кислоты в интервале от 5,0 до 20,0 г/дм³, извлечение меди в раствор увеличивается с 14,86 до 41,08 %, и далее практически не меняется.

Таблица 3 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение меди в раствор

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	Выход кека, %	Содержание элементов в кеке, %, г/т						Извлечение в раствор, %	
		Cu	Ag, г/т	Fe	Zn	Si	Al	εCu	εFe
5	98,0	0,245	1,72	10,16	0,444	23,9	4,89	14,86	-
8	96,2	0,187	1,79	9,57	0,470	30,7	4,88	36,21	2,06
10	96,4	0,178	1,80	9,48	0,480	23,6	4,82	39,15	2,78
15	97,0	0,175	1,85	9,41	0,416	24,7	4,72	39,80	2,897
20	94,4	0,176	1,78	9,51	0,387	24,5	4,89	41,08	4,495
30	94,4	0,177	1,79	9,18	0,349	25,2	4,85	40,75	7,809
40	93,2	0,178	1,75	8,83	0,320	25,8	4,80	41,17	12,45
50	93,4	0,178	1,74	8,69	0,302	25,8	4,81	41,05	13,65



Рисунок 1 – Принципиальная схема выщелачивания

В результате экспериментов определена оптимальная начальная концентрация серной кислоты – 20,0 г/дм³, при этом извлечение меди в раствор составило 41,08 %. Удельный расход серной кислоты – 29,1 кг/т хвостов.

После обработки отвальных хвостов при оптимальных условиях раствором серной кислоты, пробу использовали для сравнительных исследований по агитационному выщелачиванию: цианидом натрия и реагентом Jin Chan. Химический состав пробы после сернокислотного выщелачивания представлен в таблице 4. Сравнительные тесты по извлечению серебра из хвостов проводили с концентрацией цианида натрия и реагента Jin Chan в интервале 0,5-5,0 г/дм³.

Таблица 4 – Химический состав пробы хвостов

Содержание компонентов, %		Содержание компонентов, %	
Cu	0,176	Al	4,89
Fe	9,51	S	1,109
Zn	0,387	Si	24,5
Pb	0,09	Ag, г/т	1,70

В процессе выщелачивания осуществляли контроль концентрации цианида натрия и реагента Jin Chan, pH раствора, при необходимости производилось добавление реагента. По окончании выщелачивания раствор и кек анализировали на содержание основных элементов. Доизмельчение пробы хвостов проводили в лабораторной шаровой мельнице. Результаты исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты исследований по извлечению серебра

Исследуемый фактор. Условия проведения эксперимента	Jin Chan				NaCN		
	Содержание Ag, г/т, мг/дм ³		Извлече- ние Ag в раствор, %	Содержание Ag, г/т, мг/дм ³		Извлече- ние Ag в раствор, %	
	в кеке	в рас- творе		в кеке	в рас- творе		
Концентрация, г/дм ³	0,5	0,72	0,412	58,155	0,76	0,431	55,831
	1,5	0,58	0,513	66,36	0,63	0,489	63,238
	2,5	0,5	0,546	70,706	0,48	0,613	72,104
	4	0,5	0,502	70,882	0,47	0,569	72,353
	5	0,49	0,511	71,522	0,48	0,536	71,878
Продолжитель- ность, часы	5	1,2	0,167	29,553	1,09	0,211	36,011
	8	0,58	0,4	65,951	0,51	0,425	70,06
	18	0,48	0,509	71,821	0,47	0,531	72,621
	24	0,5	0,546	70,706	0,48	0,613	72,104
Тонина помола. Выход класса -0,045+0 мм, %	16,1	0,5	0,546	70,706	0,48	0,613	72,104
	61	0,46	0,621	73,049	0,44	0,526	74,325
	72	0,47	0,618	72,685	0,43	0,636	74,858

Как следует из табл. 5, минимально-необходимая концентрация реагента Jin Chan и цианида натрия составила 2,5 г/дм³, поэтому дальнейшие

сравнительные тесты по определению кинетики выщелачивания серебра и то-нины помола проводили при указанной концентрации.

При увеличении продолжительности выщелачивания с 5 до 18 часов извлечение серебра в раствор увеличивается: с 36,011 до 72 % – при использовании цианида натрия и с 29,5 до 70,7 % – реагента Jin Chan.

По результатам серии опытов оптимальное время выщелачивания составило 16 часов, т. к. дальнейшее увеличение времени выщелачивания не оказывает существенного влияния на процесс.

Полученные результаты показывают, что извлечение серебра не значительно, с 72,1 до 74,86 %, увеличивается при 72 %-м выходе класса минус 0,045+0 мм.

Таким образом, результаты сравнительных лабораторных исследований по извлечению серебра из отвальных хвостов растворами реагента Jin Chan и цианида натрия в сопоставимых концентрациях (удельный расход составляет 0,9 кг/т хвостов), находятся практически на одном уровне.

Список литературы

1. Панченко А. Ф., Лодейщиков В. В., Хмельницкая О. Д. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра // Цветные металлы. – 2001. – № 5.
2. Лодейщиков В. В. Решение экологических проблем гидрометаллургического производства золота // Информационно-рекламный бюл. «Золотодобыча». Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2004. № 69.
3. Лобанов В. Г., Хабибулина Р. Э., Колмачихина О. Б., Маковская О. Ю. Выбор выщелачивающей системы для извлечения золота из руды месторождения «Быньговское». iPolytech Journal. 2022; 26(4): 688-696. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-688-696>
4. Хабибулина Р. Э., Лобанов В. Г., Колмачихина О. Б., Коновалов М. В., Дружинин Д. И. Извлечение золота из концентратов экологически чистым способом // Современные технологии производства цветных металлов: матер. Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко (г. Екатеринбург, 24 марта 2022 г.). Екатеринбург: Изд-во Уральского университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2022. С. 192-196.
5. Aylmore M. G. and Muir D. M. Thiosulfate leaching of gold- a review. Minerals Engineering, 2001,14(2), 135–174.
6. Breuer P. and Jeffrey. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. Minerals Engineering, 13(10), 1071–1081.
7. Grosse A. C., Dicoski G. W., Shaw M. J. and Haddad P. R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). Hydrometallurgy, 2003, 69(1), 1–21.
8. Lu Chaofei, Dan Xiaoye, Yun Yaxin, Ju Yonghui, Zhang Tao, Wang Yibing, Que Xiaofeng, Kang Jihong. Extraction of gold from concentrates with the environmentally friendly Jin chan leaching agent. Gold, 2014 (5).
9. Beyuo M., Abaka-Wood G. B., Asamoah R. K., Kabenlah A. and Amankwah R. K. A Comparative Study of Sodium Cyanide and Jinchan TM Gold Leaching Reagents: A Case Study at Goldfields Ghana Limited. 4th UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, 2016, pp. 195–199.

ПЕРЕРАБОТКА ТРУДНООБОГАТИМЫХ ОКИСЛЕННЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ГИДРОКСАМАТНОЙ ГРУППЫ

Тусупбекова Т.Ш., Макашева Г.К., Олейникова Т.О., Мансуров Б.Е.
ТОО «КазГидроМедь», г. Караганда, Казахстан

Характерной особенностью практически всех месторождений меди, залегающих близко к поверхности, является наличие окисленных и смешанных руд в верхних горизонтах. На начальных этапах разработки медных месторождений открытым способом окисленные руды добываются в значительном количестве в качестве вскрышных пород и, как правило, складировываются в отвалы, ввиду отсутствия эффективной технологии их переработки. К таким месторождениям относятся Жезказганское, Бошекульское (Казахстан), Кальмакырское (Узбекистан), Удоканское (Россия), Инспирейшн, Анаконда, Лейкшор (США), Кананеа (Мексика), Катанга (Конго), и др [1].

С целью повышения комплексности использования недр и вовлечения в переработку запасов окисленных и смешанных руд Жезказганского месторождения проведены исследования по разработке технологии флотационной переработки указанных руд в условиях существующих обогатительных фабрик.

Исследования проводили на пробе медной руды участка Кресто-Центр Жезказганского месторождения, со средним содержанием меди – 0,86 %, серебра – 7,33 г/т. Фазовый анализ показал, что руда относится к окисленному типу и характеризуется высокой степенью окисленности медных минералов – 77,87 %, из которых 30,38 % составляет хризоколла. Доля сульфидных минералов меди составила 22,13 %.

Основными рудными минералами в пробе материала являются малахит, азурит, хризоколла, борнит, халькозин, ковеллин.

В зависимости от соотношения свободной и связанной меди окисленные медные руды делят на легкофлотируемые – неупорные и труднофлотируемые – упорные. Труднофлотируемые силикаты меди, такие, как хризоколла, не поддаются сульфидизации и при флотации теряются с отвальными хвостами.

В общей практике флотационного обогащения хризоколла и другие силикаты и алюмосиликаты меди (бирюза, элит и др.) при использовании оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей практически не извлекаются.

Известно, что для извлечения хризоколлы возможно применение хелатообразующих реагентов, таких как гидроксаматы и оксимы [2], способных образовывать с ионами цветных металлов прочные комплексы. Гидроксаматы, содержащие в радикале более пяти атомов углерода, способны флоти-

ровать даже хризоколлу — наиболее труднофлотируемый минерал из окисленных соединений меди. К подобным реагентам относятся соединения типа $R_1-C(=O)N(OH)-R_2$ [3-5].

Компанией Solvay (США) для флотации окисленных минералов меди разработан реагент Aero ОХ-100, относящийся к гидроксаматам.

С целью увеличения извлечения в концентрат упорных минеральных образований меди, представленных хризоколлой, проведены лабораторные тестовые опыты с применением реагента Aero ОХ-100.

Опыты проводили по схеме, представленной на рис. 1. Условия лабораторного опыта представлены в табл. 1. Результаты опыта представлены в табл. 2.

Таблица 1 – Условия проведения опыта

Точки подачи реагентов	Время флотации, мин	Расход реагентов, г/т				ОВП, мV
		Na ₂ S	ОХ	Кх	МИБК	
Основная сульфидная флотация	2	40	-	40	50	-
Основная окисленная флотация	6	670	65	65	78	-250
Контрольная флотация	3	180	15	15	5	-250

Таблица 2 – Результаты опыта

Продукты	Выход, %	Содержание Cu, %					Извлечение Cu, %				
		Cu общ.	В т.ч.				Cu общ.	Извлечение по каждой фазе			
			Cu сульф.	Cu окисленная				Cu сульф.	Cu окисленная		
				общ.	в т.ч.				общ.	M	Cr
					M	Cr					
Концентрат основной флотации	8,18	6,41	1,48	4,93	4,16	0,77	60,75	63,38	60,00	83,01	24,02
Концентрат контрольной флотации	1,38	1,61	0,48	1,13	0,46	0,67	2,57	3,47	2,32	1,55	3,53
ΣКонцентрат	9,55	5,72	1,34	4,39	3,63	0,76	63,32	66,85	62,32	84,56	27,55
Хвосты	90,45	0,35	0,07	0,28	0,07	0,21	36,68	33,15	37,68	15,44	72,45
ИТОГО:	100,0	0,86	0,19	0,67	0,41	0,26	100,0	63,38	60,00	83,01	24,02

Анализ результатов флотации и фазового состава продуктов обогащения показывает, что применение реагента гидроксамата позволило достичь извлечения меди в концентрат 63,32 %, в т.ч. из каждой минеральной фазы меди:

из сульфидных минералов – 66,85 %;

из окисленных минералов – 62,32 %.

Выполнен подбор оптимального реагентного режима с использованием ксантогената, аэрофлота, сернистого натрия. Установлена оптимальная крупность измельчения для питания флотации и для доизмельчения хвостов основной флотации.



Рисунок 1 – Схема проведения опыта

По результатам исследований была разработана технологическая схема (рис. 2), включающая отдельное извлечение сульфидных и окисленных медных минералов, позволяющая эффективно перерабатывать смешанные и окисленные руды методом флотационного обогащения. При обогащении руды по разработанной технологии в лабораторных условиях получен кондиционный концентрат. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты лабораторного опыта

Продукт	Выход, %	Содержание		Извлечение, %	
		Cu, %	Ag, г/т	Cu	Ag
Концентрат сульфидной флотации	0,69	29,54	494,93	23,70	46,59
Концентрат окисленной флотации	0,93	37,99	80,08	41,08	10,16
Концентраты	1,62	34,39	256,78	64,77	56,75
Хвосты	98,38	0,31	3,22	35,23	43,25
Исходная руда	100,0	0,86	7,33	100,0	100,0

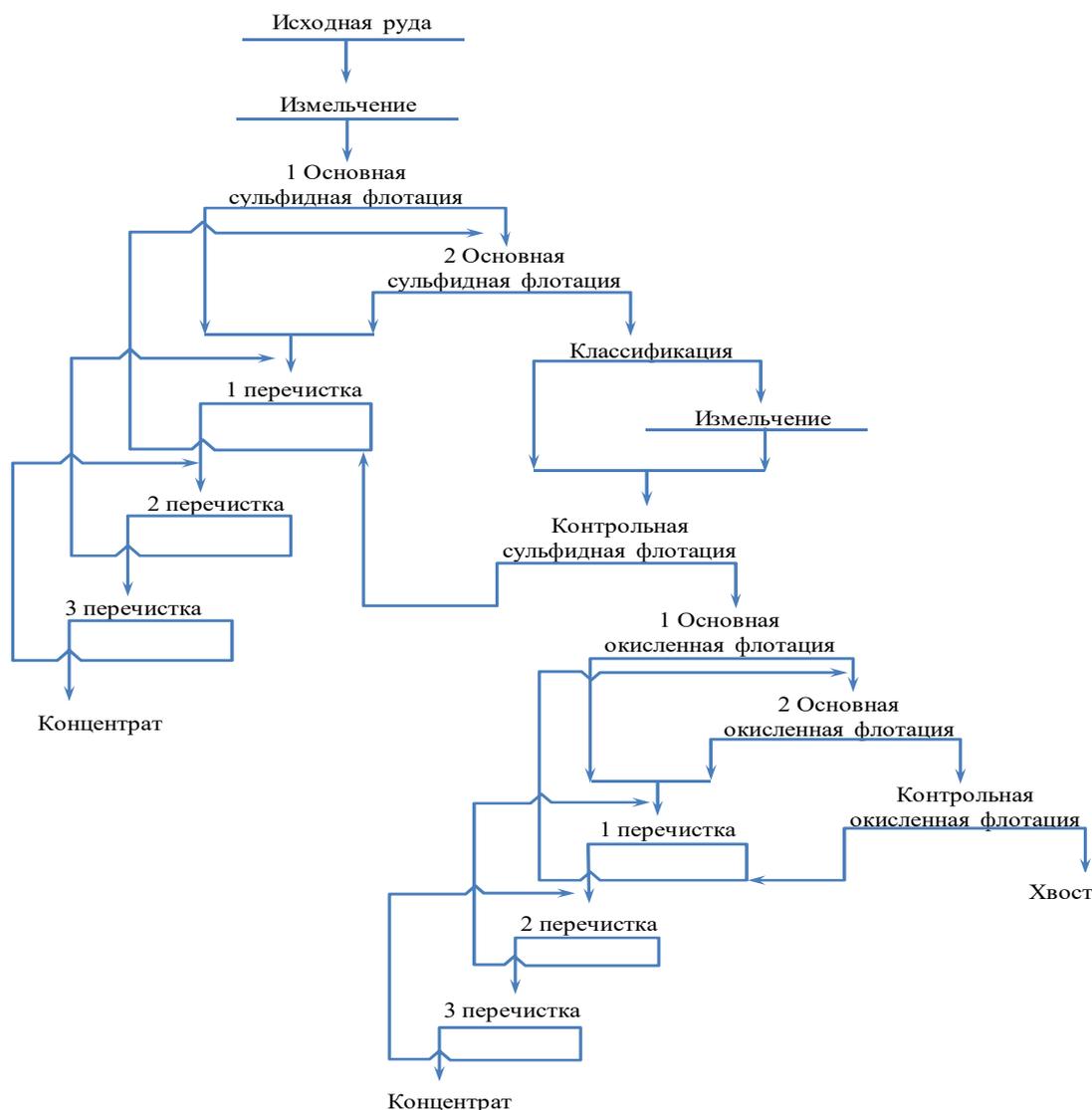


Рисунок 2 – Схема разработанной технологии для переработки окисленных руд Жезказганского месторождения

Использование реагента **гидроксомата** при переработке окисленных руд с высоким содержанием хризоколлы позволяет эффективно перерабатывать окисленные медные руды флотационным методом. При обогащении руды по разработанной технологии получен кондиционный концентрат со следующими характеристиками:

- выход – 1,62 %;
- содержание
 - меди – 34,39 %;
 - серебра – 256,78 г/т;
- извлечение:
 - меди – 64,77 %;
 - серебра – 56,75 %;

Список литературы

- 1 Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990. – 361 с.
- 2 Митрофанов С.И. Селективная флотация. М.: Недра, 1967. – 570 с.
- 3 Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Книга 2. М.: МГТУ, 2005. – 470 с.
- 4 Митрофанова Г.В., Е.В. Черноусенко, Ю.С. Каменова, И.Н. Вишнякова. Опробование комплексообразующего реагента на основе гидроксамовых кислот при флотации минералов переходных металлов // Вестник Кольского научного центра РАН, 2019, №2. – С.95-104.
- 5 Moharram Asadi, Faraz Soltani, Mohammad Reza Tavakoli Mohammadi, Ahmad Khodadadi Darban, Mahmoud Abdollahy. A successful operational initiative in copper oxide flotation: Sequential sulphidisation-flotation technique // Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(2). – PP. 356-359.

УДК 622.765

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ КАРАГАЙЛИНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Макашева Г.К., Шаутонов М.Р.

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

Появившиеся в последние десятилетия техногенные месторождения являются результатом интенсивного развития горнодобывающей и перерабатывающей промышленности. Увеличение объемов добычи полиметаллических руд, обусловлено растущим спросом на металлы, с одной стороны, и резкое сокращение легкодоступных запасов в коренных рудах и, как следствие, снижение промышленных кондиций, с другой, послужили причиной активного вовлечения в переработку техногенных минеральных ресурсов [1]. Причем наибольшие запасы ТМО сосредоточены в хвостохранилищах. Необходимость вовлечения в производство именно хвостов обогащения диктуется следующими обстоятельствами:

- сроки эксплуатации хвостохранилищ ограничены, заполнение многих уже закончено или заканчивается в ближайшие годы;

- хвосты занимают огромные территории и в связи с тем, что представляют собой тонкодисперсный и легкодуваемый материал, являются источником повышенного экологического риска для регионов действия горно-обогатительных комплексов [2].

Проведены научно-исследовательские работы по разработке технологии вторичной переработки лежалых хвостов Карагайлинской обогатитель-

ной фабрики, с получением промпродуктов, пригодных для дальнейшей переработки. Со среднем содержание основных компонентов лежалых хвостов: медь 0,167%; серебро 2,00 г/т, золото 0,22 г/т, цинк 0,157 %, железо 4,62 %. Фазовый анализ показал, что медь в хвостах представлена преимущественно сульфидной формой – на 80,47 %;

Предоставленная проба лежалых хвостов является отходом обогащения на КОФ руд месторождений Космурун, Акбастау, Абыз.

Преобладающим рудным минералом в пробе является пирит, составляющий 74,3 % всей рудной минерализации, учитывая возможную ассоциацию золота с пиритом, пирит является одним из ценных компонентов в пробе.

Второй по значимости ценный компонент – халькопирит, составляет 20 % рудной минерализации. Часто встречается в свободных зернах (67, 2 %), а в 48,3 % сростков является преобладающим минералом, что позволяет отнести его к легкоизвлекаемым компонентам.

Результаты гранулометрического анализа исходных хвостов следует, что наибольший выход имеет класс крупности -0,045+0 мм – 46,97 %, в который распределено основное количество благородных металлов.

С целью наиболее точного определения распределения ценных компонентов решено провести классификацию нижних классов крупности - 0,071+0 мм на анализаторе гранулометрического состава CYCLOSIZER, который используется для классификации тонких частиц различных материалов, в т.ч. микрошламов с размером частиц менее 74 микрон. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты ситового анализа класса крупности -0,071+0 мм, проведенного на «CYCLOSIZER»

Класс крупности, мм	Выход %	Содержание %, г/т*				Распределение металлов, %			
		Cu	Zn	Au*	Ag*	Cu	Zn	Au	Ag
-0,071 + 0,058	2,82	0,33	0,47	0,97	6,7	8,36	6,97	11,42	8,27
-0,058 +0,045	9,35	0,15	0,22	0,28	2,75	12,52	10,65	11,02	11,23
-0,045 +0,032	49,59	0,11	0,17	0,2	2,15	46,74	44,78	40,9	46,62
-0,032 +0,022	11,46	0,09	0,17	0,18	1,9	9,57	10,11	8,55	9,51
-0,022 +0,011	24,89	0,09	0,2	0,25	2,08	21,00	25,66	26,4	22,69
-0,011 +0,008	1,89	0,11	0,18	0,22	2,03	1,81	1,83	1,71	1,68
Итого	100,0	0,11	0,19	0,24	2,29	100,0	100,0	100,0	100,0

Их результатов табл. 1 следует, что наибольшее распределение благородных металлов сосредоточено в классах крупности -0,045 +0,032 мм (золота 40,90 %, серебра 46,62 %) и -0,022 +0,011 мм (золота 26,40 %, серебра 22,6 %).

Наличие в пробе лежалых хвостов тонких шламов (менее 0,01-0,005 мм) ухудшает процесс флотации. Шламы пустой породы могут налипать на поверхность флотируемого минерала, снижая его гидрофобность.

Проведены лабораторные исследования по обогащению хвостов по схеме КОФ для определения возможно достижимых показателей обогащения. Лабораторные исследования проводились без измельчения и с доизмельчением, в открытом цикле.

В табл. 2 приведены сравнительные данные лабораторных исследований, проведенных на исходных и доизмельченных хвостах.

Таблица 2 – Сравнительные данные

Наименование	Исходные хвосты КОФ	Доизмельченные хвосты КОФ	+/-
Выход, %	2,19	2,34	+0,15
Медь			
Извлечение, %	34,00	47,38	+13,38
Содержание в концентрате, %	2,64	3,42	+0,78
Золото			
Извлечение, %	25,09	27,05	+1,96
Содержание в концентрате, г/т	2,55	2,51	-0,04
Серебро			
Извлечение, %	22,19	26,47	+4,28
Содержание в концентрате, г/т	20,36	22,64	+2,28

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что за счет доизмельчения хвостов наибольший прирост по извлечению получен по меди – на 13,38 %; также значительный прирост получен по извлечению золота – на 1,96 %; и серебра - на 4,28 %.

Входе исследований по обогащению определены оптимальные условия и реагентный режим флотации. На основании полученных результатов в серии открытых опытов выбран оптимальный режим для постановки заключительного опыта (по принципу непрерывного процесса).

Опыт в замкнутом цикле воспроизведен по выбранной схеме обогащения, приведенной на рис. 1. Условия проведения опыта указаны в табл. 3. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 3 – Условия проведения опыта

Операция	pH	Время, мин	Расход реагентов, г/т			
			Сода	Na ₂ S	Kx	ОПСБ
Измельчение, -0,071 мм – 75%	-	-	-	-	-	-
Основная флотация	9,0	10	1100	30	60	30
Контрольная флотация	9,0	5	300	-	30	5
Оттирка	9,0	15	-	-	-	-
1 перечистка	9,0	8	200	-	-	-
2 перечистка	9,0	4	100	-	-	-

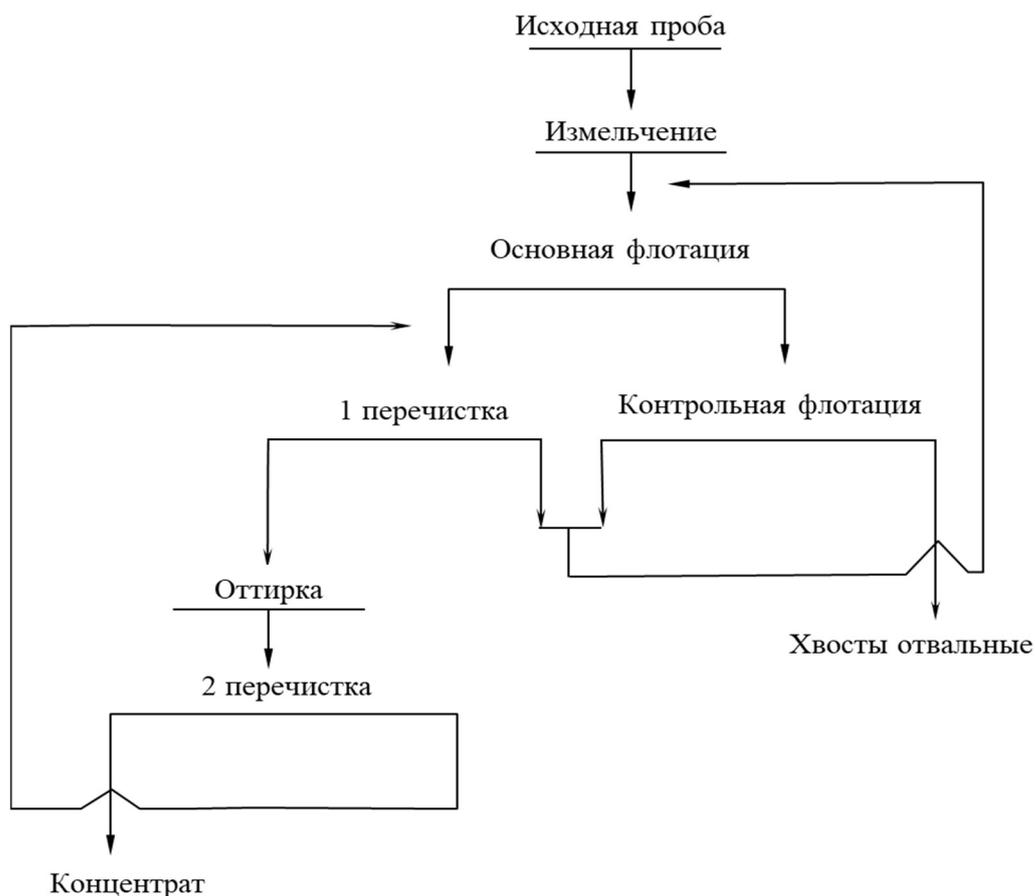


Рисунок 1 – Рекомендуемая технологическая схема флотации

Таблица 4 – Результаты замкнутого опыта

Продукт	Выход, %	Содержание, %, г/т			Извлечение, %		
		Cu	Au*	Ag*	Cu	Au	Ag
Концентрат	5,48	2,35	2,49	24,15	76,12	62,03	66,21
Хвосты	94,52	0,04	0,09	0,71	23,88	37,97	33,79
Исходная руда	100	0,17	0,22	2,00	100,0	100,0	100,0

При обогащении хвостов по разработанной технологической схеме и подобранному реагентному режиму получен концентрат со следующими показателями:

- выход - 5,48 %;
- содержание:
 - меди - 2,35 %;
 - золота - 2,49 г/т;
 - серебра - 24,15 г/т.

- извлечение:
 - меди -76,12%;
 - золота - 62,03 %;
 - серебра - 66,21 %.

Список литературы

1. Прокопьев С.А., Гладкочуб Д.П., Шульгина М.Е., Прокопьев Е.С., Технологические исследования по переработке лежалых и текущих хвостов золотоизвлекательной фабрики «Высочайший» (Иркутская область, г. Бодайбо) // Серия «Науки о Земле» 2017. Т. 22. С. 92–103.
2. Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана: справочник. - Алматы, 2000. - 122 с.
3. Robert J. Collins, Richard H. Miller. Utilization of mining and mineral processing wastes in the United States // Mineral sand the Environment. - 1979. - Vol.1, Iss. 1. - P. 8-19.
4. Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 352 с.
5. Квитка В.В., Кушакова Л.Б., Яковлева Е.П. Переработка лежалых хвостов обогатительных фабрик Восточного Казахстана // Горн. журн. 2001. № 9. С. 57—61

УДК 662.7

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИССЛЕДУЕМОЙ РУДЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Акказина Н.Т.

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

Анализ подготовленности месторождений редкоземельных элементов к промышленному освоению в Казахстане показывает, что одним из перспективных является месторождение «Кундыбай», которое расположено в Костанайской области [1].

Самым распространенным металлом на месторождении является иттрий – 39,3 %, на втором месте церий – 20,6 %. На третьем и четвертом соответственно лантан – 11,9 %, неодим 11,3 %. Количество оксидов средних лантаноидов – 2,45 %. Больше половины запасов месторождения (53,15 %) составляют оксиды иттрия и средних и тяжёлых лантаноидов, что является одной из главных особенностей данного месторождения.

Глинистые минералы коры выветривания месторождения «Кундыбай» являются одними из главных носителей редкоземельных элементов. Особо следует отметить наиболее важные и ценные отличия технологических свойств Кундыбайских руд по сравнению с рудами других месторождений ближнего зарубежья: отсутствие радиоактивности в рудах и, соответственно,

в получаемых товарных продуктах; рыхлый песчано-глинистый гранулометрический состав руд, что позволяет частично исключить дорогостоящие операции их дробления и измельчения; необычный состав лантаноидов в рудах с содержанием дефицитного иттрия, европия и других тяжелых лантаноидов.

Распределение содержаний суммы РЗЭ по классам крупности по нашим исследованиям имеет неравномерный характер. При этом наименьшее содержание Σ РЗЭ наблюдается в самых крупных классах и наиболее высокие содержания в тонких классах крупности. Так содержание Σ РЗЭ в классе крупностью 80-40 мм составило 22,055 г/т, а в классах крупностью 0,02-0,01 мм и 0,01-0,05 мм соответственно составило 609,981 г/т и 821,597 г/т. При этом общий выход данных классов крупности составил 31,49 % со средним содержанием Σ РЗЭ 694,318 г/т и общим извлечением Σ РЗЭ 68,229 %. Это позволяет утверждать, что большая часть РЗЭ концентрируется в классе крупности 0,02 – 0,005 мм.

Выход самого тонкого класса крупности менее 5 мкм составил всего 1,14 %. Однако в данном классе крупности наблюдается наиболее высокое содержание Σ РЗЭ, которое составило 890,639 г/т при извлечении РЗЭ 3,168 %. Средневзвешенное содержание Σ РЗЭ в пробе руды исходной крупности составило 320 г/т.

Содержание шламистой фракции более 30 % от руды позволяет сделать вывод, что данную руду невозможно подвергать процессам обогащения без предварительной дешламации данного продукта.

Следует отметить, что указанный шлам относится к первичному шламу. Образование первичных шламов зависит от природы рассматриваемого полезного ископаемого: минералогических особенностей ископаемых, наличия в них глин, первичных окислов, хрупких минеральных компонентов и т. п. [2].

Для обесшламливания руд и продуктов обогащения в КазНИТУ имени К. И. Сатпаева разработан и изготовлен аппарат под названием «Аэрогидродешламатор» (АГД), позволяющий вывести из процесса до 90 % тонкого глинисто-шламистого материала крупностью минус 2 мм (рис. 1).

Конструктивно аппарат находится между известными камерным гидравлическим классификатором и вертикальным пластинчатым сгустителем. В отличие от первого в нем отсутствуют электрические мешалки, вместо них перемешивание осуществляется подачей воздуха, и заложен другой принцип регулирования выхода крупных классов. От вертикального пластинчатого сгустителя разработанный дешламатор отличается возможностью регулирования скорости восходящего потока за счет угла наклона перегородок и зазора между днищем аппарата и подвижными перегородками (шиберами), а также высоты и наклона сливного порога.

Принцип действия АГД (рис. 1) следующий. Минеральные частицы в АГД поступают с ускорением из центробежного аппарата, ударяются о перегородку (гидроудар) и в струе восходящего воздушно-водяного потока промываются и классифицируются по удельному весу и размеру.

При движении потока по дешламатору его скорость падает, и в разных камерах образуются классы уменьшающейся крупности. Выпуск осевшего материала (песков) производится из конусной насадки через периодически открывающийся клапан. Крупность классов регулируется зазором подвижных перегородок, высотой и наклоном сливного порога, и количеством подаваемого воздуха.

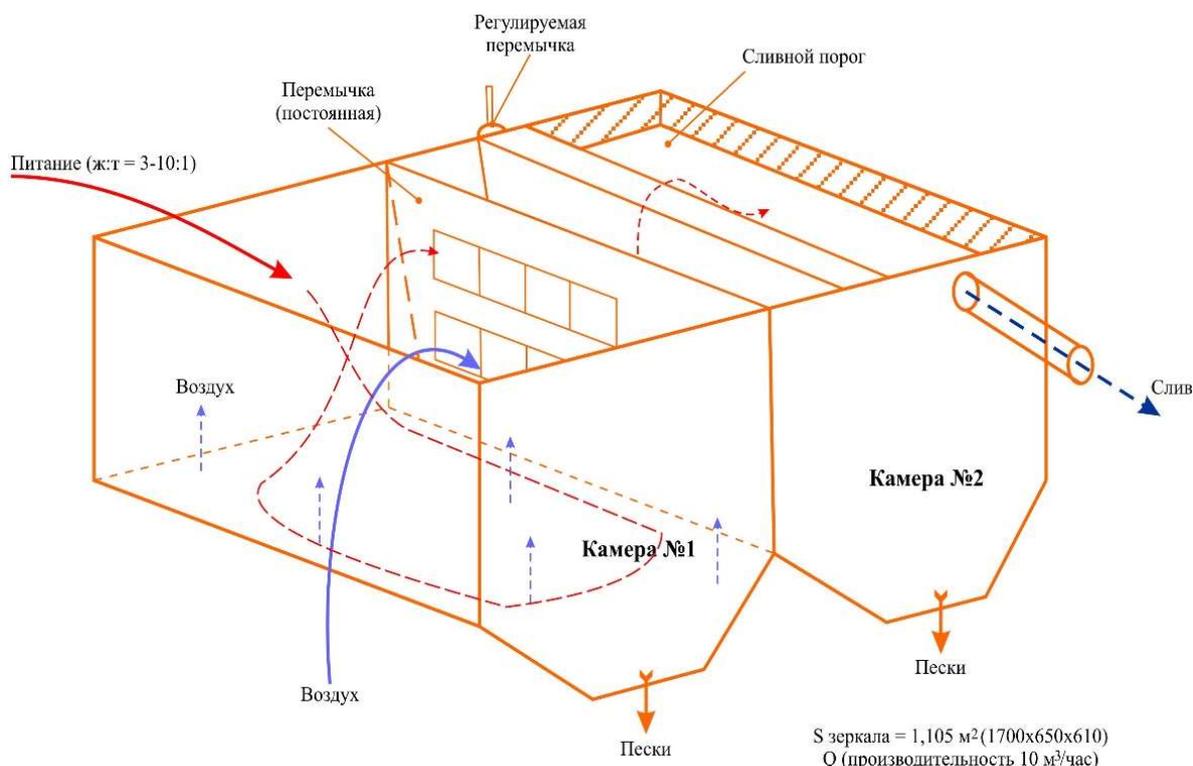


Рисунок 1 – Схема аэрогидродешламатора (АГД)

В отличие от существующих гидроклассификаторов, в АГД положительную роль играет воздух. Введением пузырьков воздуха мы снижаем упругость водяных струй (потока). Водовоздушная струя вследствие пониженной упругости практически не влияет на глубину проникновения и радиус действия. Это имеет большое значение еще и потому, что не происходит истирание дисперсных минералов, например, ярозита, барита, гидрослюд и каолинита.

Далее в задачу наших исследований входило разработать такой гравитационный аппарат (дешламатор), который бы отличался простотой конструкции, удобством в эксплуатации и эффективностью выделения шламистых продуктов, особенно глинистых минералов, преобладающих в составе редкоземельных руд коры выветривания. В связи с этим была проведена большая подготовительная работа по изучению аналогичных аппаратов, были выбраны отдельные их элементы и узлы, и испытаны на различных по составу глинистых рудах. На основе результатов испытаний был разработан наиболее оптимальный вариант – опытный образец промышленного ультразвукового

аэрогидродешламатора (УАГД) без электрических приводов и без подачи дополнительной воды.

Устройство разработанного аппарата иллюстрируется на рис. 2. Процесс дешламации исходного сырья осуществляется последовательно в отдельных камерах ультразвукового аэрогидродешламатора. В турбулентном противотоке воздушных и водяных струй (камера 1) осуществляется выделение из пульпы грубых сростков и тяжелых минералов, затем в камере 2 за счет ультразвуковой активации ламинарного потока пульпы происходит разделение тонких и тонкодисперсных частиц. Гидравлическая классификация в аппарате осуществляется в непрерывных попеременно нисходящих, восходящих, криволинейно текущих потоках и происходит от крупного к мелкому классу.

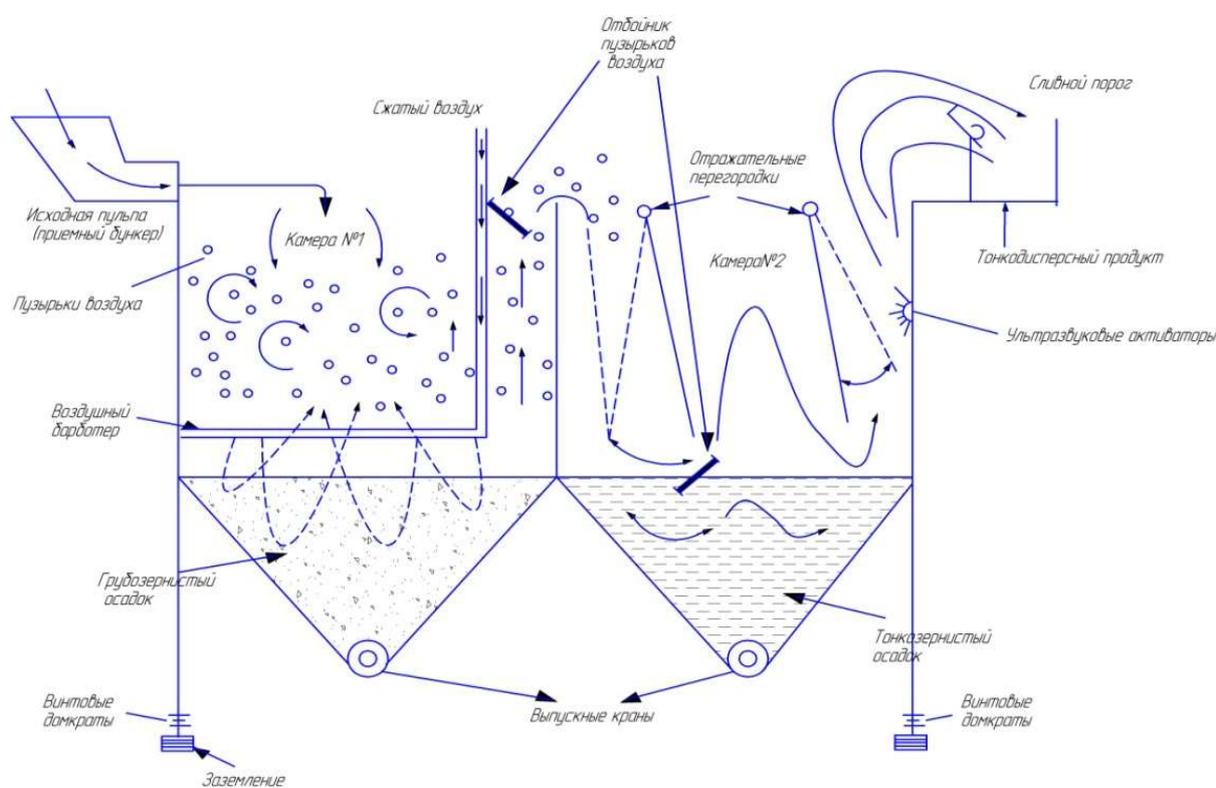


Рисунок 2 – Схема ультразвукового аэрогидродешламатора

В первой камере большое значение имеет размер и плотность разделяемых частиц, во второй камере главным является размер и форма частиц и характер их строения, в сливе – размер частиц. За счет аэрации пульпы в первой камере происходит минерализация пузырьков воздуха, закрепление на них тонкодисперсных шламистых (глинистых) частиц при движении пузырька снизу вверх и падении частицы вниз. Во второй камере ультразвуковая активация разрушает пузырьки воздуха и вскрывает («очищает») зерна от пленок и корок других минералов, выполняет тонкую дезинтеграцию (1-10 мкм) минеральной взвеси и способствует осаждению более крупных зерен. В слив

дешламатора поступает тонко дезинтегрированный, очищенный (облагороженный) материал, пригодный для гидрOMETаллургической переработки и гравитационно-флотационного обогащения.

Перемешивание пульпы и разделение твердых частиц осуществляется барботированием, т. е. пропусканием через пульпу мелких пузырьков воздуха. Для этого в первой камере установлен воздушный барботер, представляющий собой три горизонтально расположенные скрепленные между собой трубы ($d = 21$ мм) с 56 отверстиями ($d = 1$ мм) в нижней части каждой. Воздух из отверстий преодолевает одинаковое гидравлическое сопротивление и равномерно выходит из отверстий, что способствует лучшему перемешиванию осадка в конической воронке, а нижнее расположение отверстий предохраняет их от засорения песком. Воздух подается под давлением. Частицы плохо смачиваемых водой минералов (сера, тальк, графит, сульфиды, в ряде случаев самородные металлы) прилипают к пузырькам воздуха и всплывают вместе с ними на поверхность пульпы. Хорошо смачиваемые водой частицы, окруженные прочной гидратной оболочкой, не прилипают к пузырькам воздуха и остаются в водной среде.

Техническая характеристика УАГД:

Диаметр сливного порога, мм	- 150
Площадь зеркала, м ²	- 1,1
Рабочий объём камер, м ³	- 0,67
Производительность, т/ч	- 1,5-4,0
Расход воздуха, м ³ /ч	- 2-4
Габаритные размеры	
длина	- 1700 мм
ширина	- 650 мм
высота	- 1200 мм
Масса, т	- 0,12

Компрессор электрический

Напряжение, В	- 220
Частота, Гц	- 50
Мощность, кВт	- 1,8
Скорость холостого хода, об/мин	- 2850
Объём ресивера, л	- 24/50
Производительность, л/мин	- 206/226
Максимальное давление на выходе, бар (Па)	- 8 (800000)

Ультразвуковое устройство «Ультратон»

(модель МС – 2000 м, ГОСТ РМЭК 335-94)

Напряжение, В	- 220
Частота, Гц: - питающей сети	- 50
- ультразвукового устройства	- (17,5-19,3)×10 ³

Следует отметить, что добавление в пульпу реагентов-вспенивателей (сосновое масло и др.) обеспечивает устойчивость и длительность существования в пульпе пузырьков воздуха.

Выпуск осевшего осадка осуществляется с помощью шаровых кранов, расположенных в конических днищах камер, слив отправляется через сливной порог, через который удаляются шламы. Обесшламливание в УАГД производится по граничной крупности 0,04 мм.

Предварительные испытания аппарата АГД показали высокую его эффективность и позволили удалить из глинистой руды коры выветривания 95 % шламистых фракций крупностью менее 0,05 мм.

Проведены испытания по совершенствованию технологического режима работы разработанного ультразвукового аэрогидродешламатора. Проводились испытания по подбору оптимальной частоты ультразвуковых колебаний с целью повышения эффективности процесса диспергирования глинистых составляющих исследуемой руды.

Как показали лабораторные исследования, повышение частоты ультразвуковых колебаний с 17,5 до 19,3 кГц позволяет повысить на 10 % удаление глинистой составляющей из второй камеры дешламатора и тем самым обогатить зернистую часть в первой камере.

Дополнительная установка ультразвукового устройства в первой камере дешламатора под воздушным барботёром позволяет эффективно очищать зернистую часть от различных покрытий, что способствует лучшей флотированности исследуемой руды.

Список литературы

1. Бекжанов Г. Р., Раденко Н. Л., Иванов Л. Б., Ниязов А. Р. Редкие земли Казахстана // Геология и охрана недр. – Алматы, 2008. – №3(28). – С. 40-48.

2. Классен В. И., Недоговоров Д. И., Дебердеев И. Х. Шламы во флотационном процессе. – М.: Недра, 1969. – 245 с.

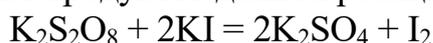
ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ KI И ФЕНОЛА ПЕРСУЛЬФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ FeSO₄*

Малышев А.Н., Меньшиков С.Ю.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

**Исследование проведено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).*

Реакции взаимодействия иодид – иона и фенола с насыщенным раствором персульфата были использованы для изучения каталитических свойств сульфата железа условиях, которые ранее уже применялись в реакции окисления KI и скипидара в присутствии сульфата меди [1]. Кинетику взаимодействия иодид иона с окислителем изучали спектрофотометрически в течение 3 минут по увеличению концентрации накопления элементарного йода, образующегося в качестве одного из продуктов данной реакции (рис. 1).



Кинетику взаимодействия фенола в водно-этанольной смеси с персульфатом изучали газохроматографически с использованием хроматографа Shimadzu GC-2030 с пламенно-ионизационным детектором по уменьшению концентрации фенола и этанола, отбирая аликвоты из реакционной смеси через 5, 15, 30, 60 и 120 минут. Накопление продуктов окисления последней реакции в режиме реального времени можно было также наблюдать спектрофотометрически по увеличению оптической плотности реакционного раствора (рис. 2).

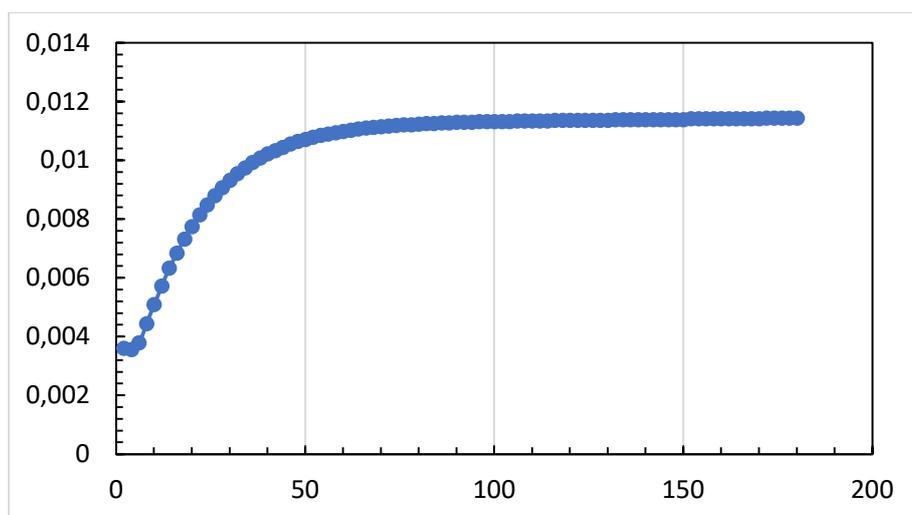


Рисунок 1 – Зависимость накопления концентрации I₂ от t (секунды) при 40 °C в присутствии FeSO₄ (0,5 мл K₂S₂O₈)

Концентрацию йода в окрашенном в коричневый цвет водном растворе определяют напрямую без добавления крахмала, используя специальный датчик оптической плотности, входящий в комплект лаборатории *L*-микро [2], изменяя при этом только объем добавляемого раствора персульфата.

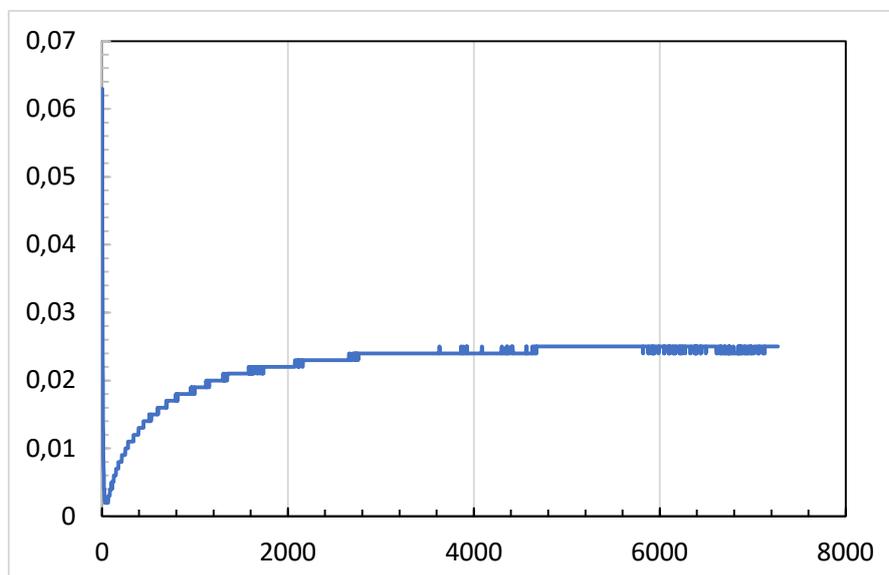


Рисунок 2 – Зависимость оптической плотности от t (секунды) при окислении фенола в водно-этанольной смеси персульфатом при 40 °С в присутствии FeSO₄ (0,5 мл K₂S₂O₈)

После пересчета значений датчика оптической плотности на концентрацию йода были получены кинетические зависимости накопления йода от времени. Несмотря на то, что процесс накопления I₂ при взаимодействии KI и K₂S₂O₈ изучается колориметрически, он вполне удовлетворительно описывается уравнением $C = a(1 - e^{-kt})$. Где C - концентрация I₂, k – константа скорости, t – время.

В процессе окисления фенола в водно-этанольной смеси были выявлены неидентифицированные продукты реакции, которые в дальнейшем будут определяться на масс-спектрометрическом детекторе

Условия хроматографирования для анализа фенола и этанола: газовый хроматограф Shimadzu GC-2030 с ПИД, GsBP-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 μm); температура в инжекторе 225 °С и детекторе 260 °С; анализ проводился в режиме программирования температуры термостата – начальная температура - 50 °С (5 мин) с увеличением температуры до 250 °С со скоростью 10 °С в минуту. Газ-носитель - N₂.

При данной программе определено время удерживания фенола – 18,07 мин, этанола – 2,27 мин. Фенол и этанол являлись ключевыми веществами в работе, в связи с чем времена удерживания других соединений не представлены. В качестве примера приведены кинетические кривые расходования фенола (рис. 3) и этанола (рис. 4) в координатах площадь пика соответствующего вещества / время в минутах.

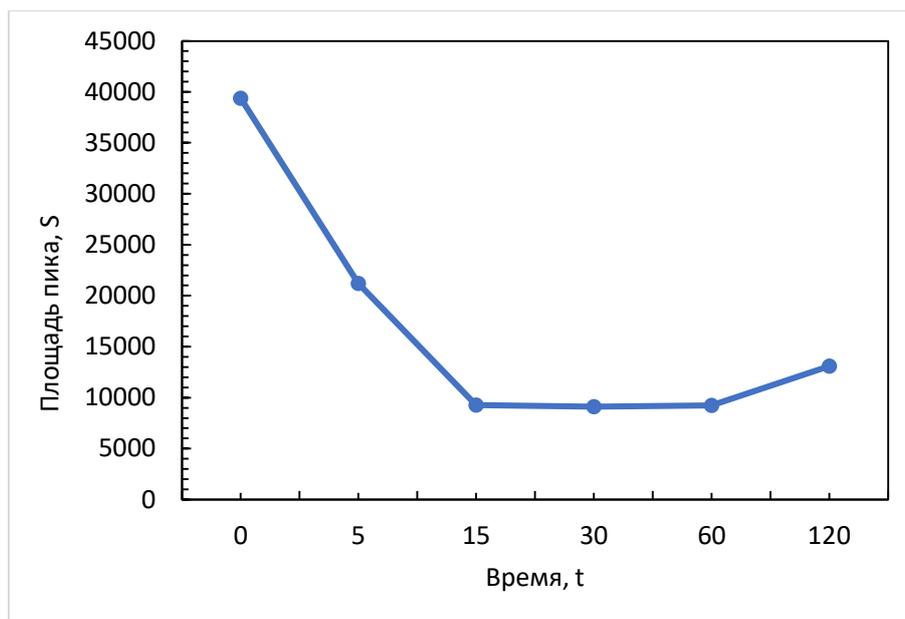


Рисунок 3 – Кинетическая кривая расщедования фенола при окислении персульфатом в присутствии FeSO_4 по данным ГЖХ ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$)

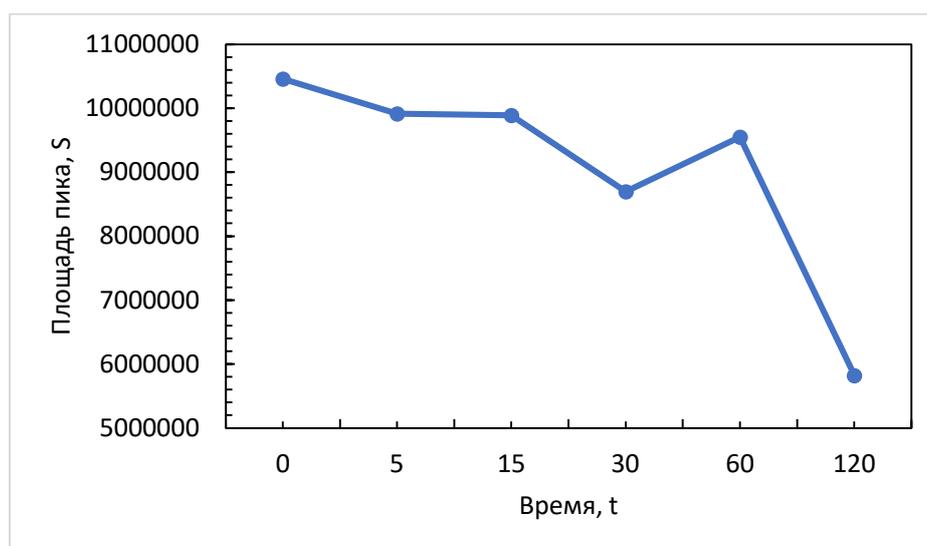


Рисунок 4 – Кинетическая кривая расщедования этанола при окислении персульфатом в присутствии FeSO_4 по данным ГЖХ ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$)

Список литературы

1. Малышев А. Н., Меньшиков С.Ю. Жидкофазное окисление КI и скипидара персульфатом в CH_3COOH // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVII МНТК, проводимой в рамках XX Уральской горнопромышленной декады- Екатеринбург: Изд-во “Форт Диалог-Исеть”, 2022. С.184-186.

2. Жилин Д.М. Общая химия. Практикум L-микро: руководство для студентов. - М.: МГИУ, 2006. - 322 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ОФ АО «СВЯТОГОР»

Медяник Н. Л., Смирнова А. В., Бессонова Ю.А.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

В настоящее время переработка титаномагнетитов и продуктов их обогащения традиционно осуществляется двумя способами: гидро- и пирометаллургическим. Известные технологии направлены на извлечение двух компонентов — железа и ванадия, в то время как титан не извлекается и переводится в титановый шлак.

Наиболее перспективным методом извлечения ценных компонентов из титаномагнетитовых руд и их концентратов является химическое воздействие и селективное разделение, сводящееся к процессам выщелачивания [1]. Очевидно, что в данном случае химический подход к процессу извлечения ценных компонентов является важным и необходимым, поскольку ванадий, вследствие изоморфного замещения некоторых двух-, трех- и четырехвалентных катионов на катионы V^{+3} связан внутри титаномагнетитовой матрицы на молекулярном уровне [2-3], а титановый минерал ильменит является тонковкрапленным и традиционными механическими способами обогащения не извлекается [4].

На Красноуральской обогатительной фабрике АО «Святогор» перерабатывают титаномагнетитовые руды Волковского месторождения с получением железного концентрата, содержащего в своем составе такие ценные компоненты, как $Fe_{\text{общ}}$ – 58,50%, ванадий и титан в пересчете на оксиды V_2O_5 – 1,37%, TiO_2 – 5,64%.

Таким образом, целью работы являлось изучение первого этапа химической переработки железного концентрата АО «Святогор» - кислотное выщелачивание.

Для проведения процессов выщелачивания использовались соляная и серная кислоты. Концентрация кислот в эксперименте варьировалась от 10 до 30 %. В рабочий раствор выщелачивания вводилась навеска концентрата при соотношении Ж:Т на уровне 10:1. Температура раствора выщелачивания в первой части эксперимента поддерживалась на уровне 60-65 °С, во второй части эксперимента температура была увеличена до 92-98 °С.

Осадок, полученный после фильтрования растворов выщелачивания, анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре «ARLQUANT'X».

Результаты выделения в раствор ценных компонентов в зависимости от концентрации кислот представлены на рис. 1-3.

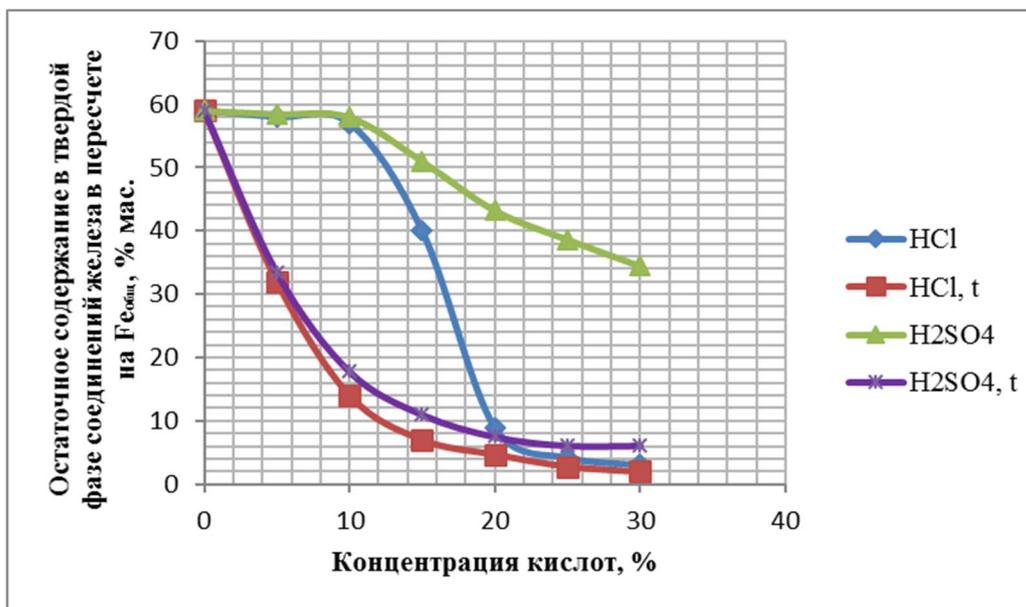


Рисунок 1 – Влияние концентрации соляной и серной кислот на содержание соединений железа в твердой фазе в пересчете на $Fe_{общ}$ после выщелачивания при температурах 60-65 °C и 92-98 °C соответственно

Представленные на рисунке все кривые имеют тенденцию на убывание, что говорит о переводе железа из твердой фазы концентрата в раствор. Кривая «HCl, t» располагается ниже остальных, что свидетельствует о достижении наилучшего результата процесса выщелачивания железа при использовании соляной кислоты при $t = 92-98$ °C.

На рис. 2 показано влияние концентрации кислот на извлечение соединений ванадия в твердой фазе кека в пересчете на V_2O_5 .

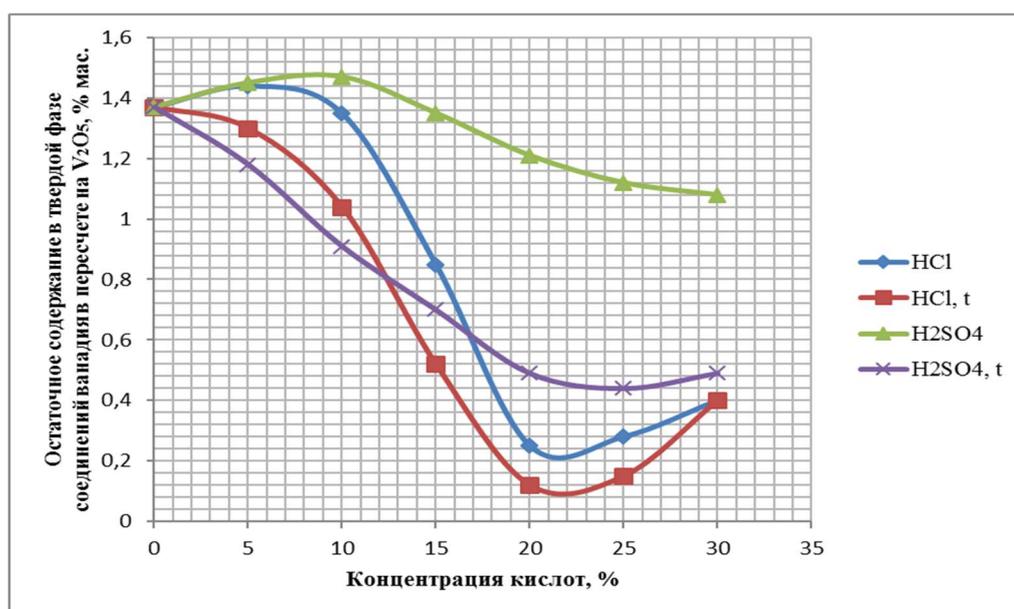


Рисунок 2 – Влияние концентрации соляной и серной кислот на содержание соединений ванадия в твердой фазе в пересчете на V_2O_5 после выщелачивания при температурах 60-65 °C и 92-98 °C соответственно

Согласно рис. 2 кривые (за исключением кривой «H₂SO₄») имеют экстремальный характер с минимумом при концентрации кислот 20%. Убывающая ветвь соответствует процессу перевода соединений ванадия в раствор, причем лучший результат достигается при действии на концентрат 20 %-ой соляной кислоты при температуре 92-98 °С. Повышение температуры больше 98 °С нецелесообразно применять из-за начала активного протекания процесса горячего гидролиза, в результате которого происходит соосаждение соединений ванадия из раствора в твердую фазу.

При более высокой концентрации кислоты происходит переход в раствор не только железа и ванадия, но и других сопутствующих элементов, содержащихся в рудном материале железного концентрата [3, 5-6].

Применение серной кислоты не позволяет в полной мере вскрывать минеральные частицы, содержащие ванадий – железо и тем самым переводить большее количество ценных компонентов из полиметаллической матрицы в раствор [5].

На рис. 3 показано влияние концентрации кислот на содержание соединений титана в пересчете на TiO₂ в твердой фазе кека.

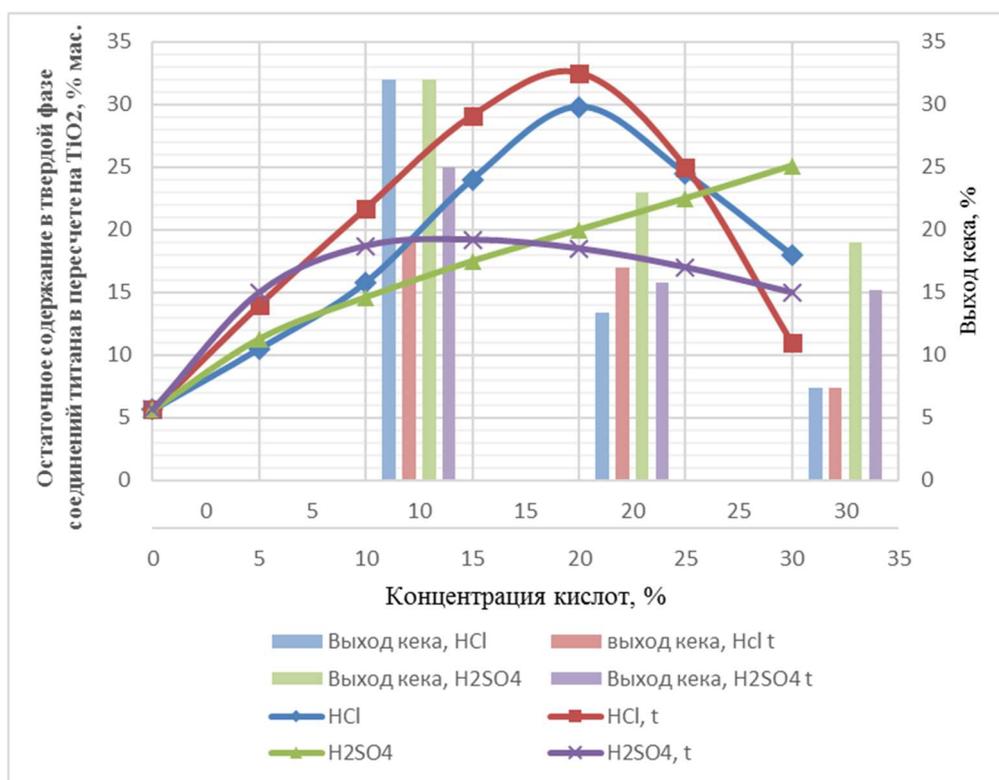


Рисунок 3 – Влияние концентрации соляной и серной кислот на содержание соединений титана в твердой фазе в пересчете на TiO₂ и на выход кека после выщелачивания при температурах 60-65 °С и 92-98 °С соответственно

Кривые имеют экстремальный характер (за исключением кривой «H₂SO₄») с максимумом при концентрации кислот 20 %, что свидетельствует

о накоплении соединений титана в твердой фазе. При более высоких концентрациях кислот происходит переход соединений титана в раствор. Результаты эксперимента, представленные на графике, позволяют сделать вывод, что при концентрации минеральных кислот, не превышающей 20 %, титан индифферентен к соляной и серной кислотам и концентрируется в твердую фазу - кека. Причем лучшие результаты достигаются при использовании 20 %-ой и $t = 92-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривая «HCl, t». Постоянное возрастание кривой «H₂SO₄, t» может быть объяснено тем, что при температуре 60-65 °С соединения титана пассивируются серной кислотой.

Из гистограммы также видно, что с увеличением концентрации кислот более 20 % выход кека уменьшается, следовательно, титан переходит в раствор. Наименьший выход кека наблюдается при использовании 30%-ой соляной кислоты (7,4%).

Результаты эксперимента по выщелачиванию ценных компонентов из железного концентрата соляной и серной кислотами при температурах 60-65 °С и 92-98 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты эксперимента по выщелачиванию железного концентрата

Выщелачивающий реагент	HCl			H ₂ SO ₄		
Концентрация, %	10	20	30	10	20	30
Температура проведения процесса, °С	60-65					
Извлечение железа в раствор, %	68,82	97,97	99,74	68,27	83,02	88,83
Извлечение ванадия (V ₂ O ₅) в раствор, %	68,47	97,55	97,84	65,66	79,69	85,02
Извлечение титана (TiO ₂) в кека, %	89,59	70,80	23,62	82,95	81,56	84,56
Температура проведения процесса, °С	92-98					
Извлечение железа в раствор, %	95,12	98,44	99,75	94,10	98,29	98,67
Извлечение ванадия (V ₂ O ₅) в раствор, %	85,58	98,51	98,06	83,39	94,35	88,02
Извлечение титана (TiO ₂) в кека, %	70,74	97,96	14,43	82,89	51,82	40,43

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что лучший результат по полноте извлечения железа в раствор достигается при использовании 30%-ой соляной кислоты как выщелачивающего реагента; ванадий же наиболее полно переходит в раствор при использовании 20%-ой соляной кислоты и температуре 92-98 °С. Титан максимально концентрируется в твердой фазе кека при использовании 10%-ой соляной кислоты при температуре 60-65 °С, однако при этих условиях наблюдаются низкие показатели извлечения железа и ванадия в раствор. Таким образом, считаем, что в своей совокупности оптимальные результаты извлечения железа и ванадия

в раствор, а титана в кеке можно достигнуть, применяя в качестве выщелачивающего реагента 20%-ую соляную кислоту при температуре 92-98 °С. Соблюдение данных условий позволяет выделить до 98,44 % железа и до 98,51 % ванадия в продуктивный раствор, а титан сконцентрировать в кеке – 97,96 %.

Последующие стадии химического обогащения предусматривают селективное выделение из продуктивных растворов железа методом электролиза, ванадия – флотоэкстракцией, а из титана получаем TiO_2 [7].

Список литературы

1. Медяник Н.Л. Комплексная переработка железного концентрата титаномагнетитовой руды селективным разделением и концентрированием железа, ванадия и титана химическими методами / Н. Л. Медяник, А. В. Смирнова, Л. Г. Коляда, Ю. А. Бессонова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2022. – Т. 20. – № 3. – С. 5-12.

2. Алекторов Р.В., Дмитриев А.Н., Витькина Г.Ю. Исследование и совершенствование технологии переработки титаномагнетитового концентрата Гусевогорского месторождения текущего производства // Физико-химические основы металлургических процессов: Международная научная конференция, имени академика А.М. Самарина, Москва, 25–28 ноября 2019 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 2019. – С. 65.

3. Rorie G. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources / G. Rorie, N. Aleksandar // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 146. - P. 106.

4. Бузмаков В.Н. Оценка влияния минерального состава рудных тел титаномагнетитов Гусевогорского месторождения на концентрацию ванадия в продуктах их переработки /В.Н. Бузмаков, Ю.В. Володина // Известия Уральского государственного горного университета. – 2020. – № 3(59). – С. 62-68.

5. Фомина Д. Д. Рассмотрение процессов выщелачивания соединений ванадия после переработки химических отходов в производстве пятиоксида ванадия с использованием серной и азотной кислот / Д. Д. Фомина, Н. Ф. Данилов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 2. – С. 77-93.

6. Смирнова, А. В. Изучение возможности комплексной переработки железного концентрата титаномагнетитовых и меднотитаномагнетитовых руд / А. В. Смирнова, Н. Л. Медяник, Д. П. Горбулина // Современные достижения университетских научных школ: сборник докладов национальной научной школы-конференции, Магнитогорск, 25–26 ноября 2021 года. Том Выпуск 6. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2021. – С. 156-161.

7. Малдыбаев Г.К. Влияние типа кислоты на структуру диоксида титана / Г.К. Малдыбаев, М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова // Промышленность Казахстана - №2 (103). - 2018. С. 28-31.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВОЙ ПЫЛИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА*

Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований в 2022-2023 годах, соглашение номер 22-27-20068*

Графит является материалом, широко востребованным в настоящее время в производстве высокотехнологичных материалов. Развитие данного сектора промышленности зависит в том числе и от состояния сырьевой базы графита в стране. Источниками получения графита являются графитовые руды и искусственный графит, при этом ожидается значительное увеличение доли потребления натурального графита. Наиболее ценным является чешуйчатый графит, количество поставщиков которого в мире ограничено, что предопределяет его особую значимость для стран – потребителей.

Состояние сырьевой базы графита в стране в целом оценивается как стабильное, обеспечивающее внутренние потребности [1]. При этом российские потребители испытывают недостаток крупночешуйчатого графита высокой чистоты. Месторождения чешуйчатого кристаллического графита в нашей стране базируются только в двух регионах - Челябинской и Еврейской автономных областях (табл. 1). Однако, качество графитовых руд существенно уступает качеству руд мировых производителей графита. Низкое содержание графита в рудах и трудная его обогатимость обуславливают необходимость применения для его обогащения сложных схем, что существенно увеличивает стоимость получения высококачественного графита.

Альтернативным источником получения чешуйчатого графита может стать железографитовая спель, образующаяся на предприятиях черной металлургии в процессах охлаждения чугуна (табл. 1). Качество чешуек техногенного графита оценивается как близкое к натуральному графиту. Привлекательности техногенному сырью добавляет отсутствие затрат на его добычу, постоянное возобновление ресурса и попутное решение экологических проблем металлургического производства.

Успешность переработки железографитовой пыли во многом будет зависеть от принятых процессов дезинтеграции для удаления с поверхности чешуек графита железосодержащих примесей. Способ измельчения оказывает влияние не только на раскрываемость сростков, но и на энергетическое состояние поверхности частиц и их поведение в последующих физико-химических и химических процессах переработки. Из практики переработки графитовых

руд известно, что графит труднее измельчается, чем минералы породы, поэтому при использовании стержневых и шаровых мельниц происходит накопление графита в крупных фракциях. Кроме этого, при взаимном трении частиц в мельницах происходит «намазывание» графита на поверхность минералов пустой породы и изменение контрастности флотационных свойств минералов. Учитывая различия в физико-механических свойствах и характере взаимосвязи между собой компонентов железографитовой пыли, для ее дезинтеграции необходимо использовать оборудование, обеспечивающее селективность раскрытия сростков.

Таблица 1 – Состояние запасов чешуйчатого графита**

Месторождение, участок (субъект РФ)/ предприятия [1]	Запасы на 01.01.2021 категорий А+В+С1, тыс.т	Производство графита, тыс. т/год	Содержание графита, %
Природный графит. Разрабатываемое месторождение			
Тайгинское (Челябинская обл.), ООО «Карьер»	785,1	17,5	2,5-3,3
Природный графит. Подготавливаемое к освоению месторождение			
Союзное, уч.Тополихинский (Еврейская АО) ООО «Дальневосточный графит», ООО «Дальграфит - Холдинг»	12369	40,0	16 - 18
Техногенный графит. Предприятия черной металлургии РФ			
Доменный, электросталеплавильный, кислородно-конвертерный цеха**	20,590	2,059 – 6,177	16 - 30

**годовое образование отходов и графита

Целью проводимых исследований являлось изучение измельчаемости железографитовой пыли металлургического производства в мельницах с различным разрушающим действием.

Материалы и методы исследования

Исследования проведены на пробе графитовой пыли доменного цеха. Материал представляет собой дисперсный материал из частиц графита, максимальной крупностью 4 мм, сферических железо-кислородных частиц широкого диапазона крупности и песка. Массовая доля углерода в пробе - 5,11 %. Основными компонентами пыли являются оксиды железа (59,5%), углерод (10,17 %), диоксид кремния (4,95 %), оксида кальция (1,85 %), алюминия (0,95%). Содержание оксидов магния, марганца и диоксида титана – меньше 1%. Имеются примеси серы, фосфора, хрома и цинка. Для чешуек графита характерно загрязнение железосодержащими примесями [2].

Использовались мельницы барабанные со стальной или фарфоровой измельчающей средой, разрушающие материал ударом и истиранием мелющими телами, и центробежно-ударные мельницы, в которых ускоренные частицы разрушаются свободным ударом об футеровочную поверхность и от взаимосоударения частиц. Исследовалась кинетика процесса измельчения в барабанных мельницах. Испытания в центробежной мельнице проводились при скорости вращения ротора 96 м/с. Мельница работает в цикле с динамическим классификатором частиц (рис. 1).



Рисунок 1 – Общий вид измельчительного комплекса КИ ЗАО «УралОмега»
Результаты измельчения оценивались по распределению частиц по размерам, полученных на лазерном анализаторе Mastersizer 2000.

Полученные результаты и их обсуждение

Кинетика измельчения железографитовой пыли в металлической и фарфоровой барабанных мельницах приведена на рис. 2 и 3. Из представленных данных видно, что с увеличением продолжительности измельчения в металлических мельницах идет равномерный прирост мелких частиц за счет измельчения крупных. Это говорит об одинаковом измельчении частиц во всех диапазонах размеров частиц не зависимо от времени воздействия. При измельчении в фарфоровой мельнице в течение 10 и 20 минут существенных различий в характеристиках крупности продуктов нет. С увеличением времени воздействия до 40 мин. происходит небольшое увеличение ширины гранулометрического состава (диапазона крупности), что, вероятно связано с налипанием частиц друг на друга вследствие повышения их поверхностной активности. Наиболее близкие значения характеристик крупности продуктов

наблюдаются при измельчении в шаровой мельнице в течение 10 минут и в фарфоровой мельнице в течение 40 минут с небольшим отличием в размерах самых крупных частиц.

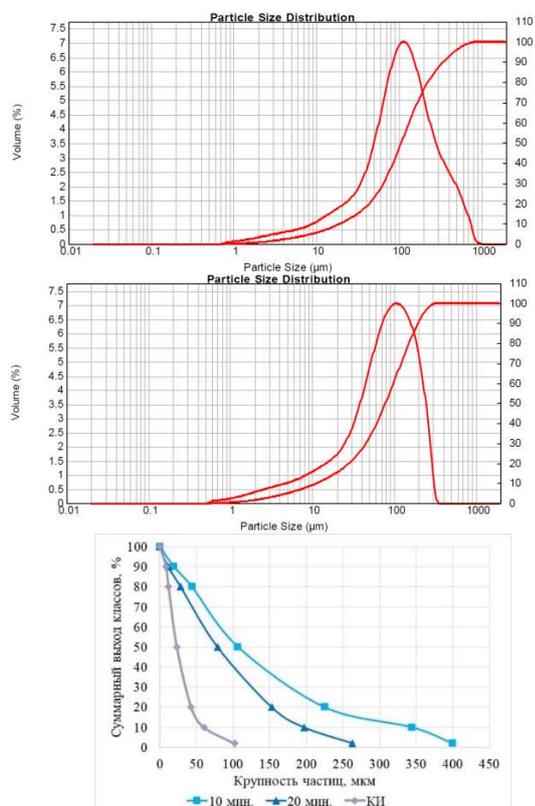


Рисунок 2 – Кинетика измельчения в шаровой мельнице и характеристика крупности продукта измельчения в КИ

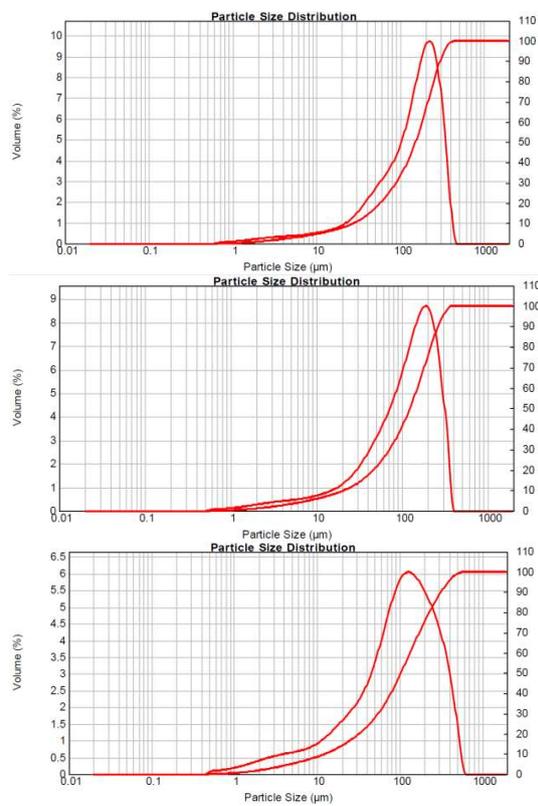


Рисунок 3 – Кинетика измельчения в фарфоровой мельнице

Дисперсный состав продуктов воздушной классификации, измельченной в центробежной мельнице графитовой спели показан на рис. 4 и 5.

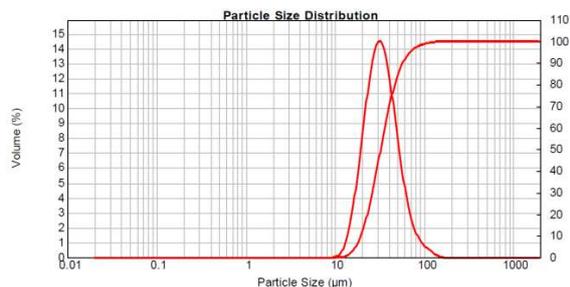


Рисунок 4 - Характеристика крупного продукта классификации в КИ

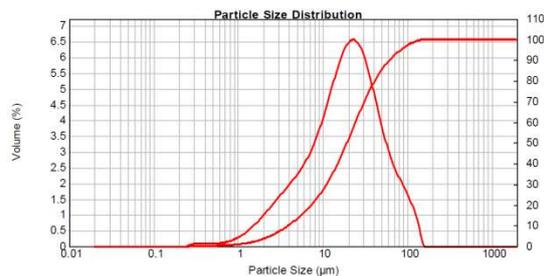


Рисунок 5 – Характеристика мелкого продукта классификации в КИ

Сравнительный анализ гранулометрии продуктов показывает, что ширина распределения гранулометрического состава в крупном продукте уже, чем в мелком. При этом значительное количество крупных частиц оказалось

в мелком продукте классификации. Это свидетельствует о низкой эффективности классификации при принятом режиме, обусловленной перераспределением частиц не только по крупности, но и по плотности.

Для оценки селективности раскрытия частиц при измельчении в барабанной и центробежной мельницах были поставлены опыты по разделению измельченной железографитовой спели магнитным и флотационным методом, результаты которых приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние способа измельчения железографитовой пыли на качество графитового концентрата, полученного магнитной сепарацией и флотацией

Метод обогащения	Способ дезинтеграции и переменные параметры	Показатели			
		γ , %	β^C , %	ε^C , %	$\beta^{м.фр}$, %
Магнитная сепарация	Шаровая мельница, 10 мин.	19,85	22,2	86,24	6,29
	Мелкий продукт КИ	28,39	22,68	89,54	2,47
	Крупный продукт КИ	17,48	19,15	81,84	0,23
Флотация	Шаровая мельница, 20 мин.	17,27	28,7	97,02	27,1
	Мелкий продукт КИ	12,43	51,4	88,89	4,71
	Крупный продукт КИ	7,84	46,2	88,61	5,27

Сравнение результатов испытаний магнитного и флотационного разделения спели после измельчения в различных мельницах показывает снижение содержания в графитовых продуктах магнитной фракции и позволяет говорить о более селективном раскрытии графитовых частиц.

Заключение

Техногенные железографитовые пыли отличаются от природного источника графита – графитовых руд минеральным составом и характером прораствания минеральных фаз между собой. Железографитовая пыль преимущественно состоит из частиц оксидов железа в свободном состоянии, адсорбированных на поверхности чешуек графита или заключенных в межслоевом пространстве. Особенности структуры и фазового состава пыли обуславливают необходимость применения селективных процессов дезинтеграции.

Продукты измельчения в барабанных металлической и фарфоровой мельницах характеризуются широким гранулометрическим составом. Измельчение происходит равномерно во всех диапазонах крупности частиц. Наблюдается увеличение среднего медианного и максимального размеров частиц. При измельчении в центробежной мельнице измельченный продукт мелкий и имеет узкий диапазон крупности. Эффективность классификации измельченного продукта определяется не только крупностью частиц, но и их плотностью.

Измельчение железографитовой пыли в центробежной мельнице и последующая ее классификация обеспечивают селективное раскрытие чешуек

графита и повышение технологических показателей магнитной сепарации и флотации.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2020 году». Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра). Москва. ФГБУ «ВИМС». 2021. 572 с.

2. Фадеева, Н.В. Экологические, экономические и ресурсные аспекты переработки графитсодержащей пыли металлургического производства / Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. // Современные проблемы и перспективы развития науки, техники и образования / Материалы I Национальной научно-практической конференции (30 ноября 2020 г.). Магнитогорск: изд-во Магнитогорск. гос.техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2020. С.1229-1232.

3. Фадеева, Н.В. Исследование физико-химических закономерностей процесса флотации графитовой спели / Н.В. Фадеева, Н.Н. Орехова, Е.В. Колодежная, Н.Н. Нигматова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2022. Т. 20. №4. С. 37-46.

УДК 622.732.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ УДАРНОГО РАЗРУШЕНИЯ*

Колодежная Е.В.¹, Горлова О.Е.², Орехова Н.Н.², Колкова М.С.², Захарова Т.Н.²

¹ЗАО «Урал Омега», г. Магнитогорск;

²ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00526, <https://rscf.ru/project/22-27-00526/>.*

Задача снижения опасного антропогенного воздействия на экологическую систему остается приоритетной, несмотря на глобальные экономические и геополитические вызовы. Металлургические предприятия являются источником наиболее многотоннажных отходов – металлургических шлаков и относятся к числу крупных источников выбросов CO₂. Объем образования шлаков в горно-металлургическом комплексе России велик и оценивается в среднем в 100 млн т в год, при накопленном количестве шлаков черной металлургии 510 млн т, цветной металлургии – 370 млн т. Урон, наносимый экосистемам промышленных городов при хранении шлаков, трудно переоценить, поэтому утилизация такого количества отходов представляет критически важную научно-техническую задачу.

Сегодня металлургические шлаки становятся наиболее регенерируемыми металлсодержащими отходами. В Уральском регионе сложилась достаточно успешная практика обращения с отходами металлургического производства и в переработку все больше вовлекаются шлаки черной металлургии,

медной плавки и клинкеры вельцевания цинковых кеков. Переработка шлаковых отходов, позволяющая в некоторой степени восполнить дефицит первичного минерального сырья, сегодня организована в рамках собственного производственного рециклинга на таких предприятиях как Магнитогорский металлургический комбинат, Среднеуральский медеплавильный завод, Карабашмедь, Святогор, ППМ «Уралэлектромедь», Сибайский филиал Учалинского ГОКа, Балхашская обогатительная фабрика (Казахстан), Алмалыкский ГМК (Узбекистан) и др. При переработке шлаков обеспечивается получение минимум двух видов продукции – возвратного продукта для металлургического передела в виде железного скрапа, легирующих добавок, медного концентрата и т. п., и попутно получаемых продуктов в виде шлакового щебня, строительного песка, абразивных порошков и т. п.

Еще одним направлением утилизации шлаков может служить использование их в качестве сырья для минеральной карбонизации при секвестрации выбросов углекислого газа взамен природных материалов. Технологии секвестрации углерода путем минеральной карбонизации находятся на исследовательском этапе, поэтому оценка потенциала и технологических свойств сталеплавильных и доменных шлаков для связывания углекислого газа в устойчивые твердые карбонатные соединения представляет собой актуальную и востребованную задачу. По результатам расчета потенциал карбонизации сталеплавильных шлаков составил 65 кг, доменных шлаков – 136 кг для связывания 1 м³ CO₂.

Ограничивающим фактором при разработке технологических схем обогащения металлосодержащего техногенного сырья являются процессы дробления и измельчения. Анализ селективности разрушения в традиционно используемом горнорудном дробильно-помольном оборудовании в технологиях переработки металлургических шлаков показал, что оно, как правило, не приспособлено к структурным и физико-механическим особенностям шлаков, а, именно, не имеет инструментов для адаптации режимов нагружения и прилагаемой нагрузки, не обеспечивает стабильности работы оборудования из-за частых поломок и простоев, что предопределяет, в том числе, низкие показатели извлечения металлов из шлаков.

Анализ энергоемкости аппаратов, реализующих различные схемы нагружения, показал, что щековые и конусные дробилки, шаровые мельницы являются наиболее энергоемкими. Индекс чистой работы по Ф. Бонду W_B данной группы аппаратов более 30 отн. ед. (при дроблении известняка). Молотковые дробилки и вибрационные мельницы относятся к промежуточной группе W_B 20-30 отн. ед. Наиболее экономичными (W_B менее 10 отн. ед.) оказались валковые и центробежно-ударные дробилки.

Изучение влияния параметров сложноструктурного техногенного сырья на процессы ударного разрушения позволит прогнозировать показатели его переработки и обогащения, повысить надежность работы оборудования и

экономическую привлекательность переработки отходов производства. Поэтому проводится работа по оценке влияния морфометрических параметров, микротвердости основных фаз шлака и границ срастания на селективность дезинтеграции.

Текстурно-структурные признаки шлаков напрямую определяют качество их раскрытия в процессе дезинтеграции. На эффективность раскрытия агрегатов оказывает существенное влияние морфологический тип текстуры и типы срастаний рудных и нерудных агрегатов. На примере изученных шлаков различного генезиса определена их иерархия по усложнению текстурно-структурного рисунка. С точки зрения эффективности процесса разделения шлаков на рудную (металлсодержащую) и нерудную (шлаковую) фазы благоприятным является наличие зерен с правильной формой и ровными границами срастаний. Менее благоприятным является, когда зерна одного минерала наблюдаются в виде включений в другом и зерна тесно срастаются между собой. Самыми сложными считаются структуры распада твердых растворов замещения.

Первая группа – легкообогатимые шлаки. Для них характерно присутствие обособленных полнокристаллических фаз с четкими ровными границами. Ценный компонент сосредоточен в одной или двух рудных фазах, образующих свободные зерна и имеющие ровные и четкие границы с вмещающей силикатной матрицей шлака. С позиции обогащения раскрытие таких микроагрегатов и последующее разделение будут осуществляться хорошо. К данной группе шлаков можно отнести сталеплавильные шлаки, некоторые медеплавильные шлаки.

Вторая группа – среднеобогатимые шлаки. Для них характерна полнокристаллическая равномерная структура, наличие эвтектических структур и присутствие ганита в виде каемок на периферии рудных зерен. К ним можно отнести шлаки от выплавки меди и никеля, ванадиевые шлаки.

Третья группа – труднообогатимые шлаки. Характеризуются наличием сложных скрытокристаллических структур, присутствием структур распада твердых растворов, структур замещения элементов в кристаллической структуре минералов. Такие труднообогатимые шлаки быстро охлажденные, нераскристаллизованные, лежалые. Достигнуть избирательного механического разделения в процессе обогащения будет достаточно сложно. К данной группе можно отнести гранулированные доменные шлаки и клинкеры вельцевания цинковых кеков, шлаки от производства ферросплавов.

Детализация текстурно-структурного рисунка шлаков позволит составить схему нагружения куска материала в центробежно-ударных аппаратах.

Следующим определяющим фактором является прочность минералов, слагающих шлаки. Оценка прочностных свойств компонентов техногенного происхождения проводится по методу Виккерса с помощью микротвердомера. В комплексных исследованиях характера разрушения техногенных ма-

териалов необходимо оценить микротвердость минералов и границ их срастания, так как эти данные позволят прогнозировать селективно пойдет дезинтеграции, либо валово.

Различие физико-механических свойств фаз, слагающих техногенный объект, и, в частности, шлаков, создает предпосылки для концентрации напряжений на границах зерен, условия для зарождения и развития трещин вдоль этих границ. Включения минералов с отличной от окружающего минерала жесткостью способны изменить положение и концентрацию локальных напряжений и привести, например, к раскрытию ценного компонента на более ранних стадиях дезинтеграции.

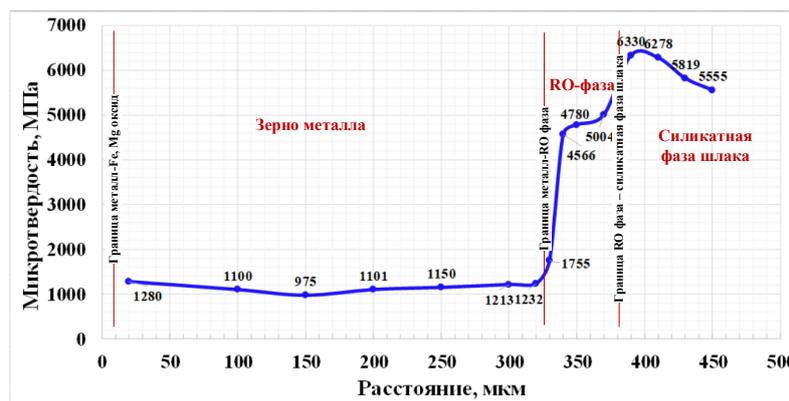
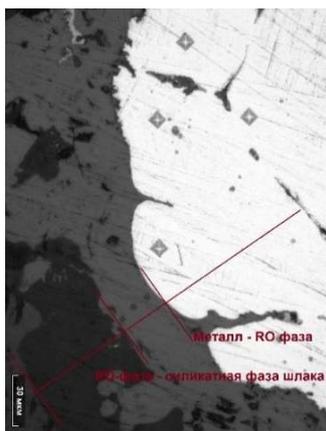
При изучении физико-механических свойств основных фаз шлаков установлены существенные различия микротвердости и микрохрупкости минеральных компонентов шлаков. Микротвердость силикатной матрицы шлаков находится в пределах 293-474 кг/мм² и значительно выше микротвердости рудных фаз – 128-148 кг/мм². Оксидные фазы в шлаках обладают более высокой микротвердостью по сравнению с силикатными.

Установленные границы срастания: «металлические включения – шлаковые минералы», «металлические включения – окаймляющие их по периферии оксидные фазы», «рудные минералы – шлаковые фазы» являются дефектными зонами, обусловленными механизмом затвердевания шлаков. Данные дефекты создают сложное напряженное состояние при нагружении куска шлака в аппаратах дезинтеграции и являются областями концентрации напряжений. Если подобрать условия нагружения таким образом, чтобы разрушение шло преимущественно по границам срастания разнопрочностных фаз, то процесс дезинтеграции шлаков будет происходить с раскрытием структурного элемента, то есть с «высвобождением» металлических включений из шлаковой матрицы. Соответственно, в последующем разделительном процессе эти вскрытые металловключения могут быть более избирательно сконцентрированы в одном из продуктов разделения.

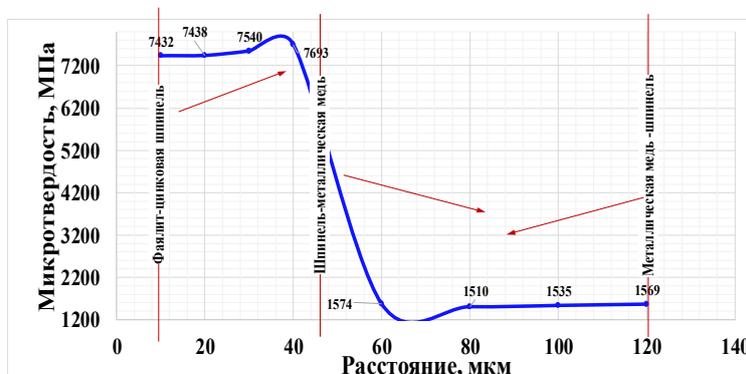
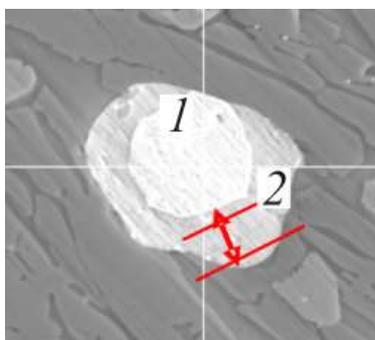
Установлено, что изменение микротвердости при приближении к границе «металлические включения – окаймляющие их по периферии фазы», по видимому, зависит от особенностей вещественного состава и особенностей процесса кристаллизации шлаков и отличается для шлаков различного генезиса.

В сталеплавильных шлаках ПАО ММК при приближении от объема округлого зерна металла к его границе с (Fe, Mn, Mg)O-фазой микротвердость металла, как и Fe, Mg оксида незначительно повышаются (рис. 1, а). При этом микротвердость кордиерита возрастает в направлении границы с RO-фазой и резко снижается на границе с металлом, что может быть обусловлено очередностью кристаллизации фаз и механической природой введения металловключений в шлак. Следовательно, разрушение, вероятнее всего, произойдет по границе металл – кордиерит.

Для шлаков цветных металлов наблюдается повышение микротвердости цинковой шпинели и халькозина в направлении металловключений (рис. 1, б), следовательно, следует ожидать разрушения по границе «силикатная матрица – промежуточная фаза». Такой характер разрушения предположительно приведет к образованию при дезинтеграции зерен металлической меди в «рубашке» цинковой шпинели (для шлаков «Карабашмедь») или халькозина (для Балхашских шлаков), что потребует адаптации реагентного режима при флотационном обогащении шлаков.



а – диаграмма изменения микротвердости на границе срастания металла (яркое) и RO-фазы (серое) в сталеплавильном шлаке



б – диаграмма изменения микротвердости на границе срастания металла (яркое) и цинковой шпинели (серое) в шлаке медной плавки

Рисунок 1 – Диаграммы изменения микротвердости на характерных границах срастания фаз в шлаках

Установлено, что на границах срастания происходит резкий скачок свойств контактирующих фаз, поэтому межзеренные границы являются наиболее вероятными элементами структуры, по которым развивается разрушение и происходит раскрытие минеральных фаз в шлаках. Таким образом, структурно-технологические параметры техногенных объектов являются

наиболее значимыми с позиции их влияния на характер разрушения, определяют эффективность дезинтеграции в центробежно-ударных дробилках по геометрической границе раздела фаз вмещающих пород и фаз ценного компонента.

УДК 622.73

РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ХВОСТОВ ЯРОСЛАВСКОЙ ГОРНОРУДНОЙ КОМПАНИИ

Киенко Л.А., Воронова О.В.

ФГБУН Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН,
г. Хабаровск, Россия

Вторичное обогащение сырья методом флотации, как известно, представляет собой довольно сложную задачу, т. к. рудная масса, подвергавшаяся ранее обработке флотореагентами с последующим продолжительным взаимодействием с воздушной и водно-солевой средой хвостохранилищ, существенно отличается по физико-химическим свойствам от свежеизмельчённой руды [1, 2]. Определяющими обогатимостью сырья особенностями при этом являются состояние поверхностного слоя минеральных частиц, состав образовавшихся покрытий, которые выполняют экранирующую роль на границе контакта минеральных компонентов с реагентами и водной средой, препятствуют полноценному их взаимодействию.

Вместе с тем, при истощении сырьевой базы действующих продолжительное время горно-обогащительных комплексов, всё более настойчиво привлекают внимание проскладированные на предприятиях отходы переработки рудного сырья. Так Ярославская горнорудная компания приостановила свою работу в 2013 году в связи с дефицитом доступного для добычи качественного сырья. Решение проблем, связанных с отставанием вскрышных работ на базовых месторождениях (Вознесенский рудный район), необходимостью перехода на добычу руд более низких горизонтов, требует значительных капиталовложений. При этом объём накопленных отходов флотационного обогащения флюоритовых руд на предприятии составляет, по существующим оценкам, не менее 30 млн тонн. Состав позволяет оценить их как вполне перспективный сырьевой источник для вторичной переработки с доизвлечением потерянному в хвостах флюорита.

Вместе с тем, при разработке технологии обогащения данного сырья необходимо учитывать, помимо особенностей свойств минеральных частиц, возросшие требования потребителей к качеству флюоритовых концентратов.

В 1990-2013 гг., до остановки предприятия, Ярославская горнорудная компания производила концентраты марки ФФ-90, содержащие не менее 90 % CaF_2 и не более 3 % SiO_2 . В настоящее же время большая часть основных потребителей переориентирована на переработку концентратов, с содержанием свыше 95 % CaF_2 и не более 1-1,2 % SiO_2 . Получение таких концентратов из техногенных хвостов, где флюорит сосредоточен, в основном, в недоизвлечённых сростках и тонких шламах представляет собой проблему, которая может быть решена лишь частично.

В ходе исследований на семи пробах, отобранных в различных зонах хвостохранилища, были использованы наши новые технологические решения [3, 4], позволившие обеспечить селективный контакт реагентов с поверхностью минеральных частиц. В результате удалось достичь стабильного получения концентратов с содержанием CaF_2 свыше 93 % и извлечением флюорита 52,5-67,4 %. В табл. 1 представлены результаты исследований по флотации проб различного качественного состава.

Таблица 1 – Результаты флотации техногенных хвостов Ярославской горнорудной компании с различным содержанием компонентов

Проба		Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Содержание в концентрате SiO_2 , %
Но-мер	Шифр			CaF_2	CaCO_3	CaF_2	CaCO_3	
1	ХВФ-1	Концентрат	8,35	93,19	0,69	52,53	0,44	1,90
		Питание	100	14,81	11,3	100	100	
2	ХВФ-2	Концентрат	14,93	93,64	1,09	67,41	156	1,79
		Питание	100	20,74	10,43	100	100	
3	ХВФ-3	Концентрат	12,25	93,35	1,08	62,83	1,14	1,85
		Питание	100	18,20	11,65	100	100	
4	ХВФ-4	Концентрат	12,33	93,49	0,76	60,07	0,71	1,78
		Питание	100	19,19	13,26	100	100	
5	ХВФ-5	Концентрат	11,59	93,58	1,27	59,09	1,26	1,84
		Питание	100	18,36	11,66	100	100	
6	ХВФ-6	Концентрат	10,77	93,03	1,82	58,04	1,41	1,69
		Питание	100	17,26	13,87	100	100	
7	ХВФ-7	Концентрат	12,07	93,84	0,94	65,5	1,06	1,60
		Питание	100	17,3	10,79	100	100	
4	ХВФ-4	<i>Концентрат</i>	<i>9,84</i>	<i>95,03</i>	<i>0,39</i>	<i>49,53</i>	<i>0,30</i>	1,56
		<i>Питание</i>	<i>100</i>	<i>18,87</i>	<i>12,98</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	

Эксперименты проводились по схеме, включающей в себя основную флотацию и восемь перечисток черного флюоритового концентрата в открытом цикле, без доработки промпродуктов. Установлено, что получение концентратов с массовой долей CaF_2 свыше 95 % требует определённых корректировок технологических режимов [5] и неизбежно, как показано на примере пробы № 4, сопровождается снижением извлечения флюорита.

Столь значительное количество перечистных операций продиктовано тем, что флотации подвергался тонкодисперсный материал, содержащий до

95 % частиц размером менее 44 мкм, и наличием в составе двух близких по флотационным свойствам минералов – флюорита и кальцита. В период действия предприятия тесное взаимное прораствание всех минеральных компонентов в рудах Вознесенской группы месторождений диктовало необходимость в тонком измельчении. Промышленная технология флотации при первичном обогащении руд включала в себя не менее шести перечисток пенного продукта основной флотации.

Селекция флюорита и кальцита при флотации флюорит-карбонатных руд является основой для получения качественных результатов обогащения. Причина сложности разделения связана с наличием в их молекуле катионов Ca^{2+} , который взаимодействуя с карбоксил анионом применяемых реагентов-собирателей обеспечивает образование гидрофобного соединения и последующее закрепление минерала на поверхности воздушного пузырька. Контрастность во флотационных свойствах минералов достигалась за счёт использования в процессе комбинаций модификаторов. Химический и минералогический анализ камерных продуктов перечисток показал, что они существенно отличаются по своему составу. Содержание флюорита в них изменялось от 8-25 % в первых до 40-85 % в 4-8 промпродуктах; массовая доля кальцита – от 20-55 % в промпродуктах 1-5, до 18-6 % в 6-8 промпродуктах. При этом, в связи со значительно более высоким выходом промпродуктов 1-3, масса кальцита в них по извлечению доходит в большей части опытов до 50 % и более.

Высокая концентрация кальцита в промпродуктах указывает на необходимость вывода их в отдельный блок схемы. На рис. 1 представлена схема с доработкой промпродуктов в замкнутом цикле.

За основу построения схемы обогащения техногенных хвостов с доработкой промпродуктов была взята разработанная нами ранее технология флотации руд с исключением операций высокотемпературного нагрева пульпы [6, 7]. С целью предотвращения накопления в схеме кальцита камерные продукты первых трёх перечисток были выведены как отвальные. Потери по извлечению флюорита с ними по данным исследований с открытым циклом флотации могут составлять 12-25 %, кальцита при этом может быть сброшено до 50-55 % общей его массы. С хвостами основной флотации утилизируется 28-35 % CaCO_3 , т. е. суммарно из построенной таким образом схемы предполагалось вывести до 80 % кальцита. На завершающем участке схемы, таким образом, минеральная масса будет существенно от него разгружена. Результаты экспериментов по представленной схеме приведены в табл. 2.

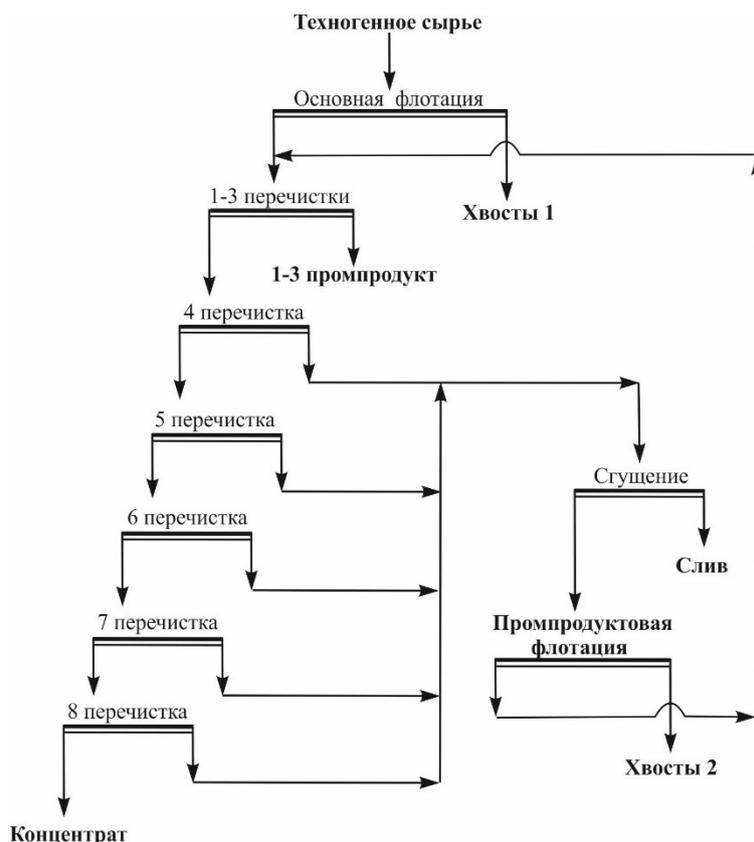


Рисунок 1 – Схема флотации техногенных хвостов в замкнутом цикле с доработкой промпродуктов

Таблица 2 – Результаты обогащения техногенных хвостов пробы 5 по схеме с замкнутым циклом обработки промпродуктов

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		CaF ₂ /SiO ₂	CaCO ₃	CaF ₂	CaCO ₃
<i>А. С получением высокосортного концентрата</i>					
Флюоритовый к-т	12,58	94,23/1,56	1,12	64,60	1,20
Промпродукт 1-3	23,35	15,4	26,01	19,6	51,84
Хвосты 1	59,92	2,56	5,75	8,36	29,39
Хвосты 2	3,45	30,79	50,47	5,79	14,87
Шламы	0,70	43,03	45,03	1,64	2,69
Исх. питание	100	18,35	11,72	100	100
Итого отходы: хв. 1-2 + п.п. 1-3 + шл.	87,42	7,43	13,25	35,40	98,80
<i>Б. С получением концентрата марки ФФ-92</i>					
Флюоритовый к-т	13,93	92,31/1,82	1,28	70,49	1,53
Промпродукт 1-3	21,67	12,87	24,92	15,29	46,48
Хвосты 1	59,77	2,31	6,08	7,57	31,25
Хвосты 2	3,77	22,74	52,45	4,70	17,00
Шламы	0,86	41,28	50,52	1,95	3,74
Исх. питание	100	18,24	11,62	100	100
Итого отходы: хв. 1-2 + п.п. 1-3 + шл.	86,07	6,25	13,30	29,51	98,47

При установлении режима, позволяющего получить максимально высокое качество, был выделен концентрат с массовой долей в нём CaF_2 свыше 94 % при извлечении 64,6 %. При некотором снижении качества концентрата извлечение флюорита может возрасти до 70,49 %. С учётом качества исходного материала полученные показатели можно оценить, как вполне удовлетворительные. Довольно высокие потери флюорита с хвостами 2 и промпродуктами неизбежны по причине высокой засорённости их кальцитом и недостаточной степени селективности процесса, что обусловлено особыми свойствами сырья. Содержание двуокиси кремния в полученных концентратах составило 1,56-1,82 %, что заметно ниже, чем в концентратах, выпускаемых ранее предприятием, но превышает нормы, установленные потребителями для высокосортных концентратов.

Список литературы

1. Киенко Л. А., Воронова О. В., Кондратьев С. А. Исследование перспектив вторичной переработки хвостов обогащения карбонатно-флюоритовых руд Ярославской горнорудной компании // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 1. – С. 158-164.
2. Чантурия В. А., Шадрюнова И. В. Развитие научных исследований в области использования отходов добычи и переработки полезных ископаемых // Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов. – М.: «Издательство «Спутник +», 2018. – С. 6-12.
3. Ростовцев В. И. Пути повышения извлечения микро- и наночастиц ценных компонентов из природного и техногенного минерального сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2021. – № 4. – С. 131-142.
4. Пат. №2646268 РФ. Способ обогащения карбонатно-флюоритовых руд / Л. А. Киенко, О. В. Воронова; заявитель и патентообладатель ИГД ДВО РАН; заявка № 2017112659 от 12.04.2017; опубл.02.03.2018, Бюл. № 7, 2018.
5. Киенко Л. А., Воронова О. В. Исследование обогатимости техногенного флюоритсодержащего сырья Дальнего Востока // Горный журнал. – 2018. – № 10. – С. 78-83.
6. Киенко Л. А., Воронова О. В. Оценка эффективности комплексной переработки цинк-флюоритового сырья Вознесенского рудного района // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 5. – С. 173-180.
7. Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В. К проблеме повышения селективности флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд месторождений Приморского края // Горный журнал. – 2013. – № 12. – С. 63-67.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КИНЕТИКИ ОСНОВНОЙ ФЛОТАЦИИ ФЛЮОРИТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

Воронова О.В., Киенко Л.А.

ФГБУН Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН,
г. Хабаровск, Россия

На горно-обогачительных предприятиях Приморского края отработка легкообогатимых руд и получение достаточно чистых концентратов с применением несложных технологических приемов ушли в прошлое. В настоящее время довольно остро стоит задача производства пользующейся спросом сортовой товарной продукции из труднообогатимого, технологически сложного сырья. Одним из наиболее перспективных, экономически доступных и экологически целесообразных путей решения проблемы обеспечения производственных мощностей сырьём, в частности на Ярославской горнорудной компании (ЯГРК), производившей флюоритовые концентраты, является вовлечение в переработку техногенных хвостов предприятия. При этом для перерабатываемых руд предприятия характерно чрезвычайно тонкое взаимное прорастание слагающих их минералов [1, 2]. При измельчении рудной массы до содержания 85-95 % зёрен размером менее 0,044 мм достигалось раскрытие минералов не более чем на 80-85 %. Обогащению, таким образом, подвергалась тонкодисперсная рудная масса, содержащая значительные количества тонких шламов. Кроме того, все руды месторождения являются карбонатно-флюоритовыми, содержат близкий по флотационным свойствам кальцит. Достичь высоких показателей по извлечению флюорита из столь сложного материала, несмотря на предпринимаемые 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 .

Накопленные в хвостохранилище за продолжительный период работы предприятия отходы содержат от 11,6 до 20,7 % флюорита. Лежалые хвосты обладают рядом отличительных технологических свойств, являющихся следствием физико-химических воздействий на минеральные компоненты при первичной переработке руд и длительным пребыванием материала в хвостохранилище.

Для достижения эффективного разделения минеральных компонентов при флотационном обогащении вторичного сырья, представленного тонкодисперсным материалом необходимо решение комплекса сложных задач. Помимо рациональной подготовки материала по крупности, тщательного выбора параметров плотности пульпы в различных операциях технологической схемы, подбора эффективных композиций реагентов в основу процесса

должны быть положены современные методы, позволяющие воздействовать на состояние поверхности минеральных частиц, способствовать устранению экранирующих покрытий с минеральных структур. Эффективным инструментом, направленным на десорбцию различных соединений, загрязняющих поверхность минералов, является ультразвуковая обработка [3, 4] суспензии техногенных хвостов. Исследуемые техногенные хвосты ЯГРК, как показали наши предыдущие исследования, требуют дополнительного измельчения, в результате чего достигается содержание в тонкодисперсной массе, направляемой на флотацию 95 % и более частиц класса -44 мк. Флотация в тонкодисперсных пульпах эффективно может проходить при высоком насыщении газовыми пузырьками, обеспечении доступности газовой фазы для всех подготовленных к флотации гидрофобных частиц. Одним из путей возрастания потенциала извлекаемости тонких минералов является повышение удельной поверхности пузырьков газов и насыщенности ими пульпы, что может быть достигнуто с применением газовой эмульсии, приготовленной электрохимическим методом [5, 6]. Электрохимическая обработка жидкости, позволяет продуцировать пузырьки размером от первых микрон до 50 микрон. Использование в процессе подготовленной таким образом воды является важным фактором для повышения эффективности флотации особо тонкой части минералов. В результате проведенных нами экспериментов установлены оптимальные режимы электрохимической и ультразвуковой обработки питания флотации.

Процесс флотации характеризуется сложным взаимным влиянием различных факторов. Все это трудно выполнимо без количественной оценки показателей флотационного разделения минералов во времени, представляющего собой кинетическую характеристику процесса флотации [7].

Применение различных вариантов энергетической обработки питания флотации в определённой степени изменяет интенсивность и последовательность адсорбционных процессов на фракциях крупности и минеральных структурах флотационных пульп.

Исследования проводились на пробе техногенного сырья с содержанием 17,29 % CaF_2 и 10,94 % CaCO_3 . Сравнительную оценку активности и селективности процесса извлечения флюорита и близкого с ним по флотационным свойствам кальцита, изменение во времени показателей и характеристик селективности разделения минералов позволяет дать анализ кинетики основной флотации по каждому из трёх основных вариантов:

- а) в обычном режиме, без обработки пульпы;
- б) с обработкой пульпы ультразвуком перед измельчением материала со сгущением и сбросом жидкой фазы;
- в) с электрохимической обработкой питания флотации.

С этой целью пенные продукты, полученные в процессе флотации последовательно по каждому из отдельных промежутков времени собирались отдельно, за тем производились их количественные и качественные анализы

с расчётом необходимых показателей и графической оценкой результатов. Изменения по качеству флюорита в пенных продуктах, а также распределения в них флюорита в ходе исследований кинетики основной флотации отражены на рис. 1.

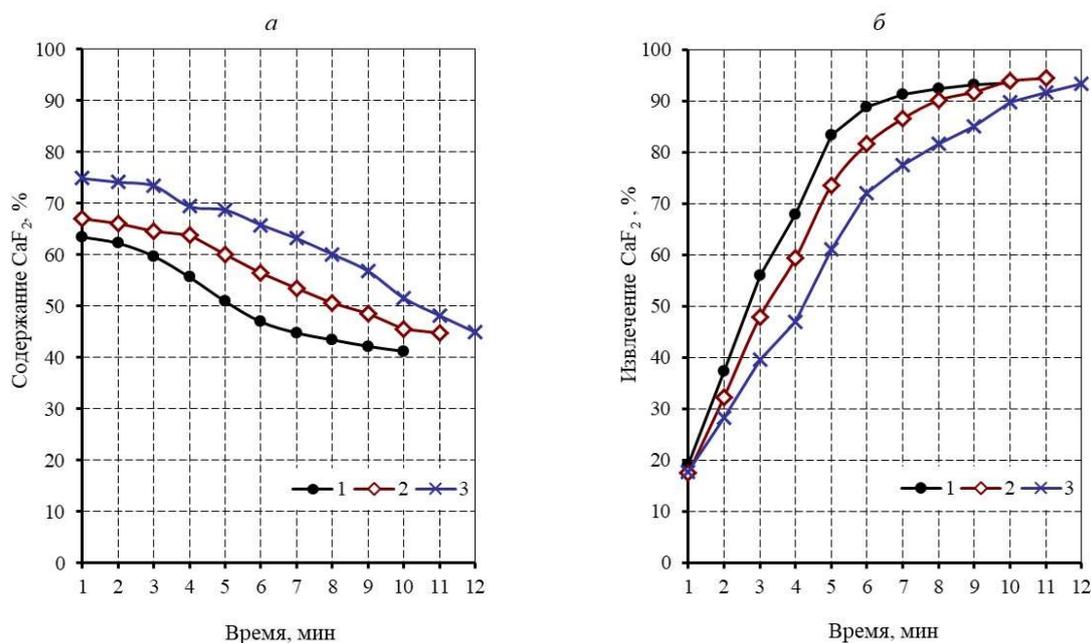


Рисунок 1 – Сравнительные результаты исследований кинетики флотации флюорита при различных вариантах предварительной подготовки питания флотации:

- 1 – без предварительной обработки пульпы; 2 – обработка ультразвуком;
3 – электрохимическая обработка питания флотации

Представленные графики показывают, что различия в скорости, интенсивности и селективности флотации в экспериментах с различной подготовкой материала довольно существенны. Процесс извлечения флюорита (рис. 1, б) при флотации необработанного материала протекает с более высокой скоростью, соответственно кривая извлечения CaF_2 расположена выше графиков, отражающих показатели по извлечению из проб, прошедших ультразвуковую и электролизную подготовку. Однако к окончанию флотации (10-12 минут) значения выравниваются. Графики, отражающие изменения по содержанию (рис. 1, а) в пенных продуктах CaF_2 демонстрируют заметно более высокое качество пенных продуктов при использовании как ультразвуковой, так и электролизной обработок на протяжении всего времени флотации.

Более высокая селективность флотации в экспериментах с ультразвуковой обработкой пульпы можно объяснить тем, что в схему обогащения была включена операция сброса шламов, обогащённых десорбированными под действием ультразвука продуктов взаимодействия компонентов первичной переработки руды. Поверхность минералов при этом существенно обновлялась.

Ценные продукты, полученные в экспериментах с электрохимическим воздействием предварительно обработанной комплексом реагентов пульпы, отличаются наиболее высокими значениями по содержанию CaF_2 на всём протяжении операции. Причиной этого возможно является более высокое насыщение флотационной среды воздухом, способствующее рассредоточению частиц в области контакта.

Список литературы

1. Киенко Л. А., Воронова О. В. К проблеме расширения сырьевой базы для производства флюоритовых концентратов в Приморском крае // Горный журнал. – 2015. – № 2. – С. 69-71.
2. 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 // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 53. – С. 273-286.
3. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н. Основы физики и техники ультразвука. – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.
4. Voronova O., Kienko L. Study of promises for the use of ultrasound in the technology of secondary beneficiation of processing wastes // E3S Web of Conferences. – 2018. – Vol. 56. URL: <https://www.e3s-conferences.org>. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185603015.2267-1242>.
5. Справочник под ред. Остапенко П.Е. Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследования – М.: Недра, 1990. – 264 с.
6. Пат. 2744685 Российская Федерация, МПК В03D 1/02 В03В 7/00 Способ флотационного обогащения склонных к шламообразованию руд / Прохоров К.В., Секисов А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ХФИЦ ДВО РАН – № 2020128840; заявл. 31.08.2020; опублик. 15.03.2021, Бюл. № 8.
7. Рубинштейн Ю.Б., Филиппов Ю.А. Кинетика флотации. – М.: Недра, 1980. – 375 с.

УДК 662.613.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛЫ МИОЦЕНОВЫХ УГЛЕЙ

Радомская В.И., Шумилова Л.П.

ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 15 лантаноидов, скандия и иттрия, объединенных благодаря схожим химическим и физическим свойствам. Со второй половины двадцатого века редкоземельные элементы используются в различных областях экономики благодаря их уникальным магнитным, оптическим и каталитическим свойствам. РЗЭ широко применяют в промышленности, в металлургии, в нефтепереработке, в

стекольном производстве, а также в электро-, светотехнике [1, 2]. Спрос на редкоземельные элементы растет из-за ограниченных возможностей их замены, поэтому уголь и побочные продукты, связанные с его сжиганием (зола-уноса, зольный остаток и др.) рассматриваются как альтернативные источники РЗЭ. Среднее содержание РЗЭ в углях в мире оценивается в 69,37 мг/кг [3]. Повышенные уровни РЗЭ были установлены, например, в угольных месторождениях Приморья и Кузбасса [4, 5]. Относительно высокие содержания РЗЭ (около 100 мг/кг) были обнаружены в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье), что в полтора раза превышает среднемировое значение [6, 7].

РЗЭ в угле находятся в виде минералов (фосфаты, карбонаты, оксиды и т. д.), ионно-адсорбированных, ионозамещенных (алюмосиликаты, силикаты) и органических соединений. Фосфатные минералы, в том числе монацит (РЗЭРО_4) и ксенотим (УРО_4), были обнаружены в углях Сергеевского месторождения с помощью электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального методов [6, 7]. Незначительная доля РЗЭ (около 2 %) в угле Сергеевского месторождения была отмечена в ионообменной форме, а основной формой нахождения РЗЭ являются органические комплексы.

Извлечению редкоземельных элементов из угля и связанных с углем продуктов посвящено значительное число исследований. В отличие от физических, гидрометаллургические методы наиболее эффективны. Например, процесс кислотного выщелачивания показал большой потенциал в извлечении, чему способствует мелкодисперсная природа редкоземельных минералов в углях. Целью данной работы явилось изучение выщелачивания РЗЭ из золы миоценовых углей Сергеевского месторождения (Амурская область) кислотами в зависимости от времени контакта.

Материал и методы. Зола (З-1) была получена на экспериментально-технологическом комплексе (ЭТК «Амур») [8] отжигом пробы угля при 650 °С, образованной из 8 бороздовых проб, равномерно отобранных из угольного пласта мощностью 4,5 м.

Выщелачивание РЗЭ из золы проводили 1 М HCl при комнатной температуре, время контакта 5 минут, 24 и 48 часов при периодическом перемешивании и соотношении Т:Ж=1:10. Экстрагирование золы 10 % уксусной кислотой осуществляли при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:30. После экстракции смесь фильтровали.

Элементный состав проб был определен с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Основной минералогический состав золы оценивали с помощью рентгеновской дифракционной спектрометрии на дифрактометре Bruker D2 Phaser с $\text{Cu-K}\alpha$ излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ. Порошкообразные образцы сканировали в диапазоне 2θ : от 8° до 70° с шагом 0,02°, при времени

счета 1,5 с/шаг, щель расхождения (DS) составляла 1,0 мм. Анализ проводили в учебно-научной лаборатории оптической и электронной микроскопии МИНОЦ «Урановая геология» НИ ТПУ (г. Томск).

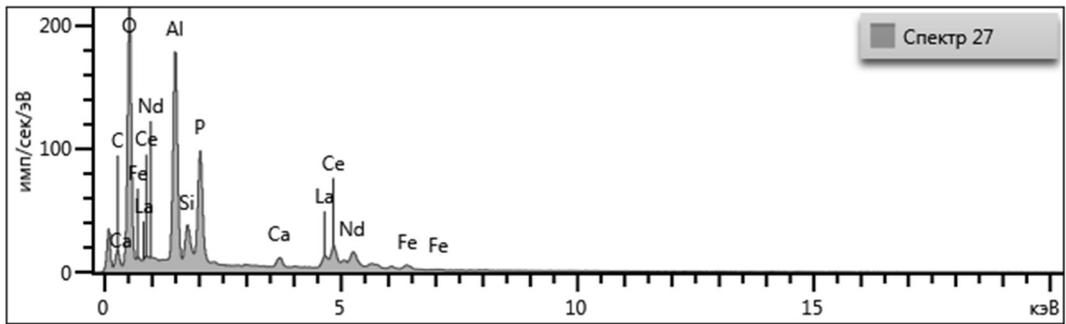
Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования были выполнены в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LYRA 3 XMH с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard и программным обеспечением AZtecFeature для автоматизированного поиска минеральных микрозерен.

Результаты. Химический анализ показал, что SiO_2 является основной частью угольной золы, далее следуют Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO . Эти четыре компонента вместе составляют 90 % золы. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1,25$, что указывает на наличие в минеральной части кварцевых, кремнистых пород и глинистых компонентов. Продукты отжига содержали больше РЗЭ по сравнению с исходным углем – 1007,2 мг/кг.

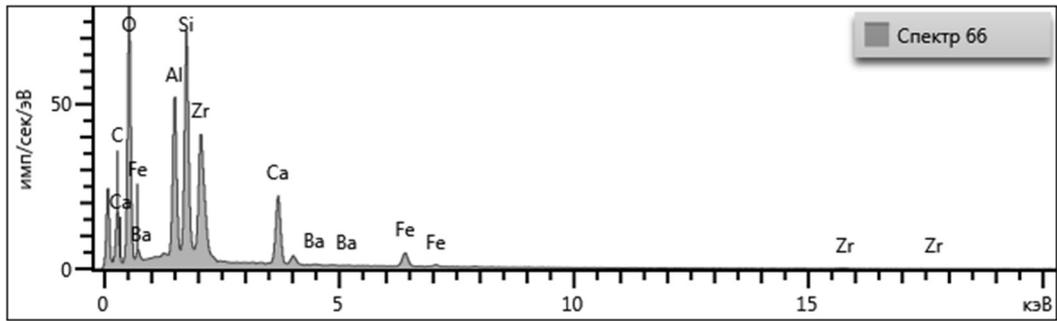
По данным рентгеноструктурного анализа содержание кварца составляет 31,7 %. Кроме того, отмечено большое содержание ангидрита (21,2 %), магемита (17,5 %), гематита (11,5 %), ватерита (7,2 %), кальцита (5,1 %). Такие минералы как бентонит, галит, кристобалит присутствуют в малых количествах (≤ 3 %).

В дополнение к минералам, определенным с помощью рентгеноструктурного анализа, прочие минералы идентифицировали методом электронной микроскопии. Они были представлены фосфатами РЗЭ, силикатными минералами и оксидами (рис. 1).

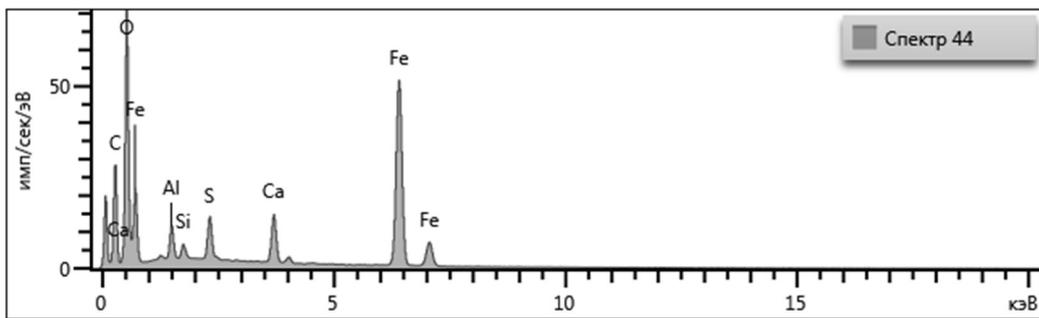
Выщелачивание золы 1 М соляной кислотой при разном времени контакта изображено на рисунке 2. В результате экстракции 1 М HCl выявлено, что большая часть РЗЭ из золы вымывается за первые пять минут, в раствор переходит от 60 до 78 % РЗЭ. Исключение составляет скандий (рис. 2), степень извлечения которого достигает 39 %. С увеличением времени контакта до 48 часов степень извлечения РЗЭ выросла максимум на 5 %. Степень же извлечения скандия упала до 16 %, что вероятно объясняется его вторичной сорбцией. Использование в качестве экстрагента 10 % уксусной кислоты при 15 минутном контакте показало меньшее извлечение РЗЭ (39-50 %).



а



б



в

Рисунок 1 – ЭДС-спектры: а – фосфаты РЗЭ, б – силикатные минералы, в – оксиды

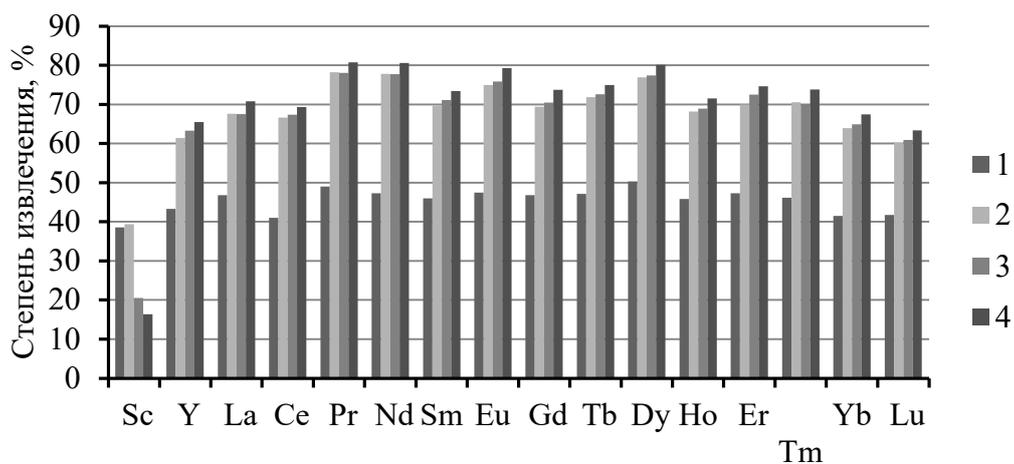


Рисунок 2 – Извлечение РЗЭ из золы:

1 – 10 % уксусная кислота, время контакта 15 минут; 2 – 1 М соляная кислота, время контакта 5 минут; 3 – 1 М соляная кислота, время контакта 24 часа; 4 – 1 М соляная кислота, время контакта 48 часов

Таким образом, выделение РЗЭ в раствор из золы миоценовых углей слабо концентрированной соляной кислотой может быть успешно использовано для дальнейшего концентрирования и выделения редкоземельных металлов. Зола углей Сергеевского месторождения может служить легко обогатимым источником РЗЭ.

Список литературы

1. Радомская, В. И. Редкоземельные элементы в золе листьев тополя на урбанизированных территориях Сибири, Дальнего Востока, Казахстана [Текст] / В. И. Радомская, Д. В. Юсупов, Л. А. Дорохова // Экологическая химия. – 2022. – № 31(6). – С. 324–338.
2. Yusupov, D. V. Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis [Text] / D. V. Yusupov, N. V. Baranovskaya, Y. V. Robertus, V. I. Radomskaya, L. M. Pavlova, A. F. Sudyko, L. P. Rikhvanov // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – № 21. – P. 27111-27123.
3. Ketris, M. P. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals [Text] / M. P. Ketris, Y. E. Yudovich // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – № 2. – P. 135–148.
4. Seredin, V. V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits [Text] / V.V Seredin // Intern. Journal of Coal Geology. – 1996. – V. 30. – № 1-2. – P. 101–129.
5. Шпирт, М. Я. Формы соединений редкоземельных элементов в углях [Текст] / М. Я Шпирт, В. В. Середин, Н. П. Горюнова // Химия твердого топлива. – 1999. – № 3. – С. 91–99.
6. Радомская, В. И. Локализация редкоземельных элементов в углях Сергеевского месторождения (Приамурье) [Текст] / В. И. Радомская, Л. П. Шумилова, Л. П. Носкова, А. П. Сорокин, Л. М. Павлова, В. В. Иванов // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2022. – Т. 507. – № 2. – С. 217–223.
7. Радомская, В. И. Формы нахождения редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье, Дальний Восток) [Текст] / В. И. Радомская, Л. П. Шумилова, Л. П. Носкова, А. П. Сорокин, Л. М. Павлова, С. В. Дугин, Б. Р. Соктоев, А. В. Поселюжная, В. В. Иванов // Химия твердого топлива. – 2023. – № 1. – С. 32–46.
8. Пат. 2699642 С1 Российская Федерация, МПК F23G 5/00 (2006.01). Устройство для получения разделенных продуктов сгорания углей [Текст] / Сорокин А. П., Агеев О. А. Патентообладатель ФГБУН Амурский научный центр. – № 2019100762, заявл. 10.01.2019; опубл. 06.09.2019, Бюл. № 25. – 9 с.

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ БУРОГО УГЛЯ АРХАРО-БОГУЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

Сорокин А.П., Агеев О.А.

ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00116,
<https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.*

Перечень основных видов стратегического минерального сырья утвержден распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 г. № 2473-р. К ним отнесены: уран, марганец, хром, титан, медь, свинец, сурьма, олово, цинк, никель, молибден, вольфрам, кобальт, золото, серебро, платиноиды. Редкие металлы: литий, рубидий, цезий, бериллий, скандий, редкоземельные металлы (иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций), индий, галлий, германий, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, рений, а также бокситы и особо чистое кварцевое сырье [1].

Согласно отчету Счетной палаты РФ по итогам проверки эффективности управлением государственным фондом недр за 2018-2020 годы, Россия обеспечивает внутренний спрос за счет собственной ресурсной базы по меди, никелю, свинцу, молибдену, вольфраму, олову, цирконию, кобальту, платиноидам, золоту, серебру. Более трети стратегических видов минерального сырья и свыше 60 % дефицитных видов полезных ископаемых Россия импортирует. По ряду металлов, в частности, по марганцу, хрому, титану и литию российские потребности полностью покрываются исключительно импортом, а по цирконию этот показатель составляет 87,2 %. В условиях обострения противостояния России с западными странами это формирует риск возникновения перебоев в обеспечении потребностей отраслей черной и цветной металлургии, авиакосмической отрасли, химической промышленности и медицины [2].

В настоящее время в ИГиП ДВО РАН проводятся исследования по изучению влияния способа сжигания угля на распределение микроэлементов в продуктах сгорания угля (ПСУ). Экспериментально установлено, что способ сжигания угля и технология очистки дымовых газов являются определяющими факторами, влияющими на распределение микроэлементов в ПСУ. Экспериментальные исследования показали, что при послойном сжигании топлива в плотном слое содержание микроэлементов в шлаке, золе уноса и шламе практически одинаковое [3]. Для изучения процесса распределения микроэлементов в ПСУ при сжигании угля в слоевой топке

был использован модернизированный Экспериментально-технологический комплекс «Амур» (ЭТК «Амур») [4]. Комплекс позволяет создавать различные режимы сжигания угля и очистки дымовых газов, с получением отдельных фракций по размерным, плотностным и другим параметрам ПСУ.

Объект исследований. В качестве объекта исследования был выбран бурый уголь участка «Придорожный», Архаро-Богучанского месторождения расположенного в Архаринском административном районе Амурской области. Органическая масса угля характеризуется высоким содержанием микрокомпонентов группы витринита и фюзинита, незначительно в угле распространены микрокомпоненты группы липтинита. Минеральная часть угля представлена пелитоморфными глинистым и кремнистым веществом, обломочным кварцем, сульфидами железа.

Содержание стратегических металлов в углях и ПСУ. В результате сжигания 105 кг угля (УИ) в режиме кипящего слоя с низкотемпературным (600-850 °С) дожигом летучих соединений топлива и комбинированной очисткой дымовых газов получены ПСУ: шлак (Ш) – 9,500 кг; зола уноса (ЗУ) – 1,131 кг; шлам (Шл) – 0,320 кг, ПСУ исследовались в Хабаровском Инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики им. академика Ю. А. Косыгина (ИТиГ) ДВО РАН методом масс-спектрометрического анализа (ICP-MS) (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание стратегических металлов в бурых углях Архаро-Богучанского месторождения и ПСУ (по данным ICP-MS анализа, г/т)

Элемент	УИ	Ш	ЗУ	Шл	Кларк*
Содержание редкоземельных элементов					
Y	29,18	204,51	209,48	108,40	44,00
La	23,46	150,95	148,52	83,70	61,00
Ce	59,65	379,48	365,62	211,10	120,00
Pr	6,01	37,57	36,58	20,70	13,00
Nd	24,42	150,85	145,67	84,60	58,00
Sm	5,10	32,46	31,03	18,00	11,00
Eu	0,87	5,70	5,58	3,30	2,30
Gd	5,83	36,84	37,25	21,10	16,00
Tb	0,80	4,96	4,98	2,70	2,00
Dy	4,70	30,22	29,43	16,00	12,00
Ho	0,95	6,31	6,06	3,20	3,10
Er	2,94	19,56	18,75	10,20	4,60
Tm	0,44	2,87	2,73	1,40	1,80
Yb	2,95	19,53	18,64	10,10	5,50
Lu	0,45	3,02	2,89	1,50	1,10
Σ	167,75	1084,83	1063,21	596,00	355,40
Содержание тяжелых цветных металлов					
Co	6,97	39,60	74,78	55,90	26,00
Ni	17,85	90,14	199,44	170,40	52,00
Cu	34,14	180,73	186,22	372,30	74,00
Zn	34,74	176,01	491,77	543,10	110,00

Элемент	УИ	Ш	ЗУ	Шл	Кларк*
Sn	<0,001	4,31	1,44	6,10	4,70
Sb	3,94	8,44	17,88	26,10	5,00
Pb	18,42	98,45	629,18	963,70	38,00
Σ	116,06	597,68	1600,71	2137,60	309,70
Содержание легких цветных металлов					
Li	3,10	28,50	17,26	9,80	49,00
Be	4,61	28,24	24,99	13,70	6,70
Ti	625,89	4954,89	2737,13	1928,40	4000,00
Rb	11,20	68,70	42,45	22,70	48,00
Cs	1,65	8,89	5,78	2,80	58,20
Σ	646,45	5089,22	2827,61	1977,40	4161,90
Содержание рассеянных редких металлов					
V	31,61	174,79	177,43	125,90	140,00
Sc	4,16	25,93	21,97	13,10	23,00
Ga	3,97	21,57	27,42	37,10	29,00
Ge	0,13	0,51	0,81	0,90	11,00
Σ	39,87	222,80	227,63	177,00	203,00
Содержание тугоплавких редких металлов					
Cr	32,73	203,15	212,21	130,70	82,00
Zr	30,94	262,25	210,49	144,20	190,00
Nb	2,71	18,28	14,08	10,80	18,00
Mo	7,21	32,95	55,02	50,60	15,00
Hf	0,85	7,18	5,50	3,90	7,50
Ta	0,13	1,34	0,88	0,50	1,40
W	1,39	7,68	8,58	9,00	6,00
Σ	75,96	532,83	506,76	349,70	319,90
Итого:	1046,09	7527,36	6225,92	5237,70	5349,90

*Кларк в золе бурых углей по Кетрис М. П. и Юдович Я. Е. [5].

При послойном сжигании бурого угля тяжелые минеральные компоненты преимущественно накапливаются в топочном шлаке в виде сплавленных и спекшихся частиц. Легкие и мелкие частицы во взвешенном состоянии уносятся из топки в золоуловитель, где происходит осаждение золы уноса. Основным механизмом формирования наиболее мелкой субмикронной части летучей золы считается освобождение органоминеральных металлов из органических соединений в процессе сгорания углей и их конденсация при снижении температуры газового потока. В процессе мокрой очистки дымовых газов в скруббере температура газового потока понижается до 80 °С, что способствует конденсации стратегических тяжелых цветных металлов в шламе. При сжигании угля в режиме кипящего слоя в шлаках концентрируется 89,13 % стратегических металлов при содержании 7527,36 г/т. В золе уноса концентрируется 8,78 % при содержании 6225,92 г/т. В шламе содержится 2,09 % при содержании 7326,71 г/т (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание (г/т) и распределение (%) стратегических металлов в ПСУ

Металлы	ПСУ							
	шлак		зола уноса		шлам		Итого ПСУ	
	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%
ТЦМ	597,68	69,43	1600,71	22,13	2137,60	8,44	747,00	100
ЛЦМ	5089,22	93,21	2827,61	6,17	1977,40	0,62	4736,90	100
РРМ	222,80	87,08	227,63	10,59	177,00	2,33	221,98	100
ТРМ	532,83	88,08	506,76	9,97	349,70	1,95	524,83	100
РЗЭ	1084,83	88,09	1063,21	10,28	596,00	1,63	1068,41	100
ИТОГО:	7527,36	89,13	6225,92	8,78	5237,70	2,09	7326,71	100

При послыном сжигании угля в различных режимах на ЭТК «Амур М» создаются технические условия, при которых получены ПСУ с различными физическими свойствами и разнообразным минералогическим и химическим составом. При сжигании угля в режиме кипящего слоя происходит вынос дымовыми газами микрокомпонентов из области спекания и шлакования (топочные шлаки образуются при температуре более 900 °С) в зону низкотемпературного дожигания (в золоуловителе температура 600-850 °С). Применение комбинированной системы очистки дымовых газов (золоуловитель и мокрый скруббер) позволяет перераспределять летучую золу по фракциям (размерным, плотностным и др. параметрам). Технология очистки дымовых газов сохраняет золу уноса сухой, что значительно сокращает объем химически агрессивного жидкотекучего шлама.

В золе уноса при сжигании угля в кипящем слое наблюдается максимальное содержание стратегических металлов (СМ) и редкоземельных элементов (таблица 1).

Выводы:

1. Анализ содержаний стратегических металлов в шлаке, золе уноса и продуктах мокрой очистки дымовых газов, при сжигании угля в кипящем слое, позволяет выделить наиболее перспективные для промышленного извлечения фракции: шлак и золу уноса для извлечения стратегических металлов и редкоземельных элементов и шлам для извлечения стратегических тяжелых цветных металлов.

2. Предложенная технология отдельного получения ПСУ при послыном сжигании угля в режиме кипящего слоя и комбинированная очистка дымовых газов также решает и экологическую задачу – уменьшение вредных выбросов в атмосферу.

Список литературы

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 г. № 2473-р «Об утверждении перечня основных видов стратегического минерального сырья».

2. Структура и характер зависимости РФ от импорта стратегического сырья / Институт РУССТРАТ [электронный ресурс] <https://russtrat.ru/reports/18-iyulya-2021-0010-5096?ysclid=lf23h7iv3j632422169> (дата обращения 29.07.2022).

3. Sorokin A. P., Konyushok A. A., Ageev O. A., Zarubina N. V., Ivanov V. V., Wang J. Distribution of rare earth and selected trace elements in combustion products of Yerkovetskoe brown coal deposit (Amur Region, Russia) // Energy Exploration & Exploitation. 2019. Vol. 37(6). P. 1721–1736.

4. Сорокин А. П., Агеев О. А. Устройство для получения разделенных продуктов сгорания углей. Пат. 2699642 РФ // Б.И. 2019. № 25. С. 9.

5. Ketris M. P., Yudovich Ya. E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // Intern. J. Coal Geol. 2009. V. 78. P. 135–148.

УДК 622.765

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД

Уразова Ю.В.¹, Тиунов М.Ю.¹, Чикин А.Ю.²

¹Иркутский НИИ благородных и редких металлов и алмазов (АО «Иргиредмет»),
г. Иркутск, Россия

²ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск, Россия

На сегодняшний день вольфрам является востребованным редким металлом, который за счет своих уникальных характеристик используется в ряде отраслей промышленности. Известно более 20 вольфрамовых минералов, главными из которых являются ферберит (FeWO_4), вольфрамит ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$), гюбнерит (MnWO_4) и шеелит (CaWO_4) [1].

Вольфрам – стратегически важный металл во многих отраслях промышленности и в большинстве сфер его невозможно заменить другим материалом, поэтому постоянный спрос на вольфрам обеспечен [2]. В связи с этим возникает необходимость вовлечения в переработку бедных вольфрамовых руд с низким содержанием основного компонента.

Актуальность исследования заключается в поиске новых флотационных реагентов для обеспечения высоких показателей извлечения ценного компонента и сокращения потерь с отвальными хвостами.

По данной теме проведен ряд экспериментальных исследований по извлечению шеелитового концентрата флотационным обогащением из относительно бедной вольфрамовой руды с исходным содержанием ценного компонента 0,3-0,4 %. Стоит отметить, что из-за низких содержаний ценного компонента в рудах и высоких требований к качеству конечных продуктов технология обогащения вольфрамовых руд имеет свои специфические особенности.

К таким особенностям можно отнести:

- многостадийность и разветвленность технологических схем как при получении черновых концентратов, так и на доводочных операциях [3];

- особенности вещественного состава вольфрамовых руд, которые содержат в себе разнообразные минеральные формы основного минерала, а также жильные и породобразующие минералы, обладающие близкими по плотности и по флотационной активности свойствами с минералами вольфрама. Присутствие в рудах вольфрама в нескольких минеральных формах напрямую влияет на его извлечение и усложняет технологические схемы [4];

- применение термической обработки черновых концентратов, так называемой «пропарки», которая сопровождается применением депрессора силиката натрия – жидкого стекла [3]. В пропарке ранее применяемый собиратель десорбируется с поверхности частиц кальциевых минералов, разубоживающих концентрат, и их флотация практически полностью депрессируется на стадиях доводки.

Для переработки исследуемой руды применялась селективная схема флотации для извлечения на первой стадии сульфидных минералов, на второй – шеелитового продукта. Схема проведения флотации бедной вольфрамовой руды приведена на рисунке 1.

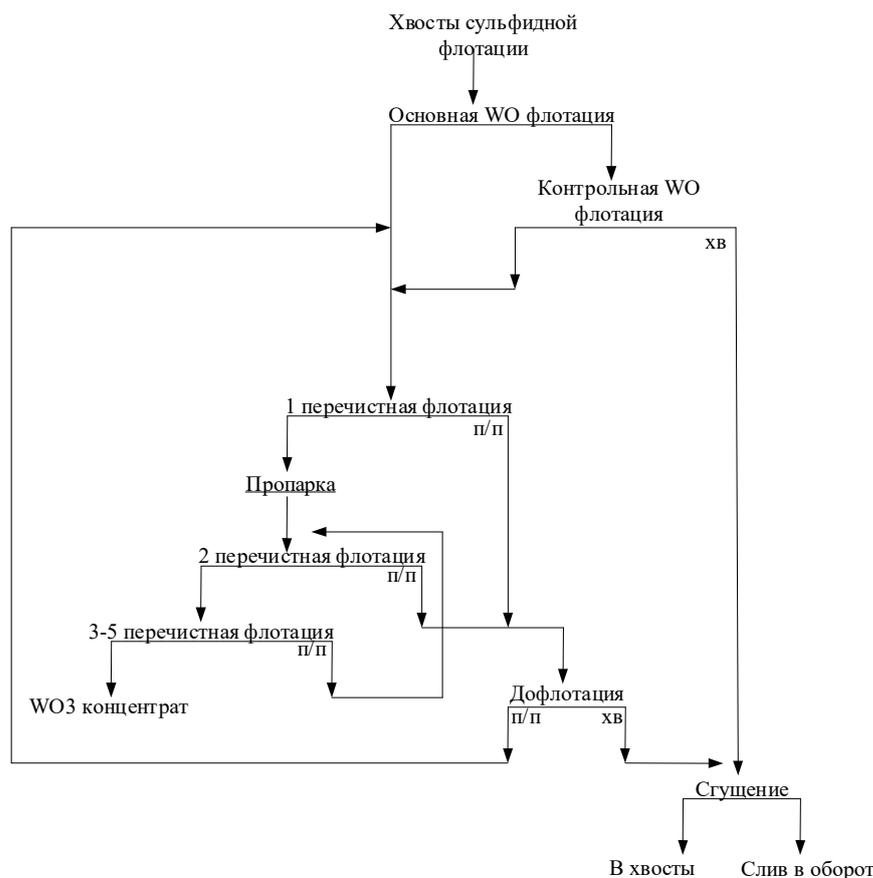


Рисунок 1 – Флотационная схема обогащения бедной вольфрамовой руды

Традиционными реагентами собирателями при флотации вольфрамовых минералов являются жирные кислоты (олеиновая кислота, талловое масло и их мыла), но их применение неотъемлемо связано с колебанием извлечения ценного компонента, с сезонным колебанием температурного режима используемой воды и необходимостью подогрева пульпы и/или с введением в процесс флотации модификаторов среды. Диспергирующие свойства жирнокислотных собирателей и их мыл в холодных пульпах снижаются, как и их адсорбционные свойства. Данные факторы не удовлетворяют потребностям современных технологических процессов и являются основанием для поиска новых альтернативных реагентов коллекторов и/или их композиций.

Ценными компонентами исследуемой пробы являются вольфрамовые минералы: шеелит и молебдошеелит. Попутными минералами, препятствующими получению качественных концентратов и удовлетворительного уровня извлечения, являются кальцийсодержащие минералы: кальцит и флюорит.

На данном этапе исследований перед нами стояла задача максимального извлечения ценного компонента в черновой концентрат. Эффективность применяемого реагента-собирателя оценивали по потерям вольфрама с хвостами флотации.

Подбор реагента собирателя предполагал опробование различных реагентов-собирателей на предварительно обработанной щелочными модификаторами среды пульпе, расход модификаторов на данной стадии лабораторных исследований принят одинаковым при флотации всеми собирателями. При подборе реагента собирателя было опробовано 5 реагентов, таких как олеиновая кислота, талловое масло, Florrea 7540, алкилгидроксамовая кислота и Atlas 2600.

За оптимальную крупность питания флотации опытным путем принято 65 % класса минус 0,071 мм. Подача собирателя осуществлялась дробно из расчета $\frac{3}{4}$ (75 г/т) в основную флотацию и $\frac{1}{4}$ (25 г/т) в контрольную флотацию. Температура пульпы 13-15 °С.

Схема проведения экспериментов при подборе оптимального реагента-собирателя представлена на рисунке 2.

Результаты флотационных опытов по опробованию различных реагентов-собирателей приведены в таблице 1.

Для четкого восприятия результатов данные таблицы 1 графически отображены на рисунке 3.



Рисунок 2 – Флотационная схема обогащения при подборе реагента-собирателя для вольфрамовой руды

Таблица 1 – Результаты опробования различных реагентов-собирателей

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание WO ₃ , %	Извлечение WO ₃ , %
Олеиновая кислота -100 г/т			
К-т осн. Мо флотации	1,26	0,78	2,39
К-т осн. WO ₃ флотации	5,44	4,48	59,41
К-т конт. WO ₃ флотации	2,97	3,33	24,11
Хвосты флотации	90,33	0,064	14,09
Итого:	100,00	0,41	100,00
Талловое масло - 100г/т			
К-т осн. Мо флотации	1,47	0,93	3,31
К-т осн. WO ₃ флотации	11,63	2,64	74,39
К-т конт. WO ₃ флот-и	5,47	1,25	16,58
Хвосты флотации	81,42	0,03	5,72
Итого:	100,00	0,41	100,00
Florrea 7540 - 100г/т			
К-т осн. Мо флотации	1,11	2,8	7,01
К-т осн. WO ₃ флотации	8,96	3,43	69,34
К-т конт. WO ₃ флот-и	2,27	1,91	9,8
Хвосты флотации	87,66	0,07	13,85
Итого:	100,00	0,44	100,00
Алкилгидроксамовая кислота - 100г/т			
К-т осн. Мо флотации	0,41	2,1	1,908
К-т осн. WO ₃ флотации	9,19	2,98	60,033
К-т конт. WO ₃ флот-и	2,13	1,94	9,052
Хвосты флотации	88,26	0,15	29,007
Итого:	100,00	0,456	100,00
Atrac 2600 - 100г/т			
К-т осн. Мо флотации	2,03	2,1	10,38
К-т осн. WO ₃ флотации	8,97	3,5	76,35
К-т конт. WO ₃ флот-и	1,18	0,68	1,95
Хвосты флотации	87,82	0,05	11,32
Итого:	100,00	0,41	100,00

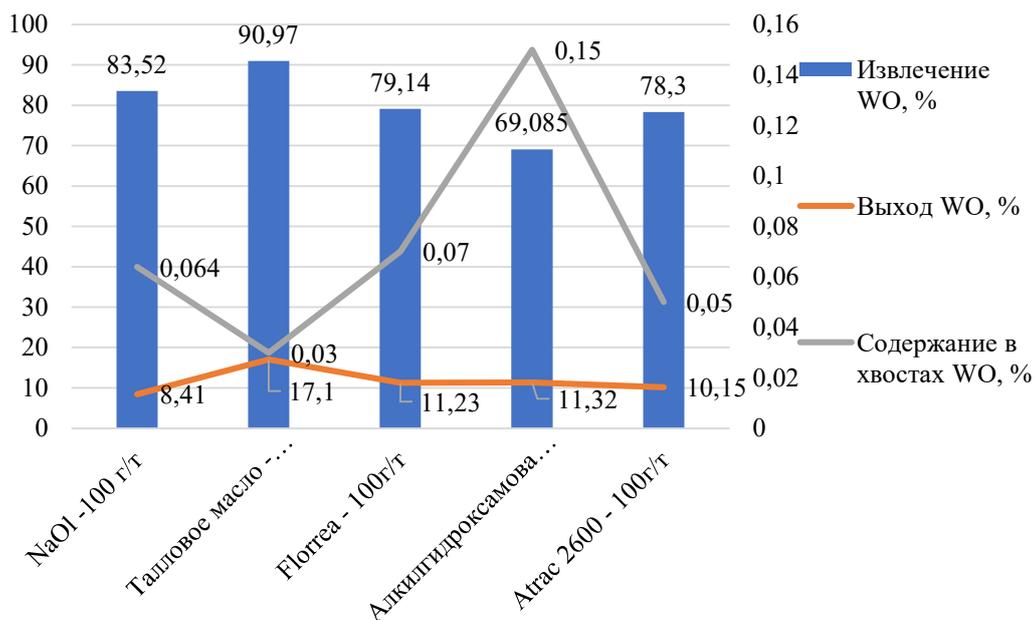


Рисунок 3 – Результаты опробования различных реагентов собирателей

Из графиков, представленных на рисунке 3, следует, что применение таллового масла позволило получить извлечение вольфрама на уровне 91% в черновой концентрат, что почти на 7% выше по сравнению с олеиновой кислотой. Содержание в хвостах при применении таллового масла составило 0,03%, что в два раза ниже остальных испытываемых реагентов.

В результате лабораторных испытаний установлено, что наиболее эффективным реагентом-собирателем для вольфрамовой руды является талловое масло. Оно обеспечивает необходимые параметры по извлечению ценного компонента, которое составило 90,97%. Также его применение дает возможность работы технологических схем при условии низких температур пульпы, т. к. сорбция тонко диспергируемого таллового масла на поверхности шеелита в данных условиях выше, чем у остальных испытываемых реагентов. Это обусловлено тем, что остальные реагенты, опробованные в испытаниях, являются анионными собирателями, их эффективность работы в низких температурах значительно ниже, чем у аполярных собирателей.

Список литературы

1. Козловский Е. А. Горная энциклопедия. Вольфрамовые руды, 1984-1991. Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/>
2. Евразийский химический рынок [Электронный ресурс] Тенденции мирового рынка вольфрама и его соединений. Режим доступа: <https://chemmarket.info/RU/home/article/3007/>
3. Броницкая Е. С. Ануфриева С. И. Иванова М. В. Лаптева А. М. Современное состояние и основные направления развития технологии переработки шеелитовых руд // Разведка и охрана недр. – 2018. – №6. – 68 с.
4. Барский Л. А, Кононов О. В., Ратмирова Л. И. Селективная флотация кальций-содержащих минералов. М.: Недра, 1979. 232 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ИЗ БЕДНЫХ РУД КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Федотов Е.Н., Тиунов М.Ю.

Акционерное общество «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов», г. Иркутск, Россия

Литий по праву можно назвать важнейшим элементом современной цивилизации и развития технологий. Сегодня литий имеет исключительно важное экономическое и стратегическое значение в развитых индустриальных странах. Литий – стратегически важный металл во многих отраслях промышленности и в большинстве сфер его невозможно заменить другим материалом, поэтому постоянный спрос на литий обеспечен. В связи с этим возникает необходимость вовлечения в переработку бедных литиевых руд с низким содержанием основного компонента.

Основные минералы лития – слюда лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ и пироксен сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Когда литий не образует самостоятельных минералов, он изоморфно замещает калий в широко распространенных породообразующих минералах.

Актуальность исследования заключается в поиске оптимальных технологий переработки для обеспечения высоких показателей извлечения ценного компонента и сокращения потерь с отвальными хвостами.

Целью исследований является повышение извлечения Li_2O из забалансовых отвалов с низким содержанием основного компонента.

По теме извлечения литийсодержащих минералов из бедных руд комбинированным методом проведен ряд экспериментальных исследований по получению сподуменового концентрата общепринятыми методами с целью его максимального извлечения в кондиционные концентраты: гравитационным (винтовая сепарация, отсадка, тяжелосредняя сепарация и т. д.), флотационным и комбинированным методами обогащения, из относительно бедной сподуменовой руды с исходным содержанием ценного компонента (Li_2O) в пределах 0,25-0,35 %.

Чаще всего руды данного типа обогащаются комбинированным методом. Гравитационным методом получается добиться только крайне низкого извлечения сопутствующих с литием полезных минералов, таких как тантал, ниобий, цезий и рубидий.

Ввиду крайне низкого содержания сподумена в руде литийсодержащих рудных отвалов и полученных неудовлетворительных показателей его извлечения и степени концентрации, применение гравитационных методов для его извлечения с попутными полезными компонентами является нецелесообразным.

Также не дала положительных результатов флотация продуктов гравитационного обогащения.

Из-за невозможности получить удовлетворительное извлечение Li_2O с помощью отсадки, винтовой сепарации, шлюзов и концентрационных столов были проведены опыты, включающие в себя тяжелосредную сепарацию.

С целью подбора оптимальных параметров тяжелосредной сепарации проведено фракционирование проб материала классов крупности $-10+0,5$ мм и $-5+0,5$ мм в тяжелой суспензии при плотностях разделения 2,65; 2,7; 2,75; 2,8 и 2,85 г/см³.

Для материала крупностью $-10+0,5$ мм при повышении плотности разделения от 2,65 г/см³ до максимальной 2,85 г/см³ содержание Li_2O в полученных фракциях возрастает соответственно с 0,106 % до 6,06 %.

Для материала крупностью $-5+0,5$ мм при повышении плотности разделения от 2,65 г/см³ до максимальной 2,85 г/см³ содержание Li_2O в полученных фракциях возрастает соответственно с 0,102 % до 5,07 %.

Исходя из полученных данных видно, что с увеличением плотности рабочей суспензии снижается выход концентрата и извлечение Li_2O в него соответственно, а содержание Li_2O увеличивается.

Наработка продуктов тяжелосредной сепарации в оптимальных условиях выполнялась на классе крупности $-5+0,5$ мм при двух значениях плотности разделения: 2,65 и 2,7 г/см³. Данная крупность была выбрана ввиду более высокой кондиции получаемого при такой плотности разделения концентрата и меньших потерь Li_2O с хвостами тяжелосредной сепарации от исходного в сравнении с классом крупности $-10+0,5$ мм.

По результатам исследований можно сделать вывод, что одного гравитационного метода недостаточно для удовлетворительного извлечения и получения нужной концентрации лития в конечном продукте. Поэтому было принято решение опробовать комбинированный гравитационно-флотационный метод извлечения полезного компонента из исходной руды.

Для применения комбинированного метода предварительно проведены флотационные исследования с подбором реагентного режима и поиска оптимальных условий флотации сподуменовых руд.

При проведении лабораторных исследований взяты за основу стандартные режимы флотации, рекомендованные в ходе ранее проводимых исследований на литийсодержащих рудах. Опыты проводились согласно действующим методикам, применяемым при проведении лабораторных исследований по флотации.

На исходной руде проведена серия опытов по подбору реагента-собирателя. Классическими реагентами-собирателями сподумена являются жирные кислоты. При подборе собирателя были опробованы такие реагенты, как олеиновая кислота, талловое масло, Florrea C175, Phospholan PE-65, алкилгидроксамовые кислоты.

Схема проведения опытов по подбору реагента-собираателя приведена на рисунке 1.

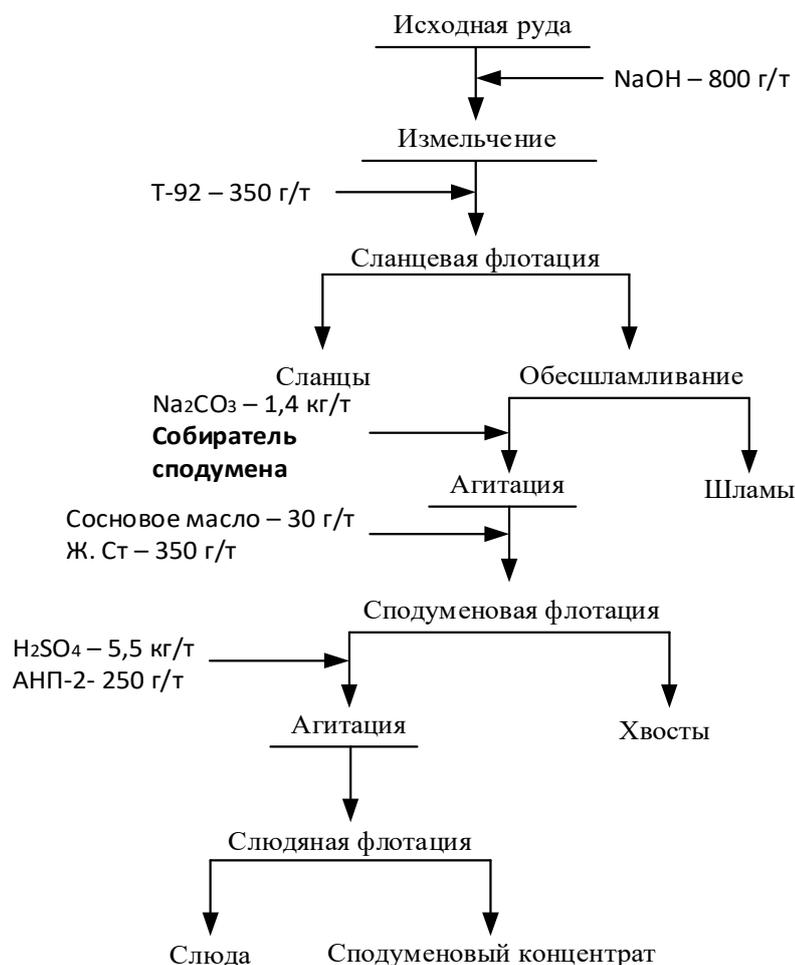


Рисунок 1 – Технологическая схема проведения флотационных опытов по выбору реагента-собираателя

Питание сподуменовой флотации подвергается температурной обработке и агитации в содовой среде с добавлением реагента-собираателя сподумена.

Результаты флотационных опытов приведены в таблице 1.

Полученные результаты флотации показывают, что лучший результат достигнут при применении таллового масла, при этом получен концентрат с содержанием 2,62 % по Li_2O , выходом 7,17 % и извлечением в него 60,51 %.

Разработанный режим флотации был опробован на продуктах тяжелосредней сепарации с получением готовых продуктов.

Полученные результаты флотации на продуктах тяжелосредней сепарации подтвердили работоспособность разработанного режима флотации. Также обращает на себя внимание зависимость содержания в исходном питании и уровень извлечения и содержания Li_2O в концентрате.

Таблица 1 – Результаты флотационных опытов по подбору реагента-собирателя сподумена

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Li ₂ O, %	Извлечение Li ₂ O, %
Олеиновая кислота			
Сподуменовый концентрат	6,36	2,530	52,15
Итого:	100,00	0,309	100,00
Талловое масло			
Сподуменовый концентрат	7,17	2,623	60,51
Итого:	100,00	0,311	100,00
Florrea C175			
Сподуменовый концентрат	4,53	2,780	42,78
Итого:	100,00	0,294	100,00
Phospholan PE-65			
Сподуменовый концентрат	5,14	1,310	22,43
Итого:	100,00	0,300	100,00
Алкилгидраксамовые кислоты			
Сподуменовый концентрат	6,65	2,380	52,30
Итого:	100,00	0,302	100,00

Полученные данные указывают на оптимальный вариант извлечения при работе флотации на продуктах тяжелосредней сепарации. При этом ожидаемый уровень сквозного извлечения будет на уровне 62,7 % при содержании Li₂O 2,71 % и выходе 8,04 %.

Помимо флотации на продуктах тяжелосредней сепарации также были проведены опыты на исходной руде, которые подтвердили ранее достигнутый уровень извлечения и качество концентрата. Извлечение составило 60,51 % при содержании Li₂O 2,63 % и выходе 7,17 %.

Делая выводы, можно сказать, что оптимальным питанием флотации, обеспечивающим полноту извлечения ценного компонента, являются продукты тяжелосредней сепарации.

Для повышения качества флотации и получения более качественных конечных продуктов необходимо предварительное обогащение исходного питания.

С повышением качества питания флотации снижается объём перерабатываемого минерального сырья, а соответственно и снижаются затраты на его переработку.

Список литературы

1. Курков А. В., Ануфриева С. И., Рогожин А. А. Создание технологий комплексной переработки руд редких металлов на основе флотационного разделения сложных минеральных комплексов // Мат-лы междунар. конф. Плаксинские чтения – 2022. – Владивосток : Издательство Дальневосточного федерального университета, 2022. – С. 49-56.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям производства редких и редкоземельных металлов (Инновационные технологии производства лития - 2020).

3. Тарасов, А. В. Производство цветных металлов и сплавов: справочник: в 3 т. Производство легких, редких цветных и драгоценных металлов. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.

УДК 622.272

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗИ ЗОЛОТА С ТЕЛЛУРОМ

Власов И.А.^{1,2}, Петрова Д.А.¹

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

²ООО «Первый горно-металлургический институт», г. Екатеринбург, Россия

При обогащении полезных ископаемых практически неизбежно происходит потеря части ценного компонента с хвостами обогащения. Такого рода хвосты требуют тщательного изучения с целью выявления причин, по которым ценный компонент не извлекается. Изучением продуктов обогащения занимается технологическая минералогия, в которой большинство задач решаются применением электронной и оптической микроскопии.

Сложность при изучении хвостов обогащения заключается в том, что зерна, содержащие ценный компонент, сложно обнаружить и достоверно диагностировать, особенно когда речь идет о таком полезном ископаемом как золото, размер зерен которого порой составляет менее 10 мкм, а содержание не превышает первых граммов на тонну.

На помощь специалистам, занимающимся технологической минералогией, может прийти аналитическое оборудование, применяемое для обнаружения малых концентраций вещества.

Примером аналитического оборудования, которое способно регистрировать низкие содержания химических элементов, является атомно-эмиссионный анализатор «Гранд-Поток».

Атомно-эмиссионный спектральный анализ на комплексе «Гранд-Поток» проводится следующим образом. Порошковая проба транспортерными лентами подается в камеру сгорания, где с помощью дугового разряда происходит возбуждение атомов вещества. Испускаемое атомами излучение раскладывается на спектр, поступает на детектор и регистрируется. Анализ положений и интенсивностей спектральных линий позволяет определить качественно-количественный состав пробы.

Особенностью анализа на установке «Гранд-Поток» является постепенная подача пробы и возможность записи сцинтилляционного излучения анализируемого компонента в различный момент времени. В графическом исполнении в момент попадания частицы в область анализа на временном интервале можно увидеть резкое повышение интенсивности анализируемой линии. Графическое отображение пролета частицы изображено на рисунке 1.

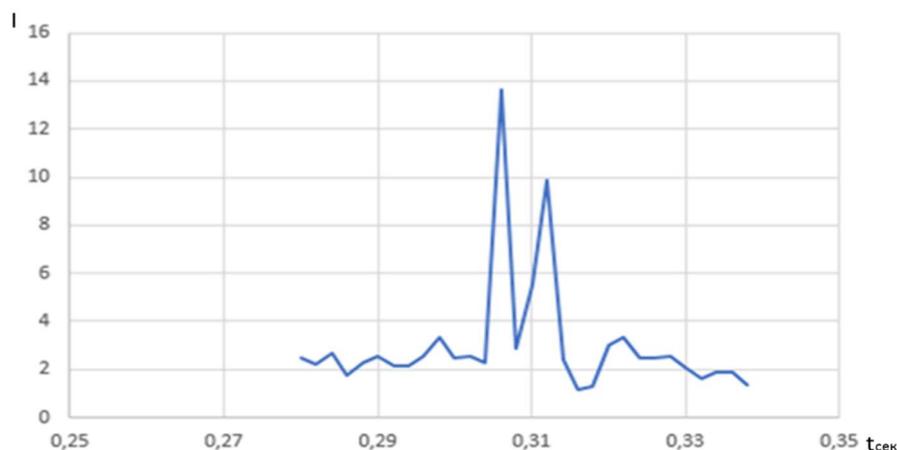


Рисунок 1 – Фрагмент временного графика, на котором запечатлено два повышения интенсивности спектральной линии

На графике вертикальная ось показывает интенсивность спектральной линии. Горизонтальная ось показывает временной интервал. Шаг измерения по времени составляет 0,002 сек. Интенсивность фона спектральной линии элемента составляет порядка 3 единиц. В итоге на графике видно, что на 0,306 и 0,312 секунды анализа было зафиксировано два повышения интенсивности спектральной линии (вспышки), это означает, что в область анализа попали две частицы, содержащие определяемый компонент.

При наложении графиков интенсивностей линий различных элементов можно увидеть разного рода ситуации. Пример различных вариантов наложения графиков приведен на рисунках 2 и 3.

При совпадении вспышек на графиках (рисунок 2) различных элементов можно говорить о их связи между собой. При этом связь элементов может быть как на атомарном уровне, например, оба элемента входят в состав одного минерального вида, так и на уровне случайных совпадений, возникших из-за слипания различных частиц, содержащих определяемые элементы.

При несовпадении вспышек на графиках (рисунок 3) можно однозначно утверждать, что элементы не связаны между собой.

Для апробации метода была выбрана золотосодержащая проба. Проба являлась хвостом выщелачивания гравитационного концентрата. Остаточное содержание золота в пробе составило порядка 5 г/т. В качестве основной версии высокого содержания золота в хвостах выщелачивания выдвигалось пред-

положение о том, что золото в пробе химически связано с теллуrom. Подобного рода соединения могло присутствовать в пробе изначально или возникнуть в результате взаимодействия теллура с золотом в ходе выщелачивания.

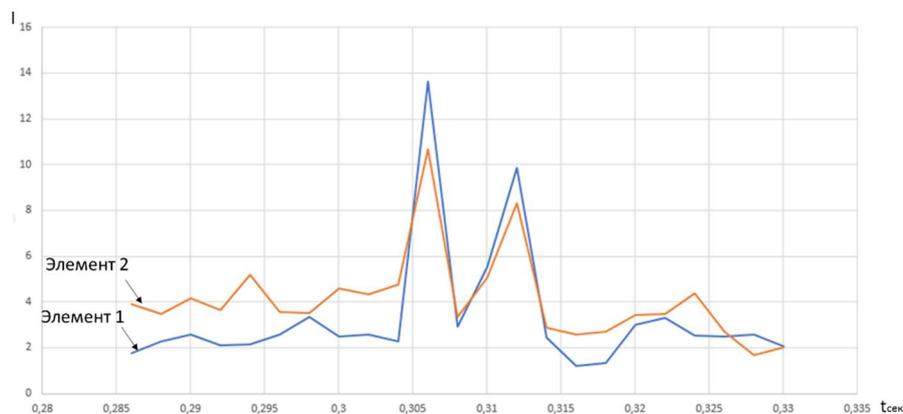


Рисунок 2 – Фрагмент временного графика, на котором запечатлено поведение характерных линий различных элементов при одновременном повышении интенсивностей

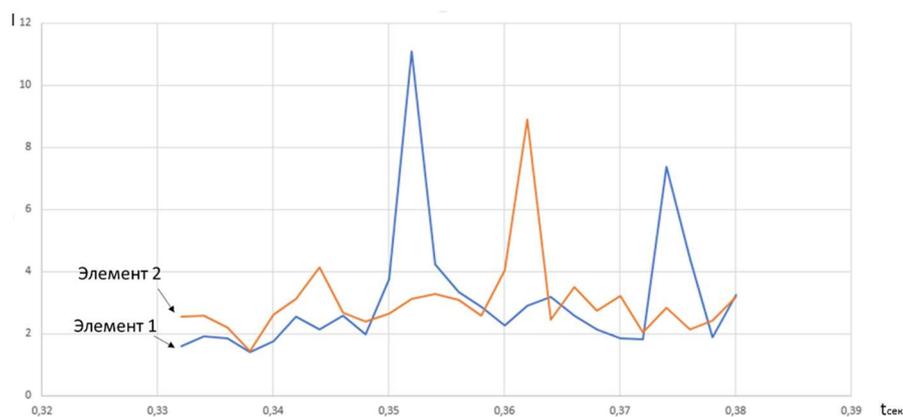


Рисунок 3 – Фрагмент временного графика, на котором запечатлено поведение характерных линий различных элементов при неодновременном повышении интенсивностей

Для определения взаимосвязи золота с теллуrom проба была проанализирована на атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Поток» с записью вспышек золота и теллура на протяжении анализа. Для исключения случайных совпадений и подтверждения данных, анализ пробы проводился 5 раз, при длительности единичного записывания 16 секунд и шаге 0,02 секунды. Вид графиков, фиксирующих вспышки линий золота и теллура, приведен на рисунках 4-6.

В результате при единичном накоплении данных фиксировалось более 8000 временных интервалов. В среднем в каждом накопленном спектре фиксировалось по 700 вспышек золота и теллура. При этом одновременные вспышки золота и теллура, обнаруживается порядка 100 раз, что составляет

около 14 % от числа всех вспышек зерен как золота, так и теллура. Анализ одновременных вспышек золота и теллура не выявил достоверных корреляционных зависимостей.

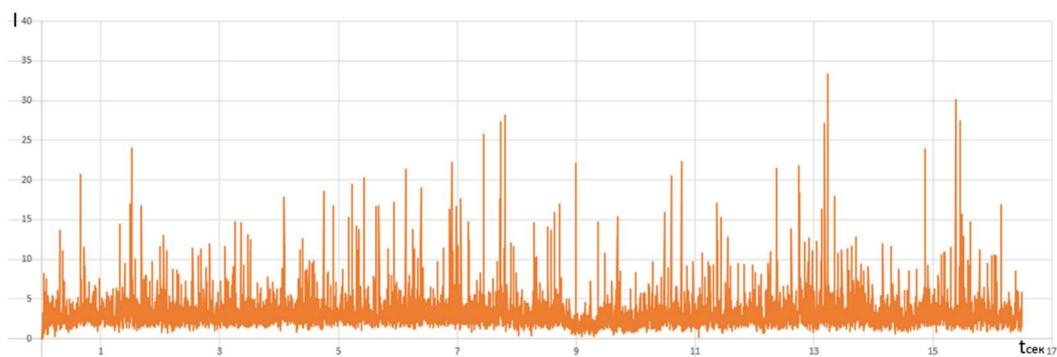


Рисунок 4 – График фиксации повышения интенсивности линии золото при единичном накоплении данных

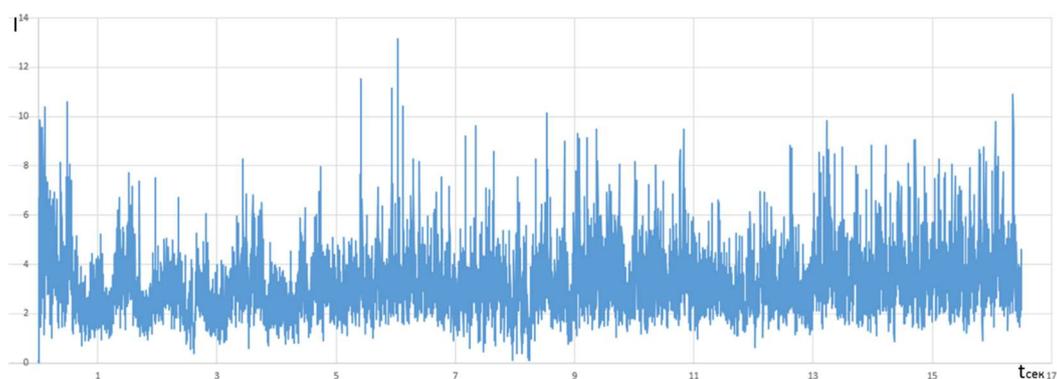


Рисунок 5 – График фиксации повышения интенсивности линии теллур при единичном накоплении данных

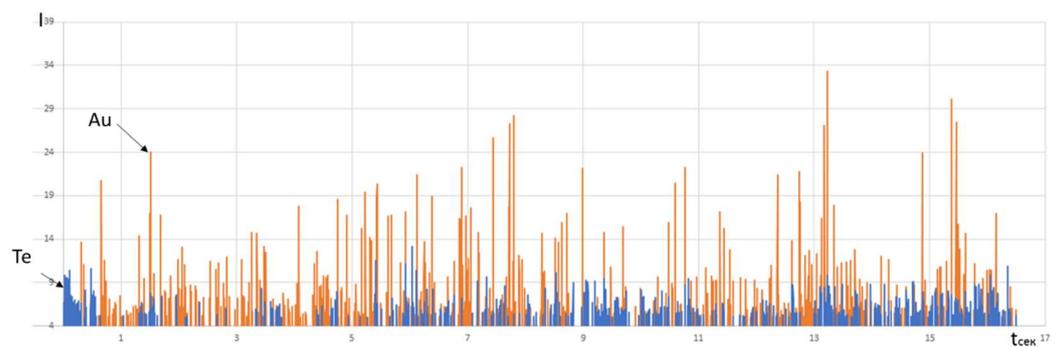


Рисунок 6 – Сведение графиков фиксации повышения интенсивности линии, содержащих золото и теллур с удалением фоновых значений

Полученные данные измерений позволяют с высокой долей достоверности утверждать, что в пробе хвостов выщелачивания золото с теллуrom не связано. Одновременные вспышки спектральных линий золота и теллура образовались в результате случайности, возникшей вследствие высокого количественного содержания зерен золота и теллура.

Анализ пробы методом атомно-эмиссионной спектromетрии с фиксацией изменения содержания элементов по времени показал свою эффективность при выявлении взаимосвязи золота с теллуrom для золотосодержащей пробы хвостов выщелачивания.

В качестве недостатков метода можно отметить неоднозначность результатов при совпадении графиков анализируемых компонентов. Совпадение графиков может указывать как на совместное нахождение элементов в составе одного зерна, так и на случайный одновременный пролет. При этом при больших содержаниях анализируемых элементов случайные наложения неизбежны.

В качестве достоинств метода стоит отметить:

- высокую скорость анализа (единичное измерение проводится за 16 секунд);
- высокую достоверность данных при отсутствии совпадении графиков анализируемых элементов;
- на анализ требуется порядка 0,15 г пробы;
- анализ позволяет сравнивать и выявлять ассоциации широкого спектра элементов.

Список литературы

1. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бабин С. А. Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и контроль. – 2017. – Т.21. – №1. – С.6-15.
2. Шибанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1-II. – С. 24-33.
3. Лабусов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. – Т. 74. – № 4. – С.21-29.
4. Бабин С. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1-II. – С. 108-113
5. Васильева И. Е. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 4. – С. 201-213.
6. Райхбаум Я. Д., Стахеев Ю. И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Аналитическая химия. 1965. – Т.20. - № 3. – С. 299-304.
7. Семенов З. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т.81. – №1-II. – С. 135-142.
8. Васильева И. Е. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред // Стандартные образцы. – 2015. – № 1. – С. 39-49.
9. Шибанова Е. В. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. – 2010. –Т.14. – №4. – С. 186-200.

10. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.

УДК 622.7

ВЛИЯНИЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Орлов С.Л., Балакин М.Г., Власов И.А.

ООО «Первый горно-металлургический институт», г. Екатеринбург, Россия

В последнее десятилетие возник закономерный интерес к использованию микропузырьков в процессе флотационного обогащения [1-4]. Хотя еще 77 лет назад В. И. Классен отмечал положительное влияние микропузырьков, выделяющихся из раствора, на флотируемость минералов [5]. Введение микропузырьков в пульпу, обработанную гидрофобизирующими флотационными реагентами, позволяет повысить скорость флотации и повысить извлечение полезных компонентов. Повышение скорости процесса флотации позволяет увеличить пропускную способность и производительность флотационных отделений обогатительных фабрик без расширения фронта флотации. Повышение извлечения при этом происходит, как правило, за счет флотации сверхтонких частиц полезных минералов крупностью минус 20 мкм, активированных выделяющимися на их поверхности микропузырьками.

Нами были проведены исследования по влиянию микропузырьков на кинетику флотации. Объектами исследований являлись пробы пиритсодержащих хвостов флотации Юбилейного месторождения и золотосодержащий пиритный концентрат Березовской обогатительной фабрики.

Для получения микропузырьков использовался генератор микропузырьков производительностью 5,0 л/мин. Регулирование подачи необходимого количества воды с микропузырьками в флотационную камеру объемом 1,0 л лабораторной флотационной машины производилось электронной системой регулирования электромагнитного клапана, установленного на байпасной линии генератора микропузырьков.

Для изучения влияния микропузырьков на кинетику флотации сульфидов использовался процесс флотации пирита из хвостов Юбилейного месторождения. Крупность хвостов составляет 92 % кл. -0,074 мм. Процесс флотации пирита производился при одинаковых реагентных режимах и одинаковом времени флотации без добавления микропузырьков в камеру лабораторной флотационной машины и с добавлением микропузырьков в процессе снятия характеристик для построения кривых кинетики флотации. Кривые кинетики флотации пирита приведены на рисунке 1. Как видно из кривых извлечения серы, кривая кинетики при флотации без микропузырьков имеет первый порядок, а кривая кинетики флотации с добавлением микропузырьков имеет

второй порядок, что говорит об увеличении скорости флотации при флотации с микропузырьками.

При изучении процесса кинетики флотации были проведены анализы полученных проб на содержание меди. Зависимости извлечения меди от времени флотации с добавлением микропузырьков и без микропузырьков приведены на рисунке 2.

Из полученных данных видно, что несмотря на более высокое извлечение пиритной серы в опыте без микропузырьков – 94,01 %, по сравнению с опытом с микропузырьками – 92,19%, извлечение меди при добавлении микропузырьков составляет 94,26 %, без микропузырьков 79,96 %. Извлечение меди возрастает на 14,3 %.

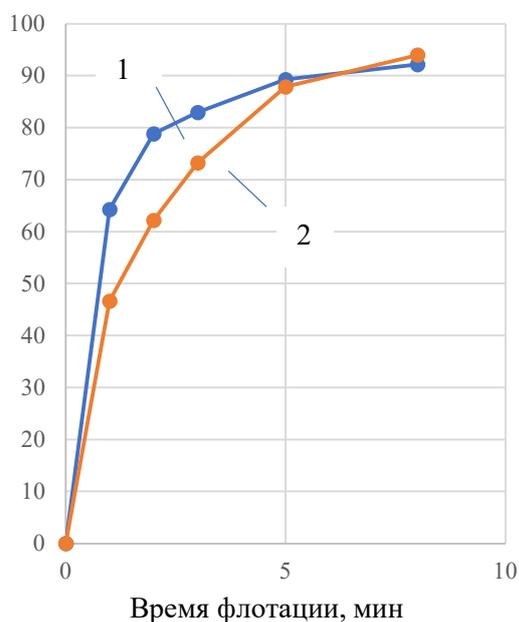


Рисунок 1 – Извлечение пиритной серы
1 – флотация с микропузырьками;

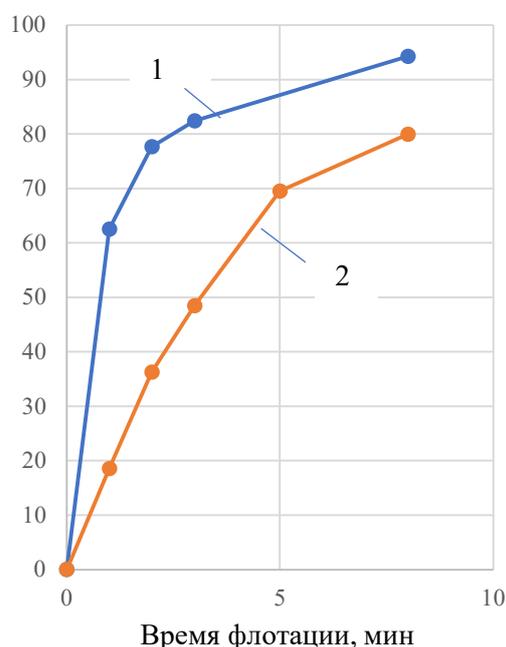


Рисунок 2 – Извлечение меди
2 – флотация без микропузырьков

Исследования по влиянию микропузырьков на кинетику флотации пирита проводились также на золотосодержащем концентрате Березовской ОФ, который содержит небольшое количество меди в виде халькопирита. Кривые кинетики флотации пирита приведены на рисунке 3.

Извлечение пиритной серы с добавлением микропузырьков всего на 3 % выше, чем без их использования. Однако извлечение меди в флотационный концентрат на 12,22 % выше при добавлении в процесс флотации микропузырьков (рисунок 4) и составляет 94,29 % по сравнению с флотацией без добавления микропузырьков с извлечением меди 82,07 %. Кривая кинетики флотации меди с микропузырьками имеет второй порядок, что говорит о повышенной скорости флотации меди.

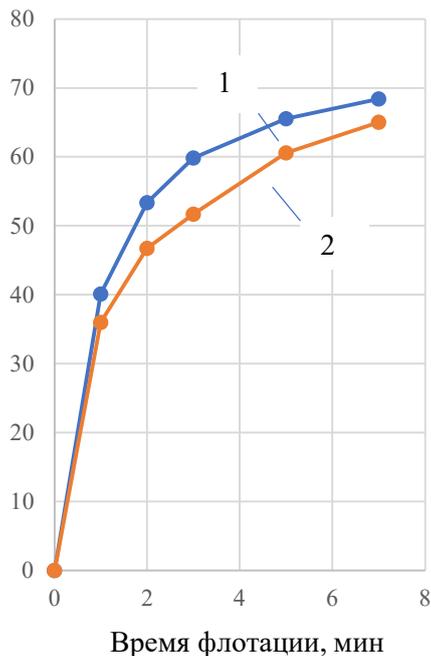


Рисунок 3 – Извлечение пиритной серы
1 – флотация с микропузырьками;

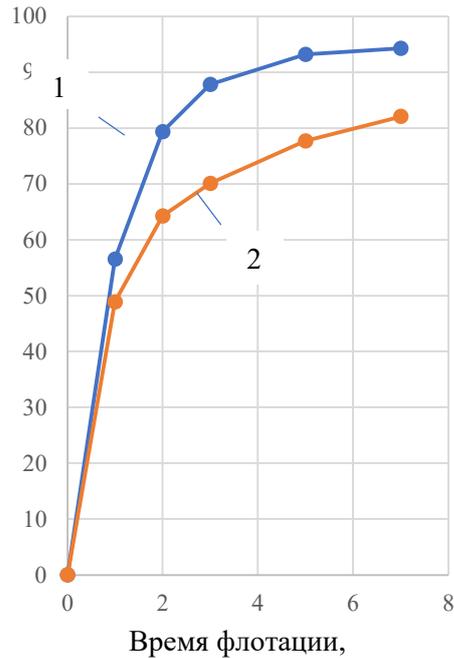


Рисунок 4 – Извлечение меди
2 – флотация без микропузырьков

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что добавление в процесс флотации даже небольшого количества микропузырьков, порядка 0,2-0,3 % от общего объема пульпы, интенсифицирует процесс флотации, повышая скорость флотации и увеличивая извлечение полезных компонентов.

Список литературы

1. Семушкина Л. В., Турысбеков Д. К., Нарбекова С. М. Влияние турбулентной микрофлотации на обогащение золотосодержащей руды // Материалы Международной научно-практической конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов». Алматы, 2018. – С.129-132.
2. Виндергауз В. Е. Инновационные технологии флотации: перспективы расширения пределов крупности флотируемых частиц // Международное совещание «Плаксинские чтения 2013» 16-19 сентября 2013, г. Томск, Россия, С. 169-171.
3. Рулёв Н. Н., Турысбеков Д. К., Семушкина Л. В., Нарбекова С. М. Комбинированная флотация тонкодисперсных минералов // «Цветные металлы». – 2017. – № 9. – С. 14-19.
4. Кондратьев С. А., Мошкин Н. П. Селективность флотационного разделения минералов, обусловленная химически закрепившимся реагентом // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №4. – С. 150-158.
5. Классен В. И. Влияние воздуха, выделяющегося из раствора, на флотируемость минералов // Цветные металлы. – 1945. – № 2.

ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ: ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ИНАА

Иванников С.И.¹, Маркин Н.С.¹, Таскин А.В.², Земскова Л.А.¹

¹ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», г. Владивосток, Россия

²ФГАУО ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
г. Владивосток, Россия

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0002. В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».

Накопление золошлаковых отходов (ЗШО) в золоотвалах угольных теплоэлектростанций России становится все более острой проблемой угольной отрасли. Количество накопленных в России золошлаков составляет, по разным оценкам, 1,7-2 млрд т, а занимаемая ими площадь – 22-30 тыс. га. Ежегодно их количество увеличивается на 20-30 млн т в год, что требует дополнительных площадей для их размещения. В результате образование ЗШО приводит к отчуждению и загрязнению огромных земельных площадей, а также к постоянному негативному воздействию на окружающую среду из-за рассеивания пылевидных частиц в атмосферный воздух и попадания токсичных и радиоактивных элементов ЗШО в почву, грунтовые и поверхностные воды [1].

Некоторая часть ЗШО утилизируется, в основном, в виде строительных и строительного-дорожных материалов. Между тем сжигаемые угли содержат много ценных компонентов, в числе которых редкие металлы. Их содержание в золе после сжигания угля возрастает в несколько раз и может достигать промышленного уровня. В этой связи золошлаковые отходы теплоэнергетических предприятий становятся привлекательными с целью извлечения ряда ценных металлов [2]. Отходы переработки (сжигания) горючих полезных ископаемых являются техногенными месторождениями, которые могут служить альтернативой природным сырьевым источникам. При этом вовлечение в освоение отходов недропользования определено как одно из важнейших мероприятий по предотвращению негативного влияния на окружающую среду добывающих и перерабатывающих производств [3].

В первую очередь, целесообразно рассмотреть возможность извлечения из ЗШО дорогих и стратегически важных металлов, например, золота и скандия. Извлечение этих металлов может быть дополнительным фактором в стимулировании комплексной переработки золошлаковых отходов и ремедиации антропогенно нарушенных территорий. Основой разработки эффективных технологий рационального использования минерального сырья являются до-

стоверные знания о содержании металлов и методы их определения. Ключевой проблемой анализа является определение низких концентраций целевого элемента в матрицах обычных распространенных элементов, присутствующих в высоких концентрациях.

Большинство современных методик количественного химического анализа основано на схемах предварительного разложения и концентрирования металлосодержащего рудного сырья (Au и Sc) с высокочувствительным инструментальным окончанием, таким как ИСП-АЭС, ИСП-МС, атомно-абсорбционным, рентгеноспектральными анализами. Выгодное место среди них занимает инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) благодаря высокой чувствительности определения Au и Sc, отсутствию пробоподготовки и возможности неразрушающего анализа объемных образцов до нескольких сотен грамм, что при высокой дисперсности Au имеет немаловажное значение.

В данной работе определение содержания скандия и золота в пробах ЗШО и продуктах их переработки осуществлялось с использованием метода инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на разработанной в Институте химии ДВО РАН установке с использованием радиоизотопного источника на основе ^{252}Cf . Установка состоит из зоны активации с радиоизотопным источником с суммарным потоком нейтронов 10^9 нейтрон*с $^{-1}$ и спектрометрического комплекса на основе коаксиального HPGe детектора GC2018.

Определение наведенной активности Sc осуществлялось по гамма-линиям дочернего продукта реакции радиационного захвата ($^{45}\text{Sc} + n = ^{46}\text{Sc} + \gamma$) – 889,3 кэВ (99,9 %) и 1120,0 кэВ (99,9 %). Определение наведенной активности Au осуществлялось по гамма-линии дочернего продукта реакции ($^{197}\text{Au} + n = ^{198}\text{Au} + \gamma$) – 411,8 кэВ (96 %). Активация и измерение наведённой активности проводилось для проб объёмом 50 мл. Время активации составило 14 суток, время измерения наведённой активности 1 час. Порог определения по Sc составлял 1,0 г/т, а по Au – 0,01 г/т.

Вопросы поведения металлов в процессе горения угля во многом остаются открытыми. Их решение должно создать фундаментальную базу для разработки технологий попутного извлечения ценных металлов из углей в процессе их сжигания и в продуктах фазового фракционирования ЗШО.

Золото в продуктах горения угля. Кроме графитовых руд золото сконцентрировано в различных природных углях. В природных углях некоторых месторождений содержание Au может находиться на уровне обычных золотосодержащих руд (1,0-5,0 г/т) [4].

В последние два десятилетия появилось много публикаций, посвященных благородным металлам в углях и продуктах их сжигания. В частности, учеными АмурНЦ ДВО РАН проведены систематические исследования по выявлению золотосодержащих углей, разработке способов определения содержания металлов в них, выявление условий миграции и взаимодействия с

органическими веществами гуматной природы. Принято считать, что при подготовке угля к анализу, золото при температуре 300-400 °С преобразуется в газовую фазу путем деструкции комплексных соединений с лигандами карбонильной или гидроксильной групп и улетучивается [5].

В процессе изучения распределения золота при сжигании пылеугольного топлива в топках ТЭЦ при температуре факела до 2000 °С в вихревом потоке газодымовой смеси происходит интенсивная дезинтеграция золотин до коллоидной и наноразмерной крупности. Есть основания считать, что большая часть золота, присутствующего в углях при его горении, улетучивается с дымом, а в топке остается в основном золото, законсервированное в недожогах, либо достаточно крупные частицы, не транспортируемые газовыми тепловыми потоками [4, 6, 7].

Отмечено, что золото в золошлаковых отходах обладает мобильными свойствами. Установлено, что оно в значительной части (до 30 %) переходит в смывную воду, которая используется для транспортировки золы от котельных установок до золоотвала Благовещенской ТЭЦ [4, 6, 7]. Были испытаны различные варианты извлечения золота из разных потоков: из дымов и смывных вод.

Распределение скандия в углях и золах. Среднее содержание скандия в углях мира невелико и составляет от 2 до 4 г/т и 22-24 г/т золы [8]. Вместе с тем ряд авторов отмечают повышенное содержание Sc в углях Сибири, Дальнего Востока, Монголии, Казахстана, Ирана. Аномально скандиеносны угли Яхлинского месторождения Западной Сибири (43 г/т и 1320 г/т в золе) и угли Иркутского бассейна (40 г/т при концентрации в золе 300-500 г/т) [9, 10].

Анализ материалов по исследованию форм нахождения Sc, в которых в том или ином виде рассматриваются условия его концентрирования в углях, позволяет заключить, что скандий может быть связан как с органическим, так и с минеральным веществом угля в зависимости от разных стадий углеобразовательного процесса [11].

При промышленном сжигании углей наблюдается два типа распределения Sc в ЗШО. В большинстве углей Sc при сжигании не фракционируется, но сжигание скандиеносных углей с заметным вкладом органической формы ведет к улетучиванию существенной части Sc с последующим обогащением уловленного зольного уноса и/или с безвозвратной атмосферной эмиссией Sc. Химическая природа этих процессов пока остается неясной и нуждается в изучении.

Сравнительный анализ концентраций скандия и золота в исходной золе и продуктах ее фракционирования (с выделением магнитной фракции и недожога) приведен в таблице 1.

Аналитические данные указывают на то, что содержание золота в исследуемых объектах невелико. Значения не превышают минимальные рекомендованные концентрации, определяющие возможную промышленную значимость энергетических углей. Угли представляют промышленный интерес

только при содержании Au (в сумме с БМ) не ниже 0,2 г/т золы [8, с. 431]. То есть исследуемая зола и продукты ее фракционирования не могут быть источниками золота, а, учитывая вышесказанное, Au следует извлекать из других потоков его движения.

Таблица 1 – Содержание Sc и Au в золе Приморской ГРЭС и продуктах ее фракционирования, определенные методом ИНАА

Название пробы	M _{пр} , г	Концентрация, г/т	
		Sc	Au
Зола с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) исходная – проба 1	42,81	28,5 ± 2,4	0,03 ± 0,01
Зола с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) исходная – проба 2	41,65	22,9 ± 1,9	≈ 0,02 ± 0,02
Недожог с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) – проба 1	15,87	13,0 ± 2,2	н.о.
Недожог с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) – проба 2	15,26	14,1 ± 0,9	0,02 ± 0,01
Магнитная фракция золы с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) – проба 1	106,9	40,1 ± 2,9	н.о.
Магнитная фракция золы с Приморской ГРЭС (пгт. Лучегорск) – проба 2	115,2	35,1 ± 2,5	н.о.

Что касается скандия, то очевидно, что переработка золы приводит к перераспределению металла в продуктах ее фракционирования. В недожогах содержание скандия уменьшается вдвое по сравнению с исходной золой. Уменьшение, вероятно, связано с удалением скандия, ассоциированного с органической частью угля, в процессе его сжигания. Вместе с тем, скандий накапливается в магнитной фракции золы. Схема извлечения скандия может быть построена на переработке этой фракции.

Заключение. Аналитические исследования, выполненные высокоточными методами по определению содержания золота и критических элементов в техногенных источниках, создают предпосылки для разработки эффективных схем их переработки (с совмещением схем извлечения разнородных металлов) с наименьшим ущербом для окружающей среды.

Список литературы

1. Лавриненко, А. А. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов от сжигания углей / А. А. Лавриненко, И.В. Кунилова, Г. Ю. Гольберг, О. Г. Лусинян, В. Н. Кравченко // Материалы Международной конференции “Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2020), 21-26 сентября 2020 – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – 367 с.
2. Оскембеков, И. М. Комплексная переработка угольной золы / И. М. Оскембеков, Н. С. Бектурганов, М. А. Акубаева // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014) – Алматы, ТОО «Арко», Караганда, 2014. – 624 с.
3. Темнов, А.В. Техногенные и вторичные сырьевые источники редких металлов / А. В. Темнов, Л. З. Быховский // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2021. – № 1-6. – С. 6-13.

4. Кузьминых, В. М. Образование дисперсных и наноминеральных форм золота и возможность их извлечения из технологических растворов / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, В. И. Рождествина, И. А. Зубенко // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014) – Алматы, ТОО «Арко», Караганда, 2014. – 624 с.

5. Сорокин, А. П. Поведение золота при термическом воздействии на бурые угли в эксперименте и в гипергенных условиях в процессе эрозии и при вскрытии их на месторождениях. Практические результаты / А. П. Сорокин, В. М. Кузьминых, А. А. Конюшок // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Пятая Всерос. науч. конф. с междунар. участием: сб. докладов. – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т.2. – 125 с.

6. Lavrik, N. Gold in ash and slag material of the Primorsk hydroelectric power / N. Lavrik, P. Henning // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2020. – Vol. 192. – P. 03011.

7. Sorokin, A. The technology of gold-containing concentrates recovery from the coal combustion products of the Yerkovetskoye brown coal deposit (the Amur Region, Russia) / A. Sorokin, O. Ageev // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Vol. 56. – P. 03003.

8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.

9. Середин, В. В. Скандиеносные угли Яхлинского месторождения, Западная Сибирь / В. В. Середин, С. И. Арбузов, В. П. Алексеев // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 409. – №. 5. – С. 677-682.

10. Арбузов, С. И. Природа аномальных концентраций скандия в углях // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Т. 323. – №. 1. – С. 56-64.

11. Арбузов, С. И. Формы соединений скандия в углях и торфах (*обзор*) / С. И. Арбузов, С. Г. Маслов, С. С. Ильенко // Химия твердого топлива. – 2015. – №. 3. – С. 39-39.

УДК.622.767

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ПНЕВМОСЕПАРАЦИИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧНОЙ ДОБЫЧИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ*

Павлов А.Ю., Лебедев И.Ф.

ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения РАН»
ИГД Севера им. Н.В. Черского Сибирского отделения РАН, г. Якутск, Россия

**Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0297-2021-0022, ЕГИСУ НИОКТР № 122011800089-2) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант №13.ЦКП.21.0016.*

В настоящее время актуальными становятся темы экологизации добывающей промышленности и рост соответствующих требований к деятельности недропользователей в целом, в т.ч. при добыче золота. В этом плане перспективным является использование сухих технологий, не использующих в технологической цепочке воду для обогащения рудных материалов. В ИГДС СО РАН в течении ряда последних лет были разработаны и апробированы

технологии пневматической (безводной) сепарации, использующие центробежные, гравитационные и газодинамические силы [1-4]. Перспективы использования сухого метода обогащения в горнодобывающей промышленности являются очень высокими. Например, его внедрение может позволить в последующем отказаться от строительства больших обогатительных фабрик, за счет отказа применения технологической воды, строительства затратных сооружений системы водоснабжения, хвостохранилищ, обеспечивающих инженерных сооружений и т.д. Особенно это актуально для мелких и малоресурсных месторождений.

На данном этапе, на базе исследований по опыту использования аппаратов воздушной классификации [5,6], проведенных в ИГДС СО РАН и ГБОУ ВПО СВФУ исследованиях проводятся работы по совершенствованию конструкционных и производственных параметров установки, где актуальными и востребованными, особенно для мобильных вариантов установок (напр. МПРОУ), является уменьшение массогабаритных параметров. Как показывает анализ – это возможно только при интенсификации сил, воздействующих на рабочие тела с полезными материалами, когда в основном процессе обогащения (разделения полезной фракции) ключевой упор делается на пару центробежных и газодинамических сил. Модификация при этом состоит в том, что минимизируется вклад гравитационной силы, имеющее фундаментальное физическое ограничение. Ясно, что при этом возрастает роль точного учета особенностей газовой несущей, так и рабочей многофазной среды с полезными ископаемыми, требующая для моделирования использование современной компьютерной техники.

Для анализа вышеуказанных направлений проводятся экспериментальные работы, направленные на детализованное изучение особенностей динамики поведения многофазных сред в сложных камерах, как в упрощенных ламинарных, так и турбулентных случаях. Например, была собрана экспериментальная установка (рисунок 1), состоящая из гибкой прозрачной пластиковой армированной трубы, изогнутой в виде винта (винтовой геликоид). Установка собрана из стальных труб, с хомутами для изменения положения рабочей полости в пространстве и фиксации. Скорость потока регулируется воздушным краном.

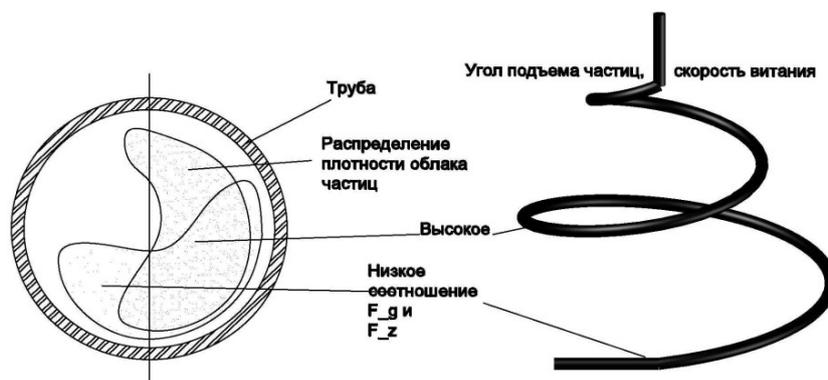
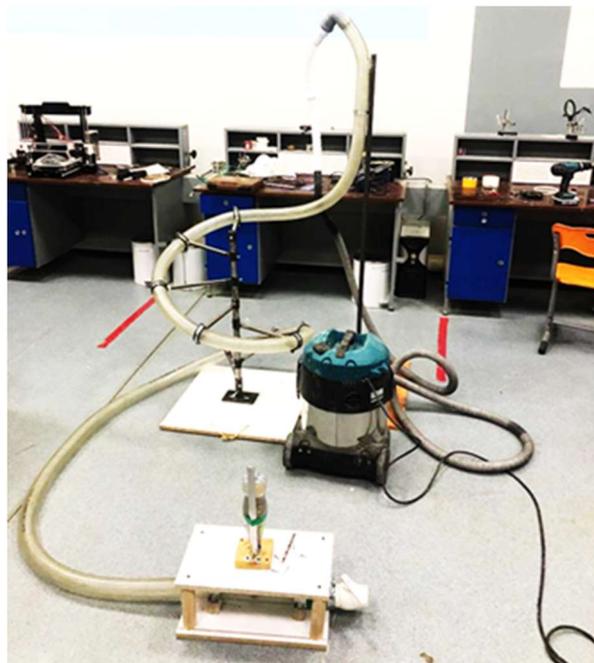


Рисунок 1 – Внешний вид лабораторной установки и схема опытов

В результате опытов были рассмотрены предельные углы подъёма частиц по внутренней границе трубы, скорости витания частиц в зависимости от плотности и размеров, предельные углы зависания и витания при разных воздушных скоростях. Были исследованы распределения частиц в радиальном сечении на различных участках трубы, в которых получены угловые различия по распределению из-за разного уровня соотношений центробежной и гравитационных сил, при испытанных скоростях и радиусов поворота.

В зависимости от радиуса кривизны пролета частиц, соответственно от соотношения центробежной силы к силе тяжести, менялось и распределение пролетающих частиц по квадрантам в поперечном сечении, которое фиксировалось в скоростной видеосъёмке. Вид полученного распределения плотностей пролетающих частиц показал перспективность использования центробежных сил в дополнение гравитационным. Были выявлены следующие

факты: 1. Скорость витания частиц находится в пропорциональной зависимости от их гидравлической крупности; 2. Зависимость скорости витания от гидравлической крупности частиц, которое можно выразить через плотность и толщину, что значительно упрощает расчеты; 3. Наличие в потоке мелкообломочного материала существенно повышает миграционную способность частиц с высокой плотностью; 4. Смещение частиц на определенный угол кривизны дуги при заданной скорости потока позволяет оценивать способность перемещения частиц волочением при их скорости витания. 5. Изучены возможности замены гравитационных сил, инерциальными (центробежными).

В результате анализа опытов и применяемых в обогащении руд конструкций воздушных сепараторов, разрабатывается конструкция ступенчатого пневмосепаратора, в котором более точно учитываются:

линейные размеры, геометрия и массовая разница частиц, подлежащих сепарации и классификации;

модификация направлений и характера воздействия сил, действующих на частицы, путем выбора оптимальных конструктивных решений установки (геометрии ступеней, направления взаимодействия сил: радиально-осевые, парные и группы комбинации сил и др.);

динамика и структура образования областей для разных фракций, в т.ч. в ступенях конструкции, на основе цифровой модели;

Например, для первых ступеней разделения по крупности (единицы и доли мм) используется силы контактного механического воздействия, а для более мелких фракций (от 200 до 50 мкм) – отделение витающих в рабочем теле частиц в центробежном вихревом поле с заранее вычисленными криволинейными границами. В результате ожидается достижение следующих целей и решение задач:

Значительное уменьшение массогабаритных характеристик установки;

Обеспечение модульности, взаимозаменяемости и дополнительности узлов;

Удешевление и увеличение технологичности процессов изготовления опытного и серийного образцов.

Список литературы

1. Матвеев А.И., Гладышев А.М., Григорьев А.Н., Винокуров В.П., Филиппов В.Е., Федоров В.М., Новопашин М.Д., Токарев Н.В., Яковлев В.Б., Еремеева Н.Г., Саломатова С.И., Слепцова Е.С. Патент РФ №2185889 МКИ В03В9\00,7\00. Рудообогащительный передвижной модульный комплекс. Оpubл. в БИ – 2002 - №21.

2. Матвеев А И, Филиппов В.Е., Федоров Ф.М., Григорьев А.Н., Яковлев В.Б., Еремеева Н.Г.Слепцова Е.С.Гладышев А.М., Винокуров В.П. Патент № 2167005, 7 В 07 В 7/08. Пневмосепаратор // Оpubл. в БИ.– 2001.– №14.– Ч. 2.– С. 346.

3. Филиппов В.Е., Матвеев А.И., Лебедев И.Ф. Воздушная сепарация // Драгоценные металлы и камни – проблемы добычи и извлечения из руд, песков и вторичного сырья: Тез.док. Междунар. Науч. практич. конфер. и выставки. – Иркутск: Иргиредмет - 2001.- С.56-58.

4. Филиппов В. Е. [и др.]; отв. ред. А. И. Матвеев; «Экспериментальные исследования характера поведения минеральных частиц в гидроаэродинамической среде», РАН, СО, - 2013, Новосибирск.

5. Зятиков П.Н., Росляк А.Т., Васенин И.М., Шваб А.В., Демиденко А.А., Садретдинов Ш.Р. Патент РФ № 2407601, ПК В07В7/083. Способ воздушно-центробежной классификации порошков и устройство для его осуществления //опубл. в Б.И. - 2010. - №36.

6. Шваб А. В. Е.Ю Воронцова, Ш.Р. Садретдинов. Моделирование процесса разделения частиц при турбулентном режиме течения в воздушно-центробежном классификаторе // Изв. ВУЗов. Физика. - ТГУ - 2008. - Т.51 - №8/2. - С. 271-276.

УДК 622.7

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛОТАЦИИ И ФЛОТОКЛАССИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Угорова И.В., Мамонов Р.С.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Горнодобывающие предприятия России и ближнего зарубежья обладают достаточным сырьевым потенциалом. Однако мировое истощение запасов богатых магнетитовых руд остро ставит решение задачи переработки труднообогатимых железосодержащих руд.

На фабриках для обогащения богатых железосодержащих руд применяют схемы с магнитной сепарацией, дополненные операциями тонкого грохочения или дешламации, а также схемы с гравитационным и гравитационно-магнитным обогащением. Для обогащения бедных руд, с тонкой вкрапленностью рудных минералов, применяют флотацию.

Флотация используется в качестве метода первичного обогащения немагнитных железных руд, а также используется для дальнейшего обогащения магнитных железных руд [1]. Флотационный метод обогащения при разделении частиц размером менее 150 мкм эффективнее гравитационного метода.

Со временем было разработано несколько различных методов флотации. Эти методы можно разделить на 3 категории: прямая флотация, обратная анионная флотация и обратная катионная флотация. Прямая флотация относится к процессам, при которых железная руда извлекается в пенный продукт, в то время как в процессах обратной флотации в пену удаляются минералы пустой породы.

Прямая флотация железной руды. Первым способом флотации, использованным в промышленности, была прямая флотация в щелочной среде. Кальцинированная сода использовалась для регулирования рН среды в пределах 9-10, а жирные кислоты использовались в качестве собирателей. Этот процесс

использовался, начиная с 1950-х годов, в концентраторах Гумбольта в Америке и концентраторах Донганьшань в Китае [2]. Этот способ флотации довольно прост и может быть эффективным даже без обесшламливания. Однако при pH выше 11 отделение минералов железа от пустой породы неэффективно. Например, прямая флотация в щелочных средах на руде месторождения «Республика», представленной гематитом с небольшим количеством магнетита и мартита.

В 1960-х годах стали проводить прямую флотацию в слабокислых средах. Преимущество кислой среды состоит в том, что в кислых условиях возрастает разница во флотиремости минералов железа от пустой породы и кремнезема. Одним из примеров подхода с использованием кислой среды является рудник Гровленд в Соединенных Штатах, на котором достигнута массовая доля железа в концентрате 64,3 % с содержанием кремнезема 6,5 % [3].

Другим примером прямой флотации является концентратор Кидашань в Китае, запущенный в производство в начале 1980-х годов [4]. Этот аппарат разработан для переработки сырья в слабокислой среде с содержанием железа от 25 %. В качестве собирателя использовали нефтяной сульфонат натрия, в качестве регулятора pH – серная кислота.

В отличие от флотации в щелочной среде, слабокислые среды чувствительны к присутствию шламов. Это происходит потому, что в кислых условиях противоположные поверхностные заряды частиц позволяют ультратонким шламам налипать на поверхности минералов, заставляя их вести себя подобно шламам при флотации. Таким образом, обесшламливание необходимо для повышения селективности при прямой флотации в слабокислых средах. Из-за тонких шламов большинство традиционных методов разделения неэффективны, включая магнитную сепарацию, гравитационное разделение и классификацию в циклонах.

Ряд ученых предполагает, что общим подходом к обесшламливанию является селективная флокуляция и диспергирование. Сравнительные исследования прямой флотации в щелочной и слабокислой средах были проведены в Китае. Было установлено, что железный концентрат по массовой доле железа на 2-4 % выше при том же извлечении с использованием слабокислых сред. Кроме того, фильтрация слабокислого концентрата проста. Однако из-за необходимости обесшламливания и большого расхода собирателя прямая флотация в слабокислых средах экономически не выгодна.

Таким образом, прямая флотация, будь то щелочная или кислотная, привлекательна из-за простоты реализации и реагентного режима. Она подходит для разделения низкосортных и слабомагнитных железных руд с относительно крупными размерами зерен. Однако при прямой флотации трудно достичь концентрата с массовой долей железа выше 64 %, а простота реагентного режима несколько компенсируется большим количеством необходимого реагента по сравнению с альтернативными процессами флотации. Процессы

прямой флотации во всем мире в значительной степени были заменены процессами обратной флотации.

Обратная флотация железной руды. Обратная флотация в настоящее время является наиболее популярным методом обогащения. Обратная флотация в целом подразделяется на две категории в зависимости от выбора собирателя: катионная обратная флотация и анионная обратная флотация.

Катионная обратная флотация. При катионной обратной флотации используют катионный собиратель для флотации кремнезема. Поверхностный заряд кремнезема имеет отрицательные заряды при всех значениях рН, кроме чрезвычайно кислых, поэтому теоретически катионную обратную флотацию можно проводить в широком диапазоне значений рН. На практике используют щелочную среду для повышения селективности ценных минералов и кремнезема, но в случае гематитовых руд, как правило, необходимо добавление депрессора для предотвращения флотации немагнитных минералов железа.

Катионная обратная флотация была первоначально разработана в США и на сегодняшний день наиболее широко используется в железорудной промышленности [5]. В этом процессе флотируют минералы кремнеземистой породы, такие как кварц, в щелочных условиях (рН 9,5-10,5) с использованием аминов в качестве собирателей и крахмала в качестве депрессора [5]. Этот процесс, в основном, используется при переработке гематитовых и гетитовых руд. Некоторые магнетитовые руды флотируют без депрессора при более низких значениях рН (около 8). Депрессор крахмал предотвращает адсорбцию собирателя к оксидам железа, обеспечивая высокую степень разделения.

В Соединенных Штатах используют селективную флокуляцию и диспергирование с последующей флотацией для разделения низкосортной гематитовой руды [6]. В качестве флотационного собирателя используется не нейтрализованный первичный эфирный амин и кукурузный крахмал в качестве депрессора. Получаемый железный концентрат с массовой долей железа 64-67 %, содержит 5 % кремнезема, при извлечении железа 75 %.

В Чили концентрат магнитной сепарации с массовой долей железа 35-40 % измельчают до 85 % класса крупности -44 мкм с целью вскрытия минеральных сростков. Затем измельченный продукт обесшламливают и флотируют обратной катионной флотацией для получения конечного концентрата с массовой долей железа 66 % [7].

В Индии большинство железных руд только промывают и классифицируют перед продажей. Однако по мере удаления глинозема и переработки шламов (в данном случае частиц размером менее 37 мкм) или хвостов [8], появилась необходимость в катионной обратной флотации, часто в сочетании с гидроциклонами или магнитной сепарацией [8].

Подводя итог, можно сказать, что катионная обратная флотация имеет ряд преимуществ по сравнению с прямой флотацией [5]:

1. Более высокие скорости флотации и простота реализации. Хотя реагентные режимы сложнее, чем при прямой щелочной флотации.

2. Обратная катионная флотация проста в эксплуатации и легко адаптируется к различным условиям эксплуатации.

3. Обратная флотация и гравитационная или магнитная сепарация легко дополняют друг друга, используя преимущества различных свойств минералов для достижения высокой селективности.

Однако есть и недостатки [9]:

1. Собиратель амин все еще может адсорбироваться на поверхности минералов путем комплексной адсорбции, что снижает селективность.

2. По сравнению с другими собирателями, многие широко используемые амины обладают как собирающими, так и вспенивающими свойствами. Это приводит к высокой вязкости и плохой текучести пены во время флотации. Эфирные амины, в частности, обладают значительными вспенивающими свойствами, и необходим поиск альтернативы без вспенивания, чтобы можно было более полно контролировать флотацию гидрофобных частиц.

Анионная обратная флотация. Анионная обратная флотация использует анионные собиратели для флотации кремнезема. Основными преимуществами анионной обратной флотации являются снижение чувствительности к шламам и более низкая стоимость некоторых операций, поскольку жирные кислоты являются основным отходом бумажной промышленности [10]. На практике было обнаружено, что ионы кальция, содержащиеся в извести, одновременно активируют кремнистые минералы, обеспечивая при этом подавление железосодержащих минералов в щелочных условиях. Это приводит к разнице во флотируемости, что влечет за собой высокую степень селективности и разделения. Процесс анионной обратной флотации также показал приспособляемость к минеральным изменениям, особенно для железосодержащих силикатных минералов.

Анионная обратная флотация была первоначально разработана в Китае [11]. На практике при анионной обратной флотации используют разработанную модифицированную жирную кислоту, оксид кальция используют для активации кварца, минералы железа подавляют с помощью кукурузного крахмала, а pH регулируется до 11,5 с помощью гидроксида натрия. В конечном концентрате массовая доля железа 66,95 % при его извлечении 72,62 % из рудной гематитовой руды с исходным содержанием железа 31,72 %.

С 1960-х годов анионная обратная флотация низкосортных гематитовых руд также проводилась в Соединенных Штатах, Канаде и Советском Союзе. В Соединенных Штатах разработана схема анионной обратной флотации для разделения таконитов [12]. Такониты имеют содержание железа приблизительно 39 % и измельчаются до 60 % класса крупности -44 мкм. Флотацию проводили без удаления шлама, используя хлорид кальция для активации кремнезема и подавления оксидов железа декстрином (камедь 9072). Анионным собирателем в этом процессе был ацинтол FA2, который содержит 97,8 %

таллового масла, в то время как рН поддерживался на уровне 11,5 с использованием гидроксида натрия. В полученном концентрате содержание железа 60,3 % и кремнезема 6,0 %, при извлечении железа 90,5 %. Однако, несмотря на эти довольно успешные результаты, процесс не получил широкого применения из-за высокой стоимости реагентов и трудностей, возникающих при фильтрации концентрата [12].

Анионная обратная флотация также может быть использована для флотации апатитовых материалов, чтобы снизить содержание фосфора в получаемом концентрате. Для апатитсодержащей магнетитовой руды успешное разделение было достигнуто с использованием смеси жирных кислот с содержанием 95-98 % таллового масла и 2-5 % малеинового ангидрида в качестве собирателя и силиката натрия в качестве диспергатора для мелких частиц и депрессора для магнетита [12].

Таким образом, обратная флотация является наиболее перспективным методом флотации для дальнейшего развития. Выбор катионной или анионной обратной флотации зависит от минералогии и доступных реагентов. Катионная обратная флотация обладает рядом преимуществ: высокая скорость флотации; простота реагентных режимов; надежная работа при эксплуатации без теплового кондиционирования. Однако катионные собиратели обладают относительно низкой селективностью, высокими пенообразующими свойствами, что может привести к потере продукта, образованию высоковязкой и низко текучей пены.

Анионная обратная флотация требует использования активатора (обычно извести) для флотации кварца с использованием анионного собирателя в щелочной среде при одновременном подавлении железа крахмалом или другим депрессором. По сравнению с катионной обратной флотацией, анионная обратная флотация менее чувствительна к шламам, имеет более низкую стоимость реагентов и высокую селективность в щелочной среде, в которой одновременно активируется флотация кварца и депрессия железосодержащих минералов. Однако, при обратной анионной флотации необходимо увеличить расход щелочи в 2-3 раза, тепловое кондиционирование пульпы.

Флотоклассификация руд. Комбинирование в одном аппарате процесса флотации с другими обогатительными процессами является перспективным направлением совершенствования технологии обогащения полезных ископаемых. Наиболее известным является комбинирование флотации с гравитационными методами обогащения.

Флотоклассификация, начиная с 1962 года, развивалась по пути создания аппаратов, их совершенствования и испытаний. В 1964 году флотоклассификация была испытана в промышленных условиях при переработке монометаллической свинцовой руды [13].

С целью эффективного использования процесса флотоклассификации разработан ряд устройств, новые элементы которых защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ на изобретения. Новые решения

направлены на обеспечение эффективности протекания в одном аппарате процессов флотации и гидравлической классификации.

Устройство для флотоклассификации по авт. свид. СССР № 873522 [14] снабжено свободно вращающимся валом с коническим распределителем потоков со спиральными направляющими и шнеком. Оно позволяет повысить эффективность классификации по сравнению с другими аппаратами на 8 %. При этом за счет снижения в песковой фракции количества тонких классов снижается их переизмельчение и ошламование. Снижение переизмельчения раскрытых зерен позволяет снизить расход реагентов на флотацию на 3-5 % и повысить показатели обогащения.

Флотационный классификатор по патенту РФ № 2014152 [15] обеспечивает выделение крупных частиц в отдельный продукт, отдельную флотацию песков и шламов в оптимальных для них режимах. Одновременно повышается извлечение ценных компонентов в концентрат и эффективность классификации.

Общим для всех разработанных флотоклассификаторов является принадлежность их по конструктивным особенностям к колонным и чановым флотационным аппаратам. Достоинствами рассмотренных флотоклассификаторов являются: возможность работы на грубозернистый материал в замкнутом цикле с мельницами, снижение вероятности запесковывания, обеспечение стабилизации уровня пульпы и заданных режимов флотации без автоматических систем управления.

К примеру, в лаборатории Хэбэйского объединенного университета (Китай) [16] проведены лабораторные исследования по изучению флотоклассификации железной гематитовой руды одного из месторождений Китая. Исследования проведены на пробе хвостов с массовой долей железа около 20 %. Задачей исследований являлось установление возможности выделения в процессе флотоклассификации отвальных хвостов с массовой долей железа не более 12 %.

Разработан лабораторный флотоклассификатор, конструктивное решение которого адаптировано применительно к процессу обратной флотации гематитовых руд с получением пенного продукта, отвечающего требованиям отвальных по железу хвостов. Отличительной особенностью разработанного флотоклассификатора является наличие обогащения пенного продукта в сужающемся желобе.

В результате проведенных исследований в верхнем продукте сужающегося желоба получены отвальные хвосты с массовой долей железа 10-12 % при извлечении в них железа от 3,5 до 15,5 %, процесс флотоклассификации освоен в промышленных условиях Хэбэйского комбината.

Положительные результаты промышленных испытаний флотоклассификации на сульфидных рудах и хвостах обогащения руд черных и цветных металлов свидетельствуют об эффективности предлагаемых технологических решений.

Таким образом, обогащение железосодержащей руды прямой флотацией не обеспечивает требуемых показателей по качеству концентрата; обратная флотация табачных руд мало эффективна при самостоятельной реализации процесса, поэтому необходимо совмещение флотации с гравитационными или магнитными методами обогащения; флотоклассификация является перспективным направлением повышения эффективности обогащения. Совмещение в одном аппарате процессов флотации и гравитации позволяет снизить энергетические и эксплуатационные затраты обогатительных фабрик.

Однако, процесс флотоклассификации требует дальнейшего изучения теоретических закономерностей процесса и разработки новых конструктивных решений процесса и аппаратов.

Список литературы

1. Nakhaei, F., and M. Irannajad. 2018. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 39 (2):89–124. doi:10.1080/08827508.2017.1391245.
2. Iwasaki, I. 2000. *Iron ore beneficiation in the USA: Past and future*, 4–5. USA: University of Minnesota.
3. Chen, X., and Y. Peng. 2018. Managing clay minerals in froth flotation –A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 39 (5):289–307. doi:10.1080/08827508.2018.1433175.
4. Fan, Y., L. Jing, and S. Zhu. 2011. Research and application status of reverse flotation collectors for refractory iron ore. *Shandong Metallurgy* 6:6.
5. Filippov, L. O., I. V. Filippova, and V. V. Severov. 2010. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering* 23 (2):91–98. doi:10.1016/j.mineng.2009.10.007.
6. Abaka-Wood, G. B., J. Addai-Mensah, and W. Skinner. 2017. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors. *International Journal of Mineral Processing* 158:55–62. doi:10.1016/j.minpro.2016.11.012.
7. Krishnan, S. V., and I. Iwasaki. 1984. Pulp dispersion in selective desliming of iron ores. *International Journal of Mineral Processing* 12 (1–3):1–13. doi:10.1016/0301-7516(84)90019-X.
8. Claremboux, V., and S. K. Kawatra. 2019. Application of surface chemical fundamentals to improving industrial filtration rates. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review* 40 (4):292–97. doi:10.1080/08827508.2019.1598404.
9. Ma, X. 2010. Role of hydrolyzable metal cations in starch-kaolinite interactions. *International Journal of Mineral Processing* 97:100–03. doi:10.1016/j.minpro.2010.09.003.
10. Forsmo, S. P. E., S. E. Forsmo, B. M. T. Björkman, and P. O. Samskog. 2008. Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties. *Powder Technology* 182:444–52. doi:10.1016/j.powtec.2007.07.015.
11. Yang, Z., Q. Teng, J. Liu, W. Yang, D. Hu, and S. Liu. 2019. Use of NaOL and CTAB mixture as collector in selective flotation separation of enstatite and magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 570 (5):481–86. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.03.064.
12. Zhu, Y., B. Luo, C. Sun, J. Liu, H. Sun, Y. Li, and Y. Han. 2016. Density functional theory study of α -Bromolauric acid adsorption on the α -quartz (10 1) surface. *Minerals Engineering* 92:72–77. doi:10.1016/j.mineng.2016.03.007.

13. Бадеев Ю.С. Ограничение ошламования тяжелых минералов в цикле измельчения – большой резерв увеличения производства металлов // Цветные металлы. – № 3. – 1965. – С. 21–23.

14. А.С. № 873522 (СССР). Устройство для флотоклассификации / Морозов Ю.П., Козин В.З., Поспелов Н.Д. и др. // Заявл. 15.02.80. - № 2887268/22-03. – Зарегистр. 15.06.81.

15. Патент № 2014152 (РФ). Флотационный сепаратор / Морозов Ю.П., Колтунов А.В., Афанасьев А.И. // Заявл. 21.03.91. - № 4935702/03. – Оpubл. 15.06.94. – Бюлл. № 11.

16. Морозов Ю. П. Исследование закономерностей и промышленные испытания флотоклассификации руд и хвостов обогащения / Абдыкирова Г. Ж., Фалей Е. А., Дюсенова С. Б. // Цветные металлы. 2016 – № 6. С. 29-37.

УДК 622.7

ВЫБОР ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГАЗОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Николаев А.А.

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва, Россия

Известно, что для оценки действия флотационных реагентов на минералы до проведения флотационных опытов используют методы измерения их краевых углов смачивания [1, 2]. Величина краевого угла смачивания позволяет исследователю сделать вывод о степени гидрофобности (гидрофильности) минеральной поверхности и предположить, что минерал с большим значением краевого угла смачивания может флотироваться лучше, чем минерал с меньшим значением. Однако, данный метод не позволяет оценить флотоактивность минерала, природную или приобретенную вследствие действия флотационных реагентов, так как при флотации происходит столкновение и закрепление частиц минералов на пузырьках газа.

Более того, при выборе флотационных реагентов для флотации минералов, например, собирателей, краевые углы смачивания поверхности одного и того же минерала, обработанного разными собирателями, могут принимать близкие значения (рисунок 1а), что затрудняет или делает невозможным выбор собирателя для флотации данным методом и требует дополнительных методов исследований.

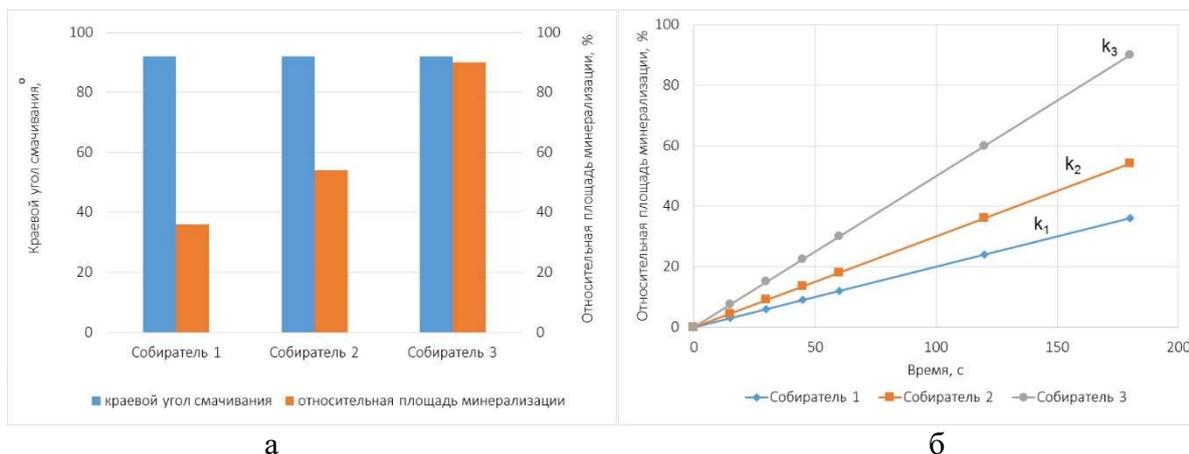


Рисунок 1 – Краевой угол смачивания поверхности минерала и относительная площадь минерализации пузырьков газа после обработки минерала в растворах разных собирателей (а) и кинетика минерализации пузырьков газа (б) (пояснения к возможностям метода оценки кинетики минерализации) (k_1 , k_2 , k_3 – константы (интенсивности) скорости минерализации пузырьков газа)

Методы измерения времени индукции в таких аппаратах, как контактные приборы Свена-Нильсона, Глембоцкого позволяют решать ряд исследовательских задач, но так как в них использовано принудительное фронтальное столкновение пузырька газа с минеральной постелью или аншлифом минерала, находящихся на дне кюветы, то они не позволяют приблизить условия к флотационным, где происходит перемешивание пульпы.

Поэтому проблема развития методов исследований флотации, позволяющих оценить действие флотационных реагентов на флотоактивность минералов является актуальной задачей. Сложность проблемы связана со следующими основными ограничениями: исследование проводится на малых навесках мономинеральных фракций, пузырьки воздуха малы по размеру, необходимо обеспечить контакт пузырьков с частицами минералов перемещаемых в водной суспензии.

В работах [3–8] с помощью нового метода исследований флотоактивности, заключающегося в изучении кинетики минерализации пузырьков воздуха частицам флотационной крупности в воде и растворах флотационных реагентов (собирателей, регуляторов и др.) в динамических условиях кондиционирования суспензии, изучена флотоактивность частиц.

Установлены закономерности изменения относительной площади минерализации пузырьков газа и констант интенсивности их минерализации частицами от типа и концентрации флотационных реагентов, времени кондиционирования частиц с газодисперсной фазой, крупности частиц, гидродинамического режима перемешивания.

Метод показал применимость и эффективность для оценки флотоактивности частиц минералов и техногенных продуктов с учетом крупности минералов и пузырьков газа, типа и концентрации флотационных реагентов, вре-

мени кондиционирования суспензии, гидродинамического режима перемешивания. При этом в зависимости от целей и задач исследования метод позволяет оценить флотоактивность частиц:

- по данным цифровых микрофотографий пузырьков воздуха, минерализованных частицами минералов и техногенных продуктов;
- по измеренной относительной площади минерализации пузырьков газа;
- по кинетическим закономерностям изменения площади минерализации пузырьков газа;
- по рассчитанным значениям констант скорости минерализации пузырьков, и др. (см. рисунок 1).

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что метод оценки флотоактивности минералов, основанный на изучении кинетики минерализации пузырьков газа в динамических условиях кондиционирования суспензий является эффективным инструментом для выбора флотационных реагентов и совершенствования режимов флотации минералов и техногенных продуктов.

Список литературы

1. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990. – 363 с.
2. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990. – 301 с.
3. Николаев А.А. Кинетика минерализации пузырьков воздуха крупными частицами сфалерита в соленоватых растворах сульфгидрильных собирателей // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2021. № 6. С. 162-170.
4. Николаев А.А., Коньрова А., Горячев Б.Е. Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха в суспензии активированного и неактивированного сфалерита. Обогащение руд. 2020. № 1. С. 26-31.
5. Nikolaev A.A. Flotation recovery of toner containing iron oxide from water suspension // Minerals Engineering. 2019. Vol. 144, 106027.
6. Николаев А.А., Батхуяг А., Горячев Б.Е. Исследование кинетики минерализации пузырька воздуха в суспензии шламовых фракций пирита в динамических условиях. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 5. С. 154–158.
7. Николаев А.А., Петрова А.А., Горячев Б.Е. Кинетика закрепления пирита на пузырьке воздуха в условиях перемешивания суспензии // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. № 2. С. 131–139.
8. Николаев А.А., Со Ту, Горячев Б.Е. О кинетике минерализации пузырька воздуха сфалеритом в условиях применения тиольных собирателей и их композиций // Обогащение руд, 2016. № 5. С. 14–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА ООО «БЕРЕЗОВСКИЙ РУДНИК»

Самофеев А.М.^{1,2}, Абдрахманова А.С.^{1,2}, Лобанов В.Г.^{1,2}, Поморцев В.Н.²

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

²ООО «Березовский рудник», г. Березовский, Россия

В 2010 году на базе обогатительной фабрики ООО «Березовский рудник» организовано цианистое выщелачивание золота из флотоконцентрата, получаемого из руды старейшего в России одноименного месторождения.

За время эксплуатации участка в процессе совершенствования технологии и аппаратного оформления специалистам рудника удалось поднять сквозное извлечение золота в товарный цементат до 93–95 %, при этом содержание золота в хвостах выщелачивания концентрата снижено до 0,4–0,5 г/т. Необходимо отметить, что сведений о столь высоких показателях прямого выщелачивания золота из пиритного концентрата в литературных источниках не выявлено.

Вместе с тем, в практике работы участка чанового выщелачивания наблюдаются кратковременные, на 1-2 суток, периоды, в течение которых эффективность выщелачивания снижается и содержание золота в хвостах поднимается до 1-2,5 г/т. По истечении указанного срока и при сохранении регламентных параметров процесса показатели выщелачивания возвращаются к оптимальному уровню. В числе возможных причин специалисты рудника допускают:

- увеличение в концентрате доли крупного золота, для растворения которого требуется большая длительность перемешивания пульпы;
- увеличение доли золота, тонковкрапленного в зерна пирита, для растворения такого золота требуется дополнительный помол концентрата;
- периодическое появление в концентрате значимого количества углистой составляющей, в присутствии которой проявляется эффект «прег-роббинг»;
- периодическое изменение состава выщелачивающего раствора, получившее в литературе название «утомляемость».

Первые две, наиболее очевидные, причины были проверены неоднократно и с учетом полученных результатов в регламент выщелачивания были внесены коррективы. Но и после этих изменений негативные периодические отклонения показателей повторяются.

Результатами целевого исследования наличие углерода в пробах проблемных концентратов не подтвердилось.

Целью данной работы являлось выяснение влияния состава выщелачивающего раствора, в частности, увеличенного содержания меди и цинка на степень извлечения золота в раствор.

В опытах для приготовления пульпы использовались 3 типа растворов:

1. МР – маточный раствор, получаемый после цементационного осаждения золота;
2. ЖВ – «Живая вода» — продукт очистки оборотного раствора (МР) методом обратного осмоса (пермеат);
3. ТВ – свежая (техническая вода).

Результаты анализов технологических растворов УКВ представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Результаты анализа технологических растворов УКВ

Раствор	C_{Au} , мг/л	C_{Ag} , мг/л	C_{Cu} , мг/л	C_{Fe} , мг/л	C_{Zn} , мг/л	C_{NaCN} , г/л
МР	0,03	н/о	1088	206,2	320	1,4
ЖВ	0,01	н/о	229	44,6	80	0,35

Одной из косвенных причин неудовлетворительного извлечения золота при цианировании концентратов может быть взаимодействие цианида с окисленной поверхностью частиц сульфидных минералов. Результатом данного взаимодействия является образование роданид-иона и дефицит цианида для целевого процесса. По литературным данным [1, 2] предварительная обработка сульфидного концентрата щелочными растворами может способствовать улучшению показателей последующего цианирования. Для проверки данной причины в другой серии опытов навески флотоконцентрата обрабатывали в растворе щелочи, после фильтрования и промывки кек подвергали цианированию.

Методика проведения опытов

Объектом исследований являлся концентрат, состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 2 — Усредненный химический состав флотоконцентрата ООО «Березовский рудник»

Элемент	Fe	S	Cu	Si	Ca	Au	Ag
Содержание, %	45	15	0,5	25	5	0,002	0,005

По данным пробирного анализа содержание золота в концентрате 26 г/т, крупность 100 % класса -0,1 мм.

Масса навесок – 100 г, Ж:Т – 3:1, концентрация NaCN — скорректирована до 3 г/л, включая цианид в оборотных растворах, продолжительность выщелачивания во всех опытах - 5,5 часов. Опыты проводили при комнатной температуре в бутылочном агитаторе.

При аналитическом определении содержания золота в растворах использовали метод атомной абсорбции при помощи прибора КВАНТ-2, концентрацию цианида определяли титрованием раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Остаточное содержание золота в хвостах выщелачивания определяли пробирной плавкой. В соответствии с широко практикуемой методикой извлечение золота в раствор рассчитывали, принимая за 100 % суммарную массу золота в хвостах выщелачивания и в растворе.

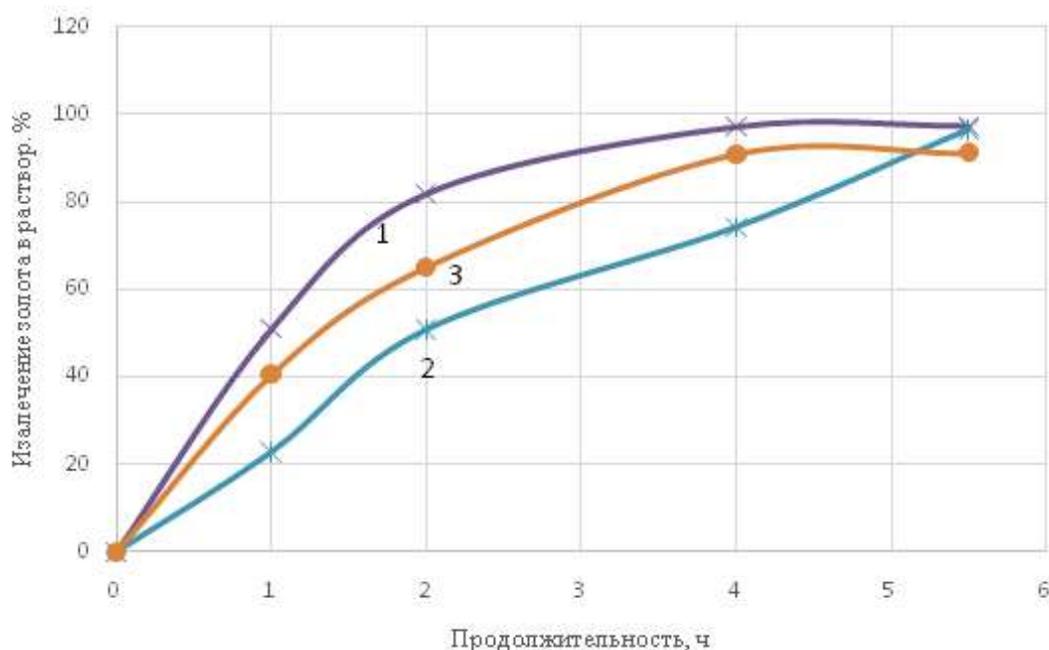


Рисунок 1 – Влияние характера выщелачивающего раствора:

1 – техническая вода; 2 – «живая вода»; 3 – маточный раствор

Содержание золота в хвостах каждого опыта составило, г/т: 1 – 0,7; 2 – 0,9; 3 – 2,3.

Кинетика выщелачивания при использовании технической воды заметно выше, извлечение золота при использовании оборотного раствора на 5–6 % меньше, чем при использовании сопоставляемых растворов.

Из представленных данных следует: чем меньше содержание примесей в исходном растворе, тем интенсивнее протекает растворение золота и примесей в раствор.

Влияние предварительной щелочной обработки концентрата

С целью минимизации негативного влияния контакта цианида с окисленной поверхностью сульфидного материала проведена вторая серия экспериментов с предварительной обработкой флотоконцентрата в растворе щелочи (100 г/л) в течение 1,5 часов при комнатной температуре с последующим цианированием.

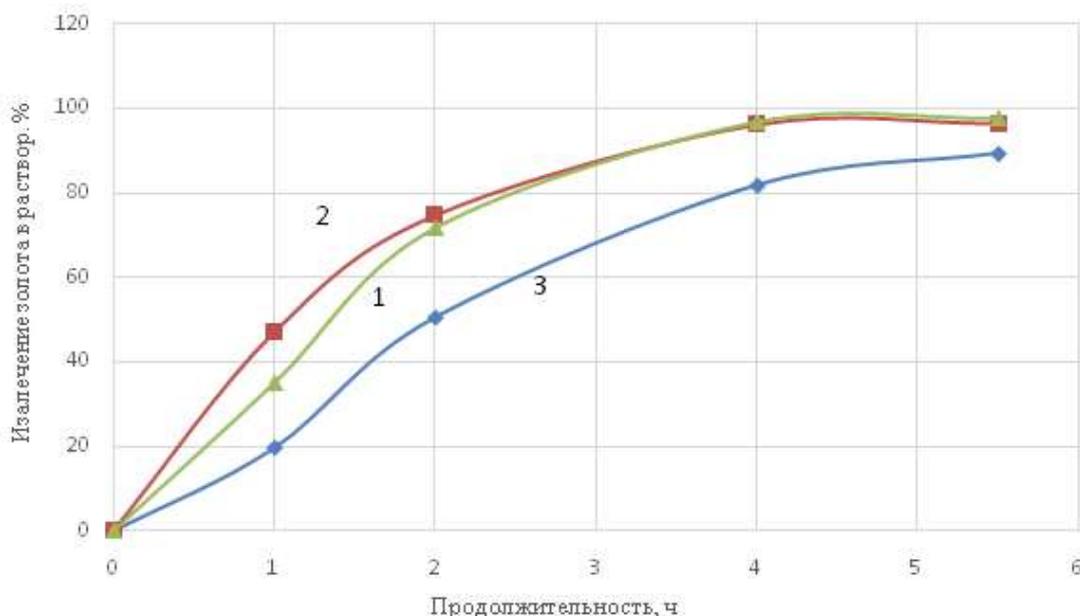


Рисунок 2 – Влияние характера выщелачивающего раствора после предварительной щелочной обработки концентрата:

1 – техническая вода; 2 – «живая вода»; 3 – маточный раствор

Содержание золота в хвостах каждого опыта составило, г/т: 1-0,6; 2-0,9; 3-2,8.

Данные, полученные во второй серии опытов, идентичны результатам первой серии. Кинетика выщелачивания при использовании технической воды заметно выше, извлечение золота при использовании оборотного раствора на 5–6 % меньше, чем при использовании сопоставляемых растворов.

Из представленных результатов следует, что предварительная щелочная обработка концентрата не оказала значимого положительного влияния.

Выводы

При использовании выщелачивающего раствора на основе свежей технической воды и воды, очищенной методом обратного осмоса извлечение золота на 5-6 % выше, чем при использовании оборотного маточного раствора.

Рекомендуемая в литературе предварительная обработка концентрата щелочным раствором положительного эффекта не выявила.

Список литературы

1. Масленицкий И. Н. *Металлургия благородных металлов: учеб. пособие* / И. Н. Масленицкий, Л. В. Чугаев, В. Ф. Борбат. – М.: *Металлургия*, 1987. – 432 с.
2. Барченков В. В. *обогащительные и гидрометаллургические процессы извлечения золота из руд* / В. В. Барченков. – Владимир.: *Транзит-ИКС*, 2022. – 544 с.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Соколов Л.В., Польшгалов С.Э., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г., Маклашова Е.Д.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Значительные запасы окисленных никелевых руд (ОНР) находятся в УрФО: в Челябинской, Свердловской и Оренбургских областях. Однако, бедные уральские руды, содержащие менее 1 % никеля, невыгодно перерабатывать способами, использовавшимися на предприятиях Урала («Уфалейникель», «Режникель», «Южуралникель»), что и привело к остановке их работы. Тем не менее, наличие большого объема разведанных запасов окисленной никелевой руды в Уральском регионе и близость потенциальных потребителей никеля – предприятий черной металлургии, являются причинами поиска альтернативных технологий переработки [1, 2].

Поскольку за рубежом преобладают именно латеритные руды, а переработка этого сырья ведется в значительном числе случаев гидрометаллургическими или комбинированными методами, было обращено внимание на применяемые ими технологии. Однако, значительная разница по составу и свойствам зарубежных ОНР в сравнении с рудами месторождений УрФО, делает невозможным рентабельное применение подобных технологий для наших предприятий, так как повышенное содержание оксида магния требует большого расхода растворителя на нейтрализацию щелочных пород [3].

Основной проблемой выщелачивания никеля и кобальта из ОНР является химическое упорство минералов, в составе которых находятся эти металлы. Современные исследования переработки ОНР направлены прежде всего на интенсификацию процесса выщелачивания. Ранее было установлено, что применение СВЧ-излучения оказывает сильное воздействие на упорные минералы, что приводит к их разрушению и образованию простых солей, легко растворимых в воде [4]. При СВЧ обработке гетерогенных систем (например, пульп) возникает локальный перегрев селективных частиц, что в условиях нахождения их в жидкой фазе приводит к возникновению условий, близких к автоклавным, на поверхности этих частиц. В свою очередь это позволяет протекать превращению упорных соединений с одновременным их переводом в раствор.

Для проведения исследований собрали установку, состоящую из змеевика, изготовленного из фторопласта, помещаемого в камеру электрофизической обработки; ресивера с пульпой, из которого производился забор материала; перистальтического насоса, обеспечивающего циркуляцию материала по

пульпопроводу и змеевику. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

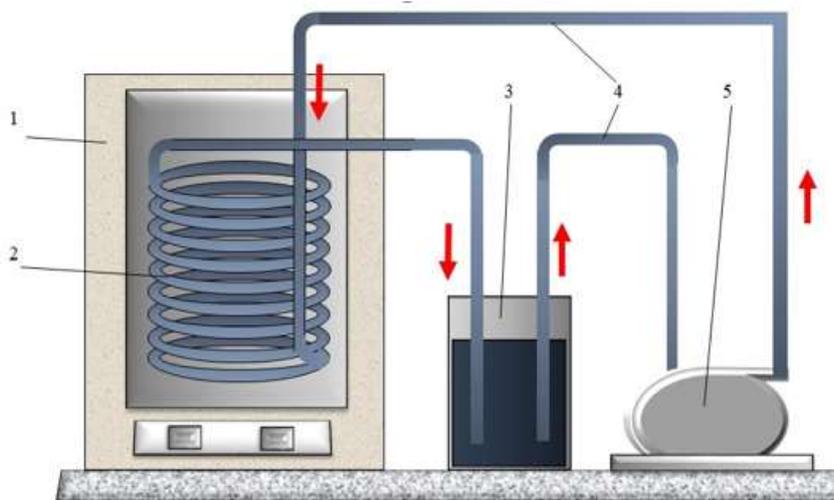


Рисунок 1 – Схема установки для выщелачивания методом циркуляции:

1 – реактор СВЧ облучения; 2 – змеевик для циркуляции пульпы;
3 – реакционный стакан с пульпой; 4 – пульпопровод; 5 – насос

Первостепенно представляло интерес оценить зависимость извлечения никеля от подаваемой мощности при обработке пульпы. Для этого использовался реактор СВЧ-излучения с инверторным управлением мощностью магнетрона. Пульпу обрабатывали на протяжении 10 минут при различной мощности, после чего получаемые растворы анализировали на содержание никеля. Обработку проводили с мощностью магнетрона 180, 360, 540, 720 и 900 Вт. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

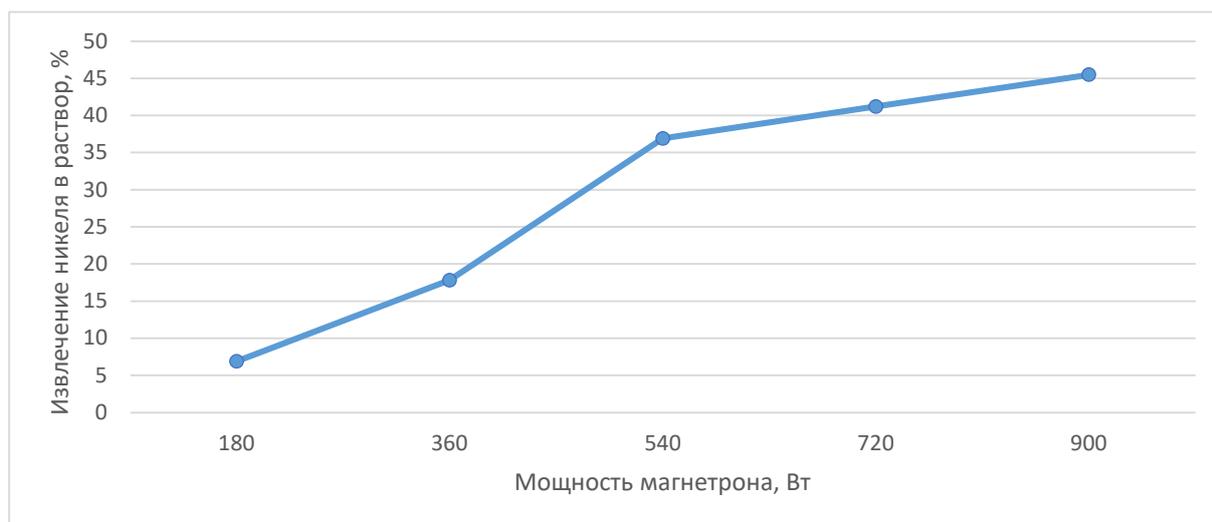


Рисунок 2 – Зависимость извлечения никеля от подаваемой мощности при обработке пульпы

На основании полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением подаваемой мощности прямо пропорционально растет и извлечение никеля в раствор. Дальнейшие опыты проводили с использованием максимальной мощности магнетрона 900 Вт.

Опираясь на результаты, полученные на предыдущем этапе исследований, и серии предварительных поисковых опытов, проведенных на укрупненной установке СВЧ-активации циркуляционного выщелачивания, план экспериментов был построен следующим образом: выбрано в качестве оптимального параметра соотношение Ж:Т = 2:1; избыток количества серной кислоты был взят с учетом кислотоемкости исходной руды (были взяты соотношения «серная кислота/руда», г/г, равными 0,8; 1,0; 1,2). В ходе опытов отбирались пробы через определенные промежутки времени. По завершении опыта остатки пульпы вымывались из установки дистиллированной водой, кек сушили, взвешивали, усредняли и отбирали пробу, которую разваривали в царско-водочном растворе. Полученные продуктивный и после разварки кека растворы анализировали атомно-абсорбционным методом.

Результаты эксперимента по оценке влияния выбранных параметров на показатель извлечения никеля в раствор представлены на диаграмме (рисунок 3).

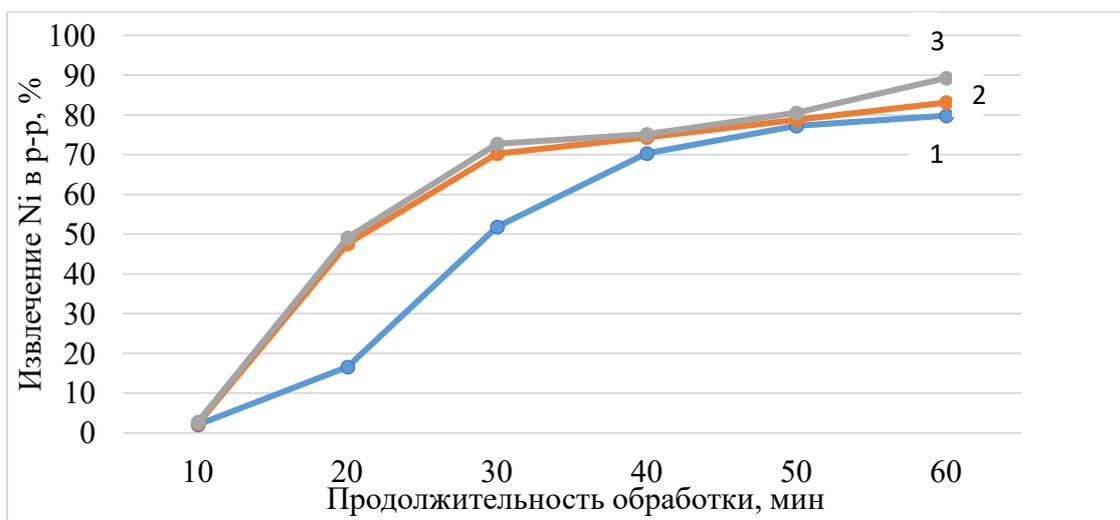


Рисунок 3 – Зависимость извлечения никеля в раствор от продолжительности и соотношения H_2SO_4 /руда:
1 – 0,8 г/г; 2 – 1,0 г/г; 3 – 1,2 г/г

Таким образом, наилучший показатель извлечение никеля (на уровне 90 %) в раствор достигается при использовании достаточно большого избытка серной кислоты (отношение H_2SO_4 /руда = 1,2 г/г) при продолжительности обработки 60 минут. Но даже при такой продолжительности показатели извлечения не вышли на плато, поэтому можно предположить, что достижение более высоких показателей возможно. Ограничение продолжительности эксперимента обусловлено несовершенством аппаратного оформления используемой установки.

В ходе укрупненных испытаний была значительно доработана конструкция установки, благодаря чему удалось достичь извлечения никеля в раствор на уровне 94 %, кроме того, удалось уменьшить продолжительность процесса до 50 минут. Таким образом, устранили проблемы, связанные с недостаточно высоким извлечением никеля в раствор.

Список литературы

1. Mohammadreza, F. Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure / Fatahi Mohammadreza, Noaparast Mohammad, Shafaei Seyyed Ziaeddin // International Journal of Mining Science and Technology. – 2014. – N 4. – P. 543-548.

2. Gao, J. Innovative methodology for comprehensive utilization of saprolite laterite ore: Recovery of metal-doped nickel ferrite and magnesium hydroxide / Jian-ming Gao, Mei Zhang, Min Guo // Hydrometallurgy. – 2015. – P. 27-34.

3. Калашникова М. И. Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений / М. И. Калашникова, О. Б. Колмачихина, С. С. Набойченко, Л. Б. Цымбулов // Цветные металлы. – 2019. – С. 4-11.

4. Соколов Л. В. Методологические особенности исследований электрофизической активации выщелачивания цинковых кеков / Л. В. Соколов, В. Г. Лобанов // Сборник статей. Екатеринбург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». – 2021. – С. 130-136.

УДК 669-1

ПОИСК РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА БОРЬБЫ С КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТОЙ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Фомичев Е.В., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г., Коновалов М.В.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Автомобильный катализатор – устройство, находящееся в выхлопной системе автомобиля. В катализаторе происходят химические реакции, которые нейтрализуют опасные для человека и окружающей среды продукты горения топлива. Основным типом конструкции автомобильных катализаторов являются «сотовые» структуры или, реже, конструкция типа «керамические бусины», которые позволяют обеспечить контакт отходящих выхлопных газов с максимальной площадью поверхности катализатора. Наиболее часто «соты» в катализаторах изготавливают из керамики на основе кордиерита, муллита или других аналогичных термостойких материалов, внутренняя поверхность которых покрыта каталитически активным металлом, представляющим собой смесь платины, палладия и родия осажденных в высокодисперсной форме [1].

В качестве альтернативы керамическому носителю также применяются сотовые элементы из металлической фольги. Помимо каталитически активных металлов – металлов платиновой группы (МПП), в несущем слое присутствуют другие компоненты, такие как аккумулирующие кислород материалы, промоторы и стабилизаторы. Срок службы катализатора зависит от его конструкции. В случае керамического катализатора срок службы составляет порядка 100 – 150 тысяч километров. [2].

Как было сказано выше, в катализаторе содержится три благородных металла: платина, палладий, родий. Носитель стабилизирован лантаном, барием и кремнием. Применяемый для стабилизации оксид лантана может содержать до 10 мас. % оксида празеодима. В качестве промоторов применяют оксид церия, оксид циркония или их смеси. В среднем содержание платины в одном катализаторе приблизительно 1,5 грамма на килограмм, палладия — 1,3—1,4 г/кг, родия — 0,15 г/кг. Суммарное содержание МПП в катализаторах составляет около 0,1 – 0,4 %. Типичный состав отработанных катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Типичный состав отработанных катализаторов

Элемент	Pt	Pd	Rh	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	ZrO ₂	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
Содержание, %	0,067	0,2294	0,031	34,86	37,92	6,65	0,97	5,49	3,58	0,93

Вследствие высокого содержания МПП и постоянно растущих требований по экологической безопасности, отработанные катализаторы представляют большой интерес с точки зрения переработки вторичного сырья. Процессы утилизации катализаторов направлены на восстановление драгоценных металлов для повторного использования. Переработка автомобильных катализаторов позволяет восстановить до 95 % содержащихся в нем металлов платиновой группы, что позволяет сэкономить значительное количество энергии (переработка 1 тонны отработанных катализаторов сопоставима с добычей 150 тонн руды). [3].

Наиболее перспективным вариантом переработки катализаторов является плавка на металлический коллектор. В процессе плавки керамическая основа катализатора (Al₂O₃ и SiO₂) отшлаковывается, в то время как МПП концентрируются в металле-коллекторе. По окончании плавки образуются следующие продукты: металл-коллектор (содержание МПП до 5 %), отвальный шлак и пыль. Металл-коллектор представляет из себя сплав, основными компонентами которого являются железо, кремний, углерод и фосфор (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание основных компонентов в металле-коллекторе

Элементы	Pd	Pt	Rh	Fe	Si	Ti	Ag	Cu	Пр.
Содержание, %	3,1	1,2	0,1	79,6	5,1	1,18	0,11	2,16	7,45

Гидрометаллургический метод выделения платиновых металлов из полученного металлического сплава сводится к максимально возможному растворению макрокомпонентов с концентрированием МПГ в нерастворенном остатке.

Углерод и кремний являются самыми сложными для удаления примесями, но их присутствие в сплаве неизбежно, поскольку углерод используется в качестве восстановителя для коллектора, без него невозможно получение чугуна заданного состава, который легко разливать в изложницы, а кремний входит в состав основы катализатора и является необходимым компонентом шлака при плавке на железный коллектор. С целью кондиционирования металлов платиновой группы необходимо максимально более полное удаление из сплава основных его составляющих — углерода и кремния.

После плавки коллектор диспергируют на гранулы и проводят выщелачивание в сернокислом растворе в два этапа.

На первом этапе целью является максимальное выделение железа и цветных металлов, кроме металлов платиновой группы, в раствор. Платина, родий, палладий концентрируются в кеке, так же остается большая часть кремния (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание основных компонентов в кеке после первого этапа выщелачивания

Элементы	Pd	Pt	Sn	Fe	Si	Ti	Ag	Cu	Пр.
Содержание, %	38,1	12,03	4,62	5,88	17,32	6,42	1,13	7,4	4,14

Как видно, в результате выщелачивания содержание кремния в кеке увеличилось в 3 раза. Основной проблемой гидрометаллургического метода является фильтрация, которая затруднена образующейся в процессе выщелачивания кремниевой кислотой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Избежать появления в растворе кремниевой кислоты практически невозможно, так как она образуется из кремния, перешедшего при плавке в металл-коллектор.

Целью второго этапа выщелачивания является перевод кремния и, частично, углерода в раствор. Именно на второй стадии практически весь кремний образует кремниевую кислоту, что пагубно воздействует на фильтрацию. Результаты содержания компонентов в кеке после второго этапа выщелачивания представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание основных компонентов в кеке после второго этапа выщелачивания

Элементы	Pd	Pt	Sn	Fe	Si	Ti	Ag	Cu	Пр.
Содержание, %	46,53	14,06	4,77	8,14	3,91	7,97	1,55	8,80	4,27

Одним из вариантов снижения концентрации кремниевой кислоты может быть добавление дополнительной стадии выщелачивания материала в щелочном растворе. Кремний, находящийся в кеке, при взаимодействии с раствором щелочи переходит в раствор в виде силиката натрия, что позволяет

снизить время фильтрации. Результаты содержания компонентов в кеке после щелочной обработки представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание основных компонентов в кеке после щелочной обработки металла-коллектора после первого этапа

Элементы	Pd	Pt	Sn	Fe	Si	Ti	Ag	Cu	Пр.
Содержание, %	41,3	13,87	4,67	7,98	6,41	7,79	1,65	12,1	4,23

Из полученных результатов можно сделать вывод, что включение дополнительной стадии в технологическую схему позволяет снизить количество кремния. Предлагаемая технологическая схема представлена на рисунке 1.

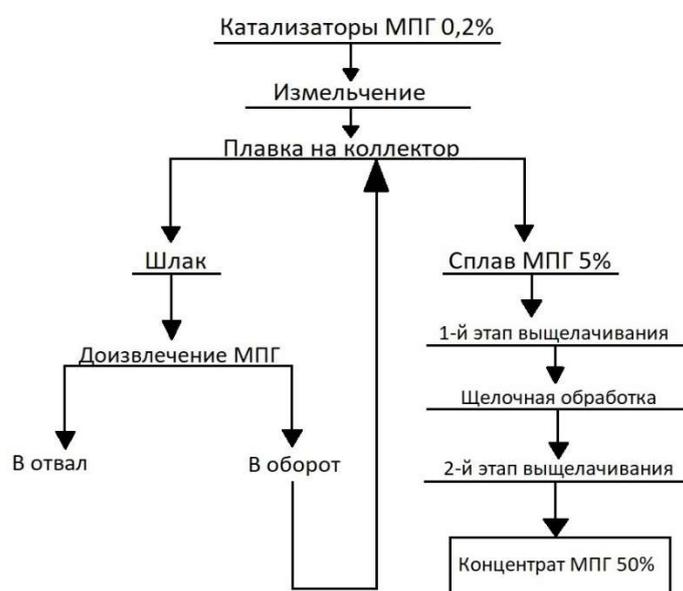


Рисунок 1-Предлагаемая схема переработки катализаторов

Включение дополнительной стадии решает проблему фильтрации раствора на втором этапе выщелачивания, кроме того достоинствами данной схемы являются низкие временные затраты и невысокая экологическая нагрузка.

Список литературы

1. Конструкция катализаторов // URL: <https://ustroistvo-avtomobilya.ru/sistemy-snizheniya-toksichnosti/konstruktsiya-katalizatorov/> (дата обращения: 12.03.2023).
2. Сколько служит катализатор, последствия неисправного катализатора для двигателя // URL: <https://srokgodnosti.ru/neispravnyj-katalizator-i-posledstviya-dlja-dvigatelja/> (дата обращения: 12.03.2023).

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ПО ФРАКЦИЯМ ЛЕЖАЛОГО КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Нагаева Е.И., Колмачихина О.Б., Савельев С.М., Хабибулина Р.Э.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

В современных условиях ограниченности природных ресурсов отходы минерального сырья становятся потенциальной сырьевой базой. Одним из таких техногенных отходов производства цинка является клинкер, который образуется в результате вельцевания цинковых кеков. Процесс вельцевания основывается на том, что цинкосодержащие кеки смешивают с коксиком, полученную шихту при температуре 1100-1200 °С, исключаяющей плавление, перемешивают с целью равномерной газификации кокса и отгонки цинка по всей массе шихты. Процесс ведут в трубчатых вращающихся печах [1].

Клинкер имеет сложный химический и минералогический состав, и является ценным продуктом, так как содержит широкий спектр цветных и благородных металлов. Состав клинкера зависит от состава исходных цинковых концентратов и колеблется в широких пределах (таблица 1). В настоящее время в переработку вовлекается практически весь клинкер Челябинского цинкового завода – единственного на сегодняшний момент производителя металлургического цинка из первичного сырья в России. Клинкер перерабатывают на медеплавильных предприятиях, добавляя в шихту шахтных и автогенных печей. В то же время имеются большие запасы лежалого клинкера на промплощадках остановленных Беловского цинкового завода (г. Белово Кемеровской обл.) и завода «Электроцинк» (г. Владикавказ, Северная Осетия).

Таблица 1 – Химический состав клинкера, %

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Cu	0,7 – 3,0	C	10,0 – 40,0
Fe	22,0 – 40,0	Pb	1,0 – 2,0
SiO ₂	23,0 – 26,0	CaO	1,6 – 2,2
Zn	0,5 – 2,0	O	30,4 – 33,9
S общ	3,0 – 7,0	Al ₂ O ₃	6,39 – 8,42
Au, г/т	~ 1,0 – 3,0	Ag, г/т	180,0 – 217,0

Наиболее ценными компонентами клинкера цинкового производства являются медь, золото и серебро. Помимо ценных компонентов в клинкере содержится большое количество коксика, который не прореагировал в процессе вельцевания, так как режим ведения вельцпроцесса предусматривает существенный избыток углеродной составляющей – кокс вводят в шихту в количестве 40-45 % от общей массы перерабатываемого материала [2]. Коксик представляет собой скопления графитоподобного материала, большая его

часть не содержит дополнительных включений, однако в некоторых случаях в частицах кокса можно наблюдать включения металлического железа.

При выборе пирометаллургического способа переработки клинкера кокс сгорает при плавке, являясь дополнительным источником тепла. Однако пирометаллургический способ не позволяет быстро получить товарный продукт, в первую очередь, благородные металлы, которые выделяются в шлам только в самом конце технологической цепочки получения меди – электролитическом рафинировании. Переработка электролитного шлама с получением металлических золота и серебра требует целого ряда дополнительных операций. Кроме того, очень сложно оценить сквозное извлечение благородных металлов из клинкера и их потери в общей схеме производства.

Гораздо привлекательнее, с технологической точки зрения, выглядит гидрометаллургическая технология извлечения благородных металлов из клинкера с использованием стандартных растворителей (например, цианидов). Но при выборе этой технологии необходимо учитывать влияние углерода, входящего в состав клинкера, на показатели выщелачивания. Как видно из таблицы 1, содержание углеродной составляющей в клинкере колеблется от 10 до 40 %, что является проблемой при выделении благородных металлов, так как углерод, присутствующий в клинкере, проявляет высокую сорбционную активность по отношению к золоту и серебру. В процессе выщелачивания происходит обратный процесс осаждения растворенного золота и серебра на углеродистое вещество, что приводит к значительному снижению извлечения ценных компонентов. Поэтому при выборе гидрометаллургической технологии необходимо оценить содержание углерода в клинкере и выбрать технологию его удаления.

По данным авторов [3], существует ряд методов, используемых для снижения негативного влияния углерода на гидрометаллургическую переработку исходного сырья: предварительная угольная флотация; сорбционное цианирование с добавлением сорбента, имеющего более высокую сорбционную активность; хлорирование пульпы перед сорбционным цианированием; окислительный обжиг материала при температуре 550–800 °С.

Наиболее перспективным вариантом удаления кокса, по нашему мнению, является флотация, так как с ее помощью есть возможность селективно удалить углерод без перевода в концентрат других компонентов клинкера, кроме того, флотация требует меньших энергозатрат, чем, например, окислительный обжиг. В тоже время, для эффективного проведения процесса флотации исходный клинкер необходимо измельчать до получения фракции, как минимум, минус 0,5 мм. Для снижения возможных затрат на измельчение и оценки перспектив вывода каких-либо фракций с минимальным содержанием углерода из общего объема измельчаемого материала, на первом этапе исследований провели оценку гранулометрического состава лежалого клинкера и распределения углерода по фракциям.

В качестве объекта исследований выбрали пробу лежалого клинкера АО «Электроцинк». Материал был отобран на промплощадке АО «Электроцинк» в декабре 2022 г. Отобранную для исследований пробу высушили при температуре 105 °С до постоянной массы и усреднили. Из общей пробы отбрали малую лабораторную пробу массой 250 г и провели ситовой анализ на приборе ПЭ-6700 с использованием стандартного набора сит диаметром отверстий 2,5 мм, 1,6 мм, 1,0 мм, 0,5 мм. Результат распределения пробы клинкера по фракциям представлен на рисунке 1.

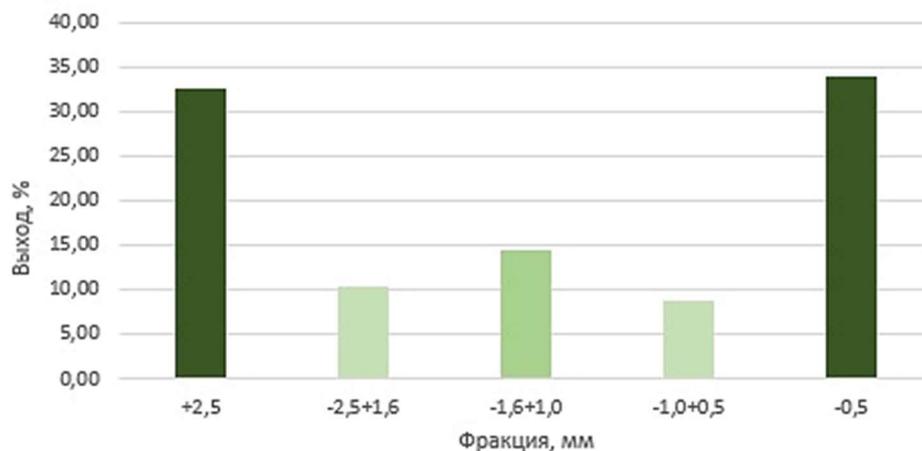


Рисунок 1 – Выход фракций лежалого клинкера

В результате открытого хранения клинкера и его видоизменения из-за смены природных условий, большая часть материала распределилась по фракциям + 2,5 мм и -0,5 мм, что составляет 66,5 % от общей массы. Выход фракции минус 0,5 мм составил порядка одной трети материала. Внешний вид фракций показан на рисунке 2.



Рисунок 2 – Общий вид отдельных фракций

Для оценки распределения углерода по фракциям клинкера провели окислительный обжиг каждой фракции и обжиг усредненной общей пробы, измельченной до крупности минус 0,5 мм. Обжиг проводили в лабораторной муфельной печи при температуре 800 °С в течение 24 часов, в слое 2-3 мм без перемешивания, с подачей дополнительного кислорода в печь. Так как материал каждой пробы был предварительно просушен до нулевой влажности,

убыль массы каждого образца приняли за критерий содержания углеродной составляющей. Результаты обжига представлены на рисунке 3.

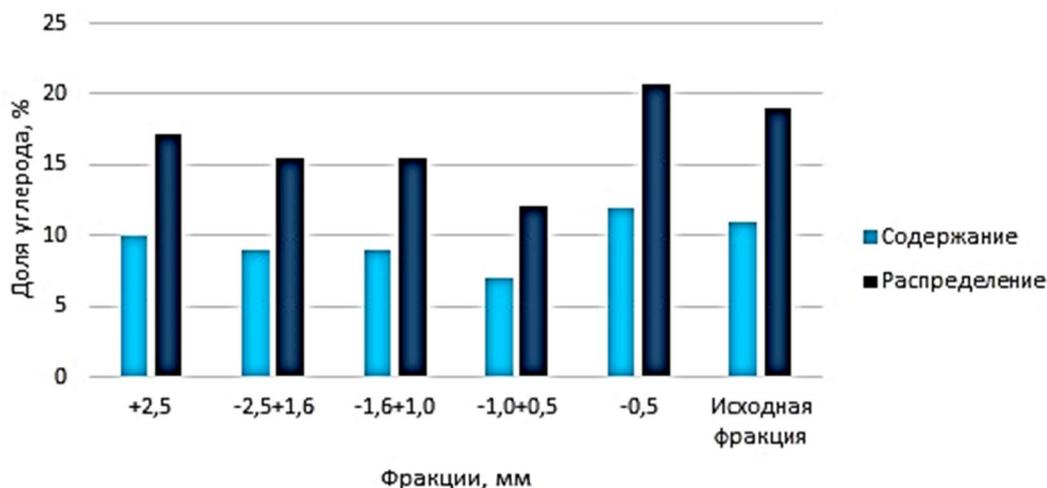


Рисунок 3 – Содержание и распределение углерода в отдельных фракциях

Таким образом, проведенные тестовые эксперименты показали, что при обогащении клинкера есть необходимость в его измельчении, при котором обеспечивается раскрытие сростков углеродосодержащего вещества, что даст возможность при дальнейшей флотации вывести углерод в отдельный продукт. Содержание фракции минус 0,5 мм в общей массе материала на уровне 33 % позволяет предварительным грохочением вывести ее из общего объема материала, направляемого на измельчение. Равномерное распределение углерода по фракциям не позволяет исключить какую-либо из них их схемы флотации.

Список литературы

1. Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве / А. П. Авдеев, В. И. Матюхин // Сборник докладов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2017) с международным участием – Разработка технологии утилизации тепла готового продукта на печи вельцевания, 2017 г.
2. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009 – 172 с.
3. Топычканова Е. И., Дементьева Н. А. Извлечение золота из золото-углеродсодержащих руд / Е. И. Топычканова, Н. А. Дементьева // Журнал «ЗОЛОТОДОБЫЧА». – № 7 (284). – 2022 г.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТСЛУЖИВШИХ ДИСПЛЕЕВ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ИНДИЯ

Голибзода З.М., Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Янкина Я.А.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00129, <https://rscf.ru/project/22-79-00129>. Атомно-абсорбционный анализ выполнен в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5.

С каждым годом в мире растет использование персональных компьютеров и прочих гаджетов, соответственно, увеличивается и количество выходящих из строя дисплеев. Дисплеи состоят из нескольких слоев: стеклянных пластин, жидких кристаллов и поляризаторов. При изготовлении дисплеев на стеклянные пластины наносят слой оксида индия-олова (indium-tin oxide или ИТО), состоящий из 90 % In_2O_3 и 10 % SnO_2 , толщиной 50-200 нм. ИТО обладает полупроводниковыми свойствами и прозрачностью в видимом свете, поэтому является незаменимым для производства жидкокристаллических и OLED-дисплеев, а также солнечных батарей. Содержание индия в стеклах составляет 100-350 мг/кг [1, 2]. На обратную сторону стеклянной подложки прикрепляют слой поляризатора из поливинилацетатной пленки.

На производство ИТО в настоящее время и расходуется основная часть получаемого в мире индия. Основным источником индия являются сульфидные цинковые руды с содержанием индия от 1 до 100 г/т [3]. По оценкам специалистов, при существующем потреблении индия около 1500 тонн в год, его запасов в минеральном сырье хватит на 10 лет [1]. В то же время, несмотря на низкое содержание индия в стеклах мониторов (100-350 мг/кг), такое содержание сопоставимо с содержанием индия в цинковых концентратах, которые получают из сульфидных руд. Поэтому отслужившие мониторы являются наиболее перспективным вторичным источником индия.

В настоящее время переработку дисплеев ведут в Южной Корее, Японии и Бельгии, в России утилизируют только платы и люминесцентные лампы. Извлечение индия и олова из дисплеев осложняется непостоянством содержания металлов на разных участках монитора, кроме того, к одной из сторон стекла прикреплен слой поляризатора, который создает трудности при дроблении и измельчении стекла. Основной проблемой, возникающей при утилизации мониторов, является их состав - наибольшую долю в их составе имеют металл и пластик (рисунок 1) [2].

Из-за низкого содержания индия и олова, предварительная подготовка дисплеев является стадией, определяющей экономику технологии в целом. Чаще всего стекла (т.е. стеклянные подложки, между которыми располагается

слой жидких кристаллов) подвергают дроблению и измельчению, однако присутствие пленки поляризатора осложняет процесс измельчения, часть материала недоизмельчается, а часть поляризатора переизмельчается. Методы сверхтонкого измельчения, хорошо зарекомендовавшие себя при переработке рудного сырья, при измельчении стёкол дисплеев не эффективны из-за агрегирования частиц. Кроме того, на извлечение олова и индия измельчение стекол до крупности 44 -105 мкм не оказывает существенного влияния [4]. Термическая обработка стекол при 220 °С позволяет сделать поляризатор более хрупким, что повышает эффективность измельчения стекла.

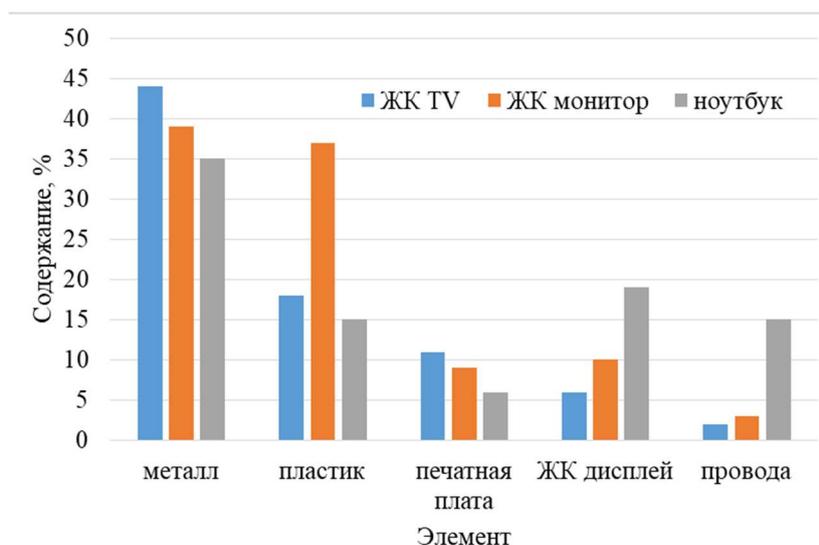


Рисунок 1 – Доля основных элементов, входящих в состав мониторов

В настоящее время практически не существует рентабельной технологии переработки дисплеев и мониторов с извлечением индия и олова и утилизацией остатка. Поэтому исследования в этом направлении являются актуальной и своевременной задачей.

Наиболее перспективной, на наш взгляд, представляется гидрометаллургическая технология, позволяющая с низкими капитальными вложениями получить товарную продукцию. Предлагаемая нами схема переработки стёкол дисплеев включает в себя стадии предварительной подготовки (разборка, отмывка, термическая обработка и дезинтеграция), выщелачивания в кислотах, сорбции и цементационного восстановления индия и олова. В качестве исходного материала служили стекла отслуживших дисплеев, которые выдерживали при температуре 463 К в течение 30 мин, а затем очищали от пленки и измельчали в стержневой мельнице (рисунок 2). В экспериментах использовали фракцию -1 мм полученного порошка.

Литературные данные [5, 6] позволяют сделать вывод, что серная кислота является наиболее предпочтительным реагентом для выщелачивания индия, так как позволяет селективно его выделять и имеет низкую коррозионную активность по сравнению с соляной и азотной кислотами. Эксперименты

по выщелачиванию проводили на лабораторной установке (рисунок 3), состоящей из колбонагревателя, верхнеприводной мешалки и трехгорлой колбы, при $C_{H_2SO_4} = 0,2$ н, соотношении жидкого и твердого Ж:Т = 10:1 см³/г и температуре Т 298 – 353 К.

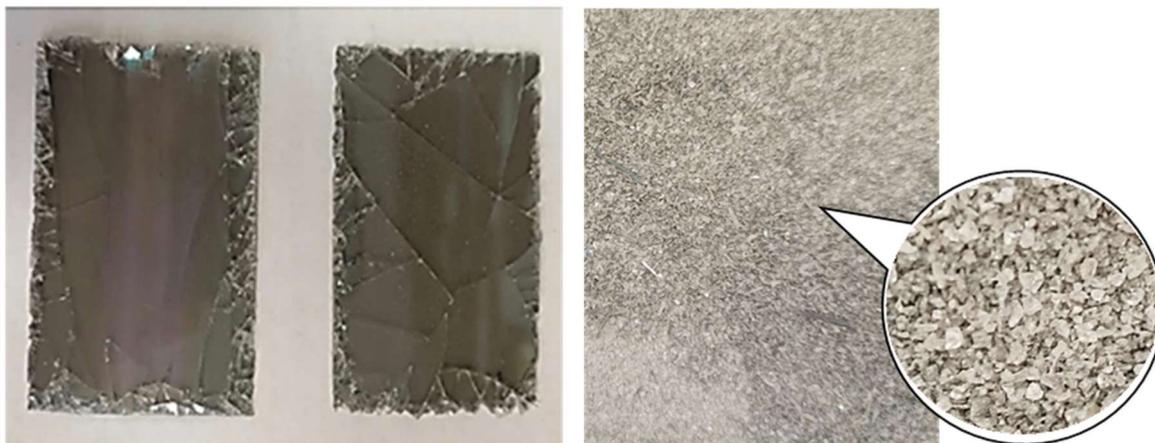


Рисунок 2 – Пластинки дисплеев и порошок, полученный после их измельчения

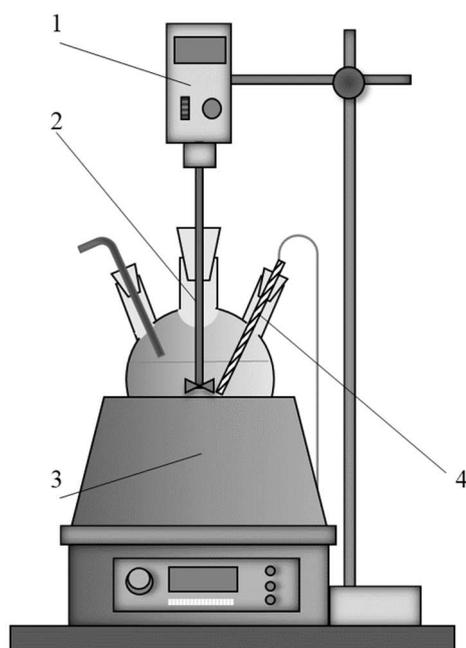


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки:

1 - верхнеприводная мешалка; 2 - трехгорлая колба с раствором; 3 - колбонагреватель;
4 – термоматчик

Химический анализ растворов на содержание индия проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС) novAA 300, Analytik Jena, (Германия). На рисунке 3 представлены графики зависимости извлечения индия в раствор от продолжительности выщелачивания.

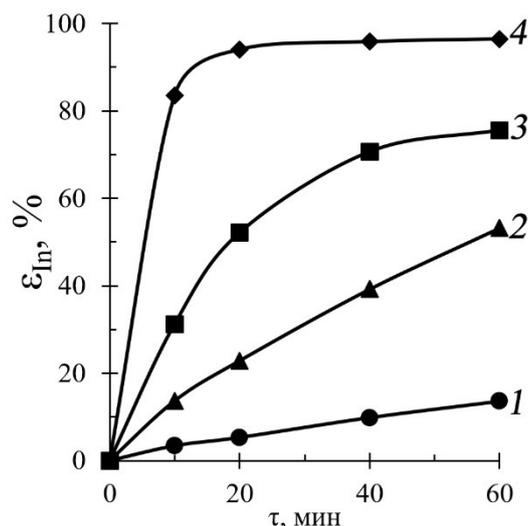


Рисунок 3 - Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение индия в раствор при T, К:
 1 – 298; 2 – 313; 3 – 333; 4 – 353

Повышение температуры выщелачивания позволило значительно увеличить извлечение индия, при этом основная часть индия растворялась в первые 20-40 мин эксперимента. При температуре 353 К за 20 мин выщелачивания удалось перевести индий в раствор практически полностью. Таким образом, выщелачивание индия из измельченного материала протекает достаточно успешно в течение небольшого промежутка времени. Направлением дальнейших исследований выбрано выделение индия из полученных продуктивных растворов с использованием сорбционных методов.

Список литературы

1. Каршибоев Ш. Б. угли, Хасанов А. С., Мирзанова З. А., Муносибов Ш. М. угли, Мирзанарова Л. Э. кизи. История развития производства индия из техногенного сырья М.: Изд-во МИСиС, 2022. Т. 3-1.
2. Утилизация жидкокристаллических и плазменных дисплеев [Электронный ресурс]. – URL: – <https://gk-glass.ru/utilizatsiya-zhidkokristallicheskich-i-plazmennyykh-displeyev/> (дата обращения 14.01.2023).
3. Наумов А.В Обзор мирового рынка индия (Экономика индия). М.: Изд-во МИСиС, 2005. Т. 4.
4. Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, L. Zeng, Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets, Hydrometallurgy, Vol. 105, № 3–4, 2011, P. 207-212.
5. K. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka, Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride, Thermochemica Acta, Vol. 493, № 1–2, 2009, P. 105-108.
6. J. Qin, S. Ning, T. Fujita, Y. Wei, S. Zhang, S. Lu, Leaching of indium and tin from waste LCD by a time-efficient method assisted planetary high energy ball milling, Waste Management, Vol. 120, 2021, P. 193-200.

ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЮ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Икромов Д.И., Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Голибзода З.М.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

При изготовлении печатных плат одним из основных процессов является травление меди, т. е. управляемое удаление поверхностного слоя материала (меди) с заготовки под действием химических веществ. Травят медь для формирования рисунка токонесущих проводников. В качестве исходных растворов травления используют кислые растворы на основе персульфатов, пероксида водорода, хлорида двухвалентной меди, хлорного железа; щелочные – на основе водного раствора аммиака с добавлением хлорида двухвалентной меди и др. Соответственно, при производстве печатных плат образуется большое количество отработанных травильных растворов, в которых концентрируется медь (порядка 160-170 г/дм³) и которые нуждаются в переработке или регенерации. В настоящее время основная часть растворов просто утилизируется [1]. Примером таких отработанных травильных растворов (ОТР) являются растворы действующего предприятия ЗАО «Техносвязь» (г. Екатеринбург), где в течение года их образуется около 22000 дм³. Соответственно, проблемы переработки таких отходов с получением дополнительной товарной продукции (меди) и возврата растворов в технологический процесс актуальны для этого предприятия, а найденные технологические решения могут быть применены на всех аналогичных производствах.

Нами предлагается использовать метод электроэкстракции для выделения меди из ОТР в электрохимической ячейке, оснащенной катионообменной мембраной марки МК-40. Двухкамерный электролизер изготавливали из ABS-пластика с помощью 3D-печати [2]. В качестве анолита в экспериментах использовали раствор серной кислоты концентрацией 112 г/дм³, в качестве католита – отработанный медно-хлоридный раствор, полученный на предприятии ЗАО «Техносвязь», содержащий 165 г/дм³ меди и 133 г/дм³ соляной кислоты. Объемы анолита и католита составляли 75 см³. Продолжительность экспериментов варьировали от 30 до 360 мин при плотностях тока 2,5-12,5 А/дм². Растворы до и после электроэкстракции анализировали на содержание серной и соляной кислот титриметрическим методом, содержание меди анализировали атомно-абсорбционным спектрофотометром Analytic Jena novAA 300. Химический состав катодного осадка определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000. Для изготовления электродов нами предлагается титановый катод и графитовый анод. Графит отлично проводит электричество, химически устойчив, доступен по стоимости. Результаты

электроэкстракции с графитом в качестве анода и титаном в качестве катода приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты электроэкстракции меди с использованием Ti-катода и С-анода (плотность тока 7,5 А/дм²)

Продолжительность, мин	Напряжение, В	Выход меди по току, %	Расход электроэнергии, кВт·ч/т меди
60	3,6	68,5	4411
120	3,9	73,1	4444
180	3,9	94,8	3457
360	3,9	88,5	3703

Наибольший выход меди по току (94,8 %) был достигнут при общей продолжительности процесса 180 мин, расход электроэнергии при этом составил 3457 кВт·ч/т, что является удовлетворительным показателем.

Главный недостаток в использовании армированного графитового листа в качестве анода заключался в его постепенном механическом разрушении в условиях электроэкстракции (рисунок 1), что связано с выделением газообразного кислорода на его поверхности.



Рисунок 1 – Графитовый анод до и после опыта

Содержания кислот в электролите после использования графитового анода в эксперименте с продолжительностью 360 мин снизились с 133 до 87,5 г/дм³ (HCl) и с 112 до 12,4 г/дм³ (H₂SO₄). Полученная катодная медь представляла собой компактный осадок, на поверхности которого осаждалась порошкообразная медь (рисунок 2).

При одинаковой плотности и силе тока, но при разной продолжительности процесса, катодная медь отличалась по своему виду: чем больше была

продолжительность электроэкстракции, тем крупнее кристаллы меди (рисунок 3).



Рисунок 2 – Катодная медь, полученная на титановом катоде за 360 мин



60 мин



120 мин



180 мин

Рисунок 3 – Осадки катодной меди, полученные при использовании графитового анода (увеличение в 100 раз)

С увеличением продолжительности эксперимента повышалось и содержание меди в катодном осадке с 92,3 до 99,2 %, а содержание примесей серы варьировалось от 0,8 до 1,3 %.

Последующие опыты проводили с графитовым катодом и анодом из свинца. Для получения катодной основы использовали титановый лист, который предварительно обезжирили и покрыли несколькими слоями графита с помощью спрея. Напряжение на ванне составляло 3,5-3,7 В, продолжительность эксперимента – 60-180 мин. В данном варианте выход меди по току был

гораздо ниже, чем в предыдущих опытах, 56,9-68,4 %, соответственно, расход электроэнергии выше – 4668 кВт·ч/т. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты электроэкстракции меди с использованием С- катода и Рb - анода (плотность тока 7,5 А/дм²)

Продолжительность, мин	Напряжение, В	Выход меди по току, %	Расход электроэнергии, кВт·ч/т меди
60	3,7	56,9	5757
120	3,6	60,6	5261
180	3,5	68,4	4668

Несмотря на низкий выход меди по току, концентрации кислот в католите и анолите после электроэкстракции повышались на 23-43 г/дм³ и на 10-64 г/дм³ соответственно, что может быть связано с уменьшением степени выделения водорода на катоде, уносом соляной кислоты с ним. Косвенным подтверждением этого являются низкие величины напряжения на ванне.

Полученная катодная медь представлена в виде компактного осадка, на поверхности которого осаждалась порошкообразная медь (рисунке 4).



Рисунок 4 – Катодная медь после электроэкстракции с использованием графитового катода

Крупнозернистого осадка при использовании графитового катода не получили (рисунок 5), что является положительным фактором.

Основной недостаток графитового катода заключался в сложности отделения катодного осадка с основы.

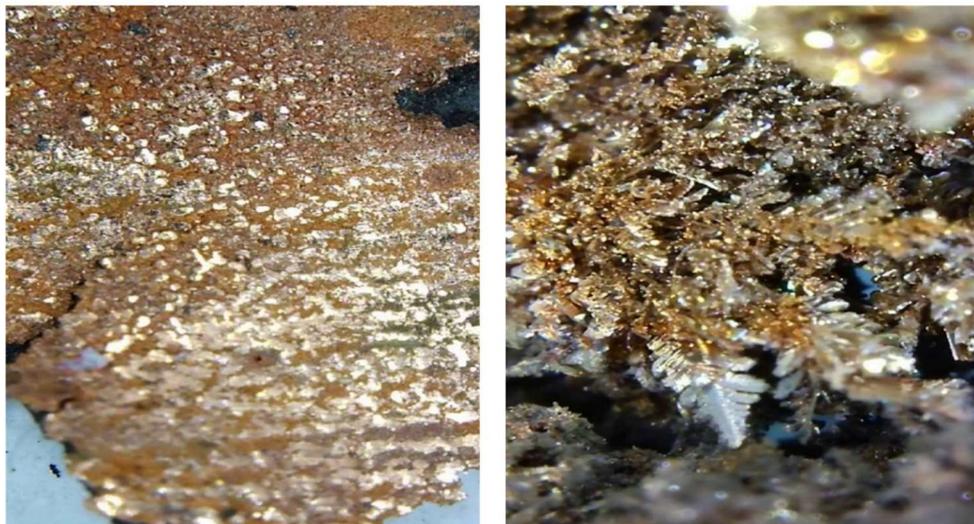


Рисунок 5 – Осадки катодной меди, полученные при использовании графитового катода (увеличение в 100 раз)

Таким образом, была изучена возможность использования графита, как материала для изготовления электродов при электроэкстракции меди из ОТР. Для выделения меди предложен электролизер с титановым катодом и графитом в качестве анода. Электроэкстракция меди с использованием таких электродов позволила при плотности тока $7,5 \text{ А/дм}^2$, продолжительности 180 мин достичь выхода меди по току $94,8 \%$ при содержании меди в катодном осадке $98,2 \%$. Расход электроэнергии также является минимальным в таких условиях ($3457 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$), а снижение концентрации меди в ОТР в два раза (со 165 г/дм^3 до 80 г/дм^3) позволяет вернуть раствор обратно на травление.

Список литературы

1. Травители и методы травления [Электронный ресурс]: – Режим доступа: URL: https://studopedia.ru/15_11868_traviteli-i-metodi-travleniya.html, свободный. – Загл.с экрана. Дата обращения 31.05.2022.

2. Икромов Д. И., Колмачихина Э. Б. Регенерация меди из меднохлоридного раствора печатных плат // АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. Сборник статей участников XXV Областного конкурса научно-исследовательских работ "Научный Олимп" по направлению "Технические науки". – Екатеринбург. – 2022. – С. 58-62

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Файзуллоев Н.С., Икромов Д.И., Маковская О.Ю.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Никелевые рудные месторождения представлены двумя основными категориями руд – сульфидными и окисленными, причем около 60–70 % мировых запасов никеля сконцентрировано в окисленных (латеритных), а 30–40 % в сульфидных рудах [1].

Несмотря на преобладающие запасы латеритных руд, на их долю приходится всего лишь около 35 % производимого никеля, что связано с высокой себестоимостью получаемой продукции. Производство никеля из окисленных руд более сложное, зачастую требует стадии сушки из-за высокого содержания влаги. Несмотря на это, существуют процессы, разработанные для извлечения никеля из латеритных руд, в которых общие затраты становятся конкурентоспособными или равными затратам на переработку сульфидных руд [2].

Выбор гидрометаллургической технологии переработки никелевых латеритных руд, как правило, определяется параметрами конкретного проекта, и это является одной из причин многообразия вариантов технологических схем, используемых на действующих и проектируемых предприятиях. Тем не менее, все варианты переработки можно разделить на несколько основных типов: автоклавное кислотное выщелачивание [3], атмосферное выщелачивание серной [4] или азотной (технология Direct Nickel) [5] кислотой, подземное [6] и кучное выщелачивание [7, 8]. В процессе Карона комбинируются пиро-и гидрометаллургические операции [9]. В последнее время для извлечения никеля используется процесс биовыщелачивания [10, 11].

Основными параметрами, влияющими на выбор технологии, являются: минералогический и химический состав руд, капитальные и операционные затраты (особенно на расходные материалы), требования к окружающей среде.

Латеритные никелевые руды условно делят на железистые (лимонитовые) и магнезиальные силикатные (сапролитовые). В железистых рудах содержится, %: 0,8-1,3 Ni, 0,08-0,20 Co, 35-45 Fe, 5-7 MgO, 6-10 Al₂O₃ и 10 SiO₂. Основными минералами этих руд являются гетит, гидрогетит, маггемит, гематит, гидрогематит. Магнезиально-силикатные руды содержат, %: 1,5-3,0 Ni, 0,04-0,06 Co, 20-22 Mg, 12-20 Fe и 30-50 SiO₂. Они представлены магнезиевыми, алюмомагнезиевыми и алюмо-железо-магнезиевыми силикатами и свободным кварцем.

В России ресурсная база окисленных никелевых руд (ОНР) достаточно велика, но качество руд невысоко – содержание никеля менее 1 %. Значительные запасы окисленных никелевых руд находятся на Урале в Челябинской, Свердловской и Оренбургских областях.

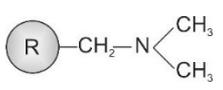
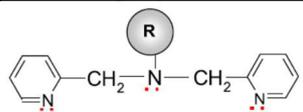
Для достижения приемлемых показателей по извлечению целевых металлов агитационное или чановое выщелачивание ОНР ведут растворами серной кислоты концентрацией 50–100 г/дм³. В этих условиях в раствор переходит большая часть железа и магния, а также образуется кремниевая кислота. Поскольку окисленные руды неизменно содержат глинистые и шламистые фазы, то в совокупности определяющей стадией агитационного выщелачивания становится разделение продуктивных растворов и хвостов выщелачивания, традиционно реализуемая сгущением и фильтрованием. Во многих случаях указанные проблемы переводят гидрометаллургическую технологию в категорию нерентабельных.

Технология сорбционного выщелачивания позволяет избежать стадии сгущения и фильтрации пульпы, что позволит снизить себестоимость переработки.

Целью данной работы является подбор ионита, позволяющего селективно выделить никель и кобальт из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд.

Сорбционное извлечение никеля на фоне преобладающей концентрации ионов железа может быть осуществлено с помощью селективных ионитов. Хорошими сорбционными свойствами по отношению к никелю обладают иониты Lewatit TP207 и Lewatit TP220 [12]. Свойства ионитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики ионитов

Показатель	Lewatit TP207	Lewatit TP220
Функциональная группа	 иминодиуксусная кислота	 биспиколиламин
Матрица	сшитый полистирол	сшитый полистирол
Структура	макропористая	макропористая
Средний размер гранул (+/- 0,05), мм	0,61	0,62
Насыпная плотность (+/- 5 %), г/дм ³	720	690

Данные иониты обладают схожими свойствами за исключением состава функциональных групп. Это обуславливает разные ряды селективности. Предварительно были определены ряды селективности для Lewatit TP207: Fe³⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ и для Lewatit TP220: Cu²⁺ > Ni²⁺ > Fe³⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺.

Эксперименты по сорбционному выщелачиванию проводили в следующих условиях.

Руду (таблица 2) предварительно измельчали. Для выщелачивания использовали фракцию минус 0,1 мкм. Навеску руды выщелачивали в растворе H_2SO_4 с концентрацией 100 г/дм³ в течение 30 минут. Затем в пульпу вводили ионит, предварительно переведенный в H^+ -форму и продолжали выщелачивание в течение 2 часов. Процесс вели при температуре 50 °С и постоянном перемешивании. Отношение Ж:Т:И составляло 5:1:0,2. После окончания процесса ионит отделяли от пульпы на сите и промывали от илов. Концентрации металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (Analytic Jena novAA 300).

Таблица 2 - Состав магниезальной руды Куликовской группы месторождений

Содержание компонентов, %														
Ni	Co	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO	S _{общ}	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cu	Cr	Прочие
1,93	0,098	16,7	0,25	0,44	0,79	0,87	0,03	0,04	47,70	3,39	27	0,1	0,41	10,81

Для сравнения проводили выщелачивание в аналогичных условиях без добавления ионита.

Внешний вид ионитов после сорбционного выщелачивания представлен на рисунке 1. В процессе контакта с рудной пульпой наблюдалось разрушение гранул ионитов. Механическая прочность ионита Lewatit TP220 оказалась ниже, чем Lewatit TP207.



а)



б)

Рисунок 1 – Внешний вид ионитов после сорбционного выщелачивания:
а – Lewatit TP207; б – Lewatit TP220

На основании анализа остатков выщелачивания рассчитано извлечение металлов в раствор. После обычного выщелачивания извлечение составило 55 % Ni, 45,55 % Co, после сорбционного выщелачивания – 57 % Ni, 53,3 % Co. Состав растворов сорбционного выщелачивания приведен в таблице 3.

Десорбцию насыщенных ионитов проводили 20 % раствором H_2SO_4 в статических условиях. Результаты анализа элюатов приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Состав растворов сорбционного выщелачивания

Ионит	Fe (III), г/дм ³	Ni, г/дм ³	Co, мг/дм ³
Lewatit TP-207	25	2,117	40,1
Lewatit TP-220	28	1,317	50,7

Таблица 4 – Состав элюатов

Ионит	Концентрация, г/дм ³		
	Fe (III)	Ni	Co
Lewatit TP-207	17,5	8,96	0,73
Lewatit TP-220	20,0	4,48	1,05

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения сорбционного выщелачивания для переработки окисленных никелевых руд.

Описанные выше результаты получены за одну стадию сорбции. На практике, при проведении сорбционного извлечения металлов, рационально использовать принцип противотока. В этом случае более бедный раствор с предыдущей стадии будет контактировать со свежим ионитом. Это позволит достичь необходимой глубины извлечения никеля.

Список литературы

1. Mudd, G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites / G.M. Mudd // Ore Geol. Rev. – 2013. – Vol. 8. – P. 9–26.
2. Dry M. Technical and cost comparison of laterite treatment processes / M. Dry // Alta 2014 NCC, Perth, Australia, May 2014.
3. Whittington B. I. Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites: A Review / B. I. Whittington, D. Muir // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal. – 2000. – 21:6. – P. 527-599.
4. McDonald R. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies / R. McDonald, B. Whittington // Hydrometallurgy. – 2008. – Vol. 91. – P. 35-55.
5. Brock G. The Direct Nickel process pathway to commercialization / G. Brock, F. McCarthy, H. Woerner // ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference. Perth, Western Australia, 24–27 May. 2010. P. 42–47.
6. Свиблов В. В. Опытные работы по подземному выщелачиванию никеля из силикатных руд / В. В. Свиблов и др. // Недропользование – XXI век, 2009. – №2. – С. 68–73
7. Аленичев В. М. Разработка технологии кучного выщелачивания окисленных никелевых руд уральских месторождений / В. М. Аленичев, А. Б. Уманский, А. М. Ключников // Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 124–128.
8. Авдонин Г. И. О перспективах кучного выщелачивания никеля / Г. И. Авдонин, Е. Ю. Михеев, В. А. Гуров, П. Е. Олишевский // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2011. – №8. – С. 165–173.
9. De Graaf J. E. The treatment of lateritic nickel ores – a further study of the Caron process and other possible improvements. Part I. Effect of reduction conditions / J. E. De Graaf // Hydrometallurgy. – 1979. – Vol. 5(10). – P. 47–65.

10. Ciftci H. Microbial leaching of metals from a lateritic nickel ore by pure and mixed cultures of mesophilic acidophiles / H. Ciftci, S. Atik // Metall. Res. Technol. – 2017. – Vol. 114 (508).

11. Johnson D. B. A new direction for biomining: extraction of metals by reductive dissolution of oxidized ores / D. B. Johnson, B. M. Grail, K. B. Hallberg // Minerals. – 2013. – Vol. 3. – P. 49–58.

12. Mendes F. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption / F. Mendes, A. Martins // Int. J. Miner. Process. – 2005. – Vol. 77. – P. 53–63.

УДК 669.793

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТИТАНО-МАГНЕТИТОВЫХ РУД

Маковская О.Ю., Чемезов О.В., Лукинских А.В.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Вследствие низкой концентрации в рудном сырье скандий чаще всего извлекают как побочный продукт при производстве основного компонента или в результате переработки ранее полученных хвостов и отходов. Разработаны технологические схемы попутного извлечения скандия при переработке руд титана, алюминия, вольфрама, циркония, урана и др. Конечным продуктом описанных схем является оксид скандия различной чистоты, используемый в дальнейшем для получения готовой скандийсодержащей продукции [1]. Одними из перспективных источников скандия можно считать отходы обогащения титано-магнетитовых руд [2].

В случае применения для переработки скандийсодержащего сырья гидрометаллургических способов, технологическая схема состоит из операций выщелачивания и последующего извлечения металла из раствора жидкостной экстракцией или ионным обменом. Технология извлечения зависит от типа и количества присутствующих примесей, при этом скандий в товарный продукт обычно выделяют в виде оксида (Sc_2O_3), фторида (ScF_3) или оксалата $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Целью данной работы является подбор ионита, позволяющего селективно выделить скандий из растворов выщелачивания хвостов мокрой магнитной сепарации титано-магнетитовых руд.

Анализ приведенных технологических решений по извлечению скандия из различного сырья свидетельствует о разнообразии применяемых для этого гидрометаллургических методов. Лучшие результаты получены с применением процессов экстракции и сорбции. Использование сорбции обладает рядом преимуществ (пожаробезопасность, отсутствие необходимости предварительного концентрирования раствора, относительная простота автоматизации процесса и т. п.) [3].

Проблема концентрирования и отделения скандия от суммы сопутствующих ему элементов весьма сложна. Небольшие концентрации Sc на первых стадиях концентрирования в сочетании со значительной склонностью его ионов к гидролизу и комплексообразованию с формированием смешанных комплексов делают его поведение в растворах схожим с сопутствующими элементами, т. е. наблюдается потеря химической индивидуальности. Поэтому для решения этих проблем необходимо использовать комплексообразующие иониты, обладающие высокой избирательной и сорбционной способностью по отношению к Sc и незначительные различия в его ионном состоянии в водных растворах по сравнению с другими элементами.

На основании термодинамических расчетов, выполненных в работе [4], преобладающей формой существования Sc(III) в кислых сульфатных растворах является $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$.

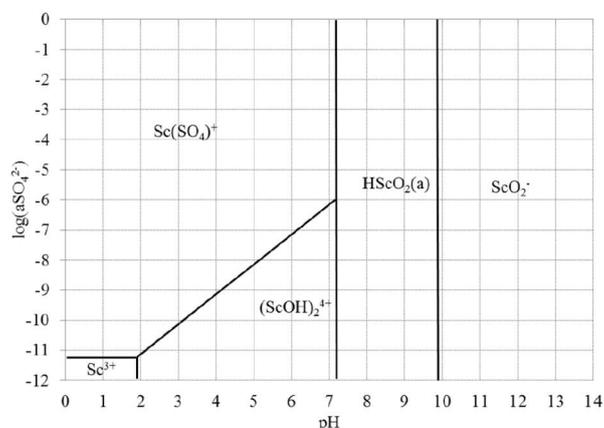


Рисунок 1 – Диаграмма ионного состояния скандия в сульфатных растворах в зависимости от концентрации сульфат-ионов и pH раствора, 25 °С [4]

По данным [5] в растворах аналогичного состава скандий также может находиться в составе анионных комплексных ионов. При этом многие авторы считают, что с учетом сильного комплексообразования скандия с сульфат-ионами основными формами существования скандия являются отрицательно заряженные комплексы типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$. С повышением концентрации сульфат-ионов анионные формы скандия становятся доминирующими. Тем не менее, катиониты успешно применяются для сорбционного извлечения скандия.

Сорбция Sc на карбоксильных катионообменниках осуществляется в основном из слабокислых растворов при $\text{pH} \geq 3$.

Повышенная устойчивость комплексов Sc с фосфорсодержащими ионитами определяет его высокую сорбируемость из сильноокислых растворов, вплоть до 10 н кислоты. Сульфокатиониты в этих условиях сорбируют Sc незначительно, карбоксильные иониты практически не взаимодействуют с ним.

Фосфорсодержащие сорбенты характеризуются значительно большей избирательностью к скандию в сравнении с сорбцией ряда близких к нему по

свойствам элементов [6]. Условно их можно разделить на три группы. Одна из них объединяет сорбенты, в которых содержатся однокислотные ионогенные $\text{PO}(\text{OH})_2$ -группы. Ко второй можно отнести сорбенты с $\text{P}(\text{OH})_2$ -группой. И к третьей, условно, с разнотипными функциональными группировками.

При выборе ионита кроме его эффективности при извлечении целевого компонента необходимо принимать во внимание стоимость сорбента и надежность поставок.

Для исследования были выбраны иониты, отличающиеся составом функциональных групп (таблица 1). Образцы ионитов переводили в H^+ -форму и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Таблица 1 – Основные характеристики ионитов

Марка ионита	Функциональная группа	Матрица	Структура
Lewatit TP 260	Аминотетрафосфорная кислота	сшитый полистирол	макропористый
Purolite S985	полиаминные	акрил–дивинилбензольная	гелевый
Purolite C100	сульфоновая кислота	стирол–дивинилбензольная	гелевый
КФП-12	сульфогруппа	стирол–дивинилбензольная	макропористый
КУ-2×8	фосфорнокислые	стирол–дивинилбензольная	гелевый

Наибольшее значение коэффициента распределения скандия получено для ионита КУ-2×8 (таблица 2).

Таблица 2 – Коэффициенты распределения ионов скандия

Марка ионита	C_{Sc} , г/дм ³	\bar{C}_{Sc} , мг/г	$K_{расп}$
Lewatit TP-260	0,11	7,00	63,64
Purolite S985	0,12	6,00	50,00
Purolite C100	0,17	1,00	5,88
КФП-12	0,15	3,00	20,00
КУ-2×8	0,028	15,20	542,86

Таким образом, наиболее перспективными для использования являются иониты КУ-2×8, Lewatit TP-260, Purolite S985. Эффективность поглощения скандия данными ионитами сильно зависит от кислотности раствора.

Ионы железа и алюминия являются основными примесями в кислых растворах выщелачивания и могут конкурировать с ионами скандия за функциональные группы катионитов. Для оценки степени разделения ионов Fe и Sc проводили сорбцию ионов железа из модельного раствора. Полученные значения коэффициентов разделения свидетельствуют о преимущественном поглощении железа ионитами в условиях его преобладающей концентрации в растворе. Можно предположить, что разделение ионов скандия и железа возможно на стадии десорбции.

Для изучения вариантов десорбции использовали иониты, предварительно насыщенные в модельном растворе. Принимая во внимание химию скандия, можно предположить, что эффективность потенциальных десорбентов будет соответствовать следующему ряду: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{F} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{HCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Для десорбции Sc с ионитов применяли следующие растворы: 200 г/дм³ Na_2CO_3 и 3,5 М NH_4HF_2 . Результаты проведения десорбции представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав элюатов

Марка ионита	Состав элюента	Концентрация Sc в элюате, мг/дм ³	Степень десорбции, %
Lewatit TP-260	200 г/дм ³ Na_2CO_3	84,02	32,5
Purolite S985		73,86	26,8
КУ-2×8		425,87	~100
Lewatit TP-260	100 г/дм ³ NH_4HF_2	17,94	6,95
Purolite S985		68,2	24,7
КУ-2×8		54,39	18,5

Как следует из полученных данных, более эффективным десорбентом является раствор Na_2CO_3 . Изученные иониты в разной степени поддаются десорбции. Наиболее полно Sc десорбирован с КУ-2×8. Степень десорбции Sc с Lewatit TP-260 составила 32,5 %, что хорошо согласуется с данными, полученными в [7].

Список литературы

1. Янин Е.П. Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007. – № 8. – С. 70–90.
2. Степанов С. И. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд / С. И. Степанов, А. В. Бояринцев, Йе Аунг Хтет, А. М. Чекмарев // Разведка и охрана недр. – 2020, № 10. – С. 40-45.
3. Производство редких и редкоземельных металлов: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – Москва, Бюро НДТ. – 2017. – 210 с.

4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – Москва, «Химия». – 1989. – 448 с.

5. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова. – Москва, Эдиториал УРСС. – 2001. – 512 с.

6. Соколова Ю.В. Сорбция скандия из серноокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Ю. В. Соколова, К.Ю. Пироженко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 563-570

7. Смирнов А.Л., Титова С.М., Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Попонин Н.А., Свирский И.А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 445-449.

УДК 621.762.244

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО Fe₂O₃ ИЗ ЧУГУННОЙ СТРУЖКИ СЧ20

Гудков А.В., Маковская О.Ю.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Порошковая металлургия давно стала одним из важных направлений в металлургии. Около 85 % всего мирового производства металлических порошковых изделий приходится на изделия, изготовленные на базе железных порошков.

Железные порошки применяются для производства изделий широкой номенклатуры прессованием и спеканием, в покрытиях сварочных электродов и для изготовления сердцевин сварочной проволоки, а также для кислородно-флюсовой резки, магнитной дефектоскопии, для изготовления полиграфических красителей и других целей. Появляются новые сферы использования железных порошков, в частности для 3D-печати [1]. Также одной из областей применения порошков железа является производство специальных сплавов.

Железные порошки по способу производства подразделяются на восстановленные, распыленные, карбонильные, электролитические и др. [2-4]. В России железные порошки изготавливают преимущественно методом восстановления оксидов железа с последующим измельчением восстановленного продукта до необходимого гранулометрического состава и распылением расплава водой высокого давления.

Восстановленные порошки отличаются губчатым строением, развитой поверхностью частиц и низкой насыпной плотностью, благодаря чему обеспечивают высокую прочность сырой прессовки. Это делает их незаменимыми при производстве изделий сложной конфигурации с тонкими стенками. Потребность в таких порошках непрерывно растет.

Порошок железный распыленный изготавливается путем распыления расплава металла. Распыление производится водой под высоким давлением, после чего порошок сушат и восстанавливают в печах. В результате получается губка, которую размалывают и усредняют. Другой способ изготовления – распыление воздухом.

Значительное применение получило технически чистое железо высокой химической чистоты, называемое карбонильным железом [5].

На АО «КЗТС» (г. Кировград, Свердловская обл.) предполагается начать выпуск сплавов W-Ni-Fe. Тяжелые сплавы получают только методом порошковой металлургии. Методы литья не могут быть применены в связи с большой разницей температур плавления и плотности используемых в сплаве металлов. На сегодняшний день стоимость железа в виде порошка составляет от 90 руб./кг в зависимости от марки. В связи с этим было принято решение об организации собственного производства чистого порошкообразного железа из его оксида.

Физико-механические свойства сплава W-Ni-Fe зависят от количества и размеров вольфрамовых зерен (γ -фаза), отношения Ni/Fe в связке (α -фаза), легирующих добавок и условий получения.

Наиболее распространенным сырьем для производства порошков железа являются окисленные руды железа или прокатная окалина [6]. Также известен способ производства железных порошков из осадков, полученных из отработанных травильных растворов [7]. Химически чистые оксиды железа в качестве сырья применяются редко, так как подобные порошки дороги.

В данной работе рассмотрена возможность использования чугунной стружки в качестве исходного сырья. Выбор исходного материала обусловлен тем, что в распоряжении АО «КЗТС» имеется большое количество чугунной стружки. Состав чугуна СЧ20 представлен в таблице 1. Согласно [8] допускается низкое легирование чугуна различными элементами (хромом, никелем, медью, фосфором и др.).

Таблица 1 – Химический состав чугуна СЧ20

Компонент	Fe	C	Si	Mn	S	P
Содержание, %	93	3,3-3,5	1,4-2,4	0,7-1	до 0,15	до 0,2

Навеску чугунной стружки массой 20 г растворяли в соляной кислоте концентрацией 30 % при температуре 60 °С, Ж:Т=10:1 в течение 2 часов. Остаток от растворения промывали горячей водой, сушили и взвешивали. Масса нерастворенного осадка составила 3,52 г, что соответствует 17,6 % от исходной массы стружки. Полученный раствор анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Состав раствора приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав раствора после стадии растворения

Компонент	Fe	Ca	Cu	Co	Mn	Ni	Zn
Концентрация, г/дм ³	51,41	0,015	0,14	1,41	0,73	0,08	0,056

Раствор нейтрализовали до pH 7 путем добавления перекиси водорода с концентрацией 65 г/дм³ и выдерживали при температуре 70 °С и постоянном перемешивании в течение одного часа для осаждения Fe₂O₃. Масса полученного осадка составила 10,15 г. Осадок имеет темно-коричневый цвет (рисунок 1) и проявляет магнитные свойства при комнатной температуре. Химический состав осадка, определенный с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (Agilent Technologies 7900 ESP-MS), представлен в таблице 3.



Рисунок 1 – Внешний вид осадка Fe₂O₃

Таблица 3 – Состав осадка

Компонент	Fe	Ca	Cu	Co	Mn	Ni	Zn
Содержание, %	42,87	0,027	0,12	0,031	0,56	0,04	0,0042

По данным рентгено-флуоресцентного анализа (Shimadzu EXP 7000) осадок содержит большое количество хлора.

Маточный раствор после осаждения анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии, полученный состав представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав маточного раствора

Компонент	Fe	Ca	Cu	Co	Mn	Ni	Zn
Концентрация, г/дм ³	9,88	0,058	0,0028	0,02	0,35	0,024	0,0033

Сравнение характеристик полученного осадка оксида железа с требованиями ТУ 6-09-5346-87 по содержанию основных компонентов и примесей представлено в таблице 5.

Полученные результаты показали необходимость проведения дополнительных стадий очистки раствора перед операцией осаждения F₂O₃.

Таблица 5 – Основные характеристики осадка

Наименование показателя	Значение показателя, %	
	Полученный осадок	Требования ТУ
Массовая доля Fe_2O_3 , не менее	61,3	98,7
Массовая доля сульфатов, не более	–	0,12
Массовая доля суммы (Na+K), не более	0,042	0,02
Массовая доля Ca и Mg не более	0,028	0,07
Массовая доля Si, не более	0,09	0,05
Массовая доля Cu, не более	0,12	0,005
Массовая доля N_2 , не более	–	0,005

Принципиальная технологическая схема производства порошка приведена на рисунке 2.

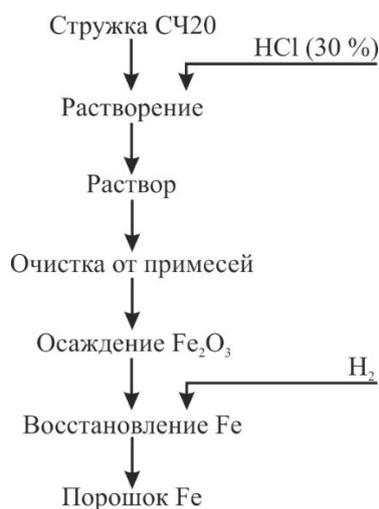


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения железного порошка

В дальнейшей работе предполагается рассмотреть несколько вариантов очистки растворов от примесей. Для очистки растворов от меди и цинка перспективно использование процесса цементации на железе. Удаление ионов марганца возможно методом ионного обмена.

Список литературы

1. Способы производства железных порошков в России [Электронный ресурс]: офиц. сайт. – Режим доступа : https://uralatom.com/projects/produksiya_poroshkovoy_metallurgii/sposobi_proizvodstva (дата обращения 20.02.2023).

2. Каргин, Д. Б. Получение ультрадисперсных порошков на основе железа химическим методом / Д. Б. Каргин, Д. Г. Мухамбетов, С. С. Маусымбаев // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 11(53). – С. 26–29. – DOI 10.20861/2304-2338-2016-53-002.

3. Конюхов Ю. В. Получение нанопорошков железа из железорудного материала / Ю. В. Конюхов, Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2005. – № 3. – С. 11–15.

4. Конюхов Ю. В. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ / Ю. В. Конюхов, В. В. Левина, Д. И. Рыжонков, И. И. Пузик // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5–6. – С. 158–163.

5. Залазинский Г. Г., Щенникова Т. Л. Теоретические основы металлургии железных порошков / Г. Г. Залазинский, Т. Л. Щенникова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – ISBN 5–7691–1453–3.

6. Патент № 2364469 Российская Федерация, МПК В22F9/08 Способ получения железного порошка: заявл. 29.05.2008, опубл. 20.08.2009 / В. Б. Акименко, Б. П. Белоусов [и др.]; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина».

7. Патент № SU 969 463 A1, МПК В22F9/20 Способ получения железного порошка: заявл. 22.04.1981, опубл. 30.10.1982 / И. И. Ильяшевич, А. Н. Герасименко [и др.]: заявитель Ордена трудового красного знамени научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых.

8. Чугун с пластинчатым графитом для отливок. Марки: ГОСТ 1412-85: межгосударственный стандарт: дата введения 1987-01-01. – Москва: ИПК «Издательство стандартов», 2004. – 5 с.

УДК 66.011

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА ОТ МЕДИ

Шарипова У.Р., Кузас Е.А., Каримов К.А., Третьяк М.А., Рогожников Д.А.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

Изучение метода очищения растворов автоклавного выщелачивания медно-никелевых файнштейнов от меди с использованием активного сульфида никеля дает возможность эффективного разделения меди и никеля из растворов. За основу метода взята технология выщелачивания файнштейна взвешенной плавки на заводе Харьявалта. В литературе технологии очистки растворов автоклавного выщелачивания от меди с помощью активного сульфида никеля не обнаружено.

Цель работы: провести исследования по осаждению меди из модельных растворов автоклавного выщелачивания медно-никелевого фанштейна с использованием активного сульфида никеля.

Химический анализ синтетического сульфида никеля (таблица 1) проводили с применением метода энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDX – 7000, Shimadzu), анализ продуктов экспериментов – методом атомно-абсорбционной спектроскопии (NovAA 330, AnalytikJena).

Таблица 1 – Химический состав пробы синтетического NiS

Компонент	Массовая доля, %
Ni	55,18
S	29,97

Матрица экспериментов была спланирована и проанализирована с помощью программы Statgraphics. Исследуемые параметры:

- температура (50 – 90 °C);
- pH – среды (3-6);
- молярное соотношение Ni/Cu (1-3);
- исходная концентрация Ni в растворе (40-80 г/моль);
- продолжительность процесса (0-120 мин).

Эксперименты проводили с использованием лабораторной установки (рисунок 1), медный и никелевый растворы смешивали в стеклянном стакане, установленном в предварительно разогретой водяной бане. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки с частотой вращения 350 об/мин, контролировали pH и заданную температуру. Навеску влажного NiS загружали в стакан с подготовленным раствором, после загрузки NiS фиксировали начало опыта. По истечению эксперимента полученную пульпу отделяли фильтрацией на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой. Кек сушили при температуре 60 °C до постоянной массы, взвешивали на аналитических весах. Из продуктов формировали пробы для анализов на Cu и Ni.

Полученные результаты экспериментов обрабатывали с помощью программных продуктов Statgraphics, Microsoft Word, Microsoft Excel.

По результатам проведенных опытов были построены диаграммы Парето и трехмерные графики зависимости осаждения меди и извлечения никеля от варьируемых параметров.

Диаграммы Парето для осаждения меди и извлечения никеля представлены на рисунке 2.

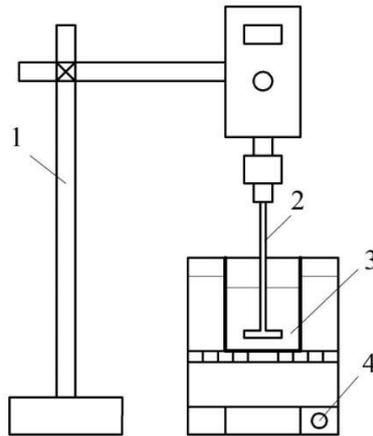


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки:
 1 – штатив с приводом мешалки; 2 – мешалка фторопластовая;
 3 – термостойкий стеклянный стакан; 4 – баня водяная

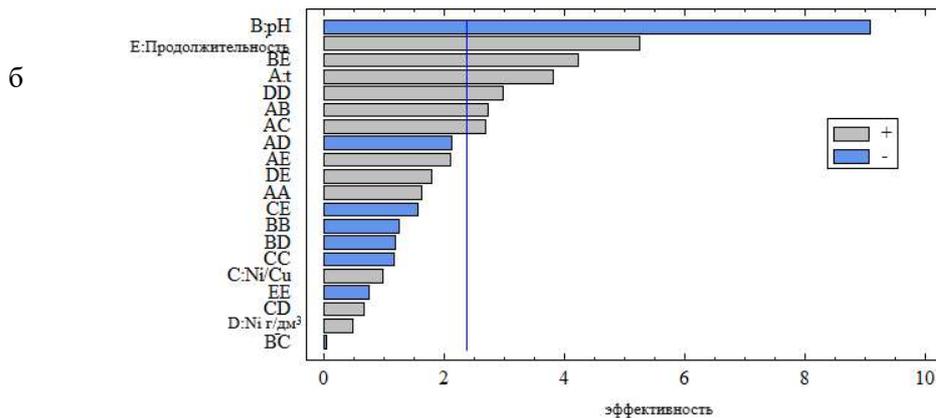
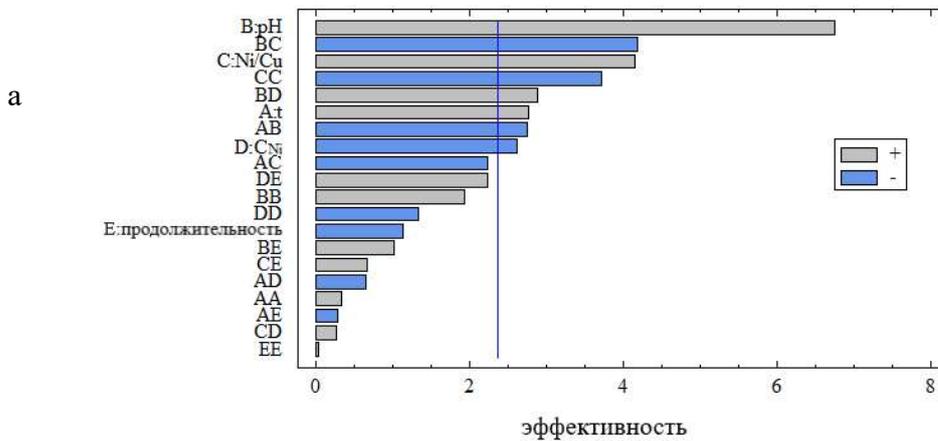


Рисунок 2 – Диаграмма Паретто для осаждения меди (а) и извлечения никеля (б)

Было обнаружено, что на осаждение меди наибольшее положительное влияние оказывают рН среды, мольное соотношение никеля к меди и температура, а на извлечение никеля наиболее положительное влияние оказывают продолжительность и температура эксперимента.

По результатам проведенных экспериментов были построены трехмерные поверхностные диаграммы зависимости осаждения меди и извлечения никеля от температуры и продолжительности (рисунок 3).

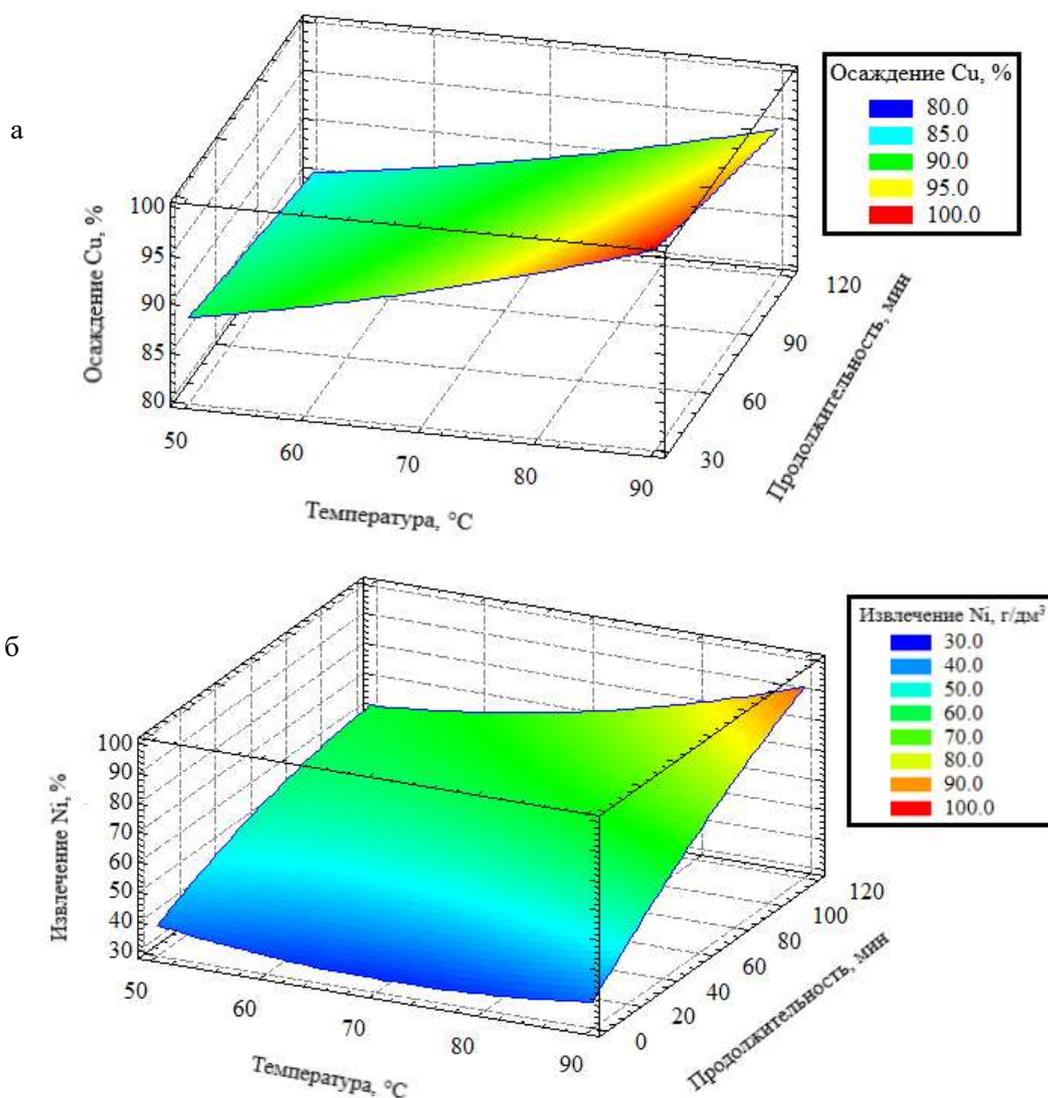


Рисунок 3 – Диаграмма зависимости осаждения меди (а) и извлечения никеля (б) ($\text{pH} = 4,5$; $\text{Ni/Cu} = 2$ моль; $C_{\text{Ni}} = 60$ г/ дм³)

По графику видно (рисунок 3, а), что с ростом температуры степень осаждения меди увеличивается с 87 % до 99 % при продолжительности процесса от 0 до 60 мин. Далее наблюдается снижение осаждения меди до 94,8 % при 90 °C и 120 минутах эксперимента. На рисунке 3, б наблюдается положительное влияние продолжительности эксперимента на извлечение никеля в раствор. При 90 °C извлечение Ni увеличивается с 39 до 90 %. Влияние извлечения никеля от температуры не значительно при продолжительности эксперимента от 0 до 80 минут, но при продолжительности от 90 до 120 минут извлечение существенно увеличивается с 60 до 80-90 %.

В результате проведенных опытов при подобранных оптимальных параметрах (температуре 70 °С, рН = 4,5, мольном соотношении Ni/Cu = 2, исходной концентрации Ni = 40 г/дм³) при продолжительности в 60 минут степень перехода меди в кек составила 98-99 % и извлечение никеля в раствор - 88-98 %. Состав кека: 72,6 % Cu, 24 % S, 3,3 % Ni.

Список литературы

1. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. — Красноярск: ИПК СФУ, – 2009, – 394 с.
2. Синельщикова, Н.В. Гидрометаллургия меди и никеля (зарубежный опыт) / Н.В. Синельщикова, С.Н. Макарова, В.И. Береговский, Е.И. Новикова, ЦНИИ 1976. - 240с.
3. Серебряков, М.А. / Разработка гидрометаллургической технологии переработки некондиционных медных концентратов обогащения медистых песчаников: автореф. диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 // М.А.Серебряков. – Санкт-Петербург, 2018. – 120 с.
4. Экономика // Интерфакс. – URL: <https://www.interfax.ru/business/869235>: (дата обращения 8.12.2022).
5. Годовой отчет 2021 // Официальный сайт «Норникель». – URL: <https://ar2021.nornickel.ru/commodity-market-overview/nickel>: (дата обращения 8.12.2022).

УДК 669.213.3

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ОГАРКА АО «ЧЦЗ»

Бабинцев А.А., Блудова Д.И., Мамяченков С.В., Рогожников Д.А.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Оксид цинка имеет обширные области применения, основные из которых: резинотехническая, лакокрасочная, стекольная и химическая промышленности. Наиболее крупными российскими производителями оксида цинка являются: ООО «Эмпилс-цинк» (г. Ростов-на-Дону), ООО «Лакокраска-Юганец» (Нижегородская обл.) и Челябинский «ZINCO». В 2022 году российскими предприятиями было произведено 36,6 тыс. т оксида цинка [1, 2].

В мировой промышленности наиболее распространенным способом получения оксида цинка является «французский процесс». Суть метода заключается в расплавлении металлического цинка в муфеле с его последующим испарением при температурах, находящихся в диапазоне 1100-1400 °С. Пары цинка вступают в реакцию с кислородом в воздухе, что приводит к образованию оксида цинка ZnO. Частицы оксида цинка транспортируются в охлаждающий канал и собираются в уловителе [3]. Такой способ позволяет получать

оксид цинка чистотой более 99,7 %. Преимуществами способа являются: высокая чистота готового продукта, простота процесса, высокая экологичность. К недостаткам можно отнести высокую стоимость оксида цинка вследствие использования в качестве исходного сырья металлического цинка, высокие энергозатраты.

В целях снижения себестоимости получаемого оксида цинка наиболее перспективными решениями являются те способы, позволяющие получать продукт из рудного сырья, промпродуктов или техногенных отходов. В данной области наибольшее распространение получили гидрометаллургические способы. Известны как щелочные [4, 5], основным реагентом в которых является гидроксид натрия, так и кислотные, основанные на сернокислотном [6] или хлораммонийном [7] выщелачивании. Недостатком щелочных методов является высокая стоимость гидроксида натрия. Поэтому больший интерес представляют более бюджетные кислотные способы.

В данной работе было проведено исследование по гидрометаллургической переработке промпродукта цинкового производства АО «ЧЦЗ» – цинкового огарка. За основу был взят способ получения оксида цинка [8]. Суть метода заключается в сернокислотном выщелачивании цинкового огарка, гидrolитическом осаждении гидроксида железа и гидроксида цинка. Далее полученный кек гидроксида цинка подвергается карбонатной обработке и прокатке гидрокарбоната цинка. В таблице 1 представлен средний химический состав исходного цинкового огарка, полученный в результате рентгенофазового анализа.

Таблица 1 – Химический состав цинкового огарка

	ZnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	прочее
%	81,40	12,94	2,74	1,04	1,88

В программе HSC Chemistry рассчитали ΔG для протекающих реакций с целью определения термодинамической возможности их протекания. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

По ранее проведенным опытам в программе Statgraphics с помощью метода спроектированного эксперимента получили оптимальные параметры сернокислотного выщелачивания: концентрация серной кислоты 200 г/дм³, скорость вращения мешалки 300 об/мин, температура 85 °С, продолжительность 60 мин, Ж : Т = 10 : 1. Навеска огарка – 10 г. Процесс проводили в стеклянном стакане с установленной верхнеприводной механической мешалкой. Степень извлечения цинка в раствор составила 92,8 %, железа – 51,7 %. Полученный кек поступает на стадию извлечения благородных металлов.

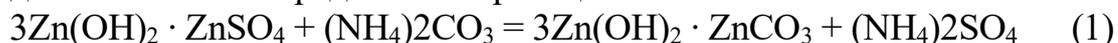
Далее провели гидrolитическую очистку раствора выщелачивания от трехвалентного железа путем добавления раствора аммиака до установления рН = 5,5. Степень извлечения железа составила 90 %. Кек направляется на хвостохранилище. После очистки раствора повысили рН до 8 в результате

чего осадили гидроксид цинка. Степень извлечения цинка из раствора составила 94,46 %. Полученный осадок промыли, отфильтровали и просушили.

Таблица 2 – Результаты расчетов ΔG и ΔH

<i>1 Реакции выщелачивания огарка ($t = 85\text{ }^\circ\text{C}$)</i>	ΔG , кДж	ΔH , кДж	
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-94,450	-101,085	(1)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-49,657	-179,894	(2)
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-171,097	-174,421	(3)
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-80,065	-87,986	(4)
<i>2 Реакции гидролитического осаждения ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$)</i>			
$\text{ZnSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-148,119	-189,956	(5)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-536,631	-664,438	(6)
$\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-173,79	-207,146	(7)
<i>3 Реакции карбонатной обработки ($t = 40\text{ }^\circ\text{C}$)</i>			
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-64,598	109,114	(8)
$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH}$	509,505	415,051	(9)
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + 2\text{NH}_4(\text{OH})_2$	78,919	146,284	(10)
<i>4 Реакции прокалики ($t = 750\text{ }^\circ\text{C}$)</i>			
$\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$	-100,62	44,131	(11)
$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$	-1569,6	326,268	(12)
$\text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{CO}_2$	-403,505	131,952	(13)

Необходимость следующей операции – обработки гидроксида цинка раствором карбоната аммония заключается в замене сульфат-ионов на карбонат-ионы с целью понижения температуры прокалики гидроксида цинка с $950\text{ }^\circ\text{C}$ до $750\text{ }^\circ\text{C}$. Ниже представлена реакция обмена:



Оптимальные параметры проведения процесса карбонатной обработки определили, также, в программном обеспечении Statgraphics. В результате чего получили следующие данные: температура $40\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация карбоната аммония 100 г/дм^3 , продолжительность 30 мин , скорость вращения мешалки 300 об/мин . На данном этапе потери цинка в раствор составили 10% . После фильтрации и сушки осадка карбоната цинка, по результатам проведенного анализа РФА, масса находящегося в нем цинка составила $5,15\text{ г}$.

Окончательная стадия процесса – прокалика карбоната цинка в муфельной печи при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин . В итоге получили оксид цинка, содержанием ZnO $99,53\%$. Потери цинка при прокалике составили $0,04\%$.

По результатам проведенных исследований предложена технологическая схема гидрометаллургической переработки цинковых огарков завода АО «ЧЦЗ», представленная на рисунке 1.

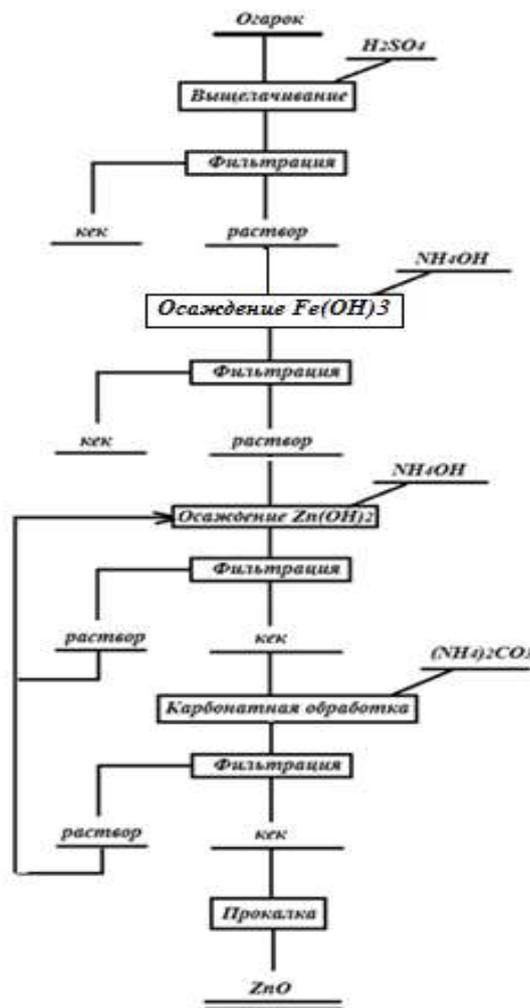


Рисунок 1 – Технологическая схема получения оксида цинка

По результатам проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

- рассмотренный метод получения ZnO отличается простотой и мало-стадийностью технологии;
- позволяет получать ZnO чистотой более 99 %;
- в технологии применяются довольно распространенные и недорогие реагенты;
- возможность создания замкнутого цикла производства. Аммиачные растворы (сливы) можно использовать повторно, возвращая их на стадию гидrolитической очистки раствора, а также, извлекать из них цветные металлы (Cu, Pb), например, сорбционными методами.
- технология универсальна – позволяет перерабатывать любое цинксо-держащее сырье.

Список литературы

1 Рынок оксида цинка в России 2017-2023 гг. Цифры, тенденции, прогноз // TK Solutions: [сайт]. – 2023. – URL: <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-oksida-cinka>.

2 Анализ динамики мирового роста и потребления оксида цинка / Ю.А. Соломатина, М.Ю. Молодцова, С.А. Попов, С.В. Добрыднев // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 2. – С. 6–9.

3 ООО «Эмпилс-цинк»: официальный сайт. – Ростов-на-Дону, 2023. URL: <http://www.empilzn.ru/tecnologicheskij-procress.html>.

4 Пат. 2138570 Рос. Федерация, МПК⁶ С 22 В 19/00. Способ гидрометаллургического получения оксида цинка: № 99100011/02: заявл. 10.01.1999: опубл. 27.09.1999 / Нечаев И.И.; заявитель и патентообладатель: Нечаев И.И. – 10 с.

5 Пат. 712450 СССР, МПК¹¹ С 22 В 19/34. Способ гидрометаллургического получения окиси цинка: № 2538394/22-02: заявл. 01.11.1977: опубл. 30.01.1980 / Заболотнов Н.И.; заявитель и патентообладатель: НИИ «Уралмеханообр», Уральский филиал всесоюзного научноисследовательского и проектного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности «ВАМИ».

6 Пат. 2393249 Рос. Федерация, МПК С 22 В 19/34. Способ получения оксида цинка из сернокислого раствора: № 2008141597: заявл. 20.10.2008: опубл. 27.06.2008 / Баратов Л.Г.; заявитель и патентообладатель: Воропанова Л.А. – 7 с.

7 Пат. 2119542 Рос. Федерация, МПК⁶ С 22 В 19/00. Способ извлечения оксида цинка (варианты): № 94036766/02: заявл. 10.11.1992: опубл. 27.09.1998 / Металз Ресайклинг Текнолоджиз Корп. (US); заявитель и патентообладатель: Металз Ресайклинг Текнолоджиз Корп. (US). – 18 с.

8 Пат. 2019511 Рос. Федерация, МПК⁵ С 01 G 9/02. Способ получения оксида цинка из цинксодержащих продуктов: № 5024110/26: заявл. 17.07.1991: опубл. 15.09.1994 / Институт металлургии и обогащения АН Республики Казахстан; заявитель и патентообладатель: Институт металлургии и обогащения АН Республики Казахстан. – 6 с.

УДК 669.213.3

АЗОТНОКИСЛОТНОЕ ВСКРЫТИЕ СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ

Бабинцев А.А., Головкин Д.И., Дизер О.А., Рогожников Д.А.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Исследование выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

Ежегодно проблема переработки упорных золотосодержащих руд становится все более актуальной как для мировой, так и для российской промышленности. Прежде всего это связано с практически полным истощением легкообогащаемого рудного сырья. Так, например, известно, что в упорных рудах сосредоточено порядка 2/3 всех минерально-сырьевых запасов золота в Китае, а в России данный показатель составляет около 80 % всех ресурсов золота [1].

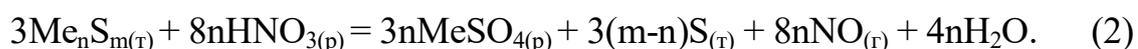
Чаще всего упорность руд обусловлена наличием тесных связей тонкодисперсного золота с сульфидными минералами, присутствующими в сырье.

Таковыми являются пирит и арсенопирит. Наличие сульфидной матрицы препятствует проведению прямого цианирования золотосодержащих концентратов [2]. Вследствие затруднения или невозможности проникновения цианид-ионов к золоти́нам - наблюдается низкая степень извлечения золота в раствор.

Дополнительную проблему переработки представляют углистые вещества, находящиеся в сырье. Их негативное влияние заключается в высокой адсорбционной способности золотоцианистых комплексов при выщелачивании (эффект прег-роббинга) [3]. Такие материалы называют – концентраты двойной упорности. Углистые вещества по степени зрелости (графитизации) подразделяют на следующие категории [3]: тяжелые углеводороды, углерод в различных модификациях (графит, антрацит) и органические кислоты (гуминовые). Большую роль играет принадлежность углистого вещества, находящегося в руде к той или иной категории. От этого зависят его адсорбционные свойства. Так, например, тяжелые углеводороды не способны сорбировать золото из растворов. Гуминовые кислоты, наоборот, активно выступают в качестве сорбентов, вследствие содержания в них функциональных групп [3].

В мировой практике подобное сырье перерабатывают следующими наиболее известными способами: обжиг, биовыщелачивание, автоклавное выщелачивание. С целью интенсификации гидрометаллургических процессов сырье предварительно подвергают сверхтонкому измельчению. Однако, данные способы имеют ряд недостатков, например, обжиг представляет экологическую опасность вследствие выбросов мышьяка и серы, а установка газоочистных систем увеличивает капиталоемкость производства [4]. Биовыщелачивание характеризуется низкой производительностью, сложностью соблюдения оптимальных условий. Применение автоклавных технологий затрудняет высокая стоимость оборудования. Сверхтонкое измельчение сульфидно-углистого сырья в большинстве случаев приводит к многократному увеличению прег-роббинга золота при цианировании [5].

Наиболее перспективным способом переработки сульфидного упорного сырья является атмосферное азотнокислотное выщелачивание. К преимуществам метода следует отнести высокую окислительную способность кислоты, высокая интенсивность окисления сульфидов, возможность ее регенерации. Также, известна возможность азотной кислоты окислять органический углерод, в результате чего, активированный уголь, насыщаясь кислородом образует следующие соединения – карбокислых, карбоксил-карбонатных групп, групп С-О [6]. При взаимодействии азотной кислоты с сульфидами металлов протекают следующие химические реакции:



В данной работе проведены исследования азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата месторождения Маломыр. Исследуемое

сырьё представляло собой упорный золото-сульфидный флотационный концентрат крупностью 90 % класса -0,074 мм. Элементный анализ проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборах СРМ-35 и XRF 1800. Содержание золота в изучаемом концентрате определяли методом пробирного анализа. В таблице 1 представлен химический состав исследуемого флотационного концентрата.

Таблица 1 – Химический состав флотационного концентрата месторождения Маломыр

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	С _{общ}	С _{орг}	O	Au	Прочие
Масс. %	19,2	18,6	4,6	14,4	8,3	3,8	0,77	0,43	24,4	26,9 г/т	5,9

Основными минералами являются: пирит (FeS_2); арсенопирит (FeAsS); кварц (SiO_2), корунд (Al_2O_3) и мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_2$).

Результаты проведенных опытов по цианированию исходного концентрата подтвердили факт упорности сырья. Извлечение золота в раствор составило 19 %. В связи с этим можно сделать вывод об упорности исследуемого сырья.

Исследование азотнокислотного выщелачивания сульфидного золото-содержащего концентрата проводили на установке, состоящей из круглодонного стеклянного реактора объемом 200 см³, имеющего отверстия для подачи азотной кислоты, контроля температуры и вывода нитрозных газов через водоохлаждаемый обратный холодильник. Перемешивание осуществляли при помощи верхнеприводной мешалки фирмы Cat R-100С. Реактор находился в термостатированных условиях.

По результатам ранее проведенных работ [7], полученные данные были взяты за основу проведения данного эксперимента при следующих параметрах: концентрация $\text{HNO}_3 = 9$ моль/дм³, продолжительность 90 мин, соотношение Ж:Т = 6:1, температура процесса 85 °С, скорость перемешивания 400 об/мин. В реактор, заполненный раствором азотной кислоты, порционно засыпали навеску концентрата 250 г. По окончании эксперимента пульпу фильтровали, раствор выщелачивания поступал на нейтрализацию. Кека выщелачивания промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и отправляли на анализ. Анализ кека проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios MAX, PANalitical, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты химического анализа кека выщелачивания

Элемент	S	Fe	As	Si	Al	K	С _{общ}	Au	Прочие
Масс. %	5,03	0,77	0,15	28,9	9,9	6,2	0,53	59,4 г/т	32,13

После азотнокислотного выщелачивания кек направлялся на цианирование. В бутылочный агитатор заливали раствор цианида натрия с концентрацией 5 г/дм³ и загружали навеску материала массой 100 г. Отношение Ж:Т составляло 4:1, рН поддерживали при постоянном значении 11,5. По истечении 24 часов пульпу отфильтровывали, кек промывали дистиллированной водой до получения промывного раствора с нейтральным значением рН. Объем промывного раствора – 1 дм³. Кек цианирования высушивали до постоянной массы при температуре 80 °С, взвешивали и передавали на пробирный анализ. Степень извлечения золота в раствор составила 68 %.

В результате исследований доказана практическая возможность применения азотной кислоты для вскрытия сульфидного золотосодержащего концентрата двойной упорности. Достигается высокое извлечение основных элементов в раствор, составляющих сульфидную матрицу: Fe – 98,5 %, As – 98,8 %, S – 90,5 %. Следовательно, инкапсулированные золотины высвобождаются и поддаются цианированию. Низкая степень извлечения золота в раствор (68%) при цианировании можно объяснить эффектом прег-роббинга, возникшим из-за присутствия углеродистых веществ в исходном концентрате. Планируется проведение дальнейших работ, направленных на снижение влияния эффекта прег-роббинга, путем дезактивации углистого вещества.

Список литературы

1. Dunne, R. Challenges and opportunities in the treatment of refractory gold ores / R. Dunne // Proceedings of ALTA 2012 Gold Sessions. — Perth, 2012. — P. 1–15.
2. Chryssoulis, S. L. Mineralogical investigation of gold ores / S. L. Chryssoulis, J. McMullen // Developments in Mineral Processing / ed. M. D. Adams, B. A. Wills. — 2005. — Vol. 15. — P. 21–72.
3. Abotsi, G. M. K. Surface chemistry of carbonaceous gold ores I. Characterization of the carbonaceous matter and adsorption behavior in aurocyanide solution / G. M. K. Abotsi, K. Osseo-Asare // International Journal of Mineral Processing. — 1986. — Vol. 18. — P. 217–236.
4. Головкин, Д.И. Гидрометаллургическая переработка золотосодержащих руд двойной упорности / Д.И. Головкин, О.А. Дизер, Ю.Е. Шкляев, Д.А. Рогожников // Металлургия цветных, редких и благородных металлов: Сб. науч. статей. — Красноярск, 2022. — С. 113–118.
5. Chryssoulis, S. L. Mineralogical investigation of gold ores / S. L. Chryssoulis, J. McMullen // Developments in Mineral Processing / ed. M. D. Adams, B. A. Wills. — 2005. — Vol. 15. — P. 21–72.
6. Moreno-Castilla, C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation / C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín // Carbon. — 2000. — Vol. 38, № 14. — P. 1995–2001.
7. Азотнокислотная переработка сульфидного сырья цветных металлов : монография / Д. А. Рогожников и др.; под ред. С. С. Набойченко ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. — Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2020. — С. 99-100. — ISBN 978-5-8295-0727-5.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Шкляев Ю.Е., Дизер О.А., Рогожников Д.А.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

*Исследование выполнено в рамках Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5
(FEUZ-2021-0017).*

Основным сырьем для получения меди являются сульфидные руды. Однако в настоящее время наблюдается истощение запасов богатого рудного сырья, поэтому в переработку все чаще вовлекается медное сырье, содержащее блеклые руды. Блеклые руды кроме ценных компонентов в своем составе содержат примеси, такие как мышьяк и сурьма. Присутствие данных примесей в медных концентратах усложняет их переработку традиционными методами, способствует ухудшению качества товарной продукции [0].

Существует множество исследований, посвященных переработке медного сырья, содержащего блеклые руды, такие как кислотное выщелачивание, аммиачное выщелачивание, щелочные методы, автоклавное окисление и биовыщелачивание, но по разным причинам данные способы ограниченно реализуются в промышленных масштабах.

В сложившейся ситуации актуальна разработка нового эффективного способа переработки медного сырья со значительным содержанием блеклых руд. Одним из наиболее перспективных подходов в этом направлении является азотнокислотное выщелачивание. За счёт высокого окислительного потенциала азотная кислота позволяет переводить ценные компоненты в раствор и выделять токсичные элементы в стабильные и экологически безопасные продукты.

Целью данного исследования является изучение азотнокислотного растворения сульфидных минералов характерных для медного концентрата, содержащего блеклые руды.

В данной работе в качестве основного сырья использовали халькопирит Воронцовского месторождения, химический состав представлен в таблице 1. Данный минерал предварительно измельчали, просеивали и отбирали рабочую фракцию размером - 0,054+0,078 мм.

Таблица 1 – Химический состав халькопирита

Элемент/минерал	Cu	Fe	S	общее
CuFeS ₂	34,65	30,45	34,9	100

Эксперименты по азотнокислотному выщелачиванию были проведены на установке, состоящая из боросиликатного стеклянного реактора с внешней рубашкой Lenz Minni-60 объемом 0,5 дм³. В реакторе имеются отверстия, необходимые для добавления навески материала, контроля температуры и удаления оксидов азота через стеклянный водоохлаждаемый холодильник. Поддержание постоянной температуры реактора проводили за счёт термостата-циркулятора Huber CC-205B. Перемешивание проводили с помощью верхнеприводной мешалки Cat R-100C со скоростью 250 об/мин для обеспечения однородности пульпы. Перед началом эксперимента раствор нагревали до необходимой температуры и затем добавляли навеску исходного сырья. В ходе проведения эксперимента в определенные участки времени проводили отбор проб при помощи дозатора Sartorius Proline. По завершении эксперимента пульпу фильтровали, растворы анализировали при помощи масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PerkinElmer Elan 9000, кек промывали дистиллированной водой, сушку проводили при 75 °С до установления постоянной массы.

Влияние температуры на растворение халькопирита (рис. 1) оценивали при концентрации азотной кислоты 5 моль/дм³, продолжительности 60 мин, Ж:Т=20:1.

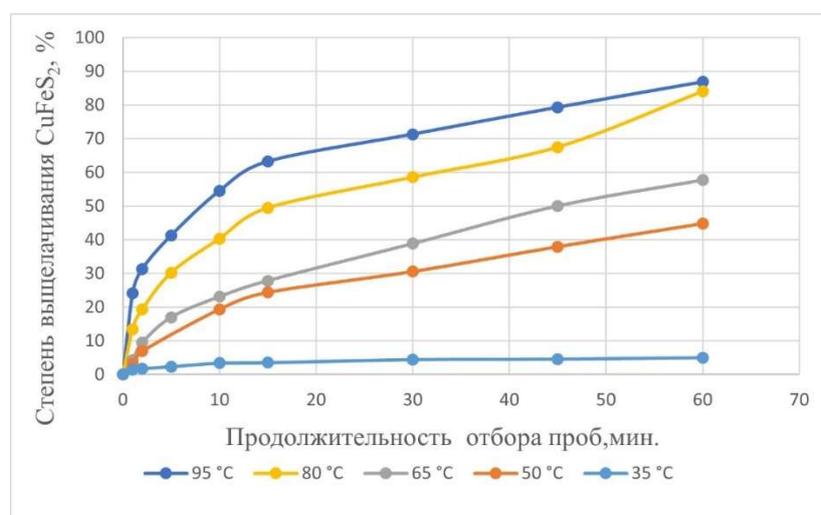


Рисунок 1 – Зависимость степени растворения халькопирита от продолжительности при разных температурах

Согласно графику, представленному на рисунке 1, увеличение температуры положительно влияет на процесс. Степень выщелачивания халькопирита увеличивается с 5,03 до 86,84 % при увеличении температуры с 35 до 95 °С.

Для определения лимитирующей стадии изучаемого процесса использовалась модель сжимающего ядра (МСЯ). В таблице 2 представлены основные уравнения, описывающие лимитирующие стадии МСЯ.

Таблица 2 – Уравнения МСЯ

№	Лимитирующая стадия	Уравнение
1	Диффузия через слой продукта (сф)	$1-3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$
2	Диффузия через слой продукта (пр)	X^2
3	Диффузия через слой продукта (кон)	$X + (1-X)\ln(1-X)$
4	Диффузия через жидкую пленку (сф)	X
5	Поверхностная химическая реакция (кон)	$1-(1-X)^{1/2}$
6	Поверхностная химическая реакция (сф)	$1-(1-X)^{1/3}$

Форма частиц: сф – сферические, пр – призматические, кон– конусные

Исходя из результатов расчетов R^2 уравнение (1) имело наивысшее значение наибольшее значение во всем рассматриваемом температурном диапазоне и составляет более 0,98.

Значение кажущейся энергии активации было рассчитано при помощи графика зависимости $\ln k_C$ от $1/T$, где k_C – константа скорости (рисунок 2).

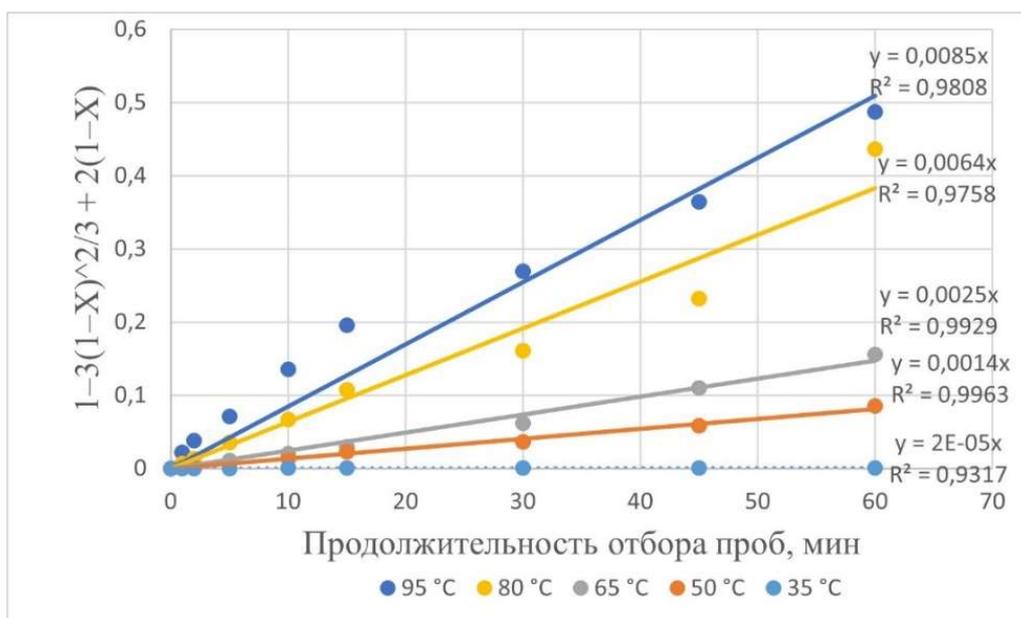


Рисунок 2 – Определение константы скорости k_C

Согласно уравнению 8, выведенному из закона Аррениуса, по углу наклона прямой определена кажущаяся энергия активации, которая составила 57,41 кДж/моль

$$\ln k_C = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

Выводы. Рассмотрены различные существующие способы переработки блеклых руд. В качестве основного метода вскрытия данного сырья предложено использование азотнокислотного выщелачивания. Проведены исследования по выщелачиванию халькопирита в растворе азотной кислоты. Приведены зависимости степени растворения халькопирита от времени при

разных значениях температуры. Рассчитано значение кажущиеся энергии активации с помощью модели сжимающегося ядра – 57,41 кДж/моль.

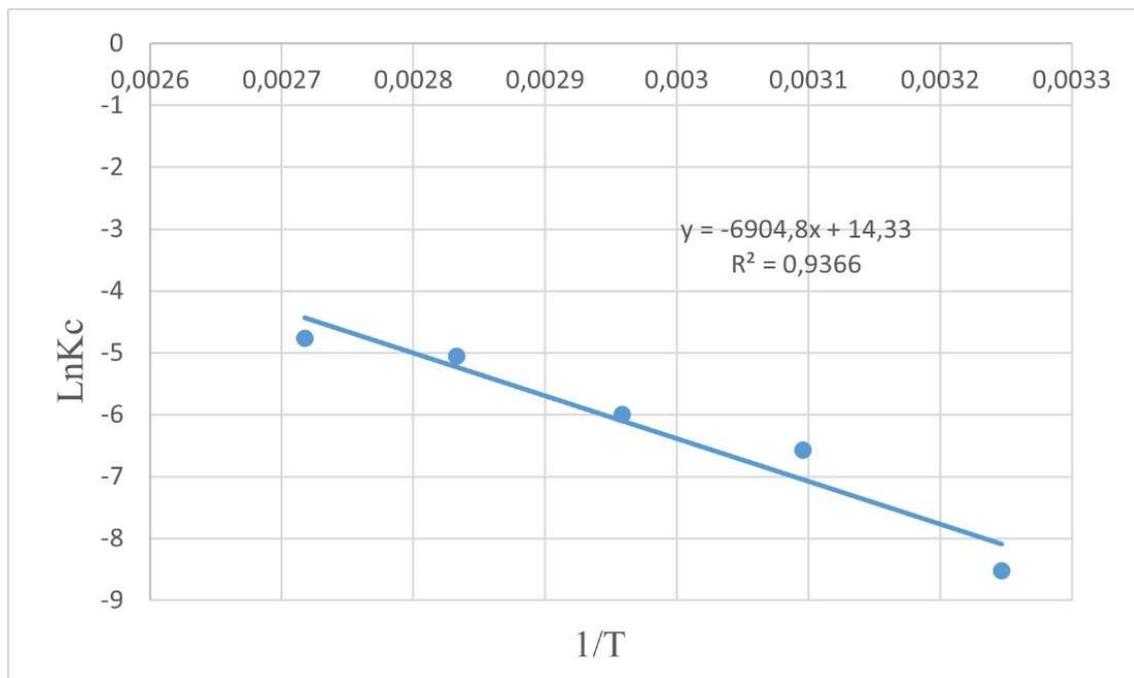


Рисунок 3 – График зависимости $\ln k_c$ от $1/T$

Направлением дальнейших исследований является изучение влияния различных параметров на степень растворения халькопирита, а также изучение совместного растворения халькопирита с галенитом, теннантитом, сфалеритом и др.

Список литературы

1. Доброцветов Б.Л. Влияние особенностей состава минералов блеклой руды на технологию их переработки/ Б.Л. Доброцветов// Цветные металлы. –2009. – №7. – с. 19–22.
2. Weisenberg, I. J., Bakshi P. S. and Veraert A. E., “Arsenic distribution and control in copper smelters”. Journal of Metals. – 1979. – P. 38–44.
3. Васильев Р. Е., Бодуэн А.Я., Васильева А. А. Гидрометаллургические технологии переработки мышьяковистого сырья/Р. Е. Васильев, А.Я. Бодуэн, А. А. Васильева//iPolytech Journal. – 2022. – №4, Т.26. – с. 677–687

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА

Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр
им. акад. Н.В. Мельникова РАН», г. Москва, Россия

В данной работе представлены данные, полученные в процессе изучения взаимосвязи параметров плазменной обработки, реализуемой в условиях диэлектрического барьерного разряда (ДБР) на структурно – химическое состояние поверхности, физико – химические (сорбционная способность) и технологические свойства (флотационная активность) пирита и арсенопирита. Исследования проведены на мономинеральных (98 – 99 %) фракциях пирита и арсенопирита (Дарасун, Красноярский край), а также пирит – арсенопиритном концентрате месторождения «Олимпиадинское».

Условия обработки ДБР: напряжение на электродах в ячейке генератора барьерного разряда (DBD) 20 кВ, длительность импульса - 8 мкс, длительность переднего фронта импульса ~300 нс, частота повторения импульсов 16 кГц; длина межэлектродного промежутка ~5 мм. В условиях воздействия низкотемпературной неравновесной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (DBD) в воздухе, температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение $t_{\text{treat.}}=10-120$ s.

При выявлении основных закономерностей изменения структурно – химических свойств поверхности пирита и арсенопирита в условиях воздействия ДБР использовались: метод адсорбции кислотно – основных индикаторов [i, ii, iii], ИК – спектроскопия (для изучения сорбционной активности минералов по отношению к бутивому ксантогенату калия), кроме этого, проведены флотационные эксперименты.

Анализ данных (рисунок 1), полученных методом адсорбции кислотно – основных индикаторов позволил установить следующие изменения функционального состояния поверхности минералов в процессе взаимодействия с плазмой диэлектрического барьерного разряда: для пирита количество активных центров с $pK_a = 12,8$ и $8,8$ увеличивается в 1,5 и 1,5 – 1,8 раза соответственно (с 8,7 до 12,7 $\mu\text{моль} / \text{г}$ и с 21,3 до 39,3 $\mu\text{моль} / \text{г}$). Вместе с этим, число $pK_a = -0,29$ и $-4,4$ снижается в 1,3 (с 41,5 до 32,3 $\mu\text{моль} / \text{г}$) и 1,4 раза (с 36,9 до 29,2 $\mu\text{моль} / \text{г}$).

Для арсенопирита наблюдается снижение числа активных центров с $pK_a = 12,8$ и $8,8$ в 1,9 – 3 (с 12,2 до 6, 2 $\mu\text{моль} / \text{г}$) и 1,4 – 1,6 раза (23,8 до 15,9 $\mu\text{моль} / \text{г}$).

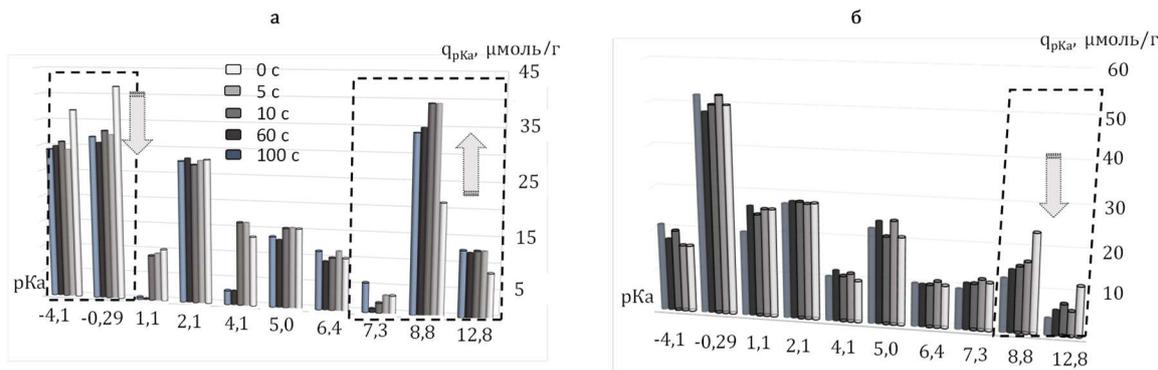


Рисунок 1 – Распределение активных центров на поверхности пирита (а) и арсенопирита (б) в зависимости от продолжительности обработки ДБР

Основываясь на представлении о поверхности твердого тела как совокупности кислотных и основных центрах бренстедовского и льюсовского типов и принимая в виду полученные результаты, можно полагать, что ДБР обработка пирита усиливает акцепторные свойства (на этот факт указывает рост центров с рКа 12,8 и 8,8), а, кроме того, снижает электронодонорные свойства поверхности минерала (снижение количества центров с рКа = - 0,29 и - 4,4). В тоже время, акцепторные свойства арсенопирита снижаются, т как снижается число центров с рКа = 12,8 и 8,8.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что предварительная обработка минералов ДБР, по всей видимости, будет способствовать росту сорбционной активности пирита по отношению к электронодонорным собирателям, например, ксантогенату и снижению адсорбции БКС на поверхности арсенопирита. Проведенные сорбционные эксперименты подтвердили это предположение и данные, полученные при адсорбции кислотно основных индикаторов, результаты сорбционных экспериментов представлены на рисунке 2.

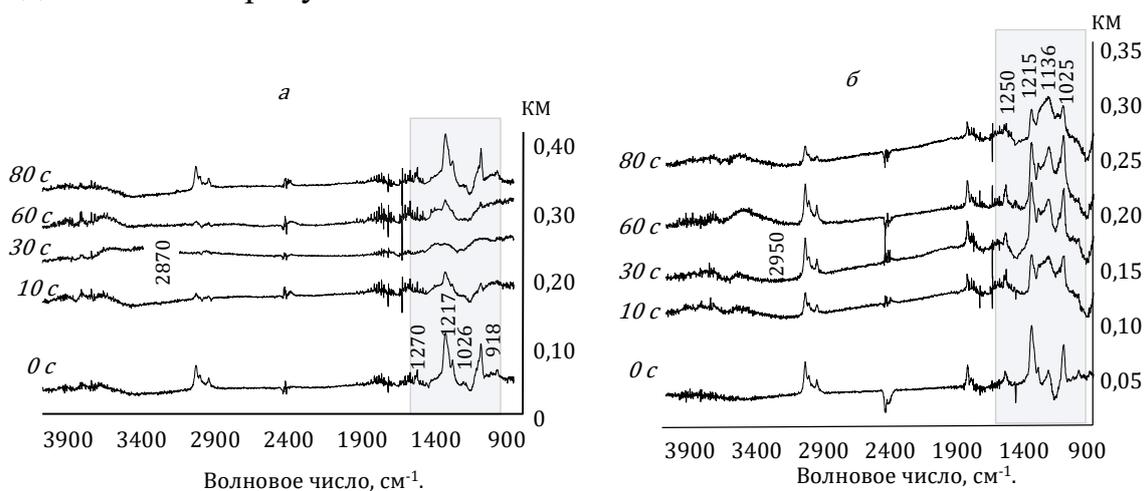


Рисунок 2 – ИК –спектры арсенопирита (а) и пирита (б) до и после обработки ДБР

Из рисунка видно, что обработка ДБР образцов пирита при $t_{\text{treat}} = 10-60$ с способствует росту адсорбции БКс на поверхности минерала, что следует из увеличения в 1,2 – 1,3 раза интегральных интенсивностей полос поглощения, описывающих как валентные колебания связи С – Н (2950 см^{-1}) углеводородного скелета собирателя, так и полос 1025 см^{-1} , 1136 см^{-1} , 1215 см^{-1} и 1250 см^{-1} , относящихся к вибрациям связей функциональной группы реагента.

Дальнейший рост времени обработки ДБР (80-120 с) обуславливает снижение сорбционной активности минерала. Противоположная тенденция описывает изменения сорбционной активности арсенопирита: площади под спектральной кривой в интервалах, соответствующих поглощению адсорбированного поверхностью минерала реагента, снижается в 1,1 – 1,2 раза.

Данные о влиянии ДБР на сорбцию БКС на поверхности минералов подтверждены результатами флотационных экспериментов (рисунок 3), которые показали, что в условиях мономинеральной флотации прирост извлечения пирита составляет до 27%, а снижение извлечения арсенопирита - 10-12 %.

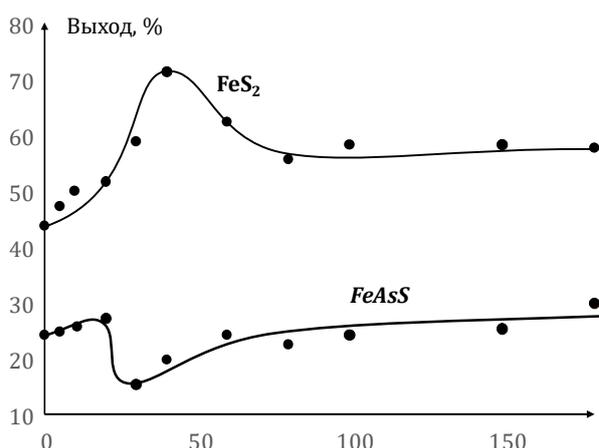


Рисунок 3 – Зависимость флотационной активности пирита и арсенопирита от времени обработки ДБР

Таблица – Влияние ДБР на показатели флотации (флотационный промпродукт ЗИФ № 2 месторождения «Олимпиадинское»)

t_{treat}	продукт	Вес		As	$\varepsilon_{\text{As конц.}}, \%$	$\varepsilon_{\text{As хв.}}, \%$
		г.	$\gamma, \%$	$\beta, \%$		
0	Конц.	27,57	55,17	4,62	50,70	
	Хв.	22,40	44,83	5,33		49,30
	Итого	49,97	100	4,72		100
40 с	Конц.	22,65	46,60	3,86	39,94	
	Хв.	25,95	53,39	5,07		60,05
	Итого	48,60	100	4,51		100
40 с	Конц.	22,78	48,05	3,91	39,41	
	Хв.	27,22	51,95	5,61		60,58
	Итого	48,29	100	4,78		100

Обработка ДБР образцов флотационного концентрата ЗИФ №2, перерабатывающей руду месторождения «Олимпиадинское», позволяет (таблица) снизить выход мышьяка в пенный продукт флотации на 10 – 11 %, при этом содержание мышьяка в концентрате снижается на 0,71 – 0,78 %.

Таким образом, на основании проведенных исследований, выявлен механизм изменения структурно – химического состояния поверхности пирита и арсенопирита в процессе взаимодействия с неравновесной плазмой диэлектрического барьерного разряда, заключающийся в усилении акцепторных и снижении электронодонорных свойств поверхности пирита и снижении акцепторной способности арсенопирита, что обуславливает рост сорбционной и флотационной активности пирита и снижение у арсенопирита. В условиях мо-

номинеральной флотации прирост извлечения пирита составляет 27 %, снижении выхода арсенопирита – 10 – 12 %. Предварительная обработка ДБР образцов флотационного концентрата ЗИФ №2 (месторождение Олимпиадинское) позволило снизить выход мышьяка в пенный продукт флотации на 10 – 11 %, при снижении содержание мышьяка на 0,71 – 0,78 %.

Список литературы

1. Нечипоренко А. П., Буренина Т. А., Кольцов С. И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журнал общей химии. — 1985. — Т. 55. — № 9.

2. Нечипоренко А. П. Дорно – акцепторные свойства поверхности твердых окислов и халькогенидов: Дисс. ... д-ра химических наук. — СПб, 1995. — 508 с.

3. Рязанцева М.В., Бунин И.Ж. Модифицирование кислотно – основных свойств поверхности кальцита, флюорита и шеелита в процессе электромагнитной импульсной обработки // ФТПРПИ. – 2015. - № 5.

УДК 622.73

БАЖЕНОВСКИЙ ГАББРО-ДИАБАЗ – ПРОИЗВОДСТВО КАМЕННОГО ВОЛОКНА

Пуненков С.Е.¹, Козлов Ю.С.²

¹ПАО «Ураласбест», г. Асбест, Свердловская обл., Россия

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

Введение. За много десятилетий работы хризотиловой отрасли подтверждена ее большая важность для решения самых разнообразных технических и экономических проблем человечества. Это связано, прежде всего, с ценнейшими характеристиками хризотилового волокна, обеспечивающих изделиям высокие армирующие, тепло- и влагозащитные характеристики, высокую прочность, огнестойкость и долговечность в различных средах [1-4]. Все это и определило возможность разработки на его основе огромного количества – до 300 наименований – различных ценных материалов. Это прежде всего самые большие по объемам производства разнообразные хризотилцементные (листовые, шиферные и трубные) материалы. В очень важных областях используются многие другие материалы на основе хризотила – в строительной и текстильной, химической отраслях, в ракетно- и машиностроении, медицине и т. д. [5, 6].

В то же время, хризотилсодержащие руды и породы, кроме хризотила – этого ценнейшего нано волокнистого минерала, в своем составе имеют много других очень ценных минеральных компонентов. Ряд их уже также опробо-

ваны и запущены в производство различных материалов, строительных смесей, производство минеральных утеплителей, гидропонного минерального субстрата (гидропоники), пропантов, ремонтно-восстановительных составов, строительных смесей и песков, фракционного щебня для автомобильных и железных дорог и т. д. Развивать эти направления для нашей страны особенно важно в современных экономических условиях, когда необходимо снизить зависимость ее экономики от зарубежных поставщиков. Производство на предприятии других полезных минералосодержащих изделий позволит также существенно снизить объемы работ по отвалообразованию и рекультивации площадей и затраты на них. В связи с этим для горно-перерабатывающих предприятий хризотиловой отрасли, и для экономики регионов комплексное и максимально полное использование минеральных ресурсов месторождений становится приоритетной задачей для будущего развития [8].

Методы и материалы. Сегодня из всех сопутствующих пород Баженовского месторождения хризотила для ПАО «Ураласбест» как наиболее приемлемые и дополнительно использованы две группы горных пород. Это магматические породы: ультраосновные, основные, средние, такие как перидотит, дунит, габбро, диорит, и метаморфические – серпентинит [9].

Практика разных стран за последние двадцать лет показывает, что магматические горные породы из основного отряда, такие как габбро-диабаз, порфирит или базальт по своему химическому составу, модулю кислотности, вязкости, температуре плавления и способности к волокнуобразованию являются пригодным природным сырьем для производства каменных (базальтовых) волокон и армированных материалов широкого ассортимента на их основе, таких как картон, полотна, плиты, маты, цилиндры, фибробетон [10].

Больше всего на основе базальтовых (каменных) волокон различными производителями выпускаются теплоизоляционные минераловатные плиты, а породы на основе диорита, перидотита, серпентинита после измельчения и классификации используются как фракционный кубовидный щебень для дорожных работ [11].

Уральский асбестовый горно-обогатительный комбинат успешно начал комплексное использование минеральных ресурсов на своем предприятии, организовав и запустив два дополнительных производства по изготовлению следующих материалов: минераловатные плиты для строительной индустрии, а также фракционный щебень для дорожных работ [12, 13].

Проведенные исследования и результаты. Практика производителей и потребителей минеральной ваты на основе базальтовых (каменных) волокон показывает ее большие преимущества по сравнению с минватой из других волокон, например, стекловолокон. Она имеет более высокие теплофизические и химические свойства, менее гигроскопична, более пожаростойка, долговечна в применении и т. д.

Встречающаяся в Баженовском месторождении хризотила сопутствующая порода габбро-диабаз выбрана в ПАО «Ураласбест» как основное сырье для производства теплоизоляционного материала.

Главным показателем для получения высококачественных базальтовых (каменных) волокон и теплоизоляционных материалов на их основе является модуль кислотности (основности) самого минерального сырья и затем полученной базальтовой (каменной) ваты. Модуль кислотности пород базальтовой группы пригодных для выпуска минераловатной теплоизоляции определяется соотношением в материале содержания кислотных оксидов – SiO_2 , Al_2O_3 и основных оксидов – CaO , MgO . Величина соотношения между кислыми и основными окислами сырья определяет принадлежность материалов на их основе к легкоплавким или тугоплавким, т. к. величина плотности расплавов прямо пропорциональна модулю кислотности расплавляемого сырья [8, 9]. С учетом этого отработывали состав силикатного расплава с обеспечением нужного соотношения в нем кислотных и основных окислов сырьевой смеси. Кроме состава сырья на свойства минеральной ваты оказывает влияние и технология ее производства [14, 15].

Главные химические компоненты габбро-диабазы на Баженовском месторождении хризотила для производства минеральных волокон – это основные и кислотные оксиды. Сырье представлено SiO_2 – до 50 %, MgO – до 20 %, CaO – до 16 %, Al_2O_3 – до 10 % и $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – до 7 %. Остальные компоненты – Na_2O , K_2O и MnO присутствуют в самых малых количествах – от 0,04 до 0,6 %, но и они играют свою роль для физико-механических и качественных характеристик получаемой минеральной (каменной) ваты. Технология производства и свойства получаемых материалов из минеральной ваты зависят от соотношения между кислотными и основными оксидами и это отражается модулем кислотности (основности) M_k :

$$M_k = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (1)$$

Проведённые исследования габбро-диабазы Баженовского месторождения на дифрактометре D2 PHASER (рисунок 1) по определению фазового анализа показали, что габбро-диабаз содержит такие минералы как альбит, пироксен, клинохлор, клиноцизит, кварц, кальцит и т. д. Это обуславливает температуру плавления габбро и выход с расплава базальтового минерального волокна.

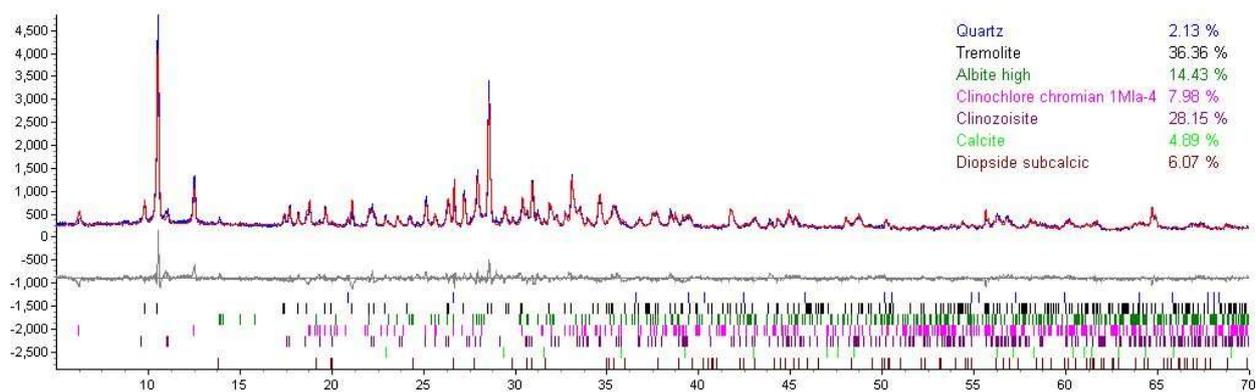


Рисунок 1 – Рентгенограмма с дифрактометра D2 PHASER образца габбро-диабазы Баженовского месторождения хризотила

С учетом проведенных исследований выявлено, что за двенадцать лет средний показатель модуля кислотности габбро-диабазы подавался на завод по производству теплоизоляции ПАО «Ураласбест» с действующего карьера Баженовского месторождения хризотила в следующих пределах от 1,89 до 2,0. По результатам работы было установлено, что с увеличением модуля кислотности габбро-диабазы, подаваемого в производство, наблюдалось увеличение химической и термической стойкости базальтового волокна и эксплуатационного цикла готовой продукции, возрастал выход минерального расплава и базальтовой ваты.

Для получения теплоизоляционных материалов продукты габбро, доломит или известняк, кокс после предварительной сортировки по фракционному составу и взвешиванию в определенной пропорции подаются на сборочные конвейеры, затем на распределительное устройство вагранки, где осуществляется равномерная разгрузка шихты по всей окружности коксовой водоохлаждаемой вагранки закрытого типа.

Для получения теплоизоляционных материалов все измельченные и классифицированные по размерам минеральные компоненты шихты смешивают с литейным коксом. Литейный кокс применяется как основное топливо для плавки шихты в коксовой вагранке. Дополнительно для плавки минеральной шихты в вагранке используется подогретый воздух и кислород. Подготовленный расплав поступает на четырехвалковую центрифугу, где из него вытягиваются методами разбива и раздува тонкие минеральные волокна. Туда же в процессе волокнообразования на поверхность волокон постоянно подается связующее, и затем волокна попадают в камеру волокноосаждения. Далее с помощью маятникового устройства на конвейере формируются слои минерального ковра из волокон с синтетическим связующим соответствующей толщины.

Ковер затем уплотняется в гофрировщике-подпрессовщике до нужной плотности и поступает в камеру полимеризации. После поликонденсации связующего с минеральным волокном продукция поступает в зону охлаждения,

и при достижении минеральным ковром определенной жесткости его распиливают на фрагменты с получением плит нужных размеров и форматов. Готовые минеральные плиты упаковываются в пачки, пачки формируются в паллеты, которые обвязываются стрейч-плёнкой и складываются (рисунок 2).

Периодически (через три часа) восстановленное железо с коксовой вагранки сливается в виде низкоуглеродистого чугуна (металла) с большим количеством примесей и содержанием серы 2-3 % от общей массы минерального расплава.

Оперативный контроль качества сырья и готовых изделий осуществляются отбором проб с шихтового отделения и линии для определения следующих показателей на соответствие ГОСТу и ТУ: модуль кислотности, химический состав, линейные размеры, плотность, механическая прочность, содержание органических веществ, водопоглощение по массе и по объёму, теплопроводность.

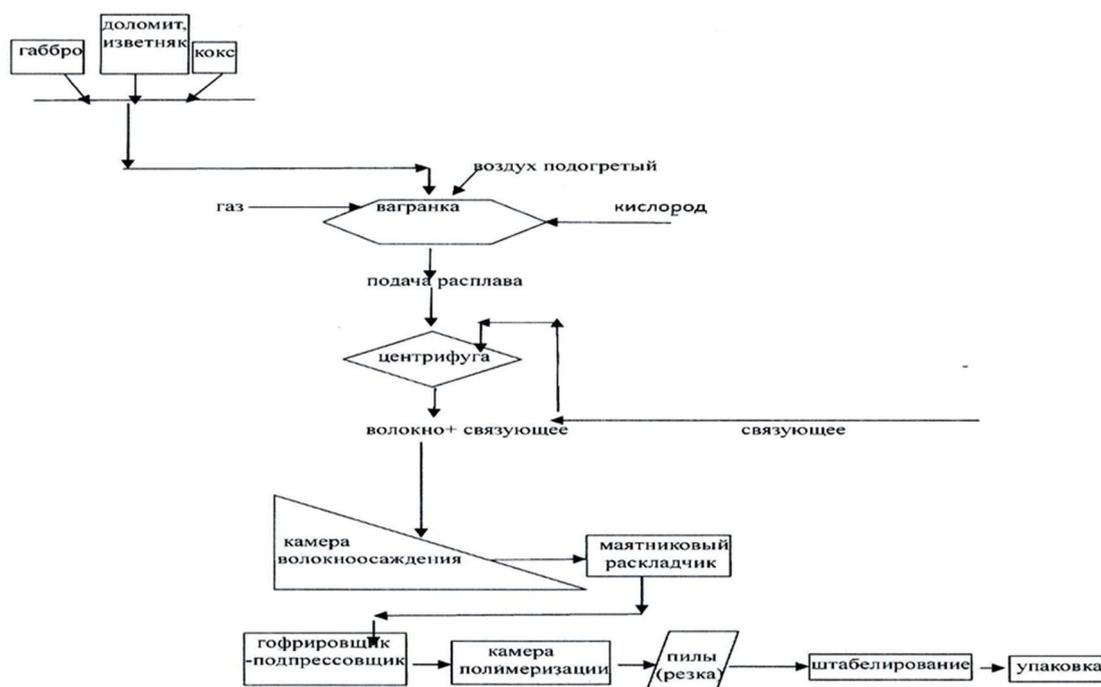


Рисунок 2 – Схема производства теплоизоляционных материалов
(в виде плит из базальтовой ваты на синтетическом связующем)

При механических воздействиях в процессе формирования минерального ковра (его укладки и сжатия), также при транспортировании происходит частичное разрушение минеральных волокон и образуется минеральная пыль. Для уменьшения трения между волокнами, придания им эластичности и снижения их ломкости, связывания между собой частиц минеральной пыли, предохранения от попадания внутрь изделий влаги применяют обеспыливающие масляные 50 %-ные эмульсии. Для водоотталкивания минеральной ватой

влаги применяют гидрофобизирующие эмульсии с концентрацией 50-60 %. Основными компонентами гидрофобизирующей эмульсии являются вода, эмульгатор и силикон – полидиметил(алкил)силоксандиол.

Инновационным явилось применение на заводе для приготовления связующего смеси гидрофобизатора и обеспыливателя, так как обе эти эмульсии представляют собой высокостабильные масляно-силиконовые эмульсии, идеально совместимые для решения поставленных задач. Речь идёт о применении масляно-силиконовой эмульсии с различным содержанием силикона для изделий различной плотности. Это снижает затраты на приготовление связующего для минеральной ваты.

Связующее для минеральных (каменных) волокон состоит из фенолформальдегидной смолы, воды, масляной и гидрофобизирующей эмульсии, силана, карбамида, сульфата аммония, аммиака. Пропорции химических ингредиентов для приготовления связующего для минерального волокна зависят от вида выпускаемой продукции, содержания свободного фенола и формальдегида в фенолформальдегидной смоле, «сухого остатка» фенолформальдегидной смолы в водном растворе.

Во многих странах мира за многие десятилетия работы заводов по производству теплоизоляционных материалов применяются фенолформальдегидные смолы (ФФС), которые классифицируются на «нейтрализованные» и «ненейтрализованные» смолы. На заводе в ПАО «Ураласбест» применяются «ненейтрализованные» фенолформальдегидные смолы, это резольные смолы типа PFR (phenol-formaldehyde resin), то есть те смолы, которые содержат свободного формальдегида 5-12 % масс., их еще называют «неразбавленные» или «немодифицированные» смолы. Срок хранения таких смол увеличен и составляет до 6 недель при температуре хранения или перевозки от + 5 до + 20 °С. Нейтрализация таких смол по свободному формальдегиду производится на самом заводе. Преимуществами являются условия транспортирования, увеличенный срок хранения, экономия ФФС.

Результаты и обсуждение. Минеральная (каменная) базальтовая вата, производимая на заводе теплоизоляционных материалов ПАО «Ураласбест» получила название торговой марки «Эковер». За 12 лет работы завода по производству теплоизоляционных материалов в ПАО «Ураласбест» были получены базальтовые (каменные) штапельные волокна из габбро с диаметром волокон от 4,9 до 5,7 мкм и выпущена базальтовая (каменная) вата в виде плит с объемной массой 25-210 кг/м³ и теплопроводностью 0,034-0,044 Вт/(м·К). Она имеет модуль кислотности 1,8 и выше, что соответствует типу А модуля кислотности по ГОСТ 4640-93. Вата не горит, не гниет, ее не портят грызуны, она малогигроскопична, морозостойка и температуростойка. Полученную каменную вату в виде минераловатных плит применяют для теплоизоляции как холодных (до -200 °С), так и горячих (до +600 °С) поверхностей.

Выпускаемая базальтовая вата в виде минераловатных плит имеет свойства, которые отражены в таблице 1.

Второй базальтсодержащий материал, произведенный на предприятии – это гидропонный субстрат, который имеет торговую марку «Эковер Грунт». Для его изготовления используются готовые плиты из базальтовой (каменной) ваты. Но т. к. выпускаемая базальтовая теплоизоляция имеет высокую гидрофобность, а для гидропонного субстрата важна, наоборот, высокая гидрофильность, то в состав минеральной ваты вместо гидрофобной масляной эмульсии вводят смесь влагоудерживающего компонента – полиэтиленгликоля (ПЭГ-400). Гидропонные продукты выпускаются плотностью от 45 до 110 кг/м³, модуль кислотности не менее 1,6, водостойкость (рН) не более 4. Делается гидропоника в виде пробок, кубиков и матов для выращивания салатов, томатов, огурцов, баклажан, перца, роз. Технология получения гидропонного субстрата применяется как при производстве минераловатной плиты. Единственным отличием являются компоненты, входящие в связку для минеральной ваты и размеры, геометрия и упаковка готовых изделий. Для обеспечения высокой гидропонности материала и будущей урожайности при использовании его важно обеспечивать правильное размещение базальтовых волокон в массе субстрата по всему объему. Это обеспечивается работой маятникового раскладчика и гофрировщика-подпрессовщика на линии завода. По опыту использования производимой гидропоники на заводе были сделаны следующие выводы, что минераловатный базальтовый гидропонный субстрат имеет следующие преимущества по отношению к естественному или другому искусственному грунту: он обладает высокими капиллярными свойствами, в нем нет питательных веществ, он химически инертен и имеет относительно стерильную среду, свободен от токсинов и патогенов. Гидропонный субстрат из базальтового (каменного) волокна в виде мата имеет продолжительный срок службы три и более лет.

Таблица 1 – Свойства минеральной ваты, выпускаемой на ПАО «Ураласбест»

Наименование показателя	Значение
Модуль кислотности	1,8
Водостойкость (рН), не более	3,5
Средний диаметр волокна, мкм	3 - 6
Содержание неволоконистых включений размером св. 0,25 мм, % по массе, не более	4,5

Большую роль в себестоимости продукции имеют затраты на сырье, фенолформальдегидную смолу, упаковочные материалы и химические реактивы. Заводы по производству базальтовых теплоизоляционных материалов в странах СНГ имеют средний годовой показатель по производительности труда на одного работающего на заводе более 6 млн. рублей [13-15].

Выводы. Горно-обоганительный комбинат ПАО «Ураласбест» минимизировал производственные риски и вышел из производства монопродуктов

на расширение ассортимента выпускаемой продукции и произвел переориентацию своих рынков сбыта.

Комбинатом освоено производство новых видов продуктов, таких как минераловатная плита на основе каменного волокна и гидропонный минераловатный субстрат на основе каменной ваты (гидропоника). Это позволяет для асбестовой отрасли реализовать концепцию экспортоориентированного импортозамещения на отечественном рынке и развивать технологии в асбестовой промышленности, которые способствуют формированию потенциала, необходимого для обеспечения высокого качества продукции, востребованной как на внутреннем, так и на внешнем рынке, способствующего ее фиксации в определенных рыночных нишах, а также защите национальных интересов как на внешних, так и на внутренних рынках, что приводит к эффективному паритету с иностранными производителями.

Список литературы

1. Жусупов К. К., Агубаев Т. М., Пуненков С. Е. Управление качеством асбестовых руд на обогатительном переделе // Горный журнал. 2005. № 9–10. С. 38–39.
2. Пуненков С. Е. Технология переработка хризотилсодержащих руд Бразилии // Обогащение руд. – 2008. – № 2. – С. 38-42.
3. Каплан А. В., Галиев С. Ж. Процессное управление горнотранспортным комплексом в карьере на основе экономических критериев // Горный журнал, Москва – 2017. – № 6. – С. 28-33.
4. Салахиев Р. Г., Дедюхин А. В., Бахтурин Ю. А., Журавлев А. Г. Имитационное моделирование и автоматизированное управление горнотранспортными работами в карьерах // Горный журнал. Москва. – 2012. – №1.
5. Кочелаев В. А. Увеличение объёмов производства асбеста и нерудных строительных материалов в ОАО «Ураласбест» // Горный журнал, Москва – 2007. – № 12. – С. 71-74.
6. Жусупов К. К., Агубаев Т. М., Пуненков С. Е. Совершенствования процессов дробления хризотил-асбестовых руд // Горный журнал, Москва – 2007. – № 12. – С. 69-70.
7. Пуненков С. Е. Ресурсосбережения в технологии получения хризотилового волокна // Обогащение руд. – 2011. – №3. — С.10-13.
8. Кобжасов А. К., Абдрахманова Д. К., Пуненков С. Е. Технология комплексной переработки хризотил-асбестовых руд с получением золотосодержащего флотоконцентрата // Цветные металлы. – Москва, 2009. – С. 27-29.
9. Жусупов К. К., Агубаев Т. М., Пуненков С. Е. Управление качеством хризотил-асбестовых руд // Обогащение руд. – 2007. – № 6.– С. 3-7.
10. Пуненков С. Е. Состояние и перспективы развития технологии рудоподготовки и обогащения хризотил-асбестовых руд в АО «Костанайские минералы» // Горный журнал. – 2011. – №10.– С.31-37.
11. Matyukin V. I., Zemlyanoi K. G., Zhuruavlev S. J., Punenkov S.E. Oxidation kinetics of Metallurgical coke in a Smelter of cupola Type // Coke and Chemistry. 2021. №6. P. 23-27.
12. Матюхин В. И., Ярошенко Ю. Г., Матюхина А. В., Дудко В. А., Пуненков С. Е. Использование природного газа при отоплении шахтных печей ваграночного типа для повышения энергоэффективности технологических процессов выплавки чугуна // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2017. – Том 60. – № 8. – С. 629-636.

13. Ярцев В. П., Полякова А. В. Анализ распределения температур по толщине конструкций с утеплителем из пенополистерола и минераловаты // Строительные материалы оборудование технологии XXI века. Москва. № 5, 2021. С. 57-63.

14. Abdoulaye Diedhiou, Libasse Sow, Adama Dione. Comparative Study of Physical-Chemical Characteristics of Diack Basalt and Bandia Limestone for Use in Railway Engineering // Geomaterials Vol.12 No.2. 2022. P. 1450-1454. (на английском языке).

15. Kremnev V., Basok B., Davydenko B., Timoshchenko A., Timoshchenko A. Flow and Heat Transfer of Basalt Melt in the Feeder of the Smelter Furnace // Journal of Modern Physics. Vol.7 No.11. 2019. P. 2555-2563. (на английском языке).

УДК 625.7.08:662.613.11

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Дмитриев В.Н.¹, Черняк Р.Д.², Кошкарлов Е.В.³, Шаламова Е.Н.¹, Чудинов С.А.⁴

¹ООО «УралДорНИЦ», г. Екатеринбург, Россия

²ООО «ПРОФИНТЕХ», г. Москва, Россия

³ООО «УралДОРНИИ», г. Екатеринбург, Россия

⁴ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Особенностью работы действующих тепловых электростанций (ТЭС) на твердом топливе является выработка значительного количества зол уноса (ЗУ), накапливаемых в виде золошлаковых отходов (ЗШО) в отвалах ТЭС. Количество вырабатываемой золы уноса только на Рефтинской ГРЭС в Уральском регионе составляет более 4 млн. т в год. Всего накоплено в отвалах – более 1700 млн. т. ЗШО, по данным ФАУ «РОСДОРНИИ». Золы уноса и отвальные ЗШО – это вторичный крупнотоннажный минеральный ресурс для строительной индустрии, но масштаб использования его в дорожном строительстве недостаточен и сдерживается, на наш взгляд, рядом факторов:

- недостаточной изученностью зол уноса текущего производства и отвальных ЗШО действующих теплоэлектростанций, как потенциального сырья для дорожного строительства. На каждой ТЭС сложилась определенная технология переработки твердого топлива (каменного или бурого угля, торфа, сланцев), поставляемого с конкретных месторождений и обладающего характерным минералогическим и вещественным составом зольной части, переходящей в ЗУ и ЗШО;

- отсутствием разработок новых эффективных дорожно-строительных материалов (ДСМ) на основе зол уноса действующих производств, для использования в современных дорожно-строительных и ремонтных технологиях, таких как: ресайклинг, ЩМА-покрытия, наполнение минеральной частью геосинтетических дорожных конструкций;

- недостаточной разработанностью нормативно-технических, технологических документов и типовых проектных решений по вовлечению зол уноса и ЗШО региональных ТЭС в дорожное строительство с учетом современных требований к устройству оснований и покрытий автомобильных дорог;

- снижением объема и интенсивности научных исследований в данном актуальном научно-техническом направлении по применению зол уноса и ЗШО действующих ТЭС в региональном дорожном строительстве;

- не заинтересованностью ряда подрядных дорожных организаций отступать от ранее принятых проектных решений строительства и ремонта дорог с использованием традиционных природных дорожно-строительных материалов, таких как: щебень, песок, ПЩС, минеральный порошок;

- отсутствием системных решений по вовлечению ЗШО в региональное дорожное строительство и проработанных технико-экономических обоснований применения ДСМ на основе ЗШО, в том числе, необходимых для принятия обоснованных решений по использованию этих техногенных материалов органами управления дорожным хозяйством и проектными организациями.

Исследованиям, связанным с разработкой дорожно-строительных материалов на основе зол уноса теплоэлектростанций посвящены труды многих отечественных и зарубежных ученых [1-2]. В разработку золоминеральных вяжущих, теорию твердения, укрепление грунта, дорожный золоцементобетон значительный вклад внесли: Байков А.А., Безрук В.М., Белоусов Б.В., Будников П.П., Булдаков С.И., Бутт Ю.М., Волженский А.В., Закурдаев И.Е., Сахаров П.В., Сканави Н.А., Сычев М.М., Шейнин А.М., Юмашев В.М., Юнг В.Н. и др. Структурированием асфальтобетонов с применением сухих зол уноса в качестве минеральных порошков занимались Богуславский А.М., Бобак О.Г., Васильев Ю.М., Гезенцевей Л.Б., Королев И.В., Расстегаева Г.А., Сокольская М.Б.

В основе разработки данных дорожно-строительных материалов и технологий лежит фундаментальная теория физико-химической механики и структурообразования в дисперсных системах академика П.А. Ребиндера.

Золоминеральные композиции характеризуется пуццолановыми свойствами [2], а именно: постепенным набором прочности, развитой пространственно-молекулярной структурой после твердения, которые определяют их высокие физико-механические свойства после набора прочности и долговечность в условиях эксплуатации.

Применение зол уноса и ЗШО особенно важно на прилегающих к ТЭС промышленных и гражданских объектах дорожного строительства за счет более низкой стоимости доставки, экономической и экологической целесообразности.

Целью исследований была разработка и опытно-экспериментальное внедрение эффективных дорожно-строительных материалов и технологий на основе зол уноса действующих теплоэлектростанций. В качестве объектов исследования были использованы ЗШО крупных теплоэлектростанций Урала,

Сибири и Дальнего Востока. Теоретические предпосылки заключались в том, что дорожно-строительные материалы, покрытия и основания современных дорожных одежд, изготовленные и устроенные с использованием зол уноса и ЗШО ТЭС, как пуццолановые ДСМ, обладают улучшенными прочностными, теплофизическими и эксплуатационными свойствами. Кроме того, они, как правило, значительно более экономичны, особенно в районах с дефицитом кондиционных каменных дорожно-строительных материалов (включая регионы Восточной и Западной Сибири, Дальний Восток).

При этом комплексно решается межотраслевая важная экологическая проблема утилизации техногенных образований (ТО) и сохранности прилегающих к теплоэлектростанциям природных территорий.

Общая схема комплексных исследований приведена на рисунке 1, где отражена логическая структура научных исследований, выполненных на базе научных, проектных и дорожно-строительных организаций и Уральского дорожного научно-исследовательского центра (ООО «УралДорНИЦ»).

В результате проведенных исследований и опытно-экспериментальных работ с ЗШО Рефтинской ГРЭС (Урал), Богословской ТЭЦ и Хабаровской ТЭЦ-3 (Дальний Восток), Гусиноозерской ГРЭС (Республика Бурятия) предложено решение актуальной научно-технической проблемы по эффективному применению зол уноса и золошлаковых отходов действующих тепловых электростанций. К эффективным ДСМ на основе ЗШО отнесены [1-7]: золоминеральные смеси (ЗМС) для устройства оснований автомобильных дорог; цемент низкой водопотребности (ЦНВ), полученный на основе кальциевых (активных) сухих зол уноса; минеральные порошки для асфальтобетонных смесей дорожных покрытий (МП-3 по ГОСТ 32761-2014); минеральный наполнитель из ЗШО для тела насыпи земляного полотна, устраиваемого на вечномерзлых грунтах.

Основные научно-технические результаты комплексной разработки:

1. Предложена и экспериментально реализована на Рефтинской ГРЭС и предприятиях Дальнего Востока (РАО «Энергетические системы Востока») комплексная система обращения с крупнотоннажными техногенными образованиями – золами уноса и ЗШО теплоэлектростанций, в интересах региональных дорожных хозяйств, с получением дорожно-строительных материалов, типовыми нормативно-техническими, проектными и технологическими решениями по их производству и применению.

2. Разработаны новые составы золоминеральной смеси на основе ЗШО Рефтинской ГРЭС и технология ее приготовления для устройства долговечных оснований дорожных одежд, патент РФ на изобретение № 2597903.

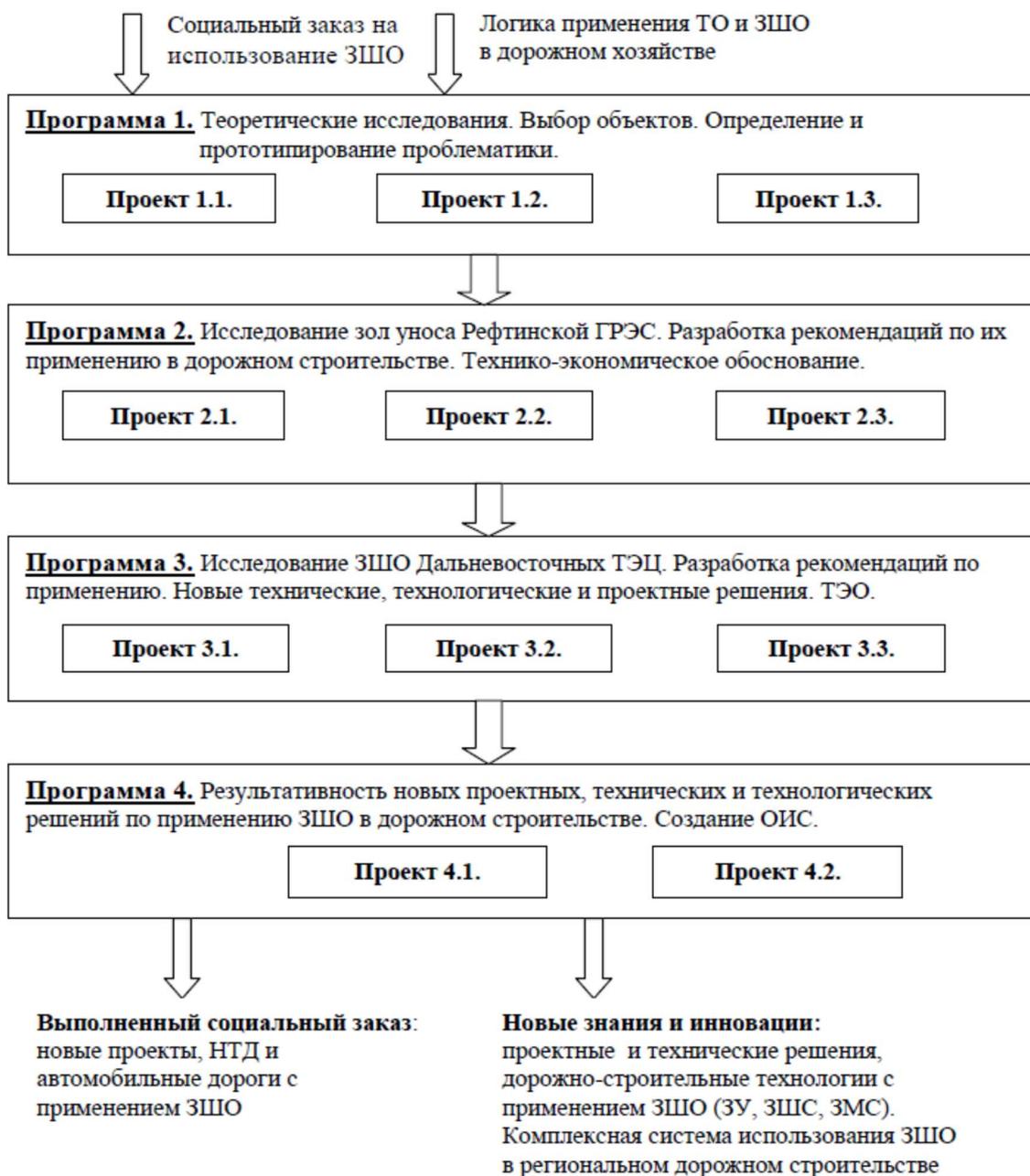


Рисунок 1 – Логическая структура исследовательских программ и проектов по комплексному использованию ЗШО ТЭС в дорожном строительстве

Наименование проектов, по программам, в общей структуре исследования:

По программе 1: 1.1. Теоретические исследования, анализ отраслевых научно-технических источников (обобщение теоретических положений использования ЗШО в дорожном строительстве, как потенциальных дорожно-строительных материалов). 1.2. Выбор объектов исследования и основных направлений использования ЗШО в дорожном строительстве. 1.3. Определение и прототипирование проблематики по эффективному применению ЗШО в дорожной отрасли и получению современных ДСМ (золотоминеральные смеси, мин. порошки, структурирующие добавки, минеральные наполнители геоматриц, золошлаковые ПЩС).

По программе 2: 2.1. Исследование физико-химических, строительных и технологических свойств зол уноса Рефтинской ГРЭС с целью применения в дорожном строительстве. 2.2. Разработка рекомендаций по применению зол уноса Рефтинской ГРЭС в дорожном строительстве. Технико-экономическое обоснование вариантов применения.

2.3. Результаты опытного внедрения зол уноса Рефтинской ГРЭС при строительстве участков автомобильных дорог.

По программе 3: 3.1. Исследования ЗШО Дальневосточных ТЭС (Благовещенской ТЭЦ, Хабаровской ТЭЦ-3 и Гусиноозерской ГРЭС) с целью использования в дорожном строительстве. 3.2. Разработка новых технических решений и нормативно-технической документации по эффективному применению ЗШО Дальневосточных теплоэлектростанций в технологиях дорожного строительства. 3.3. Техничко-экономическое обоснование новых проектных и технологических решений по использованию ЗШО ТЭЦ Дальнего Востока в строительстве автомобильных дорог.

По программе 4: 4.1. Реализация разработанных рекомендаций по применению ЗШО в нормативно-технических документах и типовых проектных решениях. Оценка результативности разработок для будущих дорожных проектов. 4.2. Разработка объектов интеллектуальной собственности (ОИС), связанных с использованием ЗШО в дорожном строительстве (новые материалы, конструкции, технологии).

3. Разработаны научно-технологические основы применения сухих зол уноса в качестве активированных и неактивированных минеральных порошков из вторичных ресурсов для получения асфальтобетонных смесей и дорожных покрытий.

4. Предложены новые морозозащитные материалы на основе ЗШО в конструкции дорожной одежды и земляном полотне с улучшенными теплофизическими свойствами для строительства автомобильных дорог в условиях вечной мерзлоты, патент РФ на полезную модель № 158032.

5. Даны научно-практические рекомендации по развитию производственной базы предприятий ТЭК и дорожного хозяйства с целью эффективного использования ЗШО при строительстве и ремонте автомобильных дорог. Построены опытные участки автомобильных дорог, где осуществлена производственная проверка новых ДСМ и предложенных проектных решений.

6. Разработан алгоритм оценки ожидаемой экономической эффективности проектных решений по внедрению ЗШО, дорожно-строительных материалов и технологий с их применением. Оценена технико-экономическая эффективность строительства автомобильных дорог с применением золоминеральной смеси, минеральных порошков и морозозащитных слоев земляного полотна.

7. Наиболее результативным применением ЗШО, с точки зрения ожидаемого экономического эффекта, является их использование в качестве морозозащитного слоя в составе тела насыпи земляного полотна в районах дорожного строительства на вечномерзлых грунтах. Ожидаемый экономический эффект составил 12 млн. руб. / км региональной автомобильной дороги III категории; экономия прямых затрат – более 40%.

Таким образом, исследованные золы уноса и ЗШО крупных действующих теплоэлектростанций – Рефтинской ГРЭС (Урал), Благовещенской ТЭЦ и Хабаровской ТЭЦ-3 (Дальний Восток), Гусиноозерской ГРЭС (Бурятия), – это ценный строительный материал, на основе которого разработаны и внед-

рены в дорожном хозяйстве востребованные и эффективные дорожно-строительные материалы из вторичных минеральных ресурсов. Подтверждена возможность применения зол уноса ТЭС в составе золоминеральных смесей для устройства прочных и долговечных оснований автомобильных дорог, в качестве минеральных порошков для асфальтобетонных покрытий, в дорожных цементах низкой водопотребности. Предложен минеральный заполнитель из ЗШО для земляного полотна автомобильной дороги, устраиваемой на «вечной» мерзлоте.

Список литературы

1. Пути использования зол уноса теплоэлектростанций в дорожном строительстве // Инновационные технологии проектирования и строительства автомобильных дорог: монография (научное издание) / под ред. д.т.н., проф. В.Н. Дмитриева – Екатеринбург, 2015. – С. 216 – 227.
2. Белоусов Б.В. Материалы для долговечных и экономичных оснований дорожных одежд: монография. – Омск: изд-во СибАДИ, 2000. – 158 с.
3. Способ приготовления золоминеральной смеси для оснований дорожных одежд. Пат. РФ № 2597903 / В.Н. Дмитриев, С.А. Чудинов, Р.Д. Черняк и др. – М.: Роспатент, 2015.
4. Земляное полотно. Пат. РФ № 158032 / В.Н. Дмитриев, С.А. Чудинов, Р.Д. Черняк и др. – М.: Роспатент, 2015.
5. Опытное применение зол уноса ТЭС в дорожном строительстве / Р.Д. Черняк, В.Н. Дмитриев, С.А. Чудинов, Е.В. Кошкарров // Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург: УГГУ, 2020. – С. 266 – 268.
6. Исследование золы уноса Рефтинской ГРЭС с целью применения в дорожном строительстве / Е.В. Кошкарров, Р.Д. Черняк, Е.Н. Шаламова и др. // Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург: УГГУ, 2020. – С. 259 – 265.
7. Использование золы уноса Рефтинской ГРЭС в качестве минерального порошка для асфальтобетонных смесей / Р.Д. Черняк, Е.В. Кошкарров, Н.И. Дедюхина, Е.Н. Шаламова // Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург: УГГУ, 2020. – С. 269 – 271.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЛЕСНОМ ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Чудинов С.А., Ладейщиков Н.В.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Важнейшей задачей рационального природопользования является поиск направлений по утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Техногенными отходами промышленного производства являются твердые, жидкие и газообразные отходы, которые образуются на предприятиях в процессе получения конечного продукта из сырья.

Строительство лесных дорог постоянно требует больших объемов природных минеральных материалов – щебня, песка, гравия, минерального сырья. Эти же материалы используются и для реконструкции и ремонта лесных дорог. Запасы необходимых строительных материалов со временем истощаются, либо могут просто отсутствовать в зоне строительства дороги. Следовательно, актуальной является проблема использования в дорожном строительстве различных отходов промышленности (металлургической, деревообрабатывающей, бумажной и др.) [2].

Целлюлозно-бумажная промышленность была и остается потенциальным источником загрязнения окружающей среды из-за выбросов и сбросов загрязняющих веществ в атмосферу, близлежащие водные объекты, почвенные ресурсы (рисунок 1).

Лигнин – сложный природный полимер, являющийся частью растений. Как отход производства лигнин образуется при химической переработке древесного сырья на целлюлозно-бумажном производстве.

Пути утилизации лигнинов в исходной форме основаны на использовании их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойств. Они применяются в различных отраслях промышленности в качестве диспергирующих, стабилизирующих, связующих и клеящих агентов, наполнителей сорбционных материалов [1].

Основа производства на целлюлозно-бумажных комбинатах – глубокая термическая и химическая переработка древесного сырья, основанная на сульфатном и сульфитном способах варки древесины. В сульфитном производстве образуются растворы сульфитных лигнинов (лигносульфонатов), часть которых накапливается в лигнохранилищах (рисунок 2), а часть уходит со сточными водами предприятия в реки и озера. В ходе промышленной де-лигнификации древесины, лигнин сульфидируется и переходит в варочный раствор в виде лигносульфоновых солей.



Рисунок 1 – Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат



Рисунок 2 – Хранилище шлам-лигнина

Лигносульфонаты – это общее название солей лигносульфоновых кислот. Являются природными водорастворимыми сульфопроизводными лигнина. Лигносульфонаты имеют высокую поверхностную активность, и это позволяет применять их в качестве анионных поверхностно-активных веществ, например, в строительстве лесных автомобильных дорог.

В производстве целлюлозы из древесины хвойных пород доля лигносульфонатов в сульфитных щелоках составляет 55-60 %, в лиственных – примерно 30-37 % [3].

Многотоннажные отходы целлюлозно-бумажной промышленности в последнее время всё чаще привлекают внимание строителей лесных дорог.

Развитие лесозаготовительной отрасли напрямую связано с развитием лесовозных дорог. Эксплуатационные качества лесовозной дороги определяются безопасностью и удобством проезда по дороге, ее пропускной способностью и зависят от ее технического состояния. Лесозаготовки перемещаются на все новые лесные территории, где необходимо построить лесовозную дорогу.

Вблизи места строительства дороги часто нет каменных материалов, и требуется подвоз их с далекого расстояния. Одним из путей снижения стоимости и ускорения темпов строительства лесовозных автомобильных дорог является широкое применение местных строительных материалов, в первую очередь грунтов, находящихся в непосредственной близости к месту проведения работ.

В нашей стране всё чаще для строительства лесных дорог лесохозяйственного назначения используют укрепленный минеральными вяжущими местный грунт. Укрепление происходит методом смешения местного грунта, вяжущего и различных модифицирующих добавок на месте производства (на месте строительства дороги) специализированным потоком, состоящим из дорожно-строительной техники, выполняющей операции по заданной технологией последовательности.

Укрепленный грунт не уступает в прочностных характеристиках каменным материалам, применяемым в дорожном строительстве.

При строительстве автомобильной лесовозной дороги актуальной задачей является увеличение срока укладываемости смеси на основе портландцемента и модифицирующих добавок [4], т. е. увеличение сроков строительства (увеличение срока гидратации в три-четыре раза) при обеспечении всех требуемых свойств полученной смеси.

По результатам исследований, можно сделать вывод, что бетоны с модифицированными лигносульфонатами, твердеющие как в нормальных условиях, так и при тепловой обработке, превосходят по морозостойкости бетоны с другими добавками [5]. Кроме того, морозостойкость бетонов с пластификаторами увеличивается в 2-4 раза по сравнению с бездобавочным бетоном.

Многими работами доказана эффективность применения в бетоне лигносульфонатов технических и комплексных добавок на их основе. Добавка модифицированных лигносульфонатов снижает водопотребность цементно-грунтовой смеси, что является важным фактором при строительстве цементно-грунтовых слоев. Полимерные, пластифицирующие и модифицирующие добавки позволяют разрабатывать цементно-грунтовые смеси с заданными физико-механическими характеристиками в зависимости от местных условий и

характеристик местных грунтов в строительстве лесовозных автомобильных дорог.

Таким образом, актуальность постановки и решения проблемы утилизации отходов ЦБК представляется не только очевидной, но и необходимой, так как одновременно решаются задачи утилизации лигниновых отходов, а также улучшения свойств укрепленных грунтов в дорожном строительстве.

Список источников

1. Симонова В. В., Шендрик Т. Г., Кузнецов Б. Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журнал СФУ. Химия. 2010. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-utilizatsii-tehnicheskikh-ligninov> (дата обращения: 14.03.2023).

2. Чудаев О. С., Казначеева Н. И., Быковски М. А., Акинин Д. В., Васильев С. Б., Кирей В. В., Борисов В. А. Использование промышленных отходов в лесном дорожном строительстве // Sciences of Europe. 2017. №12-1 (12). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-promyshlennyh-othodov-v-lesnom-dorozhnom-stroitelstve> (дата обращения: 15.03.2023).

3. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. Издание 3-е, переработанное и дополненное. М.: Москва: Лесная промышленность, 1981. 224 с.

4. Чудинов, С. А. Повышение эффективности укрепления грунтов портландцементом со стабилизирующей добавкой / С. А. Чудинов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 5. – С. 163.

5. Чудинов С. А. Исследования влияния технологических факторов на прочность цементогрунтов / С. А. Чудинов // Вестник Марийского государственного технического университета. Серия «Лес. Экология. Природопользование». – 2010. – № 1 (8). – С. 46-52. – Библиогр.: с. 52.

УДК 691.3

ОСОБЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО ЩЕБНЯ

Чудинов С.А., Морозов С.М.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Наиболее часто используемым материалом, применяемым при строительстве дорог, считается щебень, который является минеральной базой конструктивных слоев дорожных одеж. От его качества во многом зависит состояние автомобильных дорог. Щебень применяется в слоях основания и в покрытии автомобильных дорог.

В нашей стране единый объем изготовления каменных материалов (щебень, гравий, песок) является приблизительно 140 млн м³ в год, при этом приблизительно 50% данного числа применяется в дорожном строительстве. Если подсчитать, мировые размеры изготовления щебня превосходят 3 млрд м³ в год, и стоимости за него абсолютно во всех странах за минувшие 50 лет возросли в 2,5–3 раза.

В настоящее время большая часть щебеночных карьеров никак не может гарантировать высокое качество собственной продукции, так как применяют устарелое и изношенное спецоборудование. По этой причине многочисленные дорожно-строительные компании с целью увеличения качества используемого материала покупают щебень больших фракций и далее перерабатывают его в личных дробильно - сортировочных линиях. Вспомогательные стадии дробления и спецоборудование дает возможность получать щебень кубовидной формы, нужный в изготовлении высококачественных асфальтобетонных и щебеночно-мастичных смесей для верхних слоев покрытий автомобильных дорог и автомагистралей [1].

Один с многообещающих направлений извлечения щебеночных материалов считается применение техногенных остатков: металлургические шлаки, вторичный щебень из дробленого бетона, а кроме того, золошлаковые отходы ГРЭС [2]. Вторичным именуется использованный материал, полученный при измельчении строительных отходов, переработке остатков от снятия прежнего цементобетонного покрытия дорог, сносе зданий и других пришедших в плохое состояние объектов капитального строительства. Вследствие технологического процесса производства стоимости подобного вторичного щебня значительно ниже, нежели чем у щебня из природных каменных материалов.

Миновав вспомогательную обработку линией дробления и присутствие потребности просеивания на фракции, вторичный щебень, по сути, никак не выделяется от естественных каменных материалов. Но, отличительной чертой вторичного щебня считается: невысокие характеристики морозостойкости, значительная лещадность, а также неоднородность физико-механических показателей в зависимости от фракции материала

Одной из результативных технологий извлечения вторичного щебня считается применение дробильных ковшей, монтирующийся на экскаваторы (рис. 1). Дробильные ковши используются с целью измельчения и дробления кирпича, бетона, гранита, асфальта, строй компонентов.

Основными плюсами данной спецтехники считаются экономичность, легкость использования, а кроме того, универсальность. Отсутствует потребность перевозить строительные отходы при демонтаже строений, а также построек к участку местоположения предприятия. Кроме того, исключается потребность в приобретении полноценной дробильной установки. В период деятельности дробильного ковша, прикрепленного к стреле экскаватора, полученные размельченные остатки возможно сгружать напрямую в спец контейнер либо кузов. Вследствие указанного превосходства возникает вероятность уменьшить расходы на плату работников, а также сократить количество единиц спецтехники, пребывающей на площадке выполняемых работ.



Рисунок 1 – Получение вторичного щебня с помощью дробильного ковша

Зарубежный и отечественный опыт показывает что, искусственно составленные щебеночные композиции из боя бетона и железобетона могут быть пригодны в качестве подстилающего слоя под слоем асфальтобетона с неинтенсивным движением транспорта. Но такую конструкцию нельзя рекомендовать, без дополнительных лабораторных исследований, для конструкций дорожного полотна при толщине поверхности износа 40-50мм из-за возможного усталостного растрескивания. Основание под пешеходные дорожки целесообразно изготавливать из щебня, полученного после дробления железобетонных и бетонных конструкций, т.е. из вторичного щебня, что позволит снизить себестоимость дорожных работ. [3]

В соответствии с ГОСТ 32495-2013 щебень, песок, а также песчано-щебеночные смеси из дробленого бетона, а также железобетона в зависимости от технических характеристик имеют все шансы использоваться в качестве заполнителей для бетонов, а также растворов разного направления, использованных материалов для оснований автомобильных дорог, оснований взлетно-посадочных полос, а также перронов аэродромов, устройства обочин, в качестве компонентов готовых смесей, с целью рекультивации, благоустройства, а также распланировки территорий.

Подобным способом, область использования вторичного щебня в дорожном строительстве крайне широка, что способствует значительному уменьшить цену строительно-монтажных работ, а также, помимо этого, усовершенствовать природоохранную нагрузку путем утилизации данных техногенных отходов.

Список источников

1. Неволин Д.Г. Инновационные технологии проектирования и строительства автомобильных дорог: монография / Д.Г. Неволин, В.Н.Дмитриев, Е.В. Кошкарлов и др.; под ред. Д.Г. Неволлина, В.Н. Дмитриева. – Екатеринбург: УрГУПС, 2015. – 291, с.
2. Чудинов С.А. Исследование свойств щебеночно-песчаных смесей металлургического шлаков для устройства монолитных оснований дорожных одежд / С.А. Чудинов, В.А. Ращектаев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: <http://www.science-education.ru/118-14056> (дата обращения: 23.07.2014).
3. Вторичное использование в дорожном строительстве (naukovedenie.ru)

УДК 548.314

ДЕФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ ПИРИТА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Клюшников А.М., Пикалов С.М., Мальцев Г.И.
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

Введение. Одним из наиболее распространённых в природе сульфидов железа является пирит. Существуют перспективы его использования при каталитическом разложении оксидов азота в промышленных газовых выбросах. В работе [1] показано, что денитрификация идёт через элементарные акты хемосорбции молекул O_2 , N_2 и NO_x поверхностью катализатора – кристалла FeS_2 , при этом в роли активных центров выступают атомы железа. В то же время большое практическое значение могут представлять сведения о влиянии на адсорбционные свойства пирита высоких температур. Поскольку денитрификация проводится при 150–500 °С, усиление тепловых колебаний атомов в решётке кристалла должно вызывать ослабление взаимодействий между ними, благоприятное для образования новых химических связей с адсорбируемыми молекулами. В связи с этим для оценки каталитического потенциала пирита в условиях повышенных температур можно использовать коэффициент термического расширения. Эту характеристику определяли многократно [2–7], однако влияние на неё окислительной газовой атмосферы изучено недостаточно. Целью настоящей работы является оценка коэффициента термического расширения природного пирита при нагреве на воздухе как индикатора каталитической активности минерала.

Методики исследования. Для исследования был взят сросток кристаллов природного пирита пиритоэдрического габитуса. Образец (круп-

ность <0,1 мм) исследовали методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ДРОН–2.0, приставка УВД–2000). Уточнение структуры выполняли путём обработки рентгенографических данных по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf. Исходную модель задавали на основе сведений из [8], при повышенных температурах использовали модель, полученную на предыдущей итерации расчёта. Фон описывали путём линейной интерполяции между выбранными точками с уточняемой высотой, профиль – функцией псевдо-Фойгта.

Линейные параметры (a , Å) и объём (V , Å³) элементарной ячейки пирита рассчитывали по известной методике [9]. Первоначальную оценку параметров и уточнение индентирования дифрактограмм проводили по результатам полнопрофильного анализа, выполненного методом Ритвельда [10]. Исправленные значения брэгговского угла отражения с исключённой систематической ошибкой определения получали по выражению:

$$2\theta_i^{\text{corr}} = 2\theta_i + \Delta 2\theta_i, \quad (1)$$

где $2\theta_i$ и $2\theta_i^{\text{corr}}$ – экспериментальное и исправленное значения угла отражения соответственно, градусы; $\Delta 2\theta_i$ – поправка, вычисленная при использовании в качестве внутреннего эталона дифракционных пиков исходного образца пирита, зарегистрированных при 20 °С, градусы.

По полученным массивам данных $2\theta_i^{\text{corr}} - h_i k_i l_i$ рассчитывали дифракционную картину пирита для $2\theta_i^{\text{corr}} = 28\text{--}146^\circ$, затем методом наименьших квадратов по всем пикам определяли значения параметров ячеек и их стандартные отклонения (вычисления вели в программе CELREF V3).

На основе этих данных рассчитывали линейный (α_a , °С⁻¹) и объёмный (α_V , °С⁻¹) коэффициенты термического расширения пирита [9]:

$$\alpha_a(t) = \frac{1}{a_{20}} \frac{da(t)}{dt}, \quad (2)$$

$$\alpha_V(t) = \frac{1}{V_{20}} \frac{dV(t)}{dt}, \quad (3)$$

где t – температура, °С; a_{20} и V_{20} – значения линейного параметра (a , Å) и объёма (V , Å³) при 20 °С.

Разделение термического расширения на компоненты выполняли по методике [9], основанной на аппроксимации экспериментальных значений параметров ячейки в интервалах 20–300 и 20–380 °С. В результате получали полиномы, описывающие собственно термические и суммарные изменения параметров соответственно, по разности этих полиномов находили вклад в расширение химического (α_a^c и α_V^c , °С⁻¹) фактора.

Результаты и их обсуждение. По данным полнопрофильного анализа рентгенодифракционных данных, выполненных методом Ритвельда (рисунки 1 и таблица 1), состав исследованного кубического пирита отвечает формуле FeS_{2,04}.

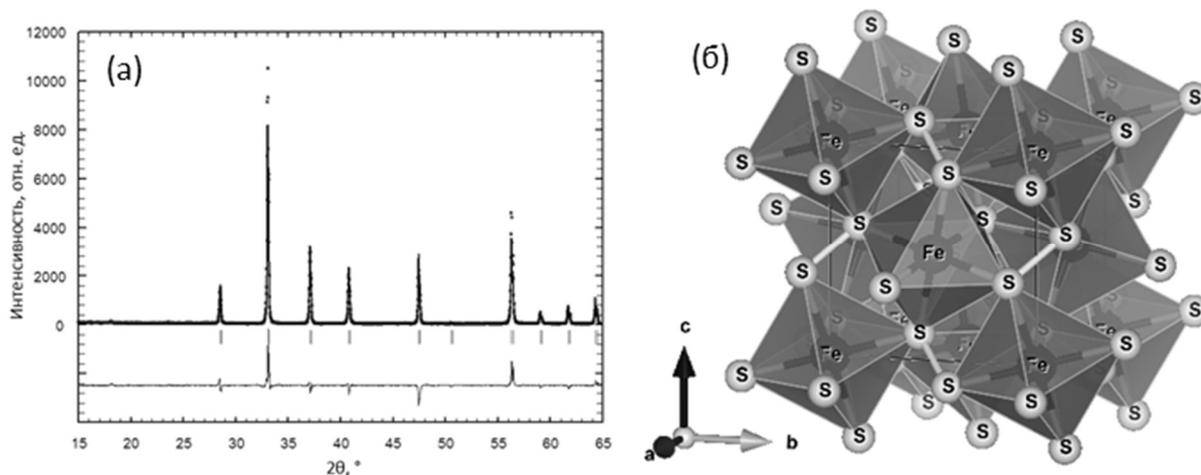


Рисунок 1 – Дифрактограмма с результатами полнопрофильного анализа (а) и кристаллическая структура (визуализация с использованием программы Vesta) пирита (б)

Таблица 1 – Структурные параметры пирита, уточнённые методом Ритвельда

Атом	Позиция Вайкоффа	Координаты			Заселённость позиций	B_{iso}
		x/a	y/b	z/c		
Fe	$4a$	0	0	0	0,73	2,62 (20)
S	$8c$	0,3963 (4)	0,3963 (4)	0,3963 (4)	1,49	3,28 (24)

Температурные зависимости линейных параметров (a , Å) и объёма (V , Å³) его элементарной ячейки в интервале 20–234 °С, рассчитанные по данным высокотемпературного рентгенофазового анализа (рисунок 2), имеют следующий вид (рисунок 3):

$$a = 5,4172 + 52,68 \cdot 10^{-6} t, \quad (4)$$

$$V = 158,98 + 4,63 \cdot 10^{-3} t. \quad (5)$$

Линейный (α_a , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и объёмный (α_V , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) коэффициенты термического расширения составляют 9,72 и 29,09 соответственно. Начиная с 234 °С зависимости меняются (таблица 2):

$$a = 5,4215 - 102,37 \cdot 10^{-6} t + 583,6 \cdot 10^{-9} t^2, \quad (6)$$

$$V = 159,36 - 9,23 \cdot 10^{-3} t + 52,18 \cdot 10^{-6} t^2, \quad (7)$$

$$\alpha_a = -18,89 + 215,4 \cdot 10^{-3} t, \quad (8)$$

$$\alpha_V = -0,58 + 655,7 \cdot 10^{-3} t. \quad (9)$$

Рост α_a до $62,96 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 380 °С связан с подключением химического расширения, вызванного хемосорбцией молекул O₂ на поверхности кристаллов и их внедрением в решётку [11]. Вклад химической компоненты (α_a^c и α_V^c , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) можно оценить с помощью выражений:

$$\alpha_a^c = -28,61 + 215,4 \cdot 10^{-3} t, \quad (10)$$

$$\alpha_V^c = -87,11 + 655,7 \cdot 10^{-3} t. \quad (11)$$

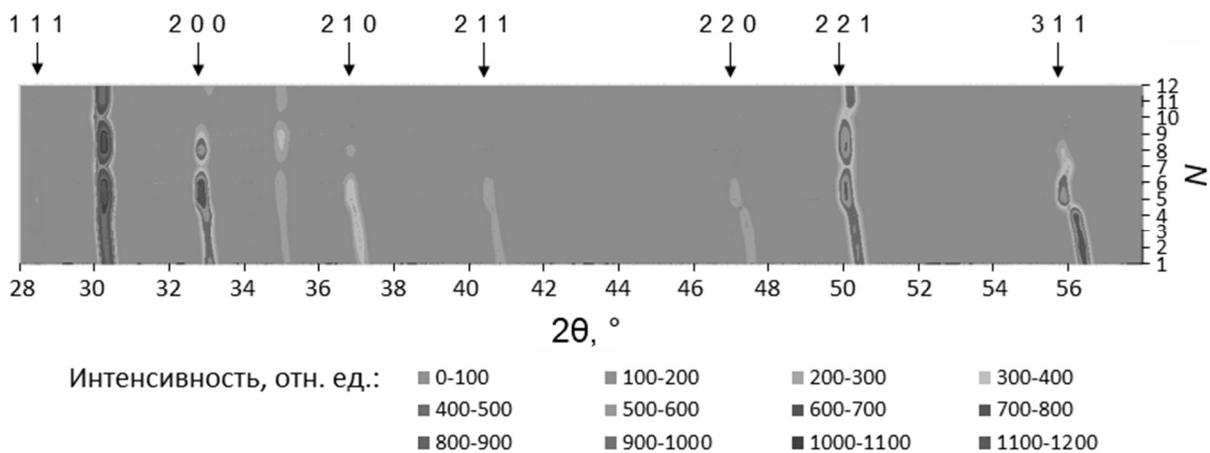


Рисунок 2 – 2D-изображение (вид сверху) дифракционной картины образца пирита на воздухе при 20–500 °С (*N* – обозначение температуры от 20 до 500 °С, стрелками показаны отражения пирита)

Высокие значения α_a указывают на благоприятные перспективы использования минерала в катализе при повышенных температурах. В то же время интенсивная адсорбция кислорода из газовой фазы способна негативно повлиять на кинетику процесса.

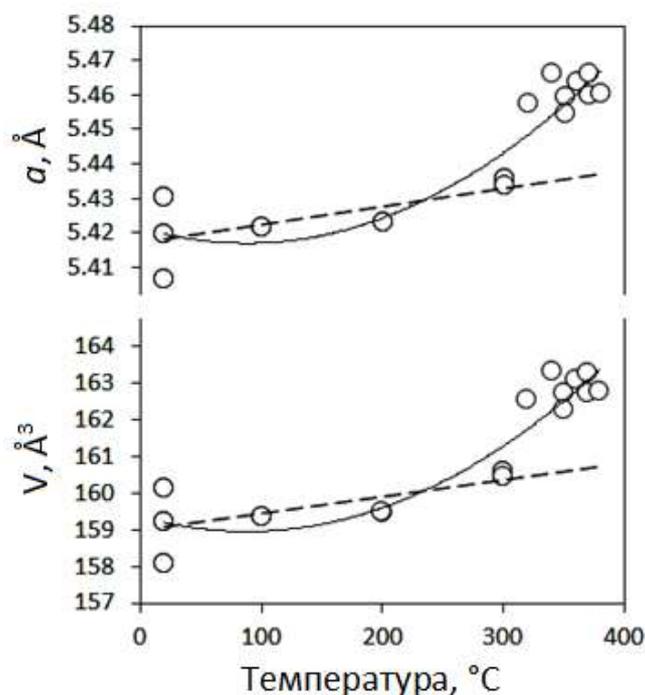


Рисунок 3 – Температурные изменения параметров элементарной ячейки пирита: кружки – экспериментальные данные; пунктирные линии – результаты аппроксимации экспериментальных данных при 20–300 °С, экстраполированные в интервал 300–380 °С; сплошные линии – результаты аппроксимации экспериментальных данных при 20–380 °С

Таблица 2 – Коэффициенты термического расширения пирита для ряда температур, $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	α_a	α_a^c	α_{γ}	α_{γ}^c
20	9,72	0,00	29,09	0,00
100	9,72	0,00	29,09	0,00
200	9,72	0,00	29,09	0,00
300	45,73	36,01	138,70	109,61
320	50,04	40,32	151,82	122,73
340	54,35	44,63	164,93	135,84
350	56,50	46,78	171,49	142,40
360	58,65	48,93	178,05	148,96
370	60,81	51,09	184,61	155,51
380	62,96	53,24	191,16	162,07

Выводы. В интервале 20–234 $^\circ\text{C}$ линейный коэффициент термического расширения для исследованного образца природного пирита составляет $9,72 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Его рост до $62,96 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 380 $^\circ\text{C}$ связан с подключением химического расширения, вызванного хемосорбцией молекул O_2 на поверхности кристаллов и их внедрением в решётку. Высокие значения коэффициента указывают на благоприятные перспективы использования минерала в катализе при повышенных температурах. В то же время интенсивная адсорбция кислорода из газовой фазы способна негативно повлиять на кинетику процесса. Полученные результаты поясняют природу кристаллохимических явлений, характерных для природного пирита в окислительных условиях, и могут быть использованы при разработке научных основ его применения при каталитической денитрификации газовых выбросов промышленных предприятий.

Список литературы

1. Sacchi, M. The interaction of iron pyrite with oxygen, nitrogen and nitrogen oxides: a first-principles study / M. Sacchi, M. C. E. Galbraith, S. J. Jenkins // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – P. 3627–3633.
2. Press, D. C. Thermal expansion of fluorspar and iron pyrite / D. C. Press // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A. – 1949. – Vol. 30. – P. 284–394.
3. Sharma S. S. Thermal expansion of crystals / S. S. Sharma // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A. – 1951. – Vol. 34. – P. 72–76.
4. Straumanis, M. E. Lattice parameters and expansion coefficients of FeS_2 (natural and synthetic), and of CoS_2 / M. E. Straumanis, G. C. Amstutz, S. Chan // American Mineralogist. – 1964. – Vol. 49. – P. 206–212.
5. Chrystall, R. S. B. Thermal expansion of iron pyrites / R. S. B. Chrystall // Transactions of the Faraday Society. – 1965. – No. 61. – P. 1811–1815.
6. Hussain, M. W. X-ray determination of thermal expansion of iron sulphide / M. W. Hussain, M. Y. H. Ansari // IOSR Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 9. – Iss. 5. – Ver. IV. – P. 33–35.
7. Вершинин, А. Д. Тепловое расширение и разложение FeS_{2-x} и CuFeS_{2-x} / А. Д. Вершинин, Е. Н. Селиванов, А. Л. Данилушкин // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 12. – С. 1423–1427.

8. Bayliss, P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite / P. Bayliss // American Mineralogist. – 1977. – Vol. 62. – P. 1168–1172.
9. Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С. К. Филатов. — Л.: Недра, 1990. – 288 с.
10. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // Acta Crystallografica. – 1967. – No. 22. – P. 151–152.
11. Klyushnikov, A. M. Features of Pyrite Thermal Expansion in Air / A. M. Klyushnikov, E. N. Selivanov, S. M. Pikalov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2022. – Vol. 13. – No. 2. – P. 447–454.

УДК 669.162.275.2

ВЛИЯНИЕ В₂О₃ НА ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Сергеева С.В., Тюшняков С.Н.
ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

Работа выполнена при поддержке РФФ по проекту №22-29-00400

Металлургические предприятия Урала испытывают дефицит железорудного сырья, который покрывается поставками из центральных и северо-западных районов России и Казахстана, потому что из 50 месторождений железных руд Уральского региона эксплуатируется менее половины [1, 2], а интенсивность добычи на них часто не совпадает с возможностями. В то же время в Челябинской области расположено Бакальское месторождение карбонатных (сидеритовых) железных руд, запасы которых составляют около 1 млрд т, а добыча во много раз меньше того, что позволяют горно-геологические условия из-за незначительного спроса на это сырье, связанного с его низким качеством (низкое содержание железа, высокое – оксида магния). В доменном процессе сидериты используют в виде добавок как непосредственно в исходную шихту, так и при производстве агломерата [3] в количестве, допускающем содержание оксида магния в конечном шлаке не выше 15-20 %, поскольку высокомагнезиальные шлаки обладают высокой температурой плавления [4].

В шлаках температура плавления ($T_{пл}$) – величина условная, поскольку переход от твердого состояния к жидкому происходит в определенном интервале температур. В связи с этим за нее принимают либо температуру появления твердой фазы при охлаждении шлакового расплава (температуру ликвидуса), либо температуру, при которой вязкость шлака становится менее 2,5 Па·с, и шлак начинает свободно вытекать из коксовой насадки.

Стабильный и эффективный ход доменной плавки наблюдается, если температура плавления шлака ниже 1400 °С, а при температурах от 1400 до 1500 °С он будет обладать хорошей подвижностью [5, 6], что обеспечивает вязкость менее 0,5 Па·с.

Корреляция с различными компонентами шлака, в том числе оксидом магния, температуры его плавления и вязкости рассмотрена в исследованиях, результаты которых представлены в большом количестве работ [7, 8].

Анализ приведенных данных показывает, что в шлаках с основностью менее 1,0 содержание MgO может достигать 15-20 %, не вызывая больших затруднений в плавке. Такие шлаки достаточно текучи и плавятся при температуре ниже 1350 °С. Содержание оксида магния выше 25 % приводит к резкому росту температуры плавления, делает шлаки короткими и неустойчивыми. Расчеты [9] показали, что такие шлаки образуются при содержании в шихте доменной плавки более 30 % сидеритов. Это позволяет сделать вывод о том, что плавка на такой шихте затруднительна или невозможна.

Однако, известно [10-12], что добавка в доменные шлаки оксида бора снижает их вязкость во всем диапазоне температур и делает их более длинными.

Целью настоящей работы является оценка влияния добавок оксида бора на вязкость и температуру плавления высокомагнезиальных доменных шлаков.

Вязкость синтетического шлака, содержащего 26,8 % CaO, 38,1 % SiO₂, 11,8 % Al₂O₃, 23,6 % MgO, близкого по составу с шлаком, который по расчетам [9] может быть получен в результате плавки в доменной печи № 9 Магнитогорского металлургического комбината шихты, содержащей смесь из агломерата Магнитогорского металлургического комбината и окатышей Соколово-Сарбайского ГОКа в соотношении 2:1 и 30 % обожженного сидеритового концентрата с добавками борного ангидрида, взятого в количестве, необходимом для достижения в исследуемом расплаве 3, 6, 9 и 12 % В₂O₃ определяли методом вибрационной вискозиметрии [13].

Анализ полученных данных (рисунок 1) показал следующее. Зависимость вязкости исходного шлака от температуры близка к политерме аналогичного шлака, представленной в работе [7]. При температурах выше 1390 °С вязкость шлака менее 0,5 Па·с. При температуре около 1370 °С ($T_{пл}$) вязкость шлака увеличивается до 2,5 Па·с. Далее происходит интенсивное загустевание шлака. Добавки борного ангидрида снижают температуру, при которой шлак сохраняет вязкость менее 0,5 Па·с и увеличивают интервал температур, при котором происходит загустевание шлака до $T_{пл}$. Чем больше В₂O₃ в шлаке, тем ниже температура, когда шлак твердеет.

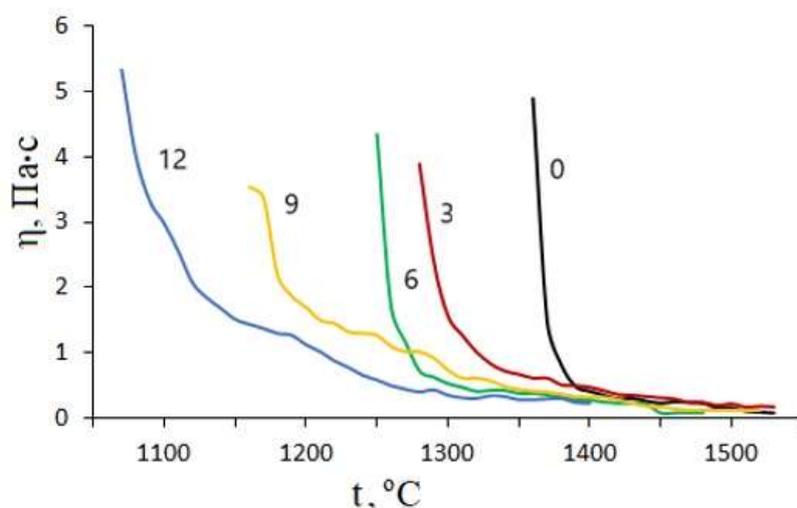


Рисунок 1 – Политермы вязкости расплавов $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (цифры у кривых - содержание B_2O_3)

Выводы. В настоящее время в доменной плавке в качестве добавки используют материалы, изготовленные из сидеритовой руды по различным технологиям подготовки их к доменной плавке (сырая руда, обжиг-магнитное обогащение, агломерация). Их доля в исходной шихте подбирается таким образом, чтобы содержание оксида магния в образующемся шлаке не превышало 15-20 %. Такие шлаки жидкоподвижны при температуре выше 1400 °С. Дальнейшее увеличение содержания оксида магния в шлаках делает их короткими и тугоплавкими, поэтому плавка с использованием шихты, содержащей более 30 % сидеритов, в результате которой образуется высокомагнезиальный шлак (> 25 % MgO), затруднительна. Добавление в исходную шихту материалов, содержащих борный ангидрид, позволяет снизить температуру плавления шлака. В расплаве с исходным содержанием оксида магния 23,6 % добавление борного ангидрида от 0 до 12 % позволяет снизить температуру, при которой вязкость шлака составляет 0,5 Па·с, с 1390 до 1260 °С, а 2,5 Па·с – с 1367 до 1100 °С. Это делает возможным значительное увеличение доли сидеритов в доменной шихте.

Список литературы

1. Валиев, Н. Г. Особенности освоения минерально-сырьевой базы на урбанизированных территориях Урала / Н. Г. Валиев, О. В. Славиковский, Ю. О. Славиковская // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 6. – С. 344-347.
2. Корнилков, С. В. Железорудные месторождения Приполярного Урала как перспективная сырьевая база уральской металлургии / С. В. Корнилков, В. Д. Кантемиров // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2015. – № 8. – С. 22-28.
3. Вусихис, А. С. Применение сидеритовых руд при производстве чугуна и стали: монография / А. С. Вусихис, Л. И. Леонтьев. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2022. – 116 с.
4. Slag atlas. 2nd Edition. Düsseldorf, Verlag Stahllissen GmbH, 1995, 616 p.
5. Металлургия чугуна / Е. Ф. Вегман [и др.]. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.

6. IRONMAKING / A. Badich [et al.]. – Aachen, RWTH Aachen University, 2008. – 402 p.
7. Большакова, Л. И. Физические свойства высокомагнезиальных доменных шлаков при плавке бакальских сидеритов. Шлаковый режим доменных печей / под ред. Н. Л. Жило, М. Я. Остроухов. – М.: Metallurgia, 1967. – 184 с.
8. Viscosity of blast furnace type slags / N. Saito [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2003. – Vol 34, no 5. – pp 509-516. <https://doi.org/10.1007/s11663-003-0018-9>
9. Вусихис, А. С. Оценка эффективности использования бакальских сидеритов в доменной плавке / А. С. Вусихис, Л. И. Леонтьев, С. А. Агафонов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65, № 7. – С. 504–510. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-504-510>
10. Influence of B₂O₃ on Viscosity of High Ti-bearing Blast Furnace Slag / Sh. Ren [et al.] // ISIJ International. – 2012. – Vol. 52, no. 6. – pp 984–991. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.984>
11. Kim, G. H. Role of B₂O₃ on the Viscosity and Structure in the CaO-Al₂O₃-Na₂O-Based System / G. H. Kim, I. Sohn // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2014. – Vol. 45, no. 2. – pp 86-95. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9953-2>
12. Wang, G. Properties of boron-rich slag separated from boron-bearing iron concentrate / G. Wang, J-S Wang, Q-G Xue // Journal of Central South University. – 2018. – Vol. 25, no 4, – pp 783–794. <https://doi.org/10.1007/s11771-018-3783-y>
13. Structure Sensitive Properties of System B₂O₃-CaO Melts / A. S. Vusikhis [et al.] // Defect and Diffusion Forum. – 2020. – Vol. 400 – pp 186-192. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186>

УДК 669.162.1

ВЛИЯНИЕ B₂O₃ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Агафонов С.Н.

ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

Работа выполнена при поддержке РФФ по проекту №22-29-00400.

Для компенсации недостатка железорудного сырья металлургические предприятия Урала используют материалы, завозимые из Центральной России, Кольского полуострова и Казахстана. Замена их на местное сырье увеличит конкурентоспособность производимого на Урале металла, поэтому вопрос оценки такой возможности является весьма актуальным. Таким сырьем могут быть сидеритовые руды Бакальского месторождения [1-6].

Пустая порода сидеритов, независимо от методов их подготовки, более чем на половину состоит из оксида магния, который в процессе плавки полностью переходит в шлак. По расчетам при добавках 45 % сидеритов в шихту его содержание в шлаке составляет около 30 %.

Исследования свойств высокомагнезиальных доменных шлаков показали, что для ведения доменной плавки на бакальских сидеритах оптимальными являются шлаки с содержанием $MgO \sim 10-20\%$. Дальнейшее увеличение содержания оксида магния в шлаках делает их короткими и тугоплавкими. Шлак, содержащий 30% MgO при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ будет находиться в твердом состоянии [7]. Это позволяет сделать вывод о том, что плавка на шихте, содержащей более 20% оксида магния затруднительна или невозможна. Однако, известно [8, 9], что добавка в доменные шлаки оксида бора снижает их вязкость во всем диапазоне температур и делает их более длинными. Экспериментальные исследования показали, что добавка B_2O_3 в высокомагнезиальные шлаки снижает вязкость и температуру плавления, что позволяет увеличить долю сидеритов в доменной шихте до $40-45\%$.

Компьютерное моделирование доменных плавок в печи № 9 Магнитогорского металлургического комбината шихты, состоящей из смеси агломерата ММК и окатышей Соколово-Сарбайского ГОКа, взятых в соотношении $2:1$, проведенное с помощью логико-статистической модели [10], позволило оценить влияние добавления в нее $20-45\%$ сидеритов и $0-3\%$ B_2O_3 на составы конечных шлаков. На рисунке 1 (сплошные линии) показаны изменения содержания оксида магния и B_2O_3 в конечном шлаке в зависимости от доли сидеритов и борного ангидрида в исходной шихте.

Логико-статистическая модель не позволяет определить распределение бора между металлом и шлаком, поэтому использовали термодинамическое моделирование в программе ИВТАНТЕРМО [11].

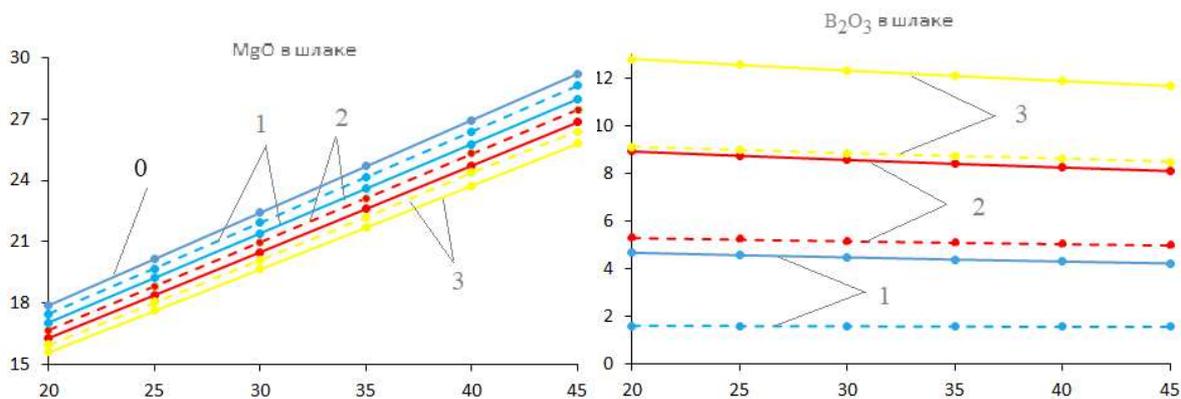


Рисунок 1 – Изменение содержания оксида магния и оксида бора в шлаке в зависимости от доли сидерита в шихте, % (цифры – содержание B_2O_3 в исходной шихте)

В качестве рабочего тела выбрана система: 1 кг металла, содержащего $94,75\%$ Fe , $0,75\%$ Si , $4,5\%$ C и шлак, масса которого менялась в зависимости от доли в исходной рудной части сидерита и оксида бора от 360 до 450 г , содержащий от $31-36\%$ SiO_2 , $19-27\%$ CaO , $8,5-11,5\%$ Al_2O_3 , $4,4-12,8\%$

B_2O_3 (согласно данным расчетов по логико-статистической модели), и аргон. Давление 10^5 Па, температура – 1470 °С. Для упрощения принято, что металлический и оксидный расплавы являются идеальными растворами. Расчеты показали, что независимо от доли сидеритов в шихте при добавке к ней 1, 2, 3 % B_2O_3 в металл переходит 0,36, 0,45, 0,49 % бора соответственно. Содержание B_2O_3 в шлаке уменьшается, а остальных компонентов, в том числе MgO, увеличивается (пунктирные линии рисунок1).

Эффективность применения термодинамического моделирования для определения распределения бора между металлом и шлаком путем расчета равновесного содержания бора в металле и шлаке оценена следующим образом. Путем переплава смеси чистых оксидов в печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана) при температуре 1500-1550 °С получен синтетический шлак состава, %: 35,6 SiO_2 , 21,1 CaO, 25,2 MgO, 9,1 Al_2O_3 , 8,3 B_2O_3 . Металлический сплав, содержащий 4,2 % C и 1,4 % Si, получен путем переплава железа с кремнием и углеродом в печи сопротивления с графитовым нагревателем в контролируемой атмосфере (Ar) при температуре 1550 °С (печь ТВВ). На следующем этапе провели переплав полученного металлического продукта (чугун) с оксидным (шлак) из расчета 40 грамм шлака на 100 грамм чугуна. Состав шихты: чугун – 167,2 г, шлак – 66,8 г. Переплав чугуна и шлака проводили в печи сопротивления с графитовым нагревателем в контролируемой атмосфере (Ar) при температуре 1550 °С (печь ТВВ). В результате получен сплав на основе железа, содержащий 2,8 % C, 2,2 % Si и 0,84 % B, и шлак состава, %: 40,2 SiO_2 , 21,2 CaO, 25,3 MgO, 9,1 Al_2O_3 , 4,1 B_2O_3 . Для сравнения провели термодинамический расчет равновесия рабочего тела того же состава и в тех же условиях. В результате получен металл, содержащий 4,2 % C, 0,2 % Si и 0,6 % B, и шлак состава, %: 41,9 SiO_2 , 21,0 CaO, 25,1 MgO, 9,1 Al_2O_3 , 3,0 B_2O_3 .

Выводы. Сравнительный анализ полученных расчетных и экспериментальных данных показывает близкое содержание бора в металле, определенное теоретически и экспериментально, а также, что восстановление бора вызывает уменьшение его содержания в конечном шлаке, что необходимо учитывать при расчете шихты.

Результаты аналитических расчетов, прогнозирующих параметры доменной плавки, показали, что в результате использования сидеритов для замены части доменного привозного сырья, образуется шлак с большим содержанием оксида магния, что отрицательно скажется на его физико-химических свойствах, а именно: вязкости и температуре кристаллизации. В случае использования разжижающих флюсов и получения жидкоподвижного шлака замена в шихте части привозного сырья на обжиг-магнитный или металлизированный концентрат, изготовленный из сидеритовой руды Бакальского месторождения, позволит снизить себестоимость получаемой продук-

ции. Предполагается, что использование в качестве флюса материалов, содержащих оксид бора позволит получить шлак с необходимыми свойствами.

Список литературы

1. Чернобровин, В. П. Сырьевая безопасность чёрной металлургии России / В. П. Чернобровин // *Пространство и Время*. – 2011. – № 3(5). – С. 111-118.
2. Волков, Ю. В. Стратегия освоения сырьевых ресурсов Урала / Ю. В. Волков, И. В. Соколов, А. А. Смирнов // *Горная Промышленность*. – 2006. – №4. – С. 57-62
3. Волков, Ю. В. Перспективы развития сырьевой базы горно-металлургических предприятий Урала / Ю. В. Волков, О. В. Славиковский, И. В. Соколов, А. А. Смирнов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2007. – № 5. – С. 286-290.
4. Пахомов, В. П. Оценка минерально-сырьевой безопасности УрФО / В. П. Пахомов, А. В. Душин // *Экономика региона*. – 2008. – №3. – С. 129-143.
5. Валиев, Н. Г. Особенности освоения минерально-сырьевой базы на урбанизированных территориях Урала / Н. Г. Валиев, О. В. Славиковский, Ю. О. Славиковская // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2012. – № 6. – С. 344-347.
6. Корнилков, С.В. Железорудные месторождения Приполярного Урала как перспективная сырьевая база уральской металлургии / С. В. Корнилков, В. Д. Кантемиров // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2015. – № 8. – С. 22-28.
7. Юрьев, Б.П. Обоснование необходимости восстановления сидеритовой руды и разработка газовой схемы для получения восстановительного газа / Б. П. Юрьев, В. А. Дудко // *Сталь*. – 2022. – № 1. – С. 2-6.
8. Акбердин, А.А. Физические свойства борсодержащих доменных шлаков / А. А. Акбердин, Г. М. Киреева, А. С. Ким // *Комплексное использование минерального сырья*. – 1996. – №3. – С. 27-31.
9. Wenguo, Liu. Investigation of viscosity and structure of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-BaO-B₂O₃ slag melt / Liu Wenguo, Pang Zhuogang, Wang Jingsong, Zuo Haibin, Xue Qingguo // *Ceramics International*. – 2022. – 48. – P. 17123-17130.
10. Ченцов, А.В. Балансовая логико-статистическая модель доменного процесса / А. В. Ченцов, Ю. А. Чесноков, С. В. Шаврин // – М.: Наука. – 1991. – С. 92.
11. Belov, G. V. Ivtanthermo for windows - database on thermodynamic properties and related software / G. V. Belov, V. S. Iorish, V. S. Yungman // *Calphad*. – 1989. – Vol. 23, – No. 2. – P. 173-180.

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ФЛОТАЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД

Самихов Ш.Р., Курбонов Ш.А., Исмоилова М.С., Сафаров С.Ш.
Институт химии им. В.И. Никитина НАН, г. Душанбе, Таджикистан

Фосфориты широко распространены в мире, однако не часто образуют промышленные месторождения. Но, несмотря на это, их запасы выявлены более чем в 65 странах мира.

Фосфоритами называют осадочные породы, в составе более 18 % пятиоксида фосфора (P_2O_5) в основном в виде минералов фосфата кальция, эти образования описывают производные биосферы и принадлежат к так называемым биокосным системам.

Фосфор относится к числу масштабно известных элементов. Кларк его в земной коре – 0,093 %. В природе не встречается в свободном виде. Главным источником фосфорсодержащего сырья считаются апатитовые и фосфоритовые руды. Для получения минеральных удобрений используется более 90 % всего добываемого фосфатного сырья. Соединения фосфора применяются в химической промышленности, медицине, металлургии и других отраслях народного хозяйства [1, 2].

В природе чаще встречаются ортофосфаты, образующие самостоятельные минералы или изоморфные примеси в алюмосиликатах. Практическое значение имеют основные ортофосфаты кальция группы апатита с общей формулой $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. Апатит как акцессорный минерал обнаруживается во всех интрузивных, многих метаморфических, осадочных и даже эффузивных породах. Он является основным фосфорсодержащим минералом в апатитовых и фосфоритовых рудах. В апатитовых рудах он обычно связан с нефелином, эгирином, диопсидом, ильменитом, сфеном, а также с карбонатами и другими эндогенными минералами. Фосфоритовые руды, представленные осадочными горными породами (глинистыми, песчаными, карбонатными и др.), содержат 30 % и более фосфатов кальция (свыше 12 % P_2O_5). В них обнаружены кварц, халцедон, опал, кальцит, доломит, глауконит и другие минералы. Выделяют пять основных разновидностей апатита, слагающих промышленные фосфорсодержащие руды: фторapatит – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; франколит – $Ca_{10}P_5,2CO_{23,2}F_{1,8}(OH)$; курсит – $Ca_{10}P_4,8Cl, F_2(OH)_{1,2}$; гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; карбонатапатит – $Ca_{10}P_6 CO_{23}(OH)_3$. Фосфорные минералы обладают широким диапазоном замещения всех компонентов.

В Таджикистане всего выявлено и в разной степени изучено около 30 месторождений и проявлений фосфоритов. Достаточно изученными являются фосфориты Каратагского, Хачильерского и Исфаринского место-

рождений. Самым малоизученным фосфоритовым месторождением является Риватское, которое находится на правом берегу р. Зеравшан, напротив г. Пенджикент. Балансом учтено 22 млн. т. руды, прогнозные запасы составляют 60 млн. т. Фосфориты Риватского месторождения в своем составе содержат различные элементы-микроудобрения и представляют собой слабоцементированные легкообогатимые песчаники. Технологическими исследованиями доказана возможность получения из них фосфоритной муки и суперфосфата.

Одной из основных задач, стоящих перед экономикой Таджикистана, является обеспечение сельского хозяйства удобрениями местных сырьевых источников. Этой задаче и посвящена данная работа. Исследования проводились на бедной по содержанию фосфорита руде, а именно на руде Риватского фосфорсодержащего месторождения [3, 4].

Минералогический анализ средней пробы фосфатной руды показал, что в составе руды имеются: кварц-фосфоритовые песчаники желтовато-серого цвета с включением зерен и редких желваков фосфоритов, мелкозернистого кварца и глинистой фракции. Основными фосфатными минералами в пробе является карбонат-фторапатит, диадохит и даллит.

В таблице 1 приведен химический состав руды месторождения Риват.

Таблица 1 – Химический состав фосфоритов Риватского месторождения

№ п/п	Компонент	Массовая доля, %	№ п/п	Компонент	Массовая доля, %
1	SiO ₂	62,35	7	TiO ₂	0,32
2	MgO	1,30	8	CO ₂	2,14
3	Fe ₂ O ₃	1,70	9	MnO ₂	0,12
4	K ₂ O	1,28	10	P ₂ O ₅	5,67
5	Al ₂ O ₃	4,80	11	CaO	11,76
6	K ₂ O ₃	0,41	12	SO ₃	2,45

Одним из методов переработки фосфатных руд является флотационный. Проведенный ситовой анализ дробленной до крупности минус 2 мм руды показал, что нельзя отдать предпочтение по содержанию P₂O₅ какому-нибудь из анализируемых классов, то есть грохочение не позволяет получить готовый концентрат (таблица 2).

В лаборатории обогащения руд Института химии им. В. И. Никитина национальной Академии наук Таджикистан проведены полупромышленные испытания по обогащению фосфоритной руды месторождения Риват.

Испытания проводили на полупромышленной установке производительностью 60 кг/ч. В общей сложности методом флотации было переработано 5000 кг фосфоритной руды. Для удаления глинистых материалов перед флотацией проведены испытания с отмывкой исходной руды в различных режимах. Флотация велась в щелочной среде, создаваемой содой. На основании проведенных предварительных исследований по флотации были установлены следующие условия: тонина помола составила 40-50 % класса

минус 0,063 мм; для создания рН среды использовалась сода из расчета 3 кг/т; для депрессии пустой породы подавалось жидкое стекло в количестве 2,5 кг/т, а в качестве собирателя – олеиновая кислота в количестве 2,5 кг/т совместно с керосином 2,5 кг/т.

Таблица 2 – Распределение фосфатов по классам крупности

Класс	Выход		Содержание P ₂ O ₅ , %	Извлечение P ₂ O ₅ , %
	г	%		
+2,5	10,0	10,0	4,0	6,2
-2,5+1,0	6,0	6,0	4,2	3,9
-1,0+0,63	5,5	5,5	5,7	4,8
-0,63+0,40	7,5	7,5	5,7	6,6
-0,40+0,20	38,7	38,7	6,2	37,0
-0,20+0,1	23,4	23,4	8,4	30,3
-0,1+0,063	3,9	3,9	10,6	6,4
-0,063	5,0	5,0	6,3	4,8
Исх. руда	100,0	100,0	6,5	100,0

Технологическая схема флотации представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема обогащения руды месторождения Риват

При объединении концентратов основной флотации и контрольной с последующей перемелкой, был получен фосфоритный концентрат (фосфоритная мука) с содержанием в нем P_2O_5 от 22 до 24 % и с извлечением 73,8 %.

Список литературы

1. Бойко, В. С. Поисковые признаки: прогнозная оценка на фосфориты меловых и палеогеновых отложений Западного Узбекистана / В. С. Бойко, В. И. Каменский, Ю. П. Журавлёв // Тематический сб.: Геология и вещественный состав неметаллических полезных ископаемых Средней Азии. – Ташкент, 1984. – С. 30-40.
2. Курбонов, Ш. А. Минералогический состав фосфоритных руд месторождений Риват и Каратаг / Ш. А. Курбонов, М. И. Исмоилова, Ходжахон Х., Ш. Р. Самихов, Ф. Рахими // Доклады АН РТ. – 2017. – Т. 60. – №7-8. – С. 349-355.
3. Самихов, Ш. Р. Изучение обогащения фосфатной руды месторождения Риват / Ш. Р. Самихов, З. А. Зинченко, Ш. А. Курбонов, С. Ш. Сафаров, М. С. Исмоилова, Л. Г. Горенкова // Доклады АН РТ. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 190.
4. Курбонов, Ш. А. Флотация фосфоритовой руды с помощью олеиновой кислотой / Ш. А. Курбонов, М. С. Исмоилова, Ш. Р. Самихов // Вестник Таджикского технического университета. Серия Инженерные исследования. – 2019. – № 1 (45). – С. 156-160.

УДК 622.7/669.2.8.21.4

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНО-МЫШЬЯКОВОЙ ЗОЛОСОДЕРЖАЮЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАРОР

Солехова Г.Н., Самихов Ш.Р.

Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан

Основной технологией извлечения благородных металлов из руд коренных месторождений является цианистый процесс, посредством которого добывается до 90 % золота и значительное количество серебра. Однако существует категория так называемых упорных руд, прямое цианирование которых либо вообще невозможно (без применения дополнительных дорогостоящих технологических операций), либо характеризуется низкими показателями извлечения. К числу упорных относятся и медистые золотые руды, месторождения которых достаточно распространены в мире, в том числе в РФ [1, 2].

Особенностью данных руд является то, что медь в них рассматривается не только как попутный ценный компонент, но в еще большей степени как вредная минеральная примесь, осложняющая процесс цианистого выщелачивания золота из-за высокого расхода цианида (2 - 4 кг $NaCN$ на 1 кг меди в руде), трудностей выделения золота из растворов и создаваемых медью дополнительных экологических проблем.

Анализ выполненных исследований руд Тарорского месторождения показывает, что многообразие нерудных и рудных минералов, весьма тонкая вкрапленность сульфидов меди, мышьяка и железа, тесная их взаимопроращаемость, наличие в рудах чрезвычайно тонкого, субмикроскопического золота, связанного с сульфидами и вмещающими породами, и золота, покрытого плёнками оксидов, обуславливает особую упорность руды в отношении извлечения из неё ценных компонентов.

Руда представлена штуфным материалом карбонатной породы, неоднородно минерализованной от мелкой рассеянной вкрапленности в карбонатной массе до сплошных массивных выделений сульфидов. Окислительные процессы развиты весьма неравномерно [2, 3].

В таблице 1 приведены результаты химического и пробирного анализа руды. По результатам химического анализа можно сделать вывод, что руда Тарорского месторождения является золотосодержащей медно-мышьяковой рудой.

Таблица 1 – Химический состав руд месторождения Тарор, %

Компоненты	Массовая доля, %
SiO ₂	32
Al ₂ O ₃	2,6
Na ₂ O	3,2
K ₂ O	2,8
Fe ₂ O ₃	8,2
FeO	2,5
TiO ₂	0,47
MnO	0,14
CaO	1,8
MgO	2,7
As	0,83
Cu	1,3
Au	4,2 г/т
Ag	32,0 г/т

С целью изучения распределения меди по классам крупности руда была подвергнута ситовому анализу (таблица 2). Как видно из таблицы 2, наибольший выход имеет крупный класс –2,0+1,0 мм, его выход составляет 28,1 %. Но по меди обогащены более мелкие классы. В классе минус 0,063 мм содержание меди составляет 2,2 % и в нем сосредоточено 28,6 % металла.

Как показывают анализы, Тарорский флотационный концентрат является сульфидным золото-медно-мышьяковым продуктом с содержанием меди до 1,1 %.

Химический и пробирный анализы Тарорского флотационного концентрата приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Результаты ситового анализа руды

Класс, мм	Выход		Содержание Cu, %	Распределение по классам Cu, %	Суммарное распределение Cu по классам, %
	г	%			
-2,0+1,0	28,1	28,1	0,86	20,2	20,2
-1,0+0,63	14,4	42,5	0,71	8,5	28,7
-0,63+0,315	18,9	61,4	0,82	12,9	41,6
-0,315+0,125	12,7	74,1	1,42	15,1	56,7
-0,125+0,063	10,3	84,4	1,71	14,7	71,4
-0,063	15,6	100,0	2,20	28,6	100,0
Исх. Руда	100		1,30	100,0	

Таблица 3 – Химический и пробирный анализы концентрата

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Cu	3,55	TiO ₂	0,19
Fe	20,99	MnO	0,08
As	7,22	P ₂ O ₅	0,14
S	17,11	CO ₂	16,28
CaO	12,14	Щелочные металлы	0,74
MgO	5,57	Золото, г/т	20,2
SiO ₂	6,10	Серебро, г/т	78,6
Al ₂ O ₃	1,87		

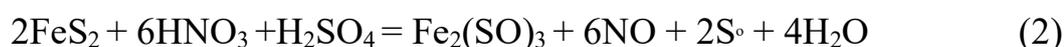
Полученные результаты свидетельствуют о том, что золото мелкое и ассоциируется с сульфидами.

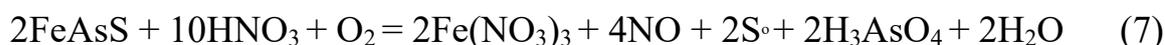
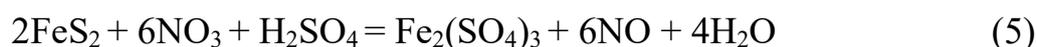
В условиях нашей республики применение азотнокислотной технологии переработки золотомышьяковых концентратов может дать значительный экономический эффект и быть полезной для разработки других мышьяксодержащих руд страны.

Одной из перспективных задач вскрытия упорных золотосульфидных концентратов является гидросульфатирование в растворе азотной кислоты [4].

Азотнокислотный метод позволяет перевести мышьяк, серу и железо в раствор в виде мышьяковистой и серной кислоты, железо в виде нитрата и сульфата железа.

Взаимодействие основных минералов (пирита, арсенопирита и халькопирита) с азотной кислотой может сопровождаться образованием растворимых, тяжелых и газообразных продуктов, что следует из уравнений реакций:





Наиболее вероятны следующие реакции: (1), (2), (4), (6) и (7).

Изучены основные кинетические закономерности азотнокислотного разложения флотационного концентрата месторождения Тарор. Найден оптимальные условия вскрытия золото-медно-мышьяксодержащих концентратов азотной кислотой: концентрация азотной кислоты – 400 г/дм³; продолжительность процесса – 120 мин; соотношение Т:Ж = 1:5.

На основании проведенных исследований предлагается технологическая схема переработки мышьяксодержащей руды месторождения Тарор (рисунок 1). Разработанная схема включает в себя дробление, измельчение руды до 90 % класса минус 0,074 мм, флотацию с получением коллективного концентрата. Концентрат направляется на безавтоклавное азотнокислотное выщелачивание. После выщелачивания концентрат фильтруется и промывается.

Кек выщелачивания, обогащенный благородными металлами, направляется на цианирование, а фильтрат на электролиз для получения из него меди. Раствор после электролиза освобождается от мышьяка с добавлением в него Ca(OH)₂ и Na₂S. Образующийся осадок отправляется в спецотвал, а раствор может служить объектом для получения известкового молока.

Список литературы

1. Лодейщиков, В. М. Аммиачное цианирование медистых золотых руд / В. М. Лодейщиков, О. Д. Хмельницкая, Г. И. Войлошников // Цветные металлы, 2010. – № 8, с. 37-40.
2. Зинченко, З. А. Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З. А. Зинченко, Ш. Р. Самихов // Горный журнал. – 2011. – № 4. – С. 97-98.
3. Самихов, Ш. Р. Технология разработки окисленной золото-, медно-, мышьяксодержащей руды месторождения Тарор / Ш. Р. Самихов, А. Б. Бобохонов, З.А. Зинченко // Вестник Таджикского национального университета. – 2014. – № 1/1 (126). – С. 114-119.
4. Самихов, Ш. Р. Азотнокислотная технология вскрытия упорных золото-, медно-, мышьяковых концентратов месторождения Тарор / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Х.И. Холов // Вестник Таджикского технического университета. – 2016. – № 1. – С. 26-32.



Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки золото-медно-мышьяксодержащей руды месторождения Тарпор

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛОТИРУЕМОСТИ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО ВЕРОЯТНОСТНО-КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Кузнецов В.В., Безверхняя А.Я., Булатова В.С.
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
г. Санкт-Петербург, Россия

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 22-27-00116).*

На сегодняшний день одной из ключевых проблем горной отрасли является необходимость вовлечения в переработку труднообогатимых и бедных руд. Наряду с этим применяемые и разрабатываемые обогатительные технологии должны отвечать все более высоким требованиям по комплексности использования минерального сырья и экологичности промышленных процессов [1]. Однако, внедрение новых технологий, повышающих эффективность обогатительных переделов, сопряжено с трудностью прогнозирования результатов их применения в промышленных условиях. Использование имитационного моделирования процессов сепарации позволяет произвести первичную оценку рентабельности предлагаемых технологий и наметить пути повышения их эффективности. Перспективной областью для имитационного моделирования являются флотационные методы обогащения [2]. Широкий спектр работ посвящен вопросам выбора и обоснования параметров флотационных моделей для описания процессов флотационной сепарации [3-5].

Целью данной работы являлось установление особенностей флотиремости компонентов золотосодержащей сульфидной руды с применением вероятностно-кинетического подхода к моделированию флотации. В основе подхода лежит методика тестирования руды на флотиремость, созданная в рамках проекта «AMIRA P9» [6]. Сущность теста состоит в наработке флотационного концентрата в заданном реагентном режиме с последующей флотацией полученного продукта без применения реагентов и выделением пенного продукта с заданными временными интервалами. В исходной методике на основании интерпретации результатов данных исследований устанавливаются содержания четырех фракций с различными значениями константы удельной скорости флотации. Значения констант рассчитываются как произведение трех показателей: удельной интенсивности аэрации, значения извлечения материала из зоны пульпы в зону пены и показателя флотиремости. Данный показатель определяется отдельно для каждой

фракции и определяется итерационными методами для минимизации невязки между расчетными и экспериментальными значениями извлечения. Особенность вероятностно-кинетического подхода лежит в интерпретации показателя флотуемости как значения отношения вероятности флотационного извлечения компонента в пенный продукт к вероятности флотации быстрофлотуемой фракции. Константа быстрофлотуемой фракции определялась на основании интерпретации кинетики флотации с применением функции гамма-распределения. Для этой модели функция извлечения от времени задается уравнением (1):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt}) f(k) dk, \quad (1)$$

где $\varepsilon(t)$ – значение извлечения компонента в конкретный момент времени t , %, k – значение вероятной константы скорости флотации c^{-1} ; $f(k)$ – функция плотности вероятности распределения значений констант скорости флотации.

Нивелирование расхождений между экспериментальными и теоретическими значениями производилось методом наименьших квадратов. Значение функции плотности распределения значений констант флотации представлено в уравнении (2):

$$f(k) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} k^{\alpha-1} \exp(-\beta * k), \quad (2)$$

где α – параметр, характеризующий эксцесс функции распределения значений констант удельной скорости флотации, β – параметр, характеризующий равномерность распределения значений констант скорости флотации.

Данный метод был опробован в работе [7] для оценки флотуемости медно-никелевых руд.

Кинетически исследования флотации проводились на пневмомеханической флотомашине JK Batch Flotation Test Cell. Анализ химического состава продуктов обогащения производился с применением рентгенофлуоресцентного анализатора «EDX 7000 Shimadzu». Оптико-микроскопические исследования продуктов обогащения производились на лабораторном микроскопе Zeiss Axio Lab.A1.

Оптико-микроскопические исследования продуктов флотационного обогащения состояли в анализе распределения по крупности зерен сульфидных минералов. Контрастность блеска рудных минералов позволила реализовать программный анализ изображений (программа DG Analyzer 1.5). Полученное изображение переводилось в черно-белую гамму. Вкрапления рудных минералов на изображениях представляли белые области. Программа рассчитывала геометрические параметры данных областей и выгружала результат в качестве значений эквивалентных диаметров каждой области. Для устранения ложноположительных объектов применялась заливка замкнутых областей. Представительность получаемых результатов обеспечивалась обработкой 5 снимков разных областей пробы и совместной математической обработкой выделенных объектов.

Объектом исследования являлись технологические пробы золотосодержащей сульфидной руды. Основными рудными минералами пробы являлись пирит и арсенопирит, вследствие чего анализируемыми компонентами были выбраны сера, мышьяк и кремний. Крупность питания флотации составляла 70 % класса минус 74 мкм. Минералы, содержащие серу и мышьяк преимущественно распределены в класс крупности минус 40 мкм, тогда как основная масса силикатных минералов распределена в класс крупности -250+125 мкм. В качестве собирателей были использованы бутиловый ксантогенат калия и дибутилдитиофосфат натрия. В качестве депрессора был использован кукурузный декстрин. В качестве активатора выступал раствор медного купороса. В качестве регулятора среды выступал карбонат натрия. В качестве вспенивателя было использовано сосновое масло.

Результаты исследования флотиремости приведены на рисунке 1.

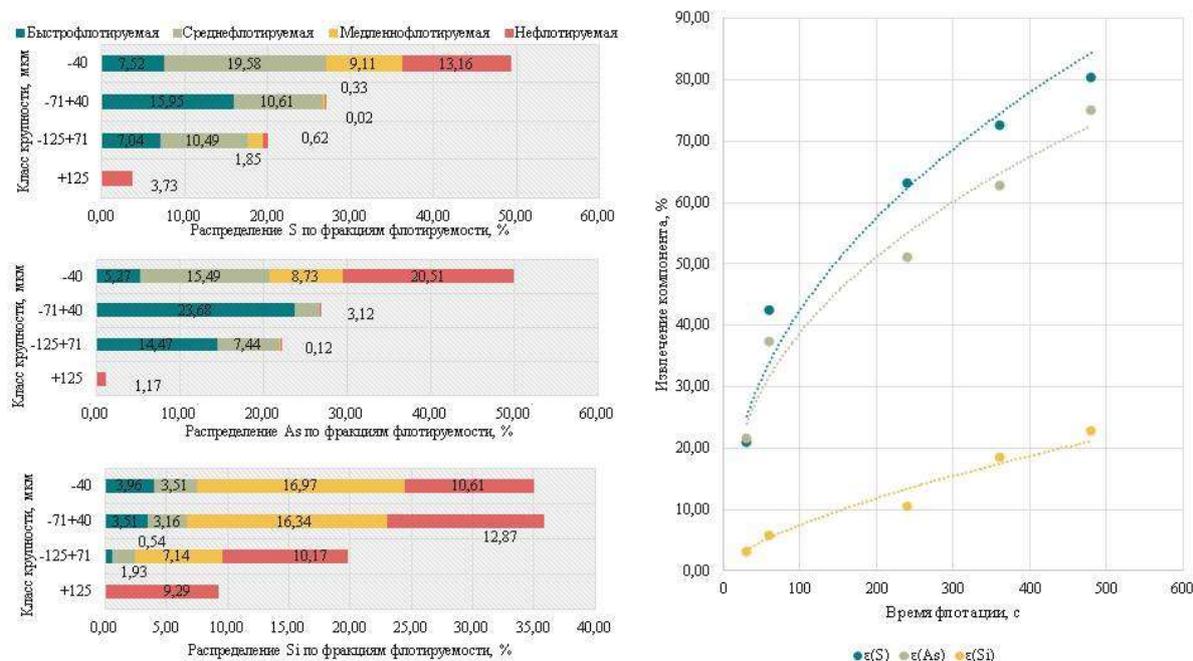


Рисунок 1 – Результаты исследования флотиремости золотосодержащей сульфидной руды

На основании анализа графических данных на рисунке 1 установлено, что кривые кинетики флотации серы и мышьяка в начальный период времени флотации близки по значениям. С увеличением времени флотации суммарные значения извлечения серы становятся выше, чем извлечения мышьяка. Вероятно, это обусловлено тем, что наиболее быстрофлотиремые сростки сульфидных минералов содержат преимущественно арсенопирит, который извлекается в начальный период флотации. Это подтверждается результатами анализа распределения компонентов по флотиремости. По установленным содержаниям фракций флотиремости определено, что наиболее флотоактивные сростки минералов, содержащих серу и мышьяк, преобладают в классе крупности -71+40 мкм. Для данной крупности также

характерна низкая флотированность минералов вмещающей породы. Нефлотированные фракции полезных компонентов сосредоточены в классе крупности минус 40 мкм, что обуславливает основные потери с хвостами. Данные потери, вероятно, связаны с переизмельчением ценных компонентов, что приводит к снижению возможного флотационного извлечения ценного компонента в данном классе крупности при заданном реагентном режиме и типе флотомашины. Относительно высокие содержания медленнофлотировуемых фракций кремния в классах крупности -71+40 мкм и -40 мкм связаны с их тесным сростанием с быстрофлотировуемыми сульфидами.

Результаты оптико-микроскопических исследований продуктов обогащения приведены на рисунке 2.

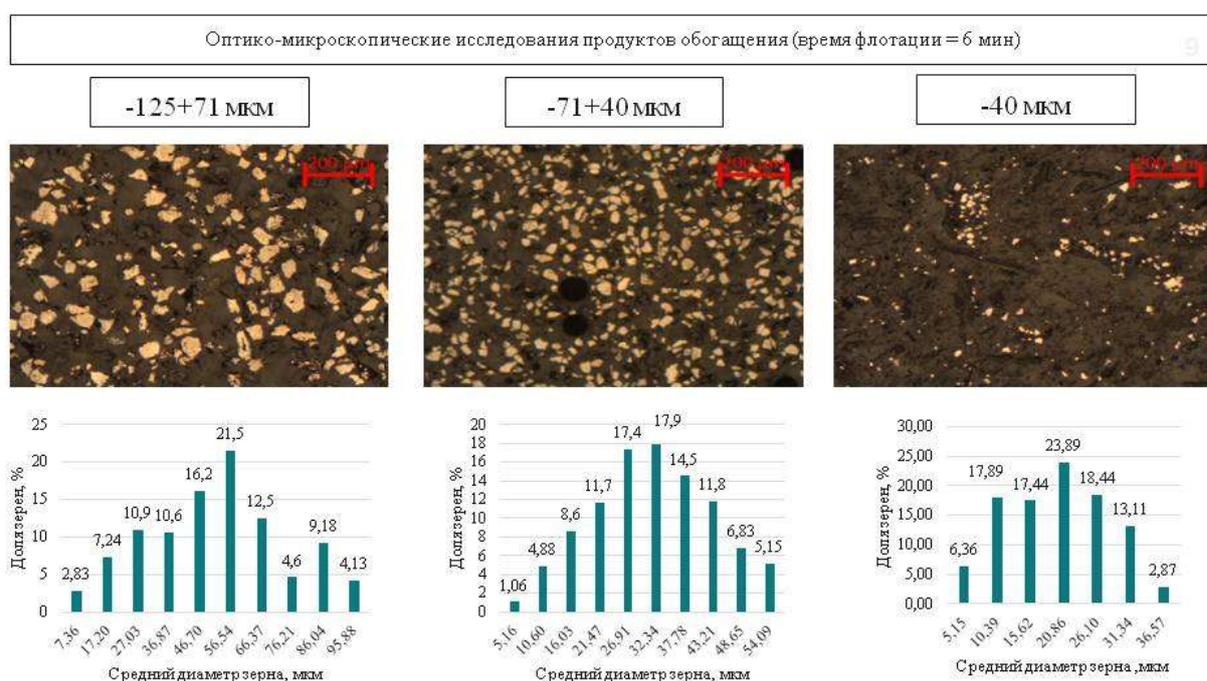


Рисунок 2 – Результаты оптико-микроскопических исследований продуктов флотационного обогащения

Оптико-микроскопические исследования были проведены для флотационного концентрата, наработанного после 6 минут флотации. Диаметр зерен определялся как диаметр круга, эквивалентного по площади анализируемому зерну. Распределения полученных значений диаметров зерен с приемлемой точностью могут быть описаны законами нормального распределения. Установлено, что для классов крупности, которым соответствует наибольшее относительное содержание быстрофлотировуемых сростков сульфидов, наибольшая доля зерен имеет диаметр, составляющий около 58 % от среднего диаметра класса крупности. Для класса минус 40 мкм, где извлекается преимущественно среднефлотировуемая фракция, наибольшая доля зерен имеет диаметр равный 1,043 среднего диаметра класса крупности.

Таким образом, в работе представлены результаты применения комплексного вероятностно-кинетического подхода к определению показателей флотуемости тонковкрапленных сульфидных золотосодержащих руд. Установлены особенности флотуемости отдельных компонентов руды, а также распределения фракций флотуемости по классам крупности. Наибольшее содержание быстрофлотуемых сростков сульфидных минералов соответствует классу крупности -71+40 мкм. Оптико-микроскопические исследования продуктов обогащения показали, что распределение зерен рудных минералов в отдельных классах крупности близко к нормальному распределению.

Список литературы

1. Чантурия, В. А. Инновационные процессы глубокой и экологически безопасной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов / В. А. Чантурия, И. В. Шадрюнова // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения - 2021), Владикавказ, 04–08 ноября 2021 года. – Владикавказ: Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), 2021. – С. 3-8.
2. Gharai, M. Modeling of flotation process—an overview of different approaches / M. Gharai, R. Venugopal // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2016. – Vol. 37. – №. 2. – p. 120-133. – DOI 10.1080/08827508.2015.1115991.
3. Тихонов О. Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1984. 207 с.
4. Николаев, А. А. Исследование фракционной селективности пирита и сфалерита с учетом кинетики их флотации композициями сульфгидрильных собирателей / А. А. Николаев, Со Ту, Б. Е. Горячев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 9. – С. 95-105.
5. Шехирев, Д. В. Методика расчета распределения материала по флотуемости // Обогащение руд. – 2022. – № 4. – С. 28-35. – DOI 10.17580/or.2022.04.05.
6. Alexander, D. J. Rapid estimation of floatability components in industrial flotation plants / D. J. Alexander, R. D. Morrison // Minerals Engineering. – 1998. – Vol. 11. – №. 2. – p. 133-143. – DOI 10.1016/S0892-6875(97)00146-5.
7. Александрова, Т. Н. Исследование влияния ионов жесткости воды на флотуемость медно-никелевых руд / Т. Н. Александрова, В. В. Кузнецов, Е. А. Иванов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 6-1. – С. 263-278. – DOI 10.25018/0236_1493_2022_61_0_263.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЕ ДРОБЛЕНИЕ. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ «РАЗУМ»: РЕЖИМ ИМПОРТООПЕРЕЖЕНИЯ

Ануфриев А.С.¹, Бажин В.Ю.², Лебедик Е.А.²

¹ООО «Лаборатория Инжиниринга», г. Санкт-Петербург, Россия

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
г. Санкт-Петербург, Россия

В условиях глобальной цифровизации и повышения уровня автоматизации отсутствие оперативного управления рудопотоками на протяжении всей цепочки создания продукта снижает рентабельность горно-обогатительных производств, делая их неконкурентоспособными на мировом рынке. Существующие системы контроля и управления материальными потоками имеют большую импортозависимость, что делает актуальным разработку собственных программно-технических решений, которые не будут слепо следовать зарубежным трендам, а играть на опережение, успешно замещая аналоги сегодняшних гегемонов.

Ключевым фактором, влияющим на качество конечного продукта и эффективность производства в целом, в горно-обогатительной промышленности является качество материала. На подавляющем большинстве Российских предприятий отсутствует оперативный контроль материальных потоков (качественного состава, отслеживания запасов и перемещения по переделам) [1]. Так, для достижения максимальной эффективности горно-обогатительного производства необходимо внедрение комплексной интеллектуальной системы управления (ИСУ), направленной на решение следующих задач:

- формирование требуемого гранулометрического состава шихты;
- формирование цифрового потока руды;
- формирование цифрового склада запасов материала.

В основе модуля «Дробление» ИСУ «РАЗУМ» лежит концепция цифрового двойника оборудования, представляющего собой виртуальную имитацию физического агрегата, которая в режиме реального времени отражает состояние своего физического прототипа.

Внедрение концепции цифровых двойников на производстве позволяет решить проблему горизонтальной интеграции (моделирование цифрового потока руды посредством учета временных задержек и контроля за функционированием транспортной системы предприятия). Имитационная модель карты потоков позволяет оценить, как качество готовой продукции предприятия зависит от конкретного передела [2].

Цифровая модель также может быть использована для анализа данных с целью диагностики, прогнозирования и аналитики принятых решений.

Анализ уязвимостей посредством имитационного моделирования конкретного агрегата дает представление о причинах предполагаемых остановок производства.

В разработанной системе управления представлены цифровые двойники ключевых агрегатов процесса обогащения – бункера и дробилки.

Цифровой двойник дробилки входит в подсистему управления гранулометрическим составом шихты. Традиционно, для контроля гранулометрического состава минерального сырья применяются дискретные методы. Однако точечный отбор проб не позволяет оперативно влиять на технологический процесс и избежать колебаний фракционного состава сырья, делая невозможным управление процессом рудоподготовки. Предлагаемое решение проблемы подразумевает контроль гранулометрического состава продукта с помощью подсистемы автоматизированного регулирования ширины разгрузочной щели дробилки [3].

Изменение ширины разгрузочной щели может быть использовано для поддержания постоянной крупности продукта при изменении физико-механических свойств руды. Управление разгрузочной щелью позволяет оптимизировать нагрузку на дробилки путем передачи нагрузки с одной стадии дробления на другую. Расчет щелевого зазора осуществляется на основе цифрового двойника дробилки, баланса масс надрешетного и подрешетного продуктов (учет рециркуляционной нагрузки), а также энергопотребления. При этом учитываются такие возмущающие факторы, как морфология руды и неравномерный износ брони дробилки, поскольку интенсивное изнашивание футеровочной брони приводит к изменению размеров разгрузочной щели в сторону увеличения, повышая крупность конечного продукта [4].

Точная оперативная информация о запасах сырья необходима для эффективного управления производством. ИСУ «РАЗУМ» формирует цифровой бункер путем учета и контроля характеристик сырья в буферных емкостях (сырье может находиться в бункере от 0 до X часов). Непрерывный контроль уровня материала осуществляется с помощью радарных уровней, причем измерение осуществляется в процессе движения. Для обеспечения равномерного заполнения бункера используется большегрузная тележка (ТБР), которая управляется программным модулем. Позиционирование ТБР реализуется с помощью энкодеров и промежуточных концевых выключателей. Таким образом, предлагаемая система позволяет определить временную задержку прохождения руды через бункер с учетом процесса загрузки и выгрузки, а также сформировать массив данных качественных и количественных характеристик руды в бункере.

ИСУ «РАЗУМ» позволяет результативно бороться с узкими местами системы транспортировки руды. «Забивки» воронок, простои и колебания нагрузки на ленточный конвейер приводят к таким нежелательным эффектам, как снижение извлечения и производительности по твердому. Для ор-

ганизации непрерывной подачи шихты на технологическую секцию реализован непрерывный контроль уровня материала на конвейерной ленте, а также организована профилактика «залипаний» с учетом погодных условий с помощью магнито-импульсной установки.

Для достижения максимальной эффективности горно-обогательного производства необходимо внедрение комплексной интеллектуальной системы управления качеством потоков руды посредством решения частных задач, таких как управление и контроль в режиме реального времени гранулометрического состава руды, отслеживание генеалогии шихтопереработки, учет запасов руды [5].

Таким образом, в результате запуска пилотного проекта «Дробление» достигнуты следующие количественные эффекты:

- На 0,35% повысилось производство концентрата;
- На 0,35% уменьшился удельный расход стержней;
- На 7% снижен удельный расход шаров;
- На 98% снизилось количество простоев на переделе обогащения по причине «забивки» разгрузочных воронок;
- На 98% улучшилась стабилизация нагрузки секций обогащения.

Список литературы

1. Каплунов Д.Р., Рыльников А.Г. Обобщение современных подходов к управлению качеством рудопотоков в условиях действующих рудников на всех этапах освоения месторождения // Известия ТулГУ. – 2020. – 4. – С. 40-53.
2. Бажин В.Ю., Власов А.А. Синергетика в электролизе алюминия // Расплавы. – 2010. № 6. С.52-57.
3. Кокорев Д.С., Посмаков Н.П. Применение «Цифровых двойников» в производственных процессах // Colloquium-journal. – 2019. – 26(50). –С. 38-45.
4. Лагунова Ю.А. Обоснование параметров дробильно-измельчительных агрегатов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2000. – 4. – С.79-82.
5. Хакулов В.А. Проектирование технологии формирования и стабилизации качества руд на основе рудосортировки / В.А. Хакулов, О.В. Кононов, В.В. Новиков, В.В. Хакулов, Н.Ф. Сыцевич // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – 9. – С. 60-62.

ОЧИСТКА ОЛОВЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОТ МЫШЬЯКА И СЕРЫ

Трубаков Ю.М.¹, Кольцов В.Ю.¹, Юдина Т.Б.¹,
Муллаходжаев И.И.¹, Терёхин Д.В.²

¹АО «Эльконский ГМК» (АО «Атомредметзолото», ГК «Росатом»), г. Москва, Россия

²АО «Оловянная рудная компания», п. Солнечный, Хабаровский край, Россия

Стандартные технологические схемы металлургической переработки оловянных концентратов включают стадию обжига для удаления вредных примесей (мышьяка и серы), осложняющих последующие операции переработки олова.

Серу и мышьяк удаляют за счёт окисления, термической диссоциации (разложения под действием высоких температур) и сульфидизации (получение мышьяка в виде сульфида) [1-3].

Окислительный обжиг наиболее изученный процесс, широко применяемый в промышленном масштабе для оловянных концентратов, при этом мышьяк и сера возгоняются в виде окислов, а железо переходит в форму Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . Окислительный обжиг обеспечивает высокое извлечение мышьяка и серы, однако в результате этого процесса получается оксид мышьяка (III), являющийся одним из самых токсичных соединений (I класс опасности) [1-3].

Термическое разложение серуммышьяксодержащих материалов наименее изученный процесс, который идёт с образованием металлического мышьяка, а также арсенида и сульфида железа, практически не разлагающихся при повышении температуры вплоть до температуры плавления. Следовательно, ожидать высоких показателей извлечения мышьяка и серы не реально, только сочетание термического разложения и последующего окислительного обжига даёт положительный результат. В настоящее время исследования по термическому разложению не вышли за рамки лабораторных [1-4].

Достаточно серьёзная теоретическая проработка представлена в научных источниках по сульфидизирующему обжигу в окислительной и инертной атмосфере, исследования проведены в лабораторном и укрупнённом масштабе. Основная цель сульфидизирующего обжига, это получение мышьяка в сульфидной, менее токсичной форме (II класс опасности) [5].

Объектом исследований являются оловянные концентраты Правоурмийской обогатительной фабрики, химический состав которых представлен в таблице 1.

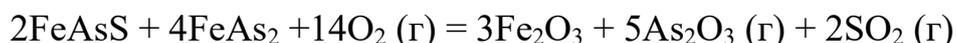
Олово в концентратах представлено касситеритом, как в виде самостоятельных зёрен, так и в виде сростания с сульфидами. Мышьяк представлен арсенопиритом и лёлленгитом.

Таблица 1- Химический состав концентратов

Концентрат	Содержание, %					
	Sn	As	Fe	S	Cu	W
1	55,55	0,97	2,51	0,26	0,16	1,16
2	7,29	18,51	16,17	6,99	3,31	0,14

На примере этих концентратов проведены исследования по трём вариантам обжига, с целью выбора наиболее оптимального.

Окислительный обжиг оловянных концентратов. В процессе окислительного обжига термодинамически вероятно протекание следующей реакции:



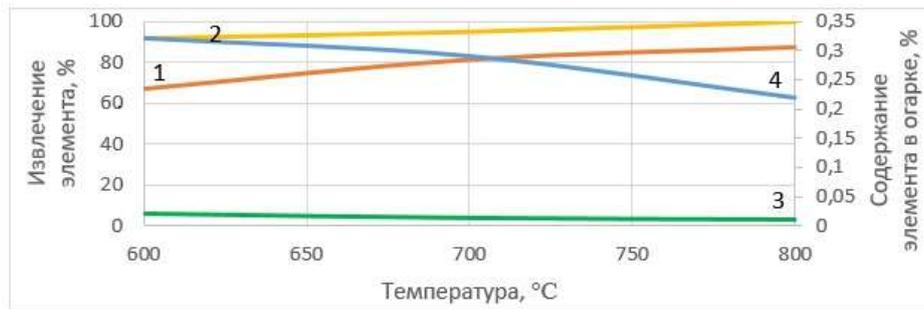
Для проведения исследований создана экспериментальная лабораторная установка, в состав которой входили следующие основные узлы: обжиговой блок и системы газоочистки. Исходный не измельчённый концентрат загружали в реторту, которую помещали в муфельную печь. Движение газов в системе обеспечивал вакуумный насос, поддерживающий заданный расход воздуха 1,0-2,0 дм³/мин. Исследования вели в температурном интервале 600 - 800 °С, выдержка при заданной температуре – 1,0 часа. Огарки и возгоны анализировали на содержание мышьяка и серы. Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

Из графических зависимостей следует, что при окислительном обжиге (730 - 800 °С) мышьяк и сера удаляются практически полностью независимо от их исходного содержания в концентрате.

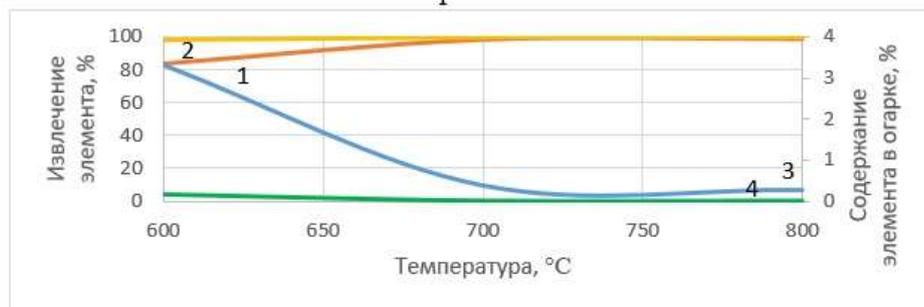
Термическое разложение оловянных концентратов. Анализ процессов, наиболее вероятных в системе с участием арсенопирита и лёлленгита показывает, что при нагревании материала свыше 500 °С без доступа кислорода протекают следующая реакция:



Исследования по термической диссоциации оловянных концентратов проведены на той же лабораторной установке, что и окислительный обжиг, только вместо воздуха в качестве транспортного газа применяли углекислый газ и аргон из баллонов. Исследовали влияние температуры на процесс возгонки мышьяка и серы. Огарки и возгоны анализировали на содержание мышьяка и серы. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.

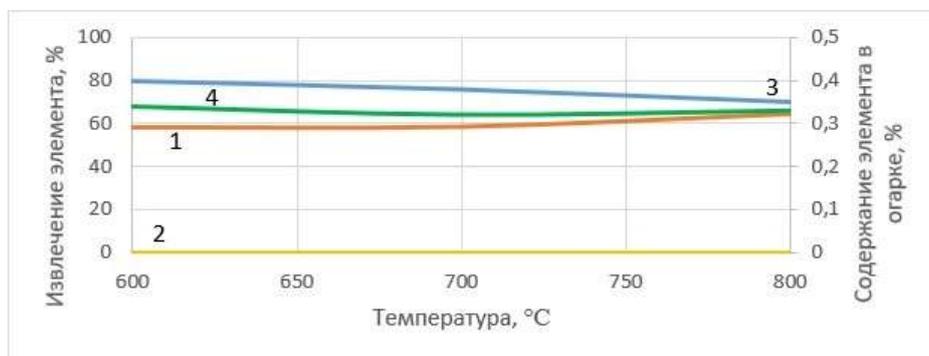


проба 1

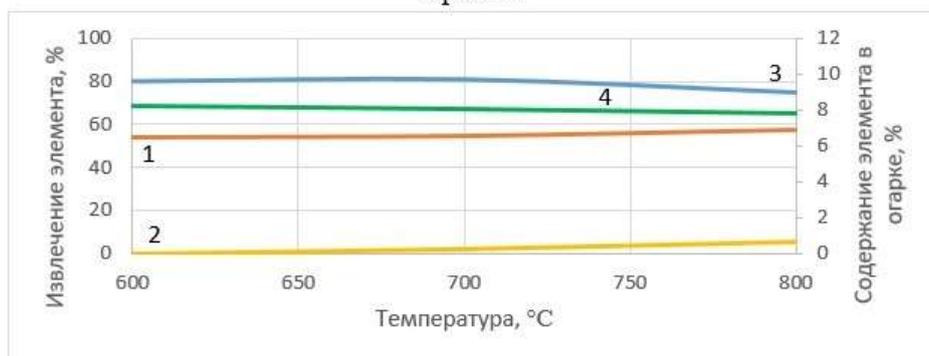


проба 2

Рисунок 1 – Зависимость извлечения мышьяка и серы в газовую фазу и содержания их в огарке от температуры при окислительном обжиге
 1 – извлечение As; 2 – извлечение S; 3 – содержание As; 4 – содержание S



проба 1



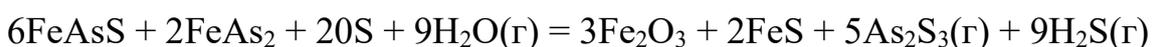
проба 2

Рисунок 2 – Зависимость извлечения мышьяка и серы в газовую фазу и содержания их в огарке от температуры при термическом разложении
 1 – извлечение As; 2 – извлечение S; 3 – содержание As; 4 – содержание S

Из графических зависимостей следует, что при термическом разложении концентратов не зависимо от исходного содержания серы она вся остаётся в огарке в виде сульфида железа, мышьяк возгоняется максимально на 55 – 60 %, остальное количество остаётся в огарке в виде арсенида железа. Мышьяк переходит в газовую фазу в виде As₄.

Сульфидизирующий обжиг. Сульфидизирующий обжиг проводили в шахтной печи, в качестве транспортного газа применяли пары воды и углекислый газ.

Термодинамические расчёты показали, вероятность протекания следующей реакции в бескислородной среде:



Концентраты предварительно измельчали шихтовали с сульфидизатором (сера) и гранулировали для последующего обжига. Обжиг гранул проводили в вертикальной кварцевой реторте, помещённой в рабочую зону шахтной печи, туда же подавался перегретый пар.

Исследования проводили в том же температурном интервале, что и предыдущие эксперименты. Результаты представлены на рисунке 3.

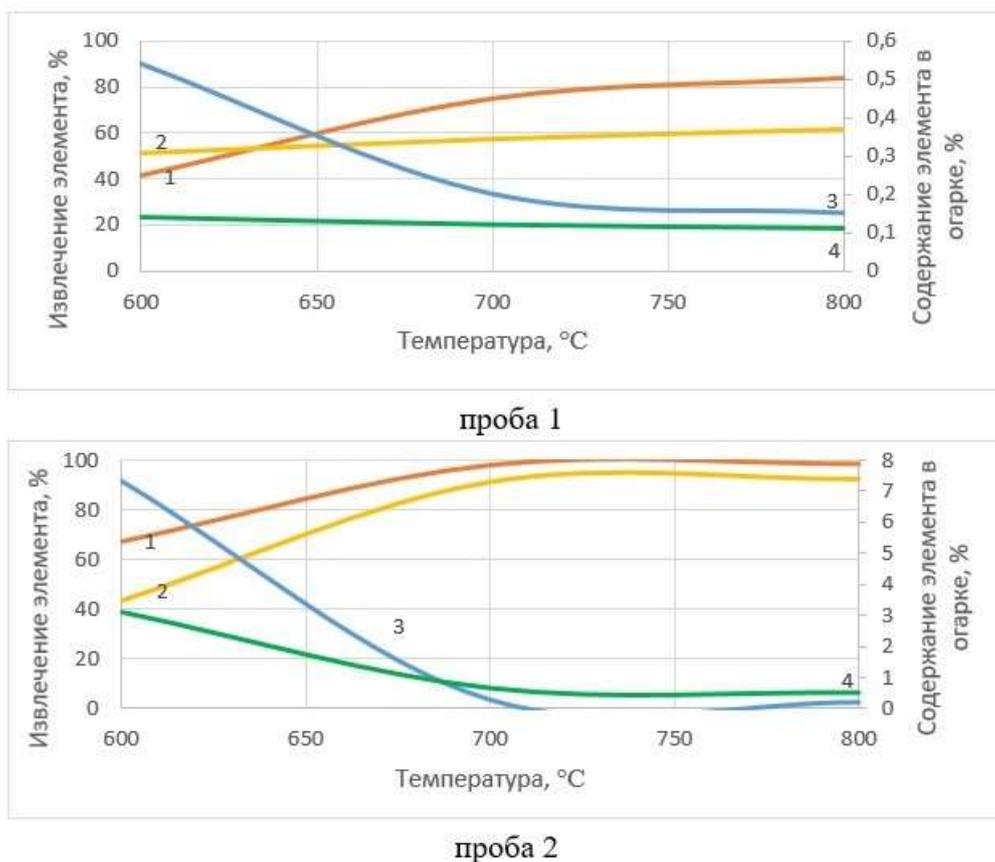


Рисунок 3 – Зависимость извлечения мышьяка и серы в газовую фазу и содержания их в огарке от температуры при сульфидизирующем обжиге
 1 – извлечение As; 2 – извлечение S; 3 – содержание As; 4 – содержание S

Из графических зависимостей следует, что мышьяк извлекается в газовую фазу практически полностью в виде сульфида мышьяка, а незначительное количество серы остаётся в огарке.

Проведённые исследования показали высокую эффективность окислительного и сульфидизирующего обжига, с точки зрения удаления вредных примесей не зависимо от их исходного содержания в концентрате. Предварительные расчёты показали, что применение сульфидизирующего обжига для концентратов с содержанием мышьяка менее пяти процентов экономически не целесообразно, так как этот процесс требует предварительной подготовки (измельчение, шихтование, грануляция, сушка гранул). Сульфидизирующий обжиг можно рекомендовать для концентратов с высоким содержанием мышьяка, так как все затраты на предварительную подготовку окупаются за счёт снижения затрат на захоронение опасных отходов (As_2O_3).

Список литературы

- 1 Лебедев, И.С. Комплексная металлургия олова / И.С. Лебедев, В.Е. Дьяков, А.Н. Теревенин – Новосибирск: ИД Новосибирский писатель, 2004. – 548 с.
- 2 Набойченко, С.С. Мышьяк в цветной металлургии / С.С. Набойченко, С.В. Мамяченков, С.В. Карелов – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 240 с.
- 3 Рцхиладзе, В.Г. Мышьяк / В.Г. Рцхиладзе – М.: Металлургия, 1969. – 187 с.
- 4 Копылов, Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский; под общ. ред. Г.А. Толстикова. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.
- 5 Исабаев, С.М. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений / С.М. Исабаев, А.С. Пашинкин, Э.Г. Мильке, М.И. Жамбеков – Алма-Ата: Наука, 1986. – 184 с.

К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Трубаков Ю.М., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б., Крылова О.К.

АО «Эльконский ГМК» (АО «Атомредметзолото», ГК «Росатом»), г. Москва, Россия

Одним из стратегических редких металлов, без которых невозможно успешное развитие предприятий отечественной промышленности и Госкорпорации «Росатом», является цирконий, включённый в перечень, определённый Распоряжением Правительства РФ от 30.08.2022 N 2473-р «Об основных видах стратегического минерального сырья».

Основным источником циркония являются следующие минералы: циркон, бадделеит, эвдиалит.

В России находится 17 месторождений циркония, запасы (категории А+В+С₁) составляют 2,3 млн т ZrO_2 , доля в мировых запасах составляет 6%

(по состоянию на 01.01.2021 г.). По мнению аналитиков, запасов вполне достаточно для удовлетворения запросов промышленности страны [1].

АО «Ковдорский ГОК» – единственный в РФ добывает и перерабатывает цирконийсодержащую руду одноимённого месторождения с получением бадделеитового концентрата (не менее 99% ZrO_2 в соответствии с ТУ 1762-003-00186759-2000), который практически полностью экспортируется.

Производителями циркониевой продукции является АО «Чепецкий механический завод», входящий в структуру АО «ТВЭЛ» ГК «Росатом» (металл и продукция из него, диоксид циркония разных марок и изделия на его основе, карбонат циркония основной), ПАО «Ключевский ферросплавный завод» (ферросиликоцирконий), АО «НПО «Южуралинструмент» (абразивная продукция), АО «Подольскогнеупор», АО «Щербинский завод электроплавляемых огнеупоров», АО «Боровичский комбинат огнеупоров» (огнеупорная продукция) и др. Предприятия работают на привозном сырье, поставщики – Украина, Нидерланды, США и др. [1,2,3].

Для снижения зависимости от поставок импортного сырья в России подготавливаются к эксплуатации два месторождения циркония: Зашихинское, Иркутская область (этап освоения – проектирование) и Туганское, Томская область (этап освоения – строительство).

Проект освоения Зашихинского месторождения циркон-пирохлор-колумбитовых руд реализует компания ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЬЯНС». Производительность карьера составит 1 млн т в год руды. Планируется обогащение по гравитационно-магнитной схеме с получением 6 800 т колумбитового и 7 000 т цирконового концентратов (марок ЦрК-1 – 50,0% ZrO_2+HfO_2 и ЦрК-2 – 45,0% ZrO_2+HfO_2 , содержание TR_2O_3 – 0,03-0,05%, ТУ 07.29.19-002-56660257-2017), создание химико-металлургического завода (ХМЗ) по переработке колумбитового концентрата гидрометаллургическим способом (сернокислотно-фторидная схема) с получением оксидов тантала, ниобия для реализации на внутреннем рынке. Проектная мощность ХМЗ составляет Ta_2O_5 - 180 т/год, Nb_2O_5 – 2400 т/год. В дальнейшем, ХМЗ будет расширен с целью переработки цирконового концентрата с получением диоксида циркония и выделения из обоих концентратов суммарных оксидов редкоземельных металлов.

На сайте предприятия (www.columbite.ru) указано, что разработана и опробована в опытно-промышленном масштабе технология обогащения руды Зашихинского месторождения. Подготовлен технологический регламент для проектирования обогатительной фабрики. В ГКЗ Роснедра РФ утверждены ТЭО постоянных кондиций и запасы Зашихинского месторождения. На месторождении проведены необходимые для начала проектирования комплексные инженерные изыскания: инженерно-геологические, инженерно-геодезические, инженерно-гидрометеорологические, инженерно-экологические, инженерно-геотехнические. Разработана и согласована с ЦКР-ТПИ Роснедра

проектная документация «Технический проект разработки Зашихинского редкометалльного месторождения».

АО «Атомредметзолото» выполняет проекты по производству стратегических редких металлов для нужд Госкорпорации «Росатом» и других российских предприятий. Один из возможных - получение соединений циркония из цирконового концентрата. Источник сырья – ильменит-цирконовое месторождение Туганское (Томская обл.), разрабатываемое АО Туганский горнообогатительный комбинат «Ильменит», часть акций которого принадлежит АО «Атомредметзолото». Доля Туганского месторождения на 01 января 2021 года в балансовых запасах ZrO_2 России — 8,1%. Проектная мощность I очереди обогатительной фабрики, составляет 575 тысяч тонн руды в год, продукция – кварцевые и стекольные пески, а также 3,3 тысячи тонн цирконового концентрата (65,0% ZrO_2 , ТУ 07.29.19-009-58914756-2020), 11,4 тысяч тонн ильменитового концентрата и 800 тонн рутилового концентрата. Полная мощность предприятия составит 7,475 млн тонн. Потребность страны оценивается в цирконовом концентрате – 8 тысяч тонн/год, но может вырасти до 20 тысяч тонн/год [1].

В ближайшие годы АО «Туганский ГОК «Ильменит» может стать единственным отечественным производителем цирконового концентрата – сырья для производства продуктов более высокого передела (оксиды, оксихлорид циркония и др.), необходимых для развития российской промышленности.

Общеизвестные технологические способы получения соединений циркония из цирконового концентрата включают следующие стадии: разложение концентрата (сплавление с едким натром, содой, фторидами натрия/аммония; кремнефторидом калия; спекание с оксидами или карбонатами щелочноземельных металлов), водное и/или кислотное (соляной, серной кислотами) выщелачивание сплава/спёка; выделение соединений циркония (ионообменные процессы, гидролитическое осаждение); получение товарных продуктов – соединений циркония (оксихлорид циркония (ОХЦ) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, сернокислые соли циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, оксинитрат циркония, оксиды циркония, соединения гафния и др.). Способ хлорирования и карбидизации используются для получения четырёххлористого циркония.

Характеристика различных технологических схем производства циркония [4] представлена в таблице.

Одним из важных соединений циркония является оксихлорид циркония (ОХЦ), который используется для получения многих циркониевых продуктов. Основные мощности по его производству находятся в Китае [5], крупнейшими производителями ОХЦ на мировом рынке являются компании Guangtong Chemical, KINGAN Hi-Tech, Shenhua Group, Billions Chemical.

Технология получения ОХЦ состоит из следующих стадий: сплавление цирконового концентрата с едким натром; водное и солянокислотное выщелачивание сплава; выделение ОХЦ газообразным хлористым водородом; получение товарного оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). Как показано в таблице,

способ имеет ряд недостатков. В последние годы в Китае правительство уже сточило экологические нормы.

Таблица – Характеристики различных технологических схем производства циркония

Наименование схемы, характеристики	Особенности
Фторидно-перекристаллизационно-электролизная (фторидная) Промышленно освоена на ОАО «ЧМЗ», Россия. Выпускает цирконий с содержанием гафния до 0,01 %, выход годного 58%. Продукт – диоксид циркония, металлический цирконий	<ul style="list-style-type: none"> - высокие циркуляционные нагрузки; - низкий выход годного, высокая себестоимость; - громоздкость аппаратного оформления, большой расход реагентов и энергоресурсов; - большое количество жидких отходов; - энергетически не сбалансирована.
Щелочно-экстракционно-электролизная Отработана в опытно-промышленном масштабе по отдельным узлам, Россия	<ul style="list-style-type: none"> - необходимость проведения НИОКР по очистке растворов от кремния и следов органики; - необходимость утилизации азотнокислых растворов; - энергетически не сбалансирована; - возможно комплексное использование сырья.
Щелочно-экстракционно-магнетермическая Проведены лабораторные исследования, Россия	<ul style="list-style-type: none"> - необходимость проведения НИОКР; - необходимость утилизации азотнокислых растворов; - трудности при обескремнивании с помощью коагулянта; - большое количество сбросных вод; - энергетически не сбалансирована; - возможно комплексное использование сырья.
Хлоридно-экстракционно-дистиляционно-магнетермическая Промышленно освоена во Франции. Содержание гафния – 0,005 %. Выход годного – 90 %. Продукт – цирконий металлический	<ul style="list-style-type: none"> - не отработана технология переработки металлических отходов; - энергетически сбалансирована; - возможно комплексное использование сырья.
Щелочно-солянокислотная- перекристаллизационная Промышленно освоено в Китае. Продукт – оксихлорид циркония.	<ul style="list-style-type: none"> - большое количество жидких отходов; - отсутствие системы газоочистки; - использование угля в качестве теплоносителя для печей при спекании.

Загрязнения от процесса производства ОХЦ в КНР в основном представляют собой щелочные сточные воды, отходящие газы, содержащие HCl, силикатный осадок.

Основные мероприятия, направленные на улучшение экологической обстановки промышленной зоны:

- перевод оборудования на природный газ вместо угля;
- установка оборудования для очистки отходящих газов;
- утилизация твёрдых отходов (силикатного осадка);
- установка системы автоматического контроля для регистрации выбросов.

Возможно появление проблемы радиоактивных отходов, особенно с учетом того, что будущие поставки цирконового концентрата, вероятно, будут содержать более высокую долю урана и тория. Годовая эффективная доза, получаемая работником химической промышленности, обычно составляет менее 1 мЗв. Однако из-за возможности достижения этого уровня, а также из-за потенциального воздействия на население отходов, содержащих радионуклиды, вполне вероятно, что эти промышленные установки потребуют регистрации [6].

Учитывая опыт работы крупных китайских компаний по получению оксихлорида циркония и в плане развития переработки цирконового концентрата, получаемого на Туганском ГОК, предложена технология, включающая аналогичные операции: спекание со щёлочью, солянокислота выщелачивание, выделение кристаллов ОХЦ перекристаллизацией.

Кольцов В.Ю. с сотрудниками провели исследования по уточнению основных технологических показателей процесса спекания (температура от 300 до 750⁰С, расход щелочи от 100 до 190% масс к содержанию циркона, продолжительности проведения процесса от 20 до 90 минут), испытания по спеканию цирконового концентрата со щёлочью на укрупнённой установке, в состав которой входила трубчатая вращающаяся печь производительностью 5 кг/час, теплоноситель – топочные газы, температура процесса 700-750⁰С. Процесс, проведённый в данных условиях обеспечил получение спека с необходимыми характеристиками, вскрытие циркона до 99%. Планируется продолжение НИОКР в части разработки технических приёмов стадии шихтовки цирконового концентрата с NaOH, технологических приёмов, обеспечивающих экологическую безопасность схемы. Ожидаемые результаты исследований позволят определить оптимальные параметры извлечения циркония и гафния, экстракционной очистки от гафния с получением химических соединений требуемого качества (степени чистоты).

Создание отечественного производства позволит отказаться от импорта цирконового концентрата и снизить зависимость от зарубежных поставок соединений циркония.

Список литературы

1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году: Государственный доклад / под ред. Е.И. Петрова, Д.Д. Тетенькина. / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Федеральное Агентство по недропользованию (Роснедра). – М., 2021 г. – С. 319-330.
2. Загайнов, С.В. Циркон: состояние и перспективы развития российского рынка / С.В. Загайнов, О.Е. Рейнбах // Социально-экономические явления и процессы. – 2016. -

Т. 11, №12. – С. 44-50.

3. Импорт руд и концентратов циркониевых в Россию – статистика за 2020 год (statimex.ru). Режим доступа: <https://statimex.ru/statistic/261510/import/202001-202012/world/RU>. – Загл. с экрана.

4. Меньшиков, И.Ф. Оценка и анализ перспектив развития производства циркония / И.Ф. Меньшиков, О.О. Скрябин // Экономика и промышленность. – 2009. - №2. – С. 22-24.

5. Белоусова, Е.Б. Тенденции мирового рынка цирконового концентрата // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2020. - №6 (174). – С. 77-79.

6. SELBY, J.H. The industrial uses of zircon and zirconia and radiological consequences of these uses. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V) Proceedings of an international symposium, Seville, Spain, 19–22 March 2007 / IAEA, Vienna, 2008. – P. 103-104.

УДК 622.793

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ОБВОДНЕННЫХ ОТХОДОВ АПАТИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ОРГАНИЗАЦИИ ПРИРОДОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Артемьев А.В. Митрофанова Г.В.

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

В процессе переработки сырья на обогатительных фабриках образуются большие объемы сточных вод, загрязненных механическими примесями, водорастворимыми солями минералов и флотационными реагентами. Такие стоки запрещено без дополнительной очистки сбрасывать в водоемы, что предопределяет включение в технологический процесс технологии оборотного водоснабжения. В практике работы обогатительных фабрик, оборотное водоснабжение чаще всего осуществляется с помощью внешнего хвостохранилища, в котором осветление вод происходит под действием гравитационных сил. При этом способе водоподготовки требуется строительство и эксплуатация сложной и дорогой гидротехнической системы, а для достижения равновесия процессов, протекающих в хвостохранилище - значительное время и объемы пруда отстойника.

Развитие горно-добывающей отрасли промышленности требует на современном этапе активного решения вопросов повышения экологической безопасности и снижения негативной нагрузки со стороны обогатительных предприятий. Вовлечение в технологический процесс различных жидких отходов обогатительного производства после их предварительной очистки на территории фабрики представляет большой интерес для горнопромышленных предприятий. С одной стороны, это уменьшает потребности предприятия в использовании чистой воды, что выгодно с экономической

точки зрения, с другой снижает количество сбрасываемых в хвостохранилище объемов загрязненной воды.

На обогатительных фабриках образуются несколько видов производственных сточных вод: технологические хвосты, производственные стоки вспомогательных операций, стоки мокрой газоочистки и смывные воды. При объединении указанных выше стоков образуются отвальные хвосты, направляемые для очистки в хвостохранилище. Наиболее перспективным объектом, с точки зрения возврата в технологический процесс, является вода из операций сгущения и фильтрации. Эти отходы наиболее загрязнены и изъятие их из общего объема отвальных хвостов позволит снизить концентрацию примесей в хвостохранилище. Также обводненные отходы операций сгущения не используются для других целей. Так, например, стоки из операции газоочистки имеют за счет утилизации тепла повышенную температуру и в зимнее время используются для подогрева флотационной пульпы. Однако, при быстром возврате в технологический процесс сливов сгустителей, без отстаивания в хвостохранилище, в воде происходит накопление растворенных ионов, взвешенных частиц и реагентов, используемых в предшествующих операциях [1, 2].

Традиционно, очистка от тонких частиц минералов, остающихся в сливах сгустителей, предполагает использование коагулянтов или флокулянтов. В качестве коагулянтов, как правило, используют соли поливалентных металлов, однако, применение неорганических электролитов нежелательно, если планируется использование очищенной воды во флотационном процессе.

Более рациональным вариантом является использование органических реагентов-флокулянтов, к преимуществам которых относятся высокая растворимость в водном растворе, высокая эффективность при низкой дозировке и получение больших, прочных и стабильных хлопьев [3]. Наиболее востребованными являются полиакриламидные реагенты, различающиеся знаком заряда, степенью ионности и молекулярной массой [1,3]. В работе рассмотрены полиакриламидные флокулянты фирмы SNF (Франция) катионного (FO-4700) и анионного (AN-956) типа, отличающиеся различной степенью ионности.

Электроповерхностные свойства тонкодисперсных частиц играют определяющую роль в процессах стабилизации или разрушения дисперсных систем. Оценка таких свойств позволяет оценить взаимодействие с дисперсными частицами различных флокулянтов и неорганических веществ, содержащихся в загрязненной воде.

Как показали ранее проведенные исследования, основным минералом, загрязняющим технологические стоки обогатительных фабрик, перерабатывающих апатит-нефелиновые руды, является апатит [4].

Для оценки и описания поверхностных свойств минерала, обуславливающих его взаимодействие с реагентами, принято использовать значение

и знак электрокинетического потенциала (ξ -потенциал). Анализ имеющихся литературных данных показывает большой разброс данных, характеризующих поверхностные свойства апатита. Так, точка нулевого заряда, в которой ξ -потенциал меняет знак на «-», для апатита у разных авторов лежит в диапазоне рН от 1,0 до 8,7 [5,6,7], Таким образом, в области рН флотационной пульпы ($\text{pH} \geq 9,0$), поверхность апатита заряжена отрицательно и взаимодействие с ней катионных флокулянтов, согласно теории ДЛФО, должно быть предпочтительнее.

Этот вывод подтверждается результатами оценки адсорбции катионного и анионного флокулянтов на поверхности апатита в кислой и щелочной области рН (рис. 1).

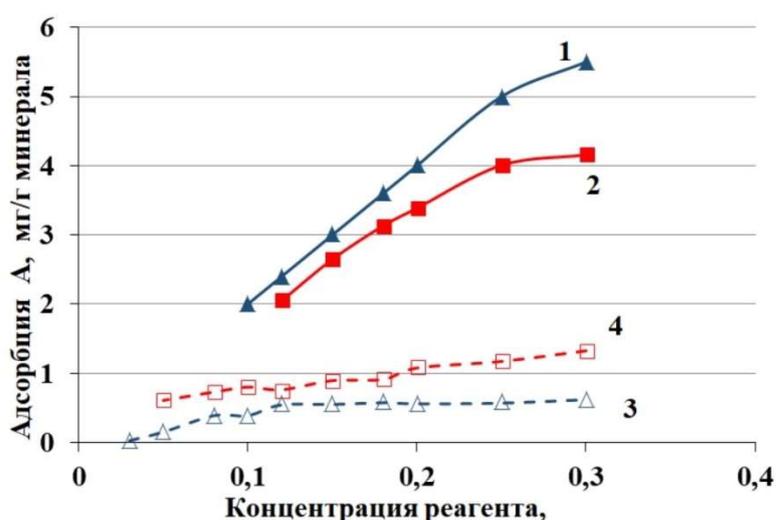


Рисунок 1 – Адсорбция флокулянтов на апатите:

1 – AN-956 ($\text{pH}=6$); 2 – FO-4700 ($\text{pH}=9,5$); 3 – AN-956 ($\text{pH}=9,5$); 4 – FO-4700 ($\text{pH}=4$)

Измерение адсорбции проводили при $\text{pH}=9,5$ и при естественных рН растворов флокулянтов. Результаты показывают, что в случае, когда реагент закрепляется на поверхности минерала, имеющей противоположный заряд, за счет электростатического взаимодействия (рисунок 1, кривые 1 и 2) адсорбция в значительной мере превышает адсорбцию тех же флокулянтов при рН, когда поверхность и реагент имеют заряд одного знака (рисунок 1, кривые 3 и 4). Полученные данные хорошо коррелируют с кривыми зависимости вязкости полиакриламидов от рН, полученными в работе [4]. Анионный реагент в кислой области рН, а катионный в щелочном диапазоне находятся в ионизированном состоянии, т.е. в состоянии, наиболее благоприятном для связывания тонких частиц в флокулы.

Известно, что поверхность апатита химически неоднородна и характеризуется наличием как основных, так и кислотных центров. Потенциалобразующими по отношению к поверхности апатита в водной среде являются ионы H^+ , OH^- и CO_3^{2-} , что позволило провести оценку кислотно-основных

свойств апатита посредством определения изоионной точки минерала и его суспензионного эффекта. Величина суспензионного эффекта вычисляется как разница между рН исходной суспензии минерала в воде и рН фильтрата, полученного после отделения твердой фазы. Изменение рН обусловлено специфической адсорбцией потенциалобразующих ионов, в результате которой поверхность минерала приобретает положительный или отрицательный заряд.

Ранее проведенные исследования кислотно-основных свойств апатита [4] и анализ литературных данных [8,9] показали, что ионный состав жидкой фазы оказывает существенное влияние на положение изоионной точки, поэтому измерение проводили с использованием прокипяченной дистиллированной воды, свободной от карбонатных ионов. Зависимости суспензионного эффекта (СЭ) апатита от рН, приведены на рис. 2.

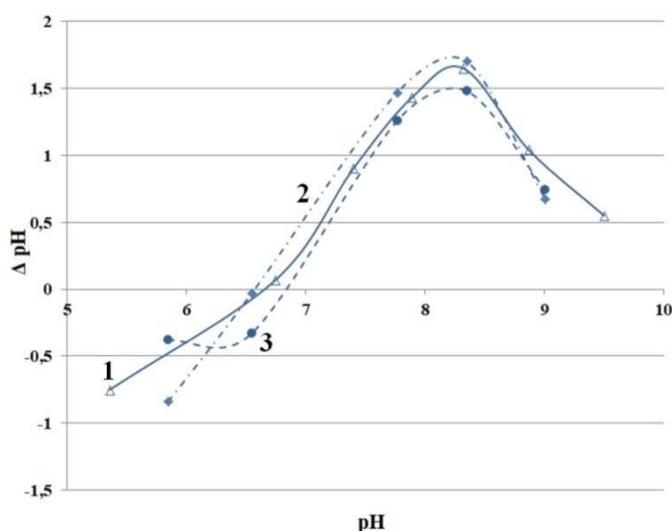


Рисунок 2 – Суспензионный эффект апатита (1) в присутствии флоккулянтов AN-956 (2) и FO-4700 (3)

Расположение изоионной точки ($pH_{иит}=6,7$) показывает, что поверхность апатита в дистиллированной воде характеризуется приблизительно равным количеством кислотных и основных центров, $pH_{иит} = 6,7$. В щелочной области $pH \geq 9$ суспензионный эффект положительный, что говорит о связывании гидроксидных ионов, в результате которого поверхность апатита заряжается отрицательно.

Оценка суспензионного эффекта апатита в присутствии флоккулянтов показала, что положительное значение суспензионного эффекта в щелочной области увеличивается и изоионная точка минерала под влиянием анионного флоккулянта сдвигается в сторону меньших значений рН. В присутствии катионного реагента наблюдается обратная зависимость: в результате закрепления на минералах анионного реагента происходит большее связывание OH^- -ионов с твердой фазой и при этом снижается количество основных центров на поверхности.

Выполненными ранее исследованиями показано [4], что и другие вносимые в процессе обогащения реагенты также значительно уменьшают количество ОН-групп на поверхности апатита, создавая более благоприятные условия для эффективного применения анионного полиакриламидного флокулянта. Использование оптимального реагентного режима позволит успешно осуществлять технологию частичного замкнутого водооборота и снизить содержание отрицательно влияющих на процесс флотационного выделения апатита компонентов. Полученную в результате очистки воду можно будет вовлекать в производственный процесс, исключив ее из объема перекачиваемых в хвостохранилище стоков.

Внедрение такой технологии позволит сократить площади, занимаемые отходами производства, тем самым снизит экологическую нагрузку на окружающую среду. Общий объем перекачиваемой пульпы на действующих обогатительных фабриках в зависимости от производительности может достигать 20000 м³/ч., например, объемы слива сгустителя апатитового концентрата, который может быть исключен из совокупности перекачиваемых отходов, составляют 300 и 800 м³/ч для ОФ «Олений Ручей» АО «СЗФК» и АНОФ-3 АО «Апатит» соответственно. Внедрение технологии частичного внутрифабричного водооборота позволит сократить объем транспортируемой в хвостохранилище пульпы от 5 до 8 %.

Список литературы

1. Кареев Н. Н. Суханов Г.С. Пути оптимизации решений по обогатительным фабрикам и сооружениям внутрифабричного водооборота // Водочистка, №1, 2022. С. 16-22
2. Бауман А.В. Проблемные вопросы проектирования схем сгущения и водооборота обогатительных фабрик // Обогащение руд. 2016. № 3 (363) С. 58-62. DOI:
3. Zhu Z., Xiong X., Liang C., Zhao M. On the flocculation and settling characteristics of low- and high-concentration sediment suspensions: effects of particle concentration and salinity conditions. Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25, p. 14226–14243. DOI: 10.1007/s11356-018-1668-0
4. Артемьев А.В., Митрофанова Г.В. Использование анионного флокулянта в процессе подготовки оборотной воды для флотации апатит-нефелиновых руд // Вестник МГТУ. 2020. Т. 23, № 2. С. 150–159. DOI: 10.21443/1560-9278-2020-23-2-150-159
5. Shashikant K., Santosh A., Sandeep C. et al. Revisiting zeta potential, the key feature of interfacial phenomena, with applications and recent advancements. ChemistrySelect. 2022. Vol.7(1). pp. 1-40 DOI: 10.1002/slct.202103084
6. Li S., Leroy P., Heberling, F. et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. Journal of Colloid and Interface Science. 2016. Vol. 468, p. 262–275. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.01.075
7. Ruan Y., Zhang Z., Luo H. et al. Effects of Metal Ions on the Flotation of Apatite, Dolomite and Quartz. Minerals. 2018. Vol.8(4). pp. 141-152. DOI: org/10.3390/min8040141
8. Гарафутдинова М.А., Колобов Ю.Р., Гребцова Е.А., Колобова Е.Г. Электрокинетические характеристики нативного и кремний-замещенного гидроксипатита // Научные ведомости Белгородского Государственного Университета. 2012. №23 (142). С. 117-121.

9. Skwarek E., Janusz W. The Influence of Carbonate Ions on the Structure of the Electrical Double Layer at the Interface of Hydroxyapatite/Electrolyte Solution. Materials science. 2016. Vol. 22, №. 2. p. 174-178. DOI:10.5755/j01.ms.22.2.7817

УДК 66.061.34;622.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПЕСКОВ РЕКИ НАЛЕДНАЯ (НОРИЛЬСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ РАЙОН)

Латюк Е.С., Горячев А.А.

Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН,
г. Апатиты, Россия

Работа выполнена в рамках тем НИР 122022400109-7 и 122022400093-9.

В настоящее время остро стоит вопрос истощения запасов никелевых и медно-никелевых руд, которые можно перерабатывать традиционными способами обогащения и с помощью металлургии. Техногенные источники сырья, такие как отходы добычи руд, обогащения, металлургического передела и хвосты флотации начинают рассматриваться как существенный резерв цветных и благородных металлов для укрепления минерально-сырьевой базы и увеличения выпуска товарной продукции. Это приводит к поиску альтернативных технологических подходов, которые позволят рентабельно извлекать цветные и благородные металлы из данного вида сырья. Гидрометаллургические подходы могут рассматриваться как оптимальный способ переработки и обогащения для таких объектов. Применение технологий, основанных на биовыщелачивании, успешно используются для извлечения цветных металлов и золота из сульфидных руд, концентратов, а также техногенных отходов [1-3].

Целью данной работы было изучение возможности извлечения никеля и меди из техногенных песков. Объектом исследования являлись пески месторождения Верхнее реки Наледная (Норильский промышленный район) крупностью <0.1 мм. Содержание металлов в исходном образце (%): Ni – 0.32, Cu – 0.22.

Продуктивная толща месторождения представлена техногенными по происхождению материала и флювиально-аллювиальными по способу образования отложениями, поступающими в долину водотока за счет смыва поверхностными и паводковыми водами хвостов обогащения продуктов и пылей Малого металлургического и Никелевого заводов, потери современного металлургического производства. Таким образом, залежь представлена современными техногенно-аллювиальными отложениями.

Были запущены лабораторные эксперименты по выщелачиванию техногенных песков в дистиллированной воде. Исследовали разный температурный режим (20, 40, 60, 80 °С), интенсивность перемешивания (0, 250, 500 мин⁻¹) и продолжительность опыта (15, 60, 180 мин). Выщелачивание в подогретой воде осуществляли на водяной бане LT-4, перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки MV-6. Кроме этого, исследовали возможность применения бактерий. Бיוвыщелачивание вели в колбах со 100 мл минеральной среды и 1 г песков на термостатируемой качалке в течение 7 суток при температуре 30°С с интенсивностью перемешивания 200 мин⁻¹. Колбы инокулировали штаммом *At. ferrivorans*, начальная численность составила 6×10^7 кл/мл.

Определение значения рН, Eh продуктивных растворов проводили на иономере И-160МИ. Концентрации ионов никеля, меди и железа в продуктивных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ПНД Ф 14.1:2:4.140-98). По концентрации меди и никеля в жидкой фазе рассчитывали степень выщелачивания металлов.

На рис. 1 представлено извлечение никеля в процессе водного выщелачивания техногенных песков при различной температуре, скорости перемешивания и продолжительности опыта.

Без перемешивания и подогрева раствора за 15 минут эксперимента из песков было извлечено 11,7 % никеля, увеличение продолжительности опыта до 180 минут привело к росту извлечения до 14,3 %. Повышение температуры осуществления процесса способствует значительному повышению лишь при увеличении продолжительности взаимодействия до 180 минут (рисунок 1, а). Увеличение продолжительности выщелачивания свыше 180 минут не приводило к существенному повышению извлечения никеля. Перемешивание раствора с интенсивностью 250 мин⁻¹ позволяет сократить время выщелачивания до 60 минут, температуру – до 40 °С, при данных параметрах в раствор извлекается 16,9 % никеля (рис. 1, б). Увеличение интенсивности перемешивания до 500 мин⁻¹ приводит к значительному извлечению никеля лишь при температуре 80 °С, в раствор после 180 минут взаимодействия было извлечено 22,4 % (рис. 1, в). Таким образом, значительная часть никеля интенсивно выщелачивается водой. Это, вероятно, связано с тем, что никель находится в песках в легкорастворимой форме, его извлечение также может быть связано с активизированной на стадии измельчения руды в обогательном процессе поверхностью сульфидных минералов, в частности – пирротина (Fe_{1-x}S), в состав которого никель входит в виде изоморфной примеси.

Извлечение меди представлено на рис. 2.

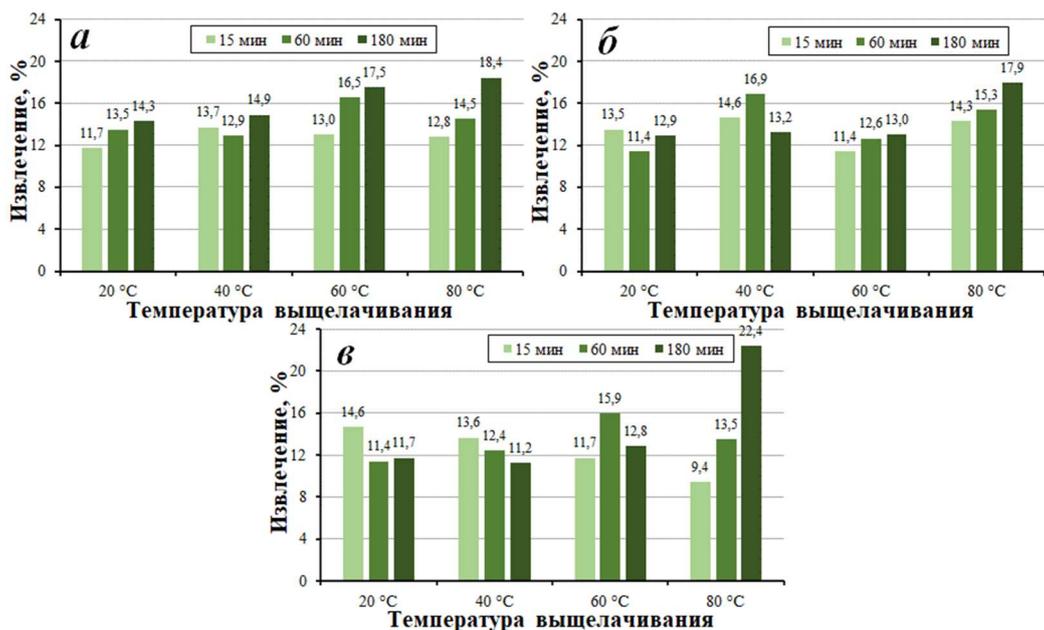


Рисунок 1 – Извлечение никеля из техногенных песков:
а – без перемешивания,
 при перемешивании с интенсивностью *б* – 250 мин⁻¹, *в* – 500 мин⁻¹

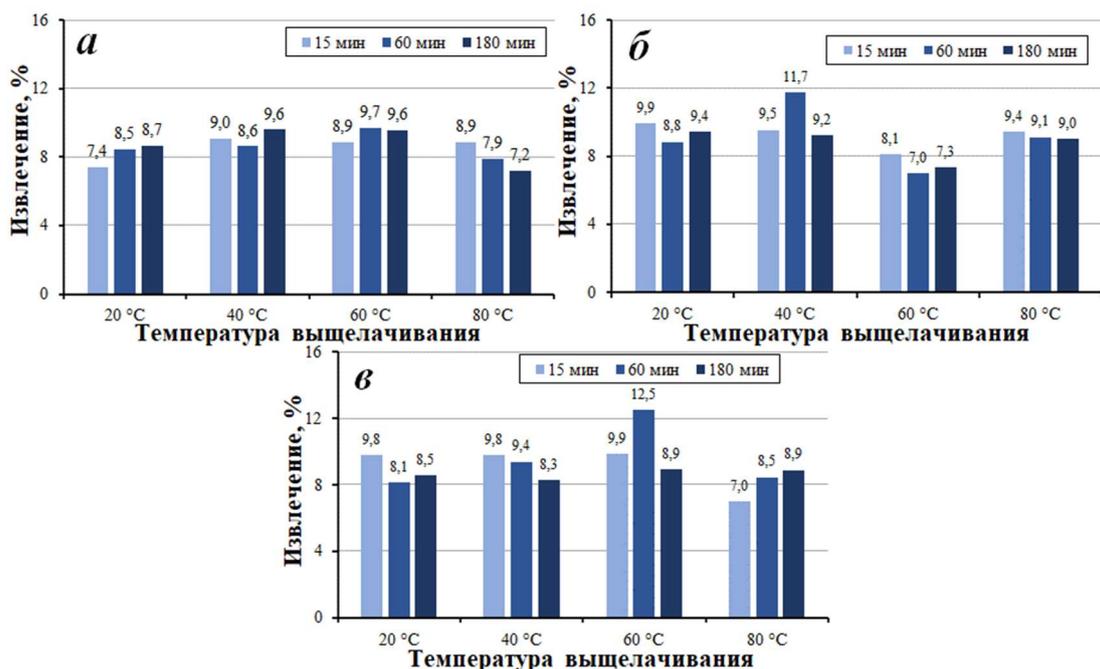


Рисунок 2 – Извлечение меди из техногенных песков:
а – без перемешивания,
 при перемешивании с интенсивностью *б* – 250 мин⁻¹, *в* – 500 мин⁻¹

По сравнению с никелем извлечение меди было значительно ниже. Без перемешивания раствора при температуре 60 °C за 60 минут взаимодействия было извлечено 9,7 % (рис 2, *а*). В случае меди перемешивание раствора играло более значительную роль, при схожих температуре и времени

взаимодействия медь извлекалась интенсивнее при выщелачивании с перемешиванием. Перемешивание с интенсивностью 250 мин^{-1} при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ позволило за 60 минут взаимодействия извлечь 11,7 % меди (рис 2, б). Повышение интенсивности перемешивания до 500 мин^{-1} позволило достичь извлечения 12,5% за 60 минут взаимодействия при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, в).

Результаты биовыщелачивания представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Концентрация ионов металлов в продуктивных растворах биовыщелачивания при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и степень извлечения меди и никеля после 7 суток выщелачивания

Колбы	Концентрация, г/л				Извлечение, %		Численность кл/мл
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu	Ni	
1	4,1	0	0,010	0,019	38,8	47,6	9×10^7
2	4,1	0	0,011	0,020	39,8	50,7	14×10^7
среднее	4,1	0	0,0105	0,0195	39,3	49,1	11×10^7
Контроль	0	0	0,005	0,008	20,3	19,8	-

Бактериальное выщелачивание в колбах за 7 дней позволило извлечь 39,3 % Cu и 49,1 % Ni. При этом в контрольном варианте в раствор перешло 20,3 % Cu и 19,8 % Ni.

Параметры растворов представлены на рис. 3. В процессе выщелачивания отмечается снижение pH как в варианте с бактериями, так и в стерильном контроле, и возрастают значения Eh с 434 до 603 мВ в варианте с бактериями и с 378 до 566 мВ в контроле.

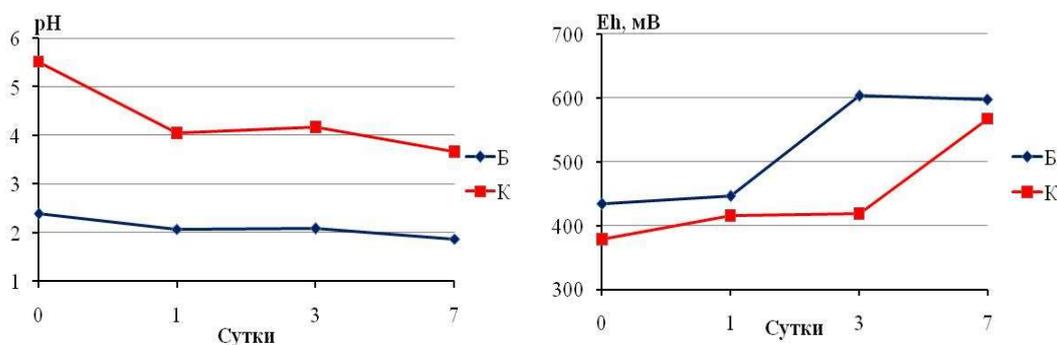


Рисунок 3 – Изменения параметров среды в процессе биовыщелачивания:
Б – вариант с бактериями, К – контроль

Результаты данной работы показывают, что водное выщелачивание в подогретой воде при постоянном перемешивании позволяет извлекать 22,4 % никеля и 12,5 % меди. Для дальнейшего повышения извлечения металлов требуется вскрытие зерен сульфидных минералов. Результаты, полученные в стерильном контроле, продемонстрировали, что микробная активность существенно влияет на выщелачивание компонентов из исследуемого образца. А повышение температуры до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивание с интенсив-

ностью 250 мин^{-1} в течение 60 минут являются оптимальными технологическими параметрами для водного выщелачивания никеля и меди из техногенных песков.

Список литературы

1. Johnson, D. B. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials [Text] / D. B. Johnson // Current Opinion in Biotechnology. – 2014. – V. 30. – P. 24–31.
2. Булаев, А.Г. Биовыщелачивание цветных металлов из отходов обогащения [Текст] / А.Г. Булаев, В.С. Меламуд // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 12-1 (78). – С. 63-71.
3. Anjum, F. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale [Text] / F. Anjum, M. Shahid, A. Akcil // Hydrometallurgy. – 2012. – V. 117. – P. 1-12.

622.7.09

ЗАКРЫТИЕ БАЛАНСА МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Юдин Е.В., Сапунов Р.В.

Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

По данным опробования продуктов и весового учета на предприятии составляют технологический баланс металлов. Баланс металлов отражает работу предприятия и его отдельных переделов за установленное время: смену, сутки, декаду, месяц, квартал, год. Баланс металлов составляют по результатам анализа методами «мокрой химии», который выполняют длительное время в течении суток и более.

Для управления технологическим процессом предприятия используют рентгеноспектральный анализ (далее - РСА), который позволяет оперативно определять состав продуктов, но подвержен более высокой случайной погрешности. Связано это с тем что, основной аналитический параметр в РСА n_A - интенсивность рентгеновской флуоресценции зависит не только от C_A - содержания определяемого элемента, но и от элементного состава матрицы и степени гетерогенности пробы. В наибольшей степени матричные эффекты при РСА определяются поглощением возбуждающего первичного излучения и самого флуоресцентного излучения в матрице пробы [1]. Эффективным решением учета матричных влияний является использование модифицированного способа стандарта-фона (далее - МССФ). Суть которого заключается в использовании в качестве внутреннего стандарта некогерентно рассеянной характеристической линии рентгеновской трубки $n_{\text{нк}}$ исправленную на постоянную величину n_0 , а также учет мешающих элементов с краями поглощения между аналитической линией и внутренним стандартом $n_{\text{нк}}$ формула расчета содержаний имеет вид:

$$C_A = \frac{n_A}{n_{\text{нк}} - n_0} \times \frac{1}{R_1^0 + a_A n_A + \sum_M b_M n_M + b_{\text{нк}} n_{\text{нк}} + d_{\text{нк}} n_{\text{нк}}^2 + d_A n_A^2 + \sum_M d_M n_M^2} \quad (1)$$

где n_M – интенсивности линий мешающих элементов. Величина R_1^0 и другие коэффициенты $b_{нк}$, $d_{нк}$, d_A , d_M в дополнительных членах постоянные рассчитанные эмпирически [2]. В отличие от обычных эмпирических уравнений, составляемых индивидуально для каждого исследуемого продукта, уравнение (1) можно построить для всего диапазона анализируемых продуктов и определяемых содержаний. Применение алгоритма МССФ дает возможность избавиться от многочисленных уравнений связи для отдельных продуктов и существенно повысить достоверность РСА.

В Заполярном филиале Норильского никеля разработан порядок предусматривающий сличение расчетных средневзвешенных результатов РСА с результатами химического анализа средневзвешенной пробы за период формирования декадных проб. Порядок действует в двух направлениях:

- контроль качества формирования балансовых проб;
- контроль достоверности расчётных средневзвешенных значений содержания меди, никеля и кобальта в балансовых продуктах, рассчитанных по результатам РСА технологических проб.

Техническая отчетность составляется каждую декаду. Для обеспечения наличия результатов анализа к заседанию балансовой комиссии смещают формирование декад, первую декадную пробу формируют с 28 числа месяца, предшествующего отчётному, по 7 число отчётного месяца включительно, вторую декаду – с 8 по 17 число отчётного месяца включительно, третьей декады – с 18 по 27 число отчётного месяца включительно.

Выполнение анализа проб технологических продуктов, переформирование проб балансовых продуктов и выполнение повторного анализа контрольных и переформированных проб осуществляют в соответствии с порядком, представленным рисунке 1.

При сравнении расчётного средневзвешенного значения массовой доли определяемого элемента по результатам оперативного анализа $X_{расч.}$, с результатами анализа пробы, полученными в лаборатории оперативного контроля $X_{РСА}$, в качестве норматива контроля К1, используют значение погрешности Δ при реализации контрольной методики анализа, соответствующее массовой доле определяемого элемента в пробе.

При сравнении расчётного средневзвешенного значения массовой доли определяемого элемента по результатам оперативного анализа $X_{расч.}$, с результатами анализа пробы, полученными контрольной методикой анализа $X_{хим.}$ в качестве норматива контроля К2 используют значение, рассчитанное по формуле $K2 = 0,84 \times \Delta$. где Δ – характеристика погрешности результатов анализа контрольной методики анализа, соответствующей массовой доле элемента в пробе.

При проведении работ по оценке достоверности результатов анализа при превышении норматива контроля К2 после проведения анализа контрольной пробы осуществляют анализ вновь сформированных средневзвешенных балансовых проб «без смещений» контрольной методикой. При этом, пробы

за первую и вторую декады формируют за соответствующие отчётные периоды «без смещения», а пробы за третью декаду формируют на последнее число отчётного месяца. Техническая отчетность корректируется по результатам анализа контрольной методики за отчетный период без смещения.

Точность или правильность характеризуется степенью близости среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному или принятому опорному значению [2]. Поэтому за счет большого количества анализируемых проб среднее расчетное значение, полученное по результатам РСА ближе к истинному.

С целью уменьшения риска получения неудовлетворительных результатов рабочих измерений, допускается определять показатели качества результатов анализа установленных в контрольной методике расчетным способом, умножая соответствующий показатель качества методики анализа на коэффициент, равный 0,84 [3].

В таблице 1 представлены результаты работы по оценке достоверности результатов РСА за один год. Проведение контроля формирования проб РСА позволяет оперативно выявить несоответствие и своевременно переформировать балансовый продукт. По результатам сравнительного анализа декадных проб производится анализ работы градуировочных характеристик РСА, что позволяет своевременно выяснить и устранить причину отклонения $X_{\text{расч.}}$ от результата полученного контрольной методикой анализа $X_{\text{хим.}}$

Применение системы выполнения работ по оценке достоверности результатов РСА проб сырья и балансовых продуктов позволяет:

- сократить сроки закрытия технической отчетности с высоким уровнем сходимости результатов РСА и химического анализа;
- производить расчет за любой период.

Список литературы

1. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии геохимии/ Бахтиаров А.В., Л., Недра, 1985, с. 32.
2. Макарова Т.А., Бахтиаров А.В., Зайцев В.А. Способ рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава вещества. Патент № 2240543.2004 РФ // Б. и. 2004. № 32
3. ГОСТ Р ИСО 5721-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
4. РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

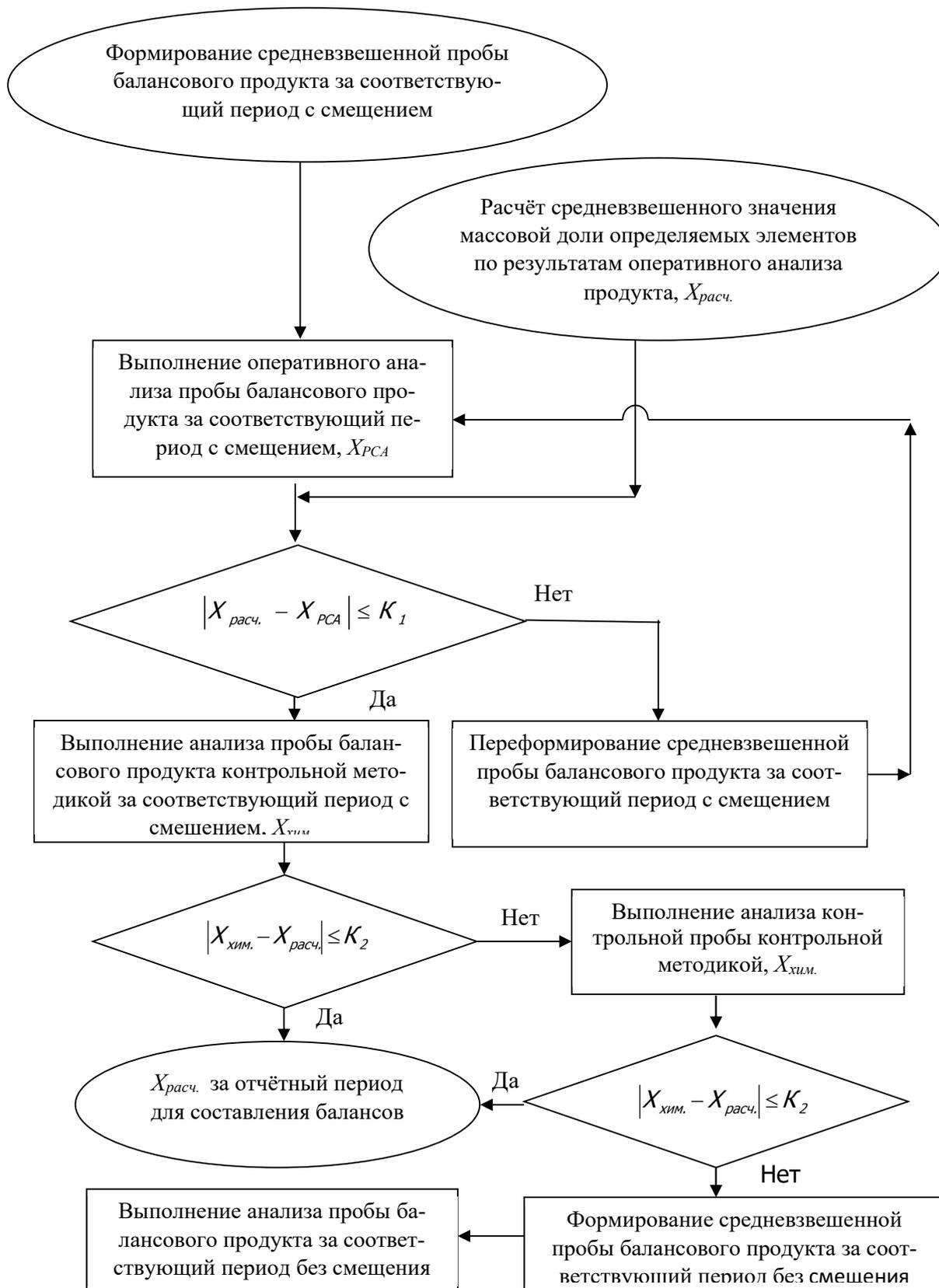


Рисунок 1 – Блок-схема проведения оценки достоверности результатов анализа проб, используемых для формирования технической отчётности за отчётный период

Таблица 1 – Контроль достоверности результатов РСА

Показатели точности титриметрического йодометрического метода						
Диапазон измерений	показатель точности Δл			0,84*Δл		
16,40-30,50	0,18			0,15		
отчетный период	Cu					
	РСА	РСА _{расч.}	РСА _{расч.} - РСА	X/A	РСА _{расч.} - X/A	РСА - X/A
1 декада января	29,01	28,98	-0,03	28,96	0,02	0,05
2 декада января	29,41	29,37	-0,04	29,27	0,10	0,14
3 декада января	28,38	28,84	0,46			
3 декада января	28,74	28,84	0,10	28,92	-0,08	-0,18
1 декада февраля	29,07	29,03	-0,04	29,17	-0,14	-0,10
2 декада февраля	28,86	28,73	-0,13	28,72	0,01	0,14
3 декада февраля	28,02	28,13	0,11	28,00	0,13	0,02
1 декада марта	27,41	27,40	-0,01	27,31	0,09	0,10
2 декада марта	28,48	28,47	-0,01	28,54	-0,07	-0,06
3 декада марта	29,01	28,92	-0,09	28,94	-0,02	0,07
1 декада апреля	28,62	28,59	-0,03	28,60	-0,01	0,02
2 декада апреля	28,15	28,14	-0,01	28,21	-0,07	-0,06
3 декада апреля	28,38	28,40	0,02	28,36	0,04	0,02
1 декада мая	28,40	28,42	0,02	28,45	-0,03	-0,05
2 декада мая	28,50	28,45	-0,05	28,41	0,04	0,09
3 декада мая	28,22	28,12	-0,10	28,23	-0,11	-0,01
1 декада июня	28,26	28,23	-0,03	28,17	0,06	0,09
2 декада июня	28,49	28,43	-0,06	28,52	-0,09	-0,03
3 декада июня	28,29	28,21	-0,08	28,16	0,05	0,13
1 декада июля	28,84	28,83	-0,01	28,79	0,04	0,05
2 декада июля	28,61	28,57	-0,04	28,62	-0,05	-0,01
3 декада июля	28,71	28,67	-0,04	28,71	-0,04	0,00
1 декада августа	28,02	28,16	0,14	28,15	0,01	-0,13
2 декада августа	27,65	27,62	-0,03	27,58	0,04	0,07
3 декада августа	27,58	27,54	-0,04	27,57	-0,03	0,01
1 декада сентября	27,37	27,52	0,15	27,41	0,11	-0,04
2 декада сентября	27,89	27,87	-0,02	27,78	0,09	0,11
3 декада сентября	28,75	28,77	0,02	28,66	0,11	0,09
1 декада октября	28,20	28,28	0,08	28,21	0,07	-0,01
2 декада октября	28,10	28,15	0,05	28,13	0,02	-0,03
3 декада октября	28,08	28,07	-0,01	28,15	-0,08	-0,07
1 декада ноября	27,81	27,76	-0,05	27,76	0,00	0,05
2 декада ноября	27,82	27,79	-0,03	27,74	0,05	0,08
3 декада ноября	27,73	27,75	0,02	27,74	0,01	-0,01
1 декада декабря	27,91	27,93	0,02	28,04	-0,11	-0,13
2 декада декабря	27,62	27,59	-0,03	27,58	0,01	0,04
3 декада декабря	28,37	28,32	-0,05	28,39	-0,07	-0,02

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ОСНОВЕ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКУ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Морозов Ю.П., Бекчурина Е.А., Хамидулин И.Х.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Существующие технологии разработки месторождений полезных ископаемых характеризуются огромными объемами перемещения горной массы и размещением на поверхности вскрышных пород. В России горнодобывающими производствами накоплены десятки миллиардов тонн отходов, при этом ежегодно образуется более 3 млрд т отвалов горных пород [1]. Значительное количество отвалов вскрышных пород предприятий цветной металлургии находится в Уральском регионе. Изыскание возможностей вовлечения в переработку вскрышных пород является важной экологической задачей.

В информационно-технических справочниках по наилучшим доступным технологиям предусмотрено использование вскрышных и вмещающих пород для доизвлечения ценных основных и сопутствующих компонентов; производства строительных материалов; проведения рекультивационных работ, в том числе для производства материалов для рекультивации [2].

Использование вскрышных и вмещающих пород при ликвидации горных выработок рассматривается как одна из стадий технической рекультивации [1]. При этом могут быть использованы только отходы IV и V классов опасности. Закладка вскрышных пород в выработанное пространство, помимо исключения негативного воздействия этих отходов на окружающую среду, позволяет ограничить влияние на данные отходы природных факторов и создать подземные техногенные месторождения, которую могут в будущем быть переработаны геотехнологией [3].

Одним из основных направлений использования образующихся вскрышных пород является производство щебня. Например, на Учалинском ГОКе из пород вскрыши выделяют скальные разности с целью получения фракционированного строительного щебня. Налажен выпуск щебня строительного фракций 5-20 мм, 20-40 мм. Также производимый на Учалинском ГОКе из вскрышных пород щебень используется для изготовления закладочных смесей [4].

Складированные на земной поверхности и длительно хранящиеся вскрышные породы горных предприятий цветной металлургии подвержены значительным химическим и физическим изменениям. В процессе их хранения происходит окисление сульфидных минералов. Установлено, что после 15-20 лет под воздействием кислорода воздуха и атмосферных осадков

в отвалах вскрышных пород окисляется до 70 % сульфидов [5]. Под воздействием природных факторов формируются подотвальные кислые воды, содержащие большое количество ионов железа, меди, цинка и других металлов. Такие изменения накладывают ограничение на использование и переработку лежалых вскрышных пород традиционными методами обогащения полезных ископаемых.

Сброс подотвальных вод приводит к загрязнению рек, которое прослеживается в течение десятков лет.

Минералогическим и химическим анализами различных отвалов вскрышных пород предприятий цветной металлургии установлено, что вскрышные породы содержат большое количество силикатов, золото, серебро, в незначительных количествах медь и цинк. Например, отвалы вскрышных пород на руднике III интернационала наряду с медью и цинком содержат 0,5 г/т Au, 13,8 г/т Ag. В отвалах вскрышных пород Бурибаевского ГОКа содержится 0,7 % Cu, 0,12 % Zn, 0,51 г/т Au, 4,44 г/т Ag [6].

Одним из направлений вовлечения в переработку вскрышных пород является использование их в виде кварцевых флюсов в металлургии меди. При этом находящиеся во вскрышных породах медь, золото и серебро в процессе металлургии переходят в черновую медь. Практика показывает, что золото и серебро переходят в медный расплав на 95-98 %. Преимуществом данного способа использования вскрышных пород является отсутствие вновь складываемых отходов. Сложности использования вскрышных пород в качестве флюсов могут быть связаны с большим количеством пирита и, как следствие, высокой концентрацией сернистого газа в выбросах металлургических предприятий.

Другим направлением улучшения экологической обстановки является реализация технологии извлечения цветных металлов из подотвальных вод. Стихийно образующиеся подотвальные воды являются кислыми водами с $pH = 1-2$, в которых металлы находятся в виде ионов.

В настоящее время имеется большой набор технологий извлечения металлов из вод: цементация, сорбция, ионный обмен, избирательное осаждение, гальванокоагуляция, ионная флотация. В ИПКОН РАН разработана технология электрохимической обработки кислых подотвальных вод для интенсификации выщелачивания ценных компонентов из окисленных руд, вскрышных пород и хвостов обогащения [7].

Реализация технологии извлечения ионов из подотвальных вод открывает возможности перевода стихийного процесса их образования в целенаправленный процесс интенсивного растворения компонентов в отвалах с направлением после извлечения металлов в оборот отработанных подотвальных вод.

Нами предлагается к реализации технология скважинного растворения металлов вскрышных пород методом электрохимической хлоринации [8]. Метод включает размещение электродных станций в скважинах в толще вскрышной породы, подачу в скважины раствора NaCl, подачу постоянного тока на электродную станцию и сбор продуктивного раствора и извлечение из него последовательно железа, меди и цинка методом избирательного осаждения, извлечение золота и серебра сорбцией на угольный сорбент. Данная технология предложена к реализации на отвалах вскрышных пород, сформированных при переработке медно-цинковой руды месторождения Бакр-Тау.

Список литературы

1. Рыбникова, Л. С. Геоэкологические проблемы отходов горного производства в старопромышленных районах Среднего Урала / Л. С. Рыбникова, П. А. Рыбников // Сергеевские чтения. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. – М., 2018. – С. 91-96.
2. ИТС 16-2016 «Горнодобывающая промышленность. Общие процессы и методы». Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НДТ, 2016. 220 с.
3. Славиковский, О. В. Повышение экологического уровня недропользования при комбинированной геотехнологии / О. В. Славиковский, Ю. О. Славиковская // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2008. – № 3. – С. 7-10.
4. Абдрахманов, И. А. Опыт безопасного и рационального использования минерально-сырьевых ресурсов на ОАО «Учалинский ГОК»/ И. А. Абдрахманов // Записки Горного института. – Том 164. – С. 49-52.
5. Наимова, Р.Ш. Перспективы использования вскрышных пород карьера Мурунтау в качестве резервного сырьевого источника / Р. Ш. Наимова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. - № 3. – С. 117-122.
6. Макаров, А. Б. Геолого-промышленные типы техногенных месторождений / А. Б. Макаров, А. Г. Талалай, Г. Г. Хасанова // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2018. – № 8 (284). – С. 39-45. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-39-45.
7. Обоснование эффективности использования электрохимической технологии водоподготовки в процессах кучного выщелачивания руд / В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, Е. В. Копорулина, А. Л. Самусев, Е. Л. Чантурия // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – № 5. – С. 115-124.
8. Морозов, Ю.П. Исследование кинетики окисления пирита в процессе электрохлоринации / Ю. П. Морозов, А. И. Вальцева, И. В. Пестряк, А. С. Шевченко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 11-1. – С. 169-189.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ ПРИ ШАХТНОЙ ДОБЫЧЕ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Битимбаев М.Ж.¹, Морозов Ю.П.², Фризен В.Г.²

¹РОО «Национальная инженерная Академия РК», г. Алматы, Казахстан

²ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Извлечение ценных компонентов из руд непосредственно в забое считается высоко экономичным направлением, обеспечивающим резкое улучшение экологической обстановки в регионе. Эффективным может быть использование процессов хлоринации, которые находят применение при подземном скважинном выщелачивании золота [1].

Электрохимическая хлоринация отличается от хлоринации с использованием газообразного хлора тем, что при электрохлоринации используется раствор хлорида натрия (поваренная соль) [2], а получение активных хлорсодержащих растворителей осуществляется путем электролиза раствора непосредственно в зоне растворения компонентов [3].

В процессе непрерывного электролиза раствора хлорида натрия в толще обрабатываемого материала на поверхности поляризованных кусков происходит непрерывное пополнение раствора растворенным хлором, хлорноватистой кислотой, соляной кислотой, которые являются активными растворяющими агентами.

Возбуждение электрохимических процессов хлоринации непосредственно на поверхности растворяемых сульфидов и металлов редко увеличивает скорость растворения ценных компонентов [3, 4].

Исследование электрохимической хлоринации путем образования хлорсодержащих растворителей электролизом хлорида натрия в непосредственной близости к растворяемым компонентам проведено на различных золотосодержащих продуктах. Так, на золотосодержащей руде Березовского месторождения (РФ, Свердловская область) электрохимическая хлоринация при расходе электроэнергии 21 кВт·ч/т за 7 часов обеспечила извлечение золота в раствор из класса крупности минус 20 мм более 60 %, из класса крупности минус 5 мм – более 68 %, из класса крупности минус 0,5 мм – около 72 %. Максимальные показатели по извлечению золота в раствор – 91,6 % – достигаются при электрохимической хлоринации в анодной камере диафрагменного электрохлоринатора. На основании полученных результатов лабораторных исследований ведутся переговоры об опытно-промышленных испытаниях технологии электрохимической хлоринации непосредственно в шахте.

Достигнутые результаты получены при работе в открытом цикле. Реализация технологии электрохимической хлоринации с циркуляцией и не-

прерывным добавлением хлорида натрия на восстановление требуемой концентрации обеспечит существенное повышение извлечения компонентов в концентраты за счет возврата в голову процесса растворов с остаточной концентрацией растворенных металлов.

На основании вышеизложенного для реализации шахтной гидрометаллургии может быть предложена технологическая схема, приведенная на рисунке 1.

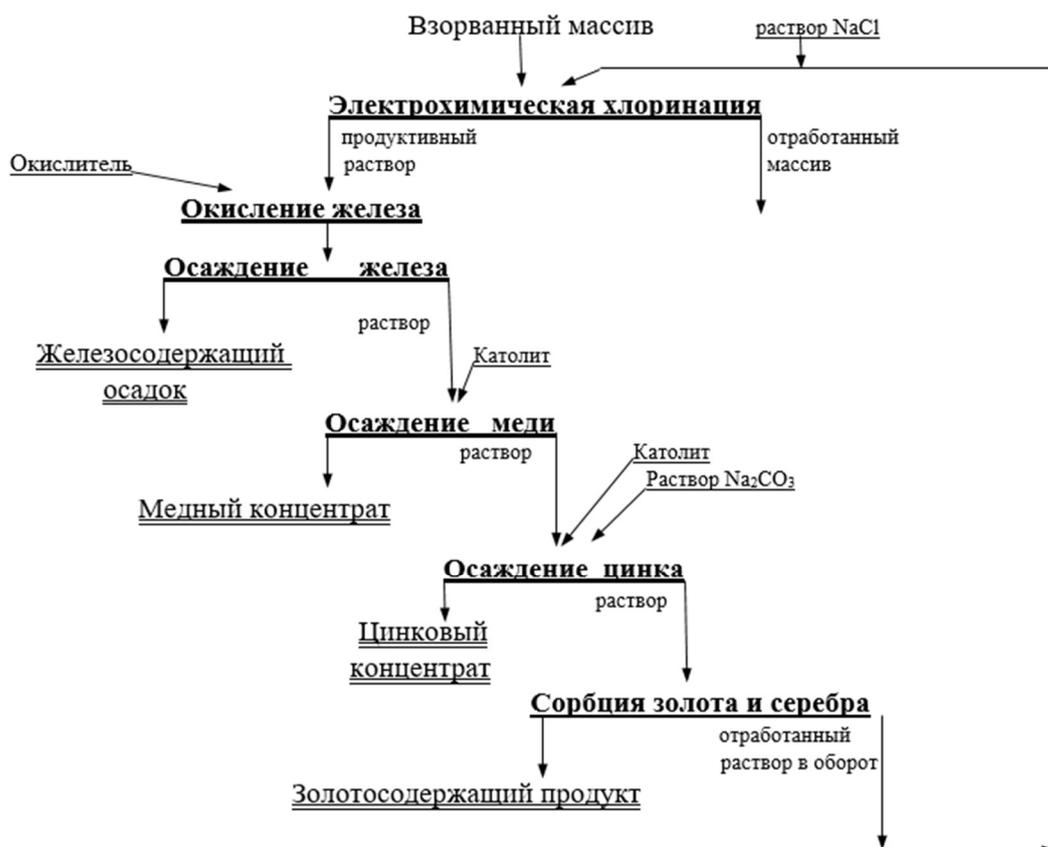


Рисунок 1 – Технологическая схема шахтной электрохимической хлоринации медных и медно-цинковых руд с осаждением железа, меди и цинка и сорбцией золота и серебра

Технологическая схема включает подготовку взорванного массива, его электрохимическую хлоринацию с растворением сульфидных минералов и благородных металлов. Получаемый при электрохимической хлоринации продуктивный раствор направляется на окисление и осаждение железа, последующее осаждение меди и цинка и сорбцию благородных металлов.

В результате реализации предлагаемой схемы могут быть получены железосодержащий осадок, медный и цинковый концентраты и золотосодержащий продукт.

Возможная схема цепей аппаратов шахтной электрохимической хлоринации приведена на рисунке 2.

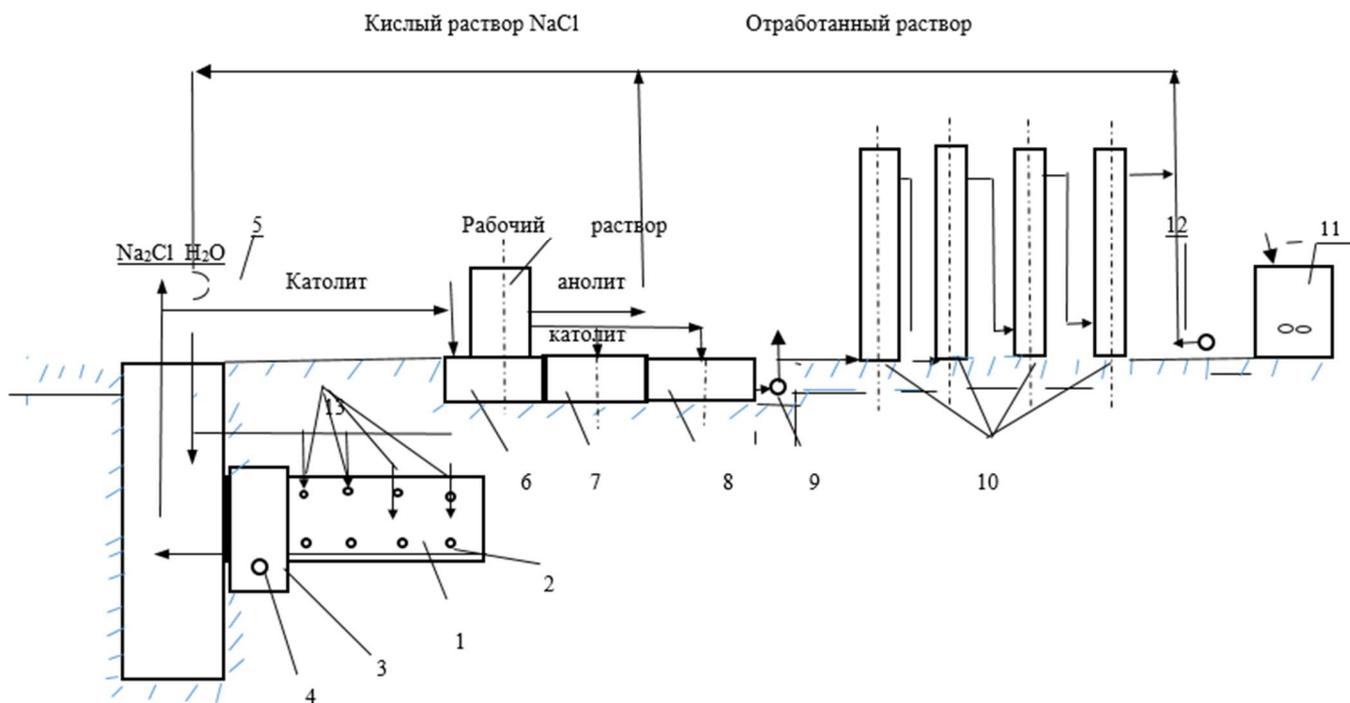


Рисунок 2 – Схема цепей аппаратов установки шахтной электрохимической хлоринации с получением осадков железосодержащего продукта, медного и цинкового концентрата, золотосодержащего продукта

1 – забой взорванной массы в рудном массиве; 2 – электроды электрохимического хлоринатора; 3 – сборник насыщенного раствора; 4 – насос; 5 – магистраль для перекачки насыщенного раствора из шахты на поверхность; 6 – отстойник, в котором происходит осаждение железосодержащего продукта; 7 – отстойник, в котором происходит осаждение медного концентрата; 8 – отстойник, в котором происходит осаждение цинкового концентрата; 9 – насос; 10 – сорбционные колонны; 11 – бак-растворитель; 12 – электролизер; 13 – оросители

Схема включает забой взорванной массы в рудном массиве 1, в которой устанавливаются электроды 2 электрохимического хлоринатора для сбора насыщенного раствора 3 с насосом 4.

При подаче напряжения на электроды 2 электрохимического хлоринатора материал взорванной массы поляризуется, на поверхности электропроводных сульфидов и частиц благородных металлов протекают анодно-катодные электрохимические реакции.

Каждая электропроводная частица (кусочек) становится биполярным электродом. На анодной стороне биполярной частицы в растворе NaCl протекают анодные реакции с образованием атомарного и газообразного хлора, хлорноватистой и соляной кислот. Все образующие на поверхности соединения являются мощными растворителями и активно вступают в реакции окисления сульфидов и благородных металлов. За счет анодных электрохимических реакций раствор насыщается ионами металлов и комплексными ионами золота и серебра.

Для сбора насыщенного раствора в забое предусматривается сборник насыщенного раствора 3 с насосом 4. Насос 4 по магистрали 5 перекачивает

насыщенный раствор из шахты на поверхность и направляет его в отстойник 6. Для окисления двухвалентного железа в сборник насыщенного раствора подается специальный окислитель. В отстойнике 6 осуществляется осаждение железосодержащего продукта.

Обезжелезненный раствор из отстойника 6 самотеком перетекает в отстойник 7, в который подается полученный в электролизере 12 католит для доведения рН раствора до 5,5-6,0. В отстойнике 7 происходит осаждение образующегося медного концентрата. Раствор из отстойника 7 самотеком перетекает в отстойник 8, куда также подается католит из электролизера 12 для доведения рН раствора до 8. В отстойнике 8 происходит осаждение цинкового концентрата. Для интенсификации осаждения цинка в отстойник 8 может подаваться сода Na_2CO_3 .

Раствор из отстойника 8 с помощью насоса 9 направляется в сорбционные колонны 10, в которых происходит сорбция золота и серебра из раствора. Раствор через сорбционные колонны перетекает последовательно. Из последней сорбционной колонны отработанный раствор смешивается с раствором NaCl из бака-растворителя 11 и с анолитом из электролизера 12 и направляется в забой в оросители 13, из которых раствор попадает в массив взорванной массы. Растворы циркулируют через установку шахтной электрохлоринации до тех пор, пока происходит растворение сульфидов меди и цинка, золота и серебра. По окончании процесса электрохлоринации осуществляется отключение тока от электродов 2, обезвоживание взорванной массы, выделение из отстойников 6,7,8 полученных продуктов и разгрузка из сорбционных колонн 10 насыщенного золотом и серебром сорбента.

Полученные продукты электрохимической хлоринации направляются на дальнейшую переработку.

Отработанная взорванная масса может быть залита раствором цемента и может играть роль закладки выработанного пространства.

С целью обеспечения требований промышленной безопасности при проведении работ по шахтной электрохимической хлоринации необходимо соблюдать следующие условия:

- напряжение на электродах не должно быть больше 5-6 В;
- по периметру взорванной массы в забое должна быть установлена система автоматизированного контроля за уровнем концентрации хлора, которая при достижении концентрации хлора в воздухе рабочей зоны электрохимического хлоринатора свыше 1 мг/м³ (ПДК) должна снизить или отключить ток на электродах и включить аварийную (дополнительную) вентиляцию, световую и звуковую сигнализацию.

Контроль концентрации хлора в воздухе рабочей зоны электрохимического хлоринатора предлагается осуществлять с использованием газоанализатора «Хоббит-Т».

Предлагаемая технология шахтной гидрометаллургии является принципиально новым и перспективным направлением добычи металлов из руд.

Она требует проведения большого объема экспериментальных исследований по разработке эффективных технологических решений, оптимизации режимов процесса, опытно-промышленного и промышленного освоения.

Список литературы

1. Морозов Ю.П., Фризен В.Г., Битимбаев М.Ж. Перспективы технологии шахтной гидрометаллургической добычи цветных и благородных металлов методом электрохимической хлоринации / Научные основы и практики переработки руд и техногенного сырья: мат-лы Междун. науч.-техн. конф., 19-20 апреля 2017 г., г. Екатеринбург. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2017. – С. 7-12.
2. Максимов В.И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. – М.: «Металлургия», – 1955. – 160 с.
3. Морозов Ю.П., Евграфова Е.Л., Киселёв М.Ю. Закономерности растворения сульфидных минералов и золота при электрохимической хлоринации. Материалы VII Конгресса обогатителей стран СНГ. – Москва, 2009. – С. 243-245.
4. Киселёв М.Ю. Исследование закономерностей и разработка технологии извлечения золота электрохимической хлоринацией из золотосодержащих сульфидных продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Киселёв Михаил Юрьевич. – Екатеринбург, 2012. – 144 с.

УДК 622.75.77

СРАВНЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ И ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ ПРИСТЕНОЧНОГО СЛОЯ ЦЕНТРОБЕЖНОГО СЕПАРАТОРА

Пеньков П.М.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

В настоящее время центробежная сепарация находит широкое применение при переработке золотосодержащих руд [1, 2].

Большим недостатком известных центробежных сепараторов является повышенный расход турбулизирующей воды. Так в сепараторах Knelson, FALCON, Итомак расход турбулизирующей воды достигает 5-10 м³/т перерабатываемого материала, в турбулизирующих сепараторах серии «К» производства ООО «Таилс КО», в которых турбулизация пристеночного слоя осуществляется изнутри конуса, расход воды на турбулизацию составляет 3-5 м³/т перерабатываемого материала.

С целью снижения расхода воды в процессе центробежной сепарации предложено осуществлять турбулизацию пристеночного слоя конуса струями сжатого воздуха, подаваемого с помощью пневматических турбулизаторов изнутри конуса [3].

Гидродинамика газожидкостных систем исследована в [4]. Отмечается, что струйное истечение газа в жидкость отличается весьма сложным характером. При достаточно больших скоростях истечения газа в жидкость образуется значительный факел, который дробится на пузырьки и превращается в поток газожидкостной смеси.

Известны попытки использования сжатого воздуха для перемешивания материала в пристеночном слое и в пазах конуса центробежного сепаратора. Так в [5] предложено в качестве разрыхляющей среды использовать размещенные в канавках между нарифлениями эластичные трубки, в которые периодически подается сжатый воздух. Перемешивание материала происходит за счет воздействия периодически растягивающимися и сжимающимися эластичными трубками. В данном способе сжатый воздух воздействует на материал в пристеночном слое косвенно, без прямого контакта с турбулизирующим материалом.

Непосредственное использование воздуха для турбулизации пристеночного слоя предложено в [6], где разрыхление материала осуществляется потоком разрыхляющей воды и воздуха, подаваемым в межрифельное пространство при соотношении от 1:1 до 1:4.

Очевидно, что для эффективного использования турбулизации пристеночного слоя струями сжатого воздуха требуется дальнейшее изучение механизма процессов истечения сжатого воздуха из сопла, динамики изменения объемных и скоростных характеристик воздушного факела, условий создания необходимого давления струи сжатого воздуха на материал пристеночного слоя, характеристик диспергирования воздуха на пузырьки и выделения пузырьков из пристеночного слоя.

Механизм турбулизации пристеночного слоя сжатым воздухом в значительной мере отличается от механизма турбулизации водой. Основное отличие заключается в том, что воздух сжимается при увеличении давления и расширяется при уменьшении давления, в то время как вода является практически несжимаемой средой.

При пневматической турбулизации образуется турбулизированный струями воздуха пристеночный слой. Толщина турбулизированного слоя зависит от количества воздуха, поступающего в пристеночный слой, и может изменяться путем изменения давления воздуха на выходе из сопла.

Пузырьки воздуха в пристеночном слое увеличиваются в объеме за счет сброса давления. Аэрированность материала в пристеночном слое возрастает.

При выходе элементарного объема из зоны действия сжатого воздуха происходит выдавливание пузырьков воздуха движущимся под действием центробежной силы материалом пристеночного слоя. На пузырьки в пристеночном слое действуют выталкивающая сила, аналогичная Архимедовой силе, обусловленная действием центробежной силы. Пузырьки при выходе из пристеночного слоя осуществляют его интенсивное перемешивание.

В режиме создания псевдооживленного пульсирующего состояния пристеночного слоя струи воздуха в периоды турбулизации поступают в аэрированный пристеночный слой, в котором легче и глубже проникают внутрь пристеночного слоя. В процессе многократной турбулизации пристеночного слоя достигается динамическое равновесие, когда количество поступающего в пристеночный слой воздуха будет равно количеству выходящего из него воздуха. Для достижения одних и тех же результатов турбулизации (по сравнению с турбулизацией водой) давление воздуха в связи с его низкой плотностью должно быть на 1,5-2 порядка выше.

Экспериментальные исследования центробежной сепарации с пневматической турбулизацией пристеночного слоя выполнены на установке, схема цепей аппаратов которой приведена на рис. 1.

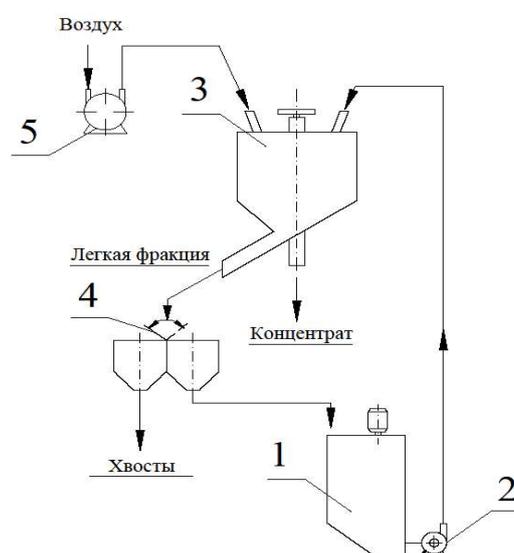


Рисунок 1 – Схема цепей аппаратов установки турбулизационной центробежной сепарации с пневматической турбулизацией пристеночного слоя:

1 – зумпф, 2 – насос, 3 – центробежный сепаратор, 4 – переключатель потоков, 5 – компрессор

Установка включает центробежный сепаратор К-200ВЛ (3) с пневматической турбулизацией пристеночного слоя конуса, зумпф (1) с насосом (2), переключатель потоков (4) и компрессор (5) для подачи сжатого воздуха.

На установке реализуется циркуляционно-накопительная технология, заключающаяся в обеспечении максимального извлечения золота за счет циркуляции легкой фракции через сепаратор и заданное качество концентрата за счет накопления золота при последовательной переработке большого количества порций исходного питания с одновременной разгрузкой тяжелой фракции после пропускания заданного количества порций.

Исследования выполнены на искусственной смеси металлического вольфрама крупностью -20+10 мкм с кварцем крупностью -100+10 мкм.

Исследования выполнены на порциях искусственной смеси массой 2 кг с массовой долей вольфрама 1, 3, 5 %. Центробежную сепарацию проводили при скорости вращения конуса 1100 мин^{-1} и давлении воздуха 0,5 МПа. Количество циркулирующей легкой фракции в режиме циркуляционной сепарации составило 3, количество порций в накопительной технологии составило 5, 10, 15.

Установлено, что использование пневматической турбулизации пристеночного слоя конуса в циркуляционно-накопительной технологии позволяет получить вольфрамовый концентрат с массовой долей вольфрама 32-36 %, при извлечении в него вольфрама 98-94 %.

Для сравнения, при гидравлической турбулизации пристеночного слоя в одинаковых условиях достигнуто качество вольфрамового концентрата от 30 до 33 %, при извлечении в него вольфрама 88-82 %.

Таким образом пневматическая турбулизация пристеночного слоя конуса центробежного сепаратора позволяет исключить использование воды для турбулизации и обеспечивает более высокие показатели циркуляционно-накопительной технологии.

Технология может быть рекомендована к широкому использованию для извлечения тонкодисперсных частиц благородных металлов и других частиц повышенной плотности.

Список литературы

1. Богданович А. В. Основные тенденции развития техники и технологии гравитационного обогащения песков и тонковкрапленных руд / А. В. Богданович, К. В. Федотов // Горный журнал. № 2. – 2007. – С. 51-57.
2. Морозов Ю. П. Теоретическое обоснование и разработка новых методов и аппаратов извлечения мелкодисперсных благородных металлов из руд техногенного сырья. Дисс... докт. техн. наук: 25.00.13 / Морозов Юрий Петрович. Екатеринбург, 2001. – 397 с.
3. Морозов Ю. П., Пеньков П. М., Дмитриев В. Т. Исследование способа повышения технологических показателей центробежной сепарации с пневматической турбулизацией // Известия вузов. Горный журнал. 2020. № 4. С. 62–69. DOI: 10.21440/0536-1028-2020-4-62-69
4. Кутателадзе С.С., Стырикович М.А. Гидродинамика газожидкостных систем – М.: Энергия, 2-е издание, 1976. – 296 с.
5. Патент RU 2205697C1 – Устройство для извлечения благородных металлов / Руднев Б. П., Тарасов А. В., Енбаев И. А., Шамин А. А., Клишин Д. А.
6. Патент RU 2321461C1 – Способ центробежной сепарации / Куликов Ю. В., Манух Д. Г., Потемкин А. А., Сенченко А. Е., Федотов К. В.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ МЕДНОГО ШЛАКА К АНАЛИЗУ

Волков П.С., Пеньков П. М.

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

Процессы обогащения руды ведутся с постоянным опробованием продуктов: исходное сырье, продукты схемы обогащения, хвосты и концентраты. Полученные результаты качества продуктов позволяют регулировать процесс обогащения, а также вести контроль качества работы всего предприятия. В процессе опробования, который включает в себя операции отбора, подготовки и анализа проб, возникают погрешности (неточности и ошибки) на каждом этапе работы с пробой. В конечном итоге полученная проба будет соответствовать опробуемому массиву с определенной точностью, величину которой обычно регламентируют и при превышении которой опробование считается неверным.

Как любая технологическая процедура получения результата, опробование состоит из цепи последовательных операций, при выполнении которых неизбежно возникает случайная погрешность.

Причина возникновения случайной погрешности опробования весьма специфична. Если при выполнении какого-либо измерения полагают, что причиной случайной погрешности являются небольшие неточности при выполнении измерения, и случайная погрешность подчиняется нормальному закону распределения, то при опробовании случайная погрешность возникает, прежде всего, вследствие изменения массы материала, состоящего из различных по качеству кусочков, и не подчиняется нормальному закону распределения. Закон распределения случайной погрешности определения массовой доли при опробовании – асимметричный – биномиальный или Пуассона. Распределения по этим двум законам вытекают из физической сущности распределения кусков руды [1].

Процесс подготовки проб является одним из ключевых составляющих системы контроля качества. На представительность пробоподготовки при сокращении проб существенное влияние оказывает неравномерное распределение контролируемого металла по объему сокращаемой пробы, наличие недробимых крупных частиц металла в шлаке. Учитывая эти факторы подготовить пробу по крупности до требуемых значений обычно не удается [2-4].

Введение в схему пробоподготовки операции выделения недробимой части, анализ отдельно недробимой части и хвостов, расчет массовой доли металлов по уравнению баланса дает при проведении параллельного анализа проб удовлетворительную сходимость [5, 6].

Исследования выполнены на медьсодержащем шлаке металлургии электронного лома. Крупность исходного шлака составляла минус 100 мм.

Методика эксперимента:

1. Исходный шлак на щековых дробилках дробили до крупности минус 6 мм с выделением металла в надрешётном продукте.

2. Полученный подрешетный продукт сокращали в желобковом сократителе пополам.

3. Полученную сокращённую пробу дробили в щековой дробилке до крупности минус 3 мм с выделением металла в надрешётном продукте.

4. Полученный подрешетный продукт сокращали в желобковом сократителе пополам.

5. Полученную сокращённую пробу дробили в валковой дробилке до крупности минус 1,4 мм с выделением металла в надрешётном продукте.

6. Полученный подрешетный продукт сокращали в желобковом сократителе пополам.

7. Полученную сокращённую пробу дробили в валковой дробилке до крупности минус 0,6 мм с выделением металла в надрешётном продукте.

Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

По полученным результатам анализа металлической фазы и мелкого класса шлаков выполнен расчет массовой доли металла в исходной пробе, представленный в табл. 1.

Таблица 1 – Расчет массовой доли металла в исходной пробе

Продукт	Выход, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
Надрешетный продукт (металлическая фаза)	1,16	73,41	8,36
Подрешетный продукт (минус 0,6 мм)	98,84	9,46	91,64
Итого	100,00	10,20	100,00

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют выделить недробимую часть в отдельный продукт. Избирательное дробление позволяет выделить металлическую фазу из шлаков. Раздельный анализ надрешетного и подрешетного продуктов обеспечивает снижение случайной погрешности.

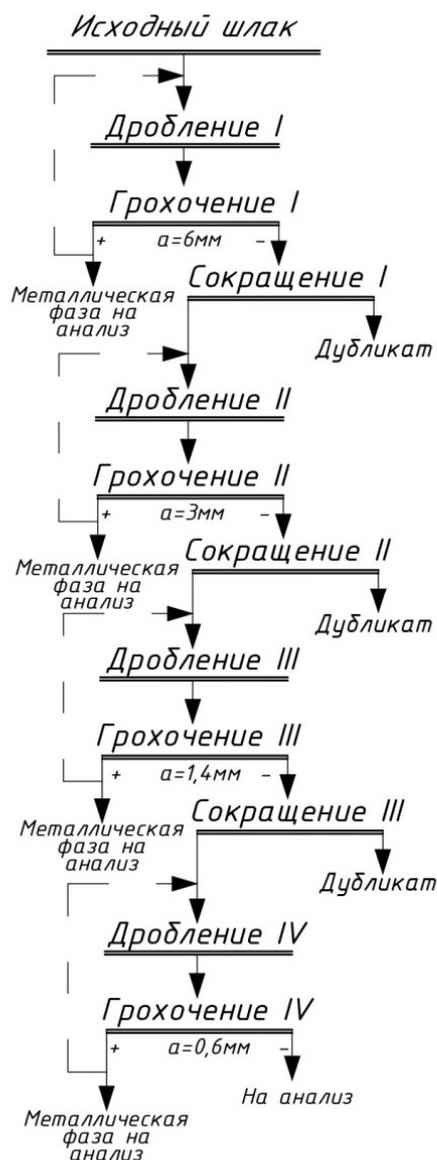


Рисунок 1 – Схема проведения эксперимента

Список литературы

1. Козин В. З., Комлев А. Е., Волков П. С. Подготовка к анализу проб, содержащих недробимые включения // Обогащение руд. 2017. №1. С.24-29.
2. Волков П. С. Экспериментальное определение изменения относительной погрешности при введении операции обогащения в схему пробоподготовки // Известия вузов. Горный журнал. – 2017. – № 5. – С.89-95.
3. Hoffman E. L., Clark J. R., Yeager J. R. Gold analysis – Fire Assaying and alternative methods // Exploration and Mining Geology. 1998. Vol. 7. P. 155 – 160.
4. Петров С. В., Бедерова Л. Л., Бороздин А. П. К методике достоверного определения содержания благородных металлов в пробах с крупными выделениями самородных металлов / Обогащение руд. 2015. №4. С. 30-33.
5. Козин В. З. Опробование минерального сырья: научная монография / Урал. гос. горный у-т. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 316 с.
6. ГОСТ 28192-89 «ОТХОДЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОПУЗЫРЬКОВ ДЛЯ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ, ЦИНКА И ЗОЛОТА ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ РУДЫ УЗЕЛЬГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Орлов С. Л., Балакин М. Г. Власов И. А

ООО «Первый горно-металлургический институт» (ПГМИ), г. Екатеринбург, Россия

Потери меди, цинка и золота в отвальных хвостах флотационных отделений обогатительных фабрик, перерабатывающих медно-цинковые руды, как правило приходится на недораскрытые сростки и тонкодисперсные минералы меди и цинка. Флотация тонкодисперсных минералов меди и цинка, представляющих собой частицы микронных размеров, затруднена из-за низкой вероятности столкновения тонкодисперсных частиц с пузырьками, из-за чего время их флотации существенно больше, чем время флотации более крупных флотируемых частиц.

Использование воздуха, выделяющегося из раствора, позволяет устранить низкую вероятность столкновения тонкодисперсных частиц минералов с пузырьками за счет механизма выделения микропузырьков воздуха преимущественно на поверхности гидрофобных частиц минералов.

Для разработки технологии применения микропузырьков с целью доизвлечения меди, цинка и золота использовались отвальные хвосты флотации руды Узельгинского месторождения Учалинской обогатительной фабрики с содержанием меди 0,12-0,16 %, цинка 0,44-0,52 %, золота 0,14-0,38 г/т. Содержание класса $-0,071$ мм в хвостах составляет 89,0 %.

Для получения микропузырьков использовался генератор микропузырьков производительностью 5,0 л/мин. Минимальная скорость всплывания микропузырьков составляет 0,93 мм/с. Это соответствует размеру микропузырьков в диапазоне 25-50 мкм. Регулирование подачи необходимого количества воды с микропузырьками в флотационную камеру объемом 1,0 л лабораторной флотационной машины производилось электронной системой регулирования работы электромагнитного клапана, установленного на байпасной линии генератора микропузырьков.

Флотационные эксперименты проводились при содержании твердого в пульпе 300 г/л, рН = 11,1, расходе воздуха 2,0 л/мин. Время флотации составляло 7 минут. Флотационные реагенты: бутиловый ксантогенат калия с расходом 83 г/т, совместно пенообразователи МИБК и Т-92. Микропузырьки в флотационную камеру подавались после обработки пульпы ксантогенатом.

Исследовалось влияние расхода подаваемых микропузырьков на выход концентратов, а также способы подачи микропузырьков при флотации: однократный залповый, постоянная подача и комбинированный.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты флотации меди, цинка и золота из отвальных хвостов после обогащения руды Узельгинского месторождения без использования микропузырьков и с постоянной подачей микропузырьков, выделяющихся из раствора.

Как видно из приведенных таблиц 1, 2, при низком выходе пенного продукта селективность извлечения меди, цинка и золота при использовании микропузырьков резко возрастает. Медь концентрируется в концентрате в 3,6 раза, цинк в 7,17 раз, золото в 3,7 раза. При этом извлечение вышеуказанных элементов также возрастает. Меди на 2,62%, цинка на 8,19%, золота на 3,19%.

Таблица 1 – Результаты флотации меди, цинка и золота без использования микропузырьков

Расход микропузырьков, см ³	Продукт	Выход, %	Массовая доля			Извлечение, %		
			Cu, %	Zn, %	Au, г/т	Cu	Zn	Au
0	Концентрат	3,03	0,28	1,6	0,43	6,31	10,87	6,60
	Хвосты	96,97	0,13	0,41	0,19	93,69	89,13	93,40
	Итого	100,00	0,13	0,45	0,20	100,00	100,00	100,00

Таблица 2 – Результаты флотации меди, цинка и золота с использованием микропузырьков

Расход микропузырьков, см ³	Продукт	Выход, %	Массовая доля			Извлечение, %		
			Cu, %	Zn, %	Au, г/т	Cu	Zn	Au
Постоянная подача 1,85	Концентрат	2,64	0,47	3,3	1,4	8,93	19,06	9,79
	Хвосты	97,36	0,13	0,38	0,35	91,07	80,94	90,21
	Итого	100,00	0,14	0,46	0,38	100,00	100,00	100,00

Однако, при увеличении расхода микропузырьков, возрастает выход концентрата и резко падает содержание меди, цинка и золота. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты флотации меди, цинка и золота при повышенном расходе микропузырьков

Расход микропузырьков, см ³	Продукт	Выход, %	Массовая доля			Извлечение, %		
			Cu, %	Zn, %	Au, г/т	Cu	Zn	Au
Постоянная подача 3,15	Концентрат	7,61	0,22	1,0	0,56	12,23	15,77	23,52
	Хвосты	92,39	0,13	0,44	0,15	87,77	84,23	76,48
	Итого	100,00	0,14	0,48	0,18	100,00	100,00	100,00

С целью повышения селективности процесса флотации тонкодисперсных хвостов обогащения при репульпации навески добавлялся гексаметафосфат натрия с расходом 160 г/т. В результате удалось повысить выход концентрата до 4,05 % с более высоким содержанием меди, цинка и золота. В таблице 4 показано, что по сравнению с опытом без подачи микропузырьков извлечение меди увеличилось на 5,75 %, цинка – на 12,85 %, золота – на 23,08 %.

Таблица 4 – Результаты флотации меди, цинка и золота при повышенном расходе микропузырьков с использованием гексаметафосфата натрия

Расход микропузырьков, см ³	Продукт	Выход, %	Массовая доля			Извлечение, %		
			Cu, %	Zn, %	Au, г/т	Cu	Zn	Au
Комбинированная подача 3,85	Концентрат	4,05	0,39	2,8	1,3	12,06	23,72	29,68
	Хвосты	95,95	0,12	0,38	0,13	87,94	76,28	70,32
	Итого	100,00	0,13	0,48	0,18	100,00	100,00	100,00

Таким образом, использование выделяющихся из раствора микропузырьков позволяет повысить извлечение полезных компонентов из отвальных хвостов процесса флотации.

УДК 66.022.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ПЕСЧАНИКОВ

Новиков Ю. В., Дейнеко А. А., Дыбалев И. О.

ФГБОУВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,
г. Иркутск, Россия

На исследования поступила проба руды, представленная песчаниками темно-серыми мелкозернистыми, темно-серыми до черного филлитами. Кварц-сульфидная минерализация представлена в виде единичных вкрапленников, гнезд пирита и прожилков кварца от 0,5 до 1,5 %. Данная проба описывает горную массу классом крупности +70 мм

Исследование изменения предела прочности при одноосном сжатии в условиях отрицательных температур. Для определения механических характеристик горных пород использовалась универсальная электромеханическая испытательная машина INSTRON 5982 (рисунок 1). Данное оборудование позволяет проводить испытания на одноосное сжатие с усилием до 100 кН. Предел прочности руды при одноосном сжатии определялся со-

гласно ГОСТ 21153.3 (аналог теста UCS). Метод предназначен для исследовательских испытаний горных пород с целью комплексного определения пределов прочности при одноосном сжатии. Сущность метода определения предела прочности при одноосном сжатии заключается в измерении разрушающей силы (МПа) сжатия при раздавливании образцов цилиндрической формы.



Рисунок 1 – Универсальная электромеханическая испытательная машина INSTRON 5982

Для получения набора статистических данных и установления зависимости изменения механических характеристик, в работе были приняты следующие температуры: +20 °С, 0 °С, -10 °С, -20 °С. Пример разрушения образцов представлен на рисунке 2. Усреднённые результаты одноосного сжатия при различных температурах представлены на рисунке 3.



a



б

Рисунок 2 – Пример разрушения материала

a – исходный образец материала; *б* – внешний вид образца после испытания

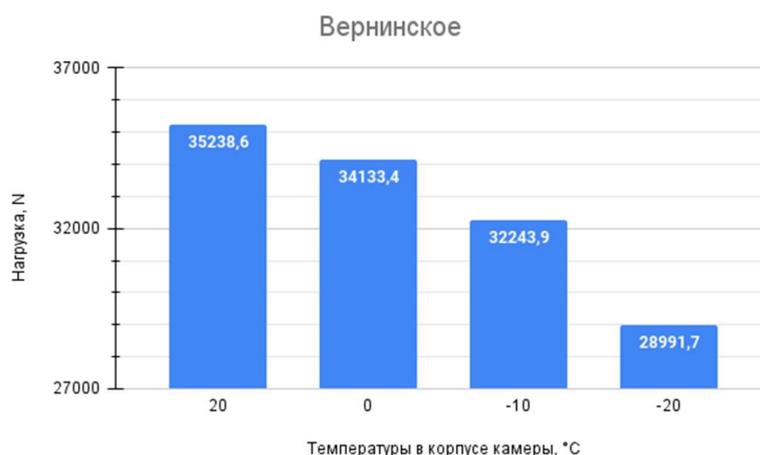


Рисунок 3 – Усреднённые результаты одноосного сжатия при различных температурах

В результате проведения эксперимента установлено, что при понижении температуры в указанных пределах происходит снижение предела прочности при одноосном сжатии с 35 МПа до 28 МПа (17,72 %), что может объясняться разнородным минеральным составом, влажностью и другими факторами.

Определение крепости по Методике М.М. Протоdjяконова. Сущность метода заключается в определении коэффициента крепости, который пропорционален отношению работы, затраченной на дробление горной породы, к вновь образованной при дроблении поверхности, оцениваемой суммарным объемом частиц размером -0,5 мм.

Результаты определения крепости представлены на рисунке 4. После определения крепости навески объединяли и определяли гранулометрический состав. Также была определена примерная площадь поверхности за счет упрощения реальной формы частиц до сфер.

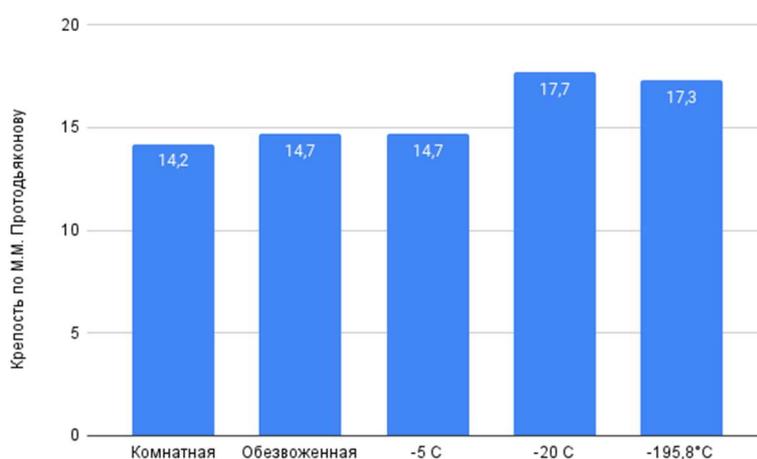


Рисунок 4 – Коэффициент крепости по Протоdjяконову при различных температурах

В результате эксперимента установлено, что снижение температуры приводит к повышению крепости материала в соответствии с методикой М. М. Протоdjаконова.

Результаты в большей степени коррелируются с данными одноосного сжатия, так как при понижении температуры требовалась меньшая нагрузка для разрушения образца. На основании полученных данных произведен расчет удельной энергоемкости разрушения (рисунок 5).

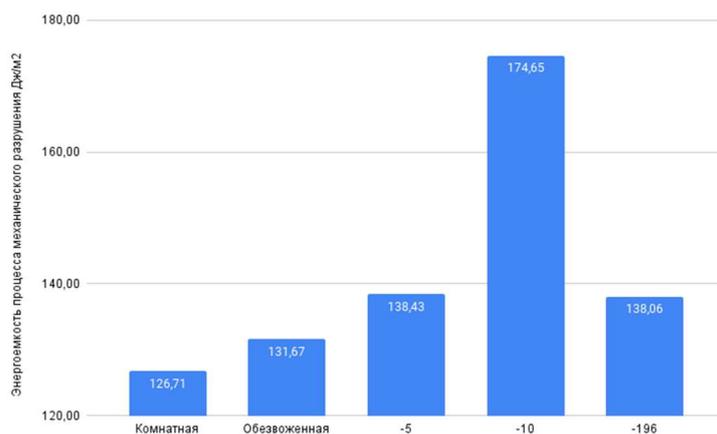


Рисунок 5 – Площадь поверхности после определения крепости

В результате установлена прямо пропорциональная зависимость коэффициента крепости от удельной энергоемкости разрушения при понижении температуры.

Заключение. В результате проведения исследований по влиянию отрицательных температур на энергоемкость дезинтеграции руды установлено:

1. При изменении температуры с +20 °С до -20 °С происходит снижение предела прочности при одноосном сжатии с 35 МПа до 28 МПа (17,72 %), что может объясняться разнородным минеральным составом, влажностью и другими факторами.

2. При изменении температуры с +20 °С до -10 °С происходит увеличение коэффициента крепости по шкале М. М. Протоdjаконова с 14,2 до 17,3.

3. При изменении температуры с +20°С и -10°С происходит увеличение удельной энергоемкости процесса дезинтеграции на 38,09 %.

Научный руководитель: Бурдонов А. Е., к.т.н. доцент кафедры ОПИООС имени Леонова С.Б.

Список литературы

1. Al-Fatlawy R. A., Al-Baghdadi W., Jabal Q. A. Mechanical properties of gabbro aggregate concrete // International Journal of Civil Engineering and Technology. 2018. Т. 9. № 10. С. 176–181.

2. Aniskevich K., Hristova J., Jansons J. Sorption characteristics of polymer concrete during long-term exposure to water // *Mechanics of Composite Materials*. 2003. Т. 39. № 4. С. 305–314.
3. Danchenko Y. и др. Acid-basic surface properties of clay disperse fillers. , 2018.
4. Golewski G. L. A novel specific requirements for materials used in reinforced concrete composites subjected to dynamic loads // *Composite Structures*. 2019. Т. 223.
5. Muwashee R., Alatiyah Q., Al-Jameel H. Behavior of concrete containing waste iron and crushed igneous rocks modifying with waterproof admixture and polymers. 2020.

УДК 66.0

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ДУНИТОВЫХ РУД

Павлов В. Ф., Павлов М. В., Шабанова О. В.

Институт космических технологий ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

В настоящее время одной из важнейших проблем, затрагивающих большой круг вопросов создания новых энергоэффективных материалов с заданными свойствами, является разработка путей повышения реакционной способности силикатов и вовлечение в их ресурсную базу техногенных отходов, рудного и нерудного сырья с извлечением красящих окислов, влияющих на коэффициент поглощения получаемых стёкол. Задачей данной работы является использование дунитовых пород с целью получения оптически прозрачных материалов и исследование особенностей их кристаллизации методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей колориметрии.

Обезжелезненную шихту стабильного химического состава для получения прозрачных стеклокристаллических материалов получали пирометаллургическим методом восстановительного плавления [1] дунитовой руды с подшихтовкой речным песком и известняком с последующим охлаждением расплава в режиме термоудара выработкой в воду. Такой способ охлаждения обезжелезненного расплава позволил получить вспененный рентгеноаморфный материал следующего состава, мас. %: 18,7 MgO, 43,15 SiO₂, 10,7 Al₂O₃, 23,3 CaO, 0,64 K₂O, 0,96 SO₃, 0,3 TiO₂, 1,41 Na₂O. Из подготовленного таким образом сырья варили стекло в алундовом тигле при температуре 1500 °С в течение 2 часов и выработывали в подогретые до 850 °С металлические формы. Температуры оптимальных режимов нагрева полученных стёкол выбирались в соответствии с кривыми дифференциально-термического анализа. Термообработку стёкол проводили по одностадийному режиму при температурах 850 °С в течение 24 часов и 30 минут при 1200 °С. Охлаждение образцов осуществлялось с выключенной печью.

В работе показано, что в процессе термообработки происходит разделение образца на фазы, одна из которых представляет собой пакеты зародышей кристаллизации в виде шестиконечных звёзд (рисунок 1) размером 8-10 мкм, простирающихся внутрь образца и, как следует из таблицы 1, обогащена магнием. Другая фаза не имеет ярко выраженной формы и представляет собой, по всей вероятности, матрицу стекла, содержащего большее количество кальция.

Появление фаз разных элементов с различной морфологией видно из рисунка 1.

Таблица 1 – Содержание элементов разных фаз образца

Фаза 1. Элементы	Содержание %	Фаза 2. Элементы	Содержание %
O ₂	49,05	O ₂	32,97
Mg	22,85	Mg	8,84
Si	14,30	Si	7,58
Ca	8,25	Ca	48,04
Al	4,76	Al	2,56
Na	0,77	Na	-
S	0,01	S	-
Fe	0	Fe	-

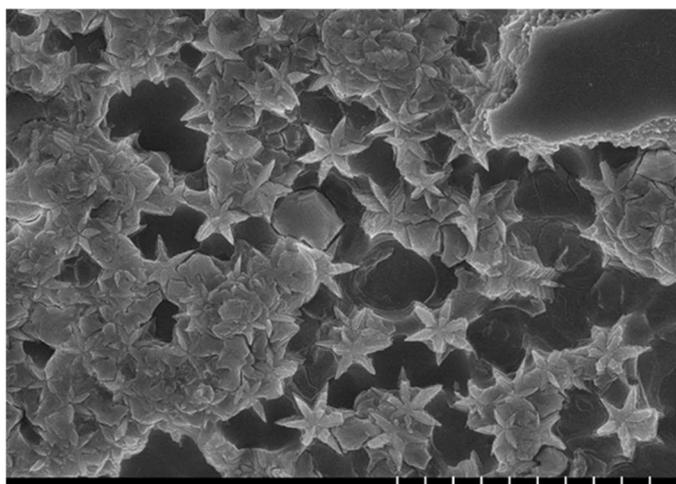


Рисунок 1 – Электронномикроскопический снимок стекла, термообработанного при температуре 850 °С в течение 24 часов

Следует отметить, что образование фаз разного состава обусловлено, по всей вероятности, стабильной и метастабильной ликвацией расплава.

На полученной при этих условиях дифрактограмме образца стекла (рисунок 2) трудно идентифицировать по единичным пикам принадлежность рефлексов к той или иной кристаллизующейся фазе с достоверной точностью. Термообработанное стекло при этих условиях сохраняет прозрачность в широком диапазоне длин волн (рисунок 3).

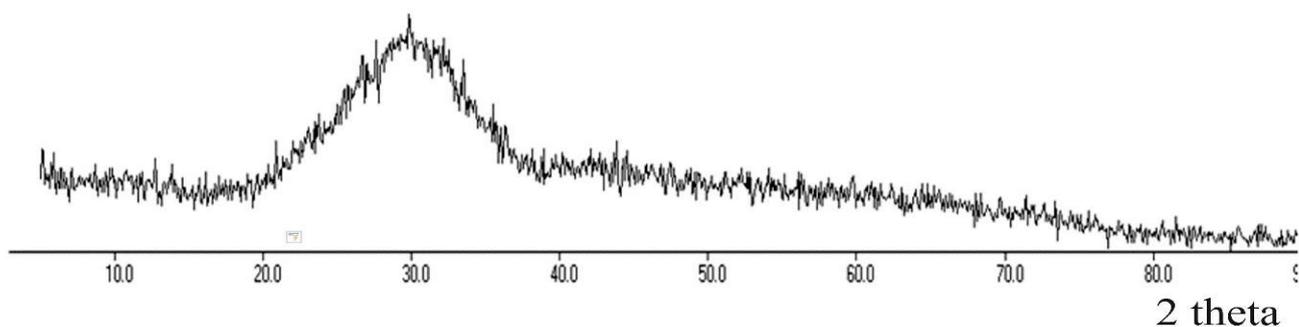


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца стекла, термообработанного при 850 °С в течение 24 часов

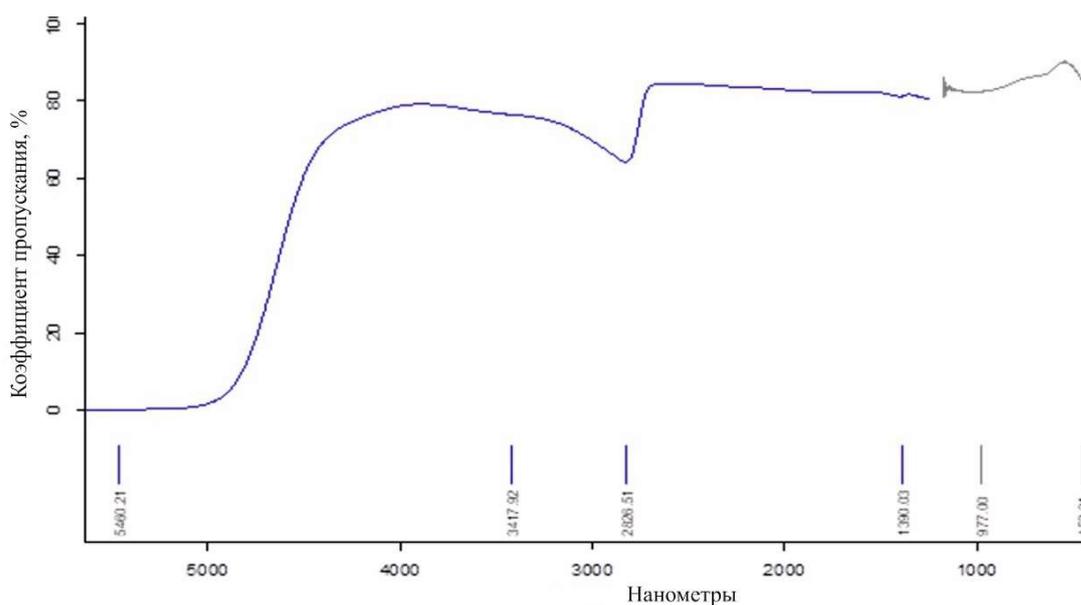


Рисунок 3 – Оптический спектр стекла

На термообработанном образце при температуре 1200 °С уверенно идентифицируются на дифрактограмме пики, принадлежащие диопсиду и окерманиту.

Структура образца (рисунок 4) представляет собой чередующиеся полосы разной ширины. Полосы, обогащенные ионами магния более узкие по ширине чем полосы, содержащие больше ионов кальция, что может свидетельствовать о разном количественном соотношении кристаллизующихся фаз.

Выводы:

- породы дунита могут быть использованы в качестве сырья для синтеза оптически прозрачных стекломатериалов;
- прозрачность полученных стёкол наблюдается в широкой области длин волн, включая оптический и средний ИК диапазоны;
- процесс кристаллизации сопровождается расслоением на фазы разного состава;
- расслоение на фазы сохраняются при термообработке при температуре 1200 °С.

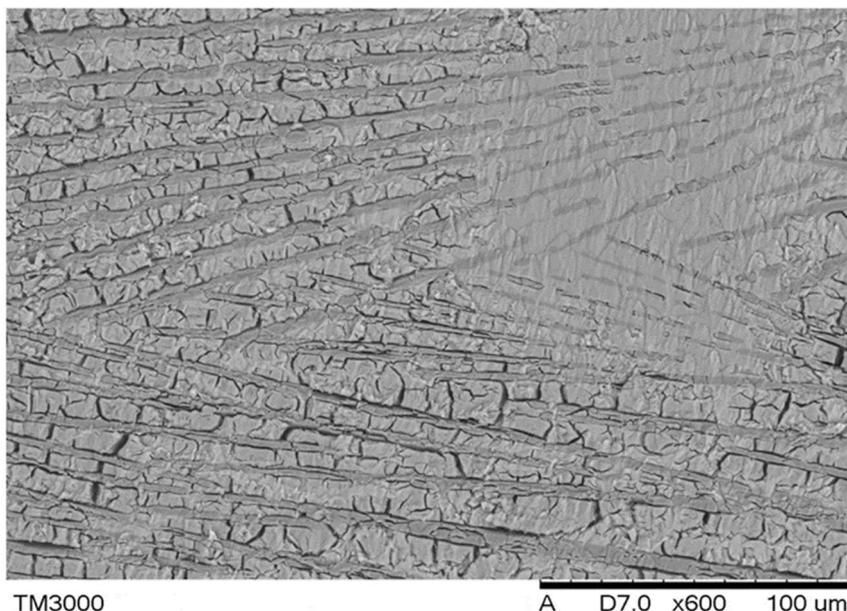


Рисунок 4 – Структура термообработанного стекла при 1200 °С

Исследования по электронной микроскопии, рентгенофазовому анализу, дифференциально сканирующей колориметрии выполнены в центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Павлов В. Ф., Шабанов В. Ф. Исследование процессов получения обезжелезенного сырья из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей КАТЭКа // Химия в интересах устойчивого развития Т. 27. (2019). С. 381-386.

УДК 622.7

ЗАВИСИМОСТЬ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТА ОТ ОБЪЁМНОГО И МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЙ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ КУСКОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВАРИАНТАМИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Овчинникова Т.Ю.¹, Ефремова Т.А.²

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

²АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

Вовлечение в переработку руд с низким значением содержаний полезных компонентов в них диктует потребность в поиске и применении технологий, позволяющих повысить качество добываемой горной массы. Наряду с применением горных технологий, таких, например, как селективная выемка, компьютерное моделирование буровзрывных работ, большое внимание в последние годы уделяется методам предварительного обогащения.

Предварительное обогащение уже на протяжении довольно длительного времени успешно находит применение в варианте гравитационного (тяжелосредная сепарация углей и некоторых видов руд) и магнитного (сухая магнитная сепарация железосодержащих руд) способов, при этом материал обогащается в крупнокусковом виде [1].

Бурное развитие в последние десятилетия информационных, также называемых сенсорными, методов обогащения открывает новые возможности для использования их в качестве предварительных для обогащения различных видов руд, неметаллического и техногенного сырья.

Информационные методы отличаются большим разнообразием [2], наибольшее распространение в настоящее время приобрели радиометрический метод, применяемый в основном при предварительном обогащении радиоактивных руд; фотометрический (оптический), применяемый для сортировки золотосодержащих руд и кварцевого сырья, и методы, использующие рентгеновское излучение для получения информации о порциях или кусках: рентгенолюминесцентный для алмазосодержащего сырья, рентгеноабсорбционный и рентгенофлуоресцентный (рентгенорадиометрический).

Особенностью всех информационных методов является то, что разделение ведётся с обязательными получением и обработкой информации, получаемой от каждой порции материала или куска с последующим принятием решения об удалении [2]. Для получения информации могут быть использованы различные признаки разделения – объёмные, позволяющие оценить содержание полезного компонента в порции сортируемого материала или в куске с достаточно высокой точностью, и поверхностные, дающие оценку поверхностного, а не объёмного содержания компонента. Очевидно, что оценка фактического содержания полезного компонента в порции или куске материала зависит от применяемого при сортировке метода информационного обогащения.

Одним из распространённых методов предварительного обогащения, применяемым для довольно широкого диапазона минерального и техногенного сырья, является рентгенофлуоресцентный [3], относящийся к методам, использующим поверхностные признаки разделения. В случае этого метода признаком является интенсивность излучения в характеристических рентгеновских областях одного или нескольких элементов, получаемой от поверхности куска сортируемого материала. Преимуществом этого метода является возможность одновременной оценки содержания нескольких элементов, однако есть и недостаток – оценка содержания является эффективной при только отсутствии большого числа кусков со скрытой минерализацией.

Ранее в работах [4, 5] было выявлено, что оценка поверхностного содержания будет зависеть от характера проявления минерального слоя на поверхности куска и для разных типов минерализации при одном и том же объёмном содержании в куске будет отличаться, а в работе [6] определено,

что параметры геометрии измерительной системы сепаратора должны быть согласованы с размерами сортируемых кусков.

Таким образом, для рентгенофлуоресцентного метода необходимо установить связь между оценкой поверхностного и объёмного содержания компонента, особенно это важно при различных вариантах минерализации кусков.

Использование модельного материала в виде кусков с нанесённым покрытием, имитирующим различные типы минерализации кусков, с последующей математической обработкой результатов может установить связь между оценкой поверхностного содержания компонента от объёмного и массового содержания.

В работе [7] на искусственных образцах, имеющих форму куба, проведены исследования по оценке поверхностного содержания для различных вариантов минерализации, затем по формулам, предложенным в [5] рассчитаны поверхностное и объёмное содержание, исходя из геометрических размеров куска, при этом полагалось, что минеральный слой расположен внутри тела, ограниченного гранями минерального слоя, выходящими на поверхность куска.

Полученные результаты позволили выявить зависимости оценки поверхностного содержания компонента от объёмного и массового содержания для моделей с разным видом минерализации.

Показано, что использование рентгенофлуоресцентного метода для оценки содержания компонента может быть эффективным для всех видов минерализации за исключением случая скрытой минерализации. Оценка по поверхностному содержанию с применением в качестве признака разделения спектрального отношения может быть коррелирована с объёмным содержанием, а, при использовании соотношения плотностей минеральной и породной фаз, – с массовой долей компонента. На искусственных моделях с разными видами минерализации экспериментально подтверждено наличие краевого эффекта, которое может негативно сказаться на показателях разделения при использовании рентгенофлуоресцентной сепарации в качестве метода предварительного обогащения.

Список литературы

1. Цыпин Е. Ф. Обогащение в стадиях рудоподготовки. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2015. – 303 с.
2. Цыпин Е. Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2021. 282 с.
3. Фёдоров Ю. О., Кацер И. У., Корнев О. В., Короткевич В. А., Цой В. П., Ковалев П. И., Фёдоров М. Ю., Поповский Н. С. Опыт и практика рентгенорадиометрической сепарации руд // Известия вузов. Горный журнал, 2005, № 5 – С. 21-37.
4. Цыпин Е. Ф., Никифоров Д. В. Предельная обогатимость и возможность её формирования // Известия вузов. Горный журнал, 2001, №4-5. – С. 21-33.

5. Цыпин Е. Ф., Аринов К. Н., Овчинникова Т. Ю. Фракционные характеристики сырья при поверхностных способах получения информации // Известия вузов. Горный журнал, 2011, № 4. – С. 87-92.

6. Овчинникова Т. Ю., Ефремова Т. А., Цыпин Е. Ф. О нижних границах классов крупности при предварительном обогащении руды с использованием рентгенофлуоресцентной сепарации // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2021, №11-1. – С. 328-337. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_111_0_328.

7. Овчинникова Т. Ю., Цыпин Е. Ф., Ефремова Т. А., Аринов К. Н. Взаимосвязь поверхностного и объёмного содержаний компонента в кусках с различной минерализацией // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2022, № 11-1. – С. 140-154. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_111_0_140

УДК 622.7

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ ПЕРВИЧНОЙ РУДЫ ВОЛКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Зиятдинов С.В.^{1,2}, Димитраш Ю.С.¹, Попова С.О.¹, Овчинникова Т.Ю.¹

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,

г. Екатеринбург, Россия

²АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

В последние годы заметны тенденции снижения качества рудной базы и вовлечения в переработку руд месторождений, удаленных от обогатительных фабрик, в связи с этим происходит рост затрат на транспортировку и переработку сырья. Увеличение экономических расходов на обогащение руды вызывает потребность в изменении подходов к организации горно-обогатительного производства.

Повышение качества руд можно ожидать от совершенствования технологий обогащения, а именно, переноса ряда обогатительных операций в стадии рудоподготовки путем внедрения предварительной концентрации. Предварительная концентрация в ряде случаев может быть реализована с помощью информационных методов обогащения [1]. Их специфика обуславливает дополнительные возможности в распространении новых принципов построения технологий обогащения для различных видов руд, в частности руд цветных металлов [2-4], рост технологической и экономической эффективности обогащения, снижение себестоимости переработки сырья и уменьшение негативного воздействия на окружающую среду при хранении хвостов.

Использование предварительного обогащения в общем цикле переработки позволит повысить качество руды, что приведет к увеличению извлечения ценных компонентов на последующих стадиях обогащения. Выделение крупнокусковых хвостов, которые, как правило являются наиболее

твердой и абразивной фазой руды, позволяет снизить затраты в последующих стадиях рудоподготовки. Выделение крупнокусковых хвостов также позволяет снизить затраты на транспортировку руды с рудосортировочного комплекса до обогатительного передела.

Многообразие применяемых в стадиях рудоподготовки методов, оборудования и технологических схем обогащения позволяет рассчитывать на расширение примеров использования такого подхода при переработке различных видов минерального сырья [1, 5].

Представляет интерес применение информационного обогащения, а именно рентгенорадиометрической сепарации, для предварительного обогащения первичной медь-железо-апатит-содержащей сульфидной руды Волковского месторождения. Для определения целесообразности применения рентгенорадиометрической сепарации при обогащении и влияния рентгенорадиометрической сепарации на последующую флотацию были проведены исследования на пробе первичной руды Волковского месторождения.

Для изучения рентгенорадиометрической обогатимости медной руды отобраны куски руды от класса крупности -100+50 мм. Далее на сепараторе СРФ1-100Л экспериментально изучены контрастность и обогатимость этого машинного класса.

В качестве аналитического параметра было принято спектральное отношение числа импульсов вторичного характеристического излучения в энергетической области меди (N_{Cu}) к числу импульсов в области рассеянного излучения (N_S). Расчёт аналитического параметра H_{Cu} , отн. ед. произведён по формуле:

$$H_{Cu} = N_{Cu} / N_S.$$

Выполнено фракционирование класса -100+50 мм по величине аналитического параметра меди (H_{Cu}). По результатам фракционирования выделено восемь фракций. Фракционный состав класса -100+50 мм представлен в таблице 1.

Так как целевым продуктом в предварительной концентрации назначены хвосты, то предсказание технологических показателей выполнено с использованием кривой разделения по хвостам, построенной на основании данных таблицы 1 и приведённой на рисунке 1.

Как показывает кривая на рисунке 1, увеличение массовой доли меди в хвостах происходит монотонно. Присутствуют фракции с низким содержанием меди, которые можно выделить в хвосты в крупнокусковом виде. В целом, прогнозируемый выход хвостов с невысоким содержанием меди составит более 20 %.

Таблица 1 – Фракционный состав класса -100+50 мм

Границы фракции H_{Cu} , отн. ед.	Масса фракции, кг	Элементарные фракции, %			Накопленные фракции, %					
		γ	α	ε	хвосты			концентрат		
					γ_x	ϑ	ε_x	γ_k	β	ε_k
<0,05	3,00	8,55	0,13	1,78	8,55	0,13	1,78	100,0	0,62	100,0
0,05-0,08	6,10	17,39	0,16	4,46	25,94	0,15	6,24	91,45	0,67	98,22
0,08-0,15	4,45	12,69	0,34	6,91	38,63	0,21	13,15	74,06	0,79	93,76
0,15-0,20	1,93	5,50	0,45	3,97	44,13	0,24	17,12	61,37	0,88	86,85
0,20-0,30	4,99	14,22	0,50	11,39	58,35	0,30	28,51	55,87	0,93	82,88
0,30-0,50	7,28	20,75	0,66	21,95	79,10	0,40	50,46	41,65	1,07	71,49
0,50-0,90	3,62	10,32	1,55	25,63	89,42	0,53	76,09	20,9	1,48	49,54
>0,90	3,71	10,58	1,41	23,91	100,0	0,62	100,0	10,58	1,41	23,91
Итого:	35,08	100,0	0,62	100,0	-	-	-	-	-	-

Примечание: γ , γ_x , γ_k – выходы элементарных и накопленных фракций хвостов и концентрата, соответственно; α , ϑ , β – массовая доля меди в элементарных и соответствующих накопленных фракциях; ε , ε_x , ε_k – извлечение меди в элементарных и соответствующих накопленных фракциях.

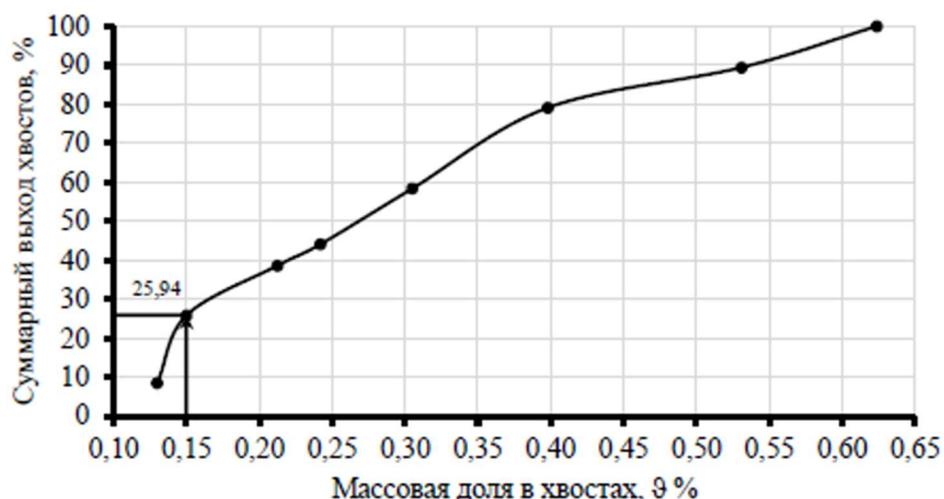


Рисунок 1 – Кривая разделения по хвостам

После разделения исследуемой пробы руды на фракции методом рентгенорадиометрической сепарации было принято решение об объединении некоторых фракций, ввиду их близких значений массовой доли меди. Результаты объединения и перерасчёт значений выхода, содержания меди во фракциях и извлечений представлены в таблице 2. Объединённые пофракционно продукты РРС в последующем являлись исходными продуктами для флотационных опытов.

Реагентный режим флотации основан на многочисленных сериях экспериментальных опытов, поведённых в АО «Уралмеханобр». Опыты проводились в щелочной среде (СаО 1300 г/т), собиратель бутиловый ксантогенат (170 г/т), пенообразователь Т-92 (120 г/т), для восстановления поверхности окисленных минералов меди использован гидросульфид натрия (50 г/т).

Продолжительность флотации 15 минут. Результаты опытов по флотации приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Объединённые фракции РРС для проведения флотационных опытов

Границы фракции H_{Cu} , отн. ед.	Выход фракции, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
<0,15	38,62	0,21	13,14
0,15-0,5	40,47	0,58	37,30
>0,5	20,91	1,48	49,56
Итого:	100,00	0,62	100,00

Таблица 3 – Результаты флотации проб объединённых фракций РРС с различным содержанием меди

Границы фракции H_{Cu} , отн. ед.	Продукты флота- ции	Выход, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
<0,15	Концентрат	12,16	1,26	85,36
	Хвосты	87,84	0,03	14,64
	Исходная руда	100,00	0,18	100,00
0,15-0,5	Концентрат	14,23	5,1	94,43
	Хвосты	85,77	0,05	5,57
	Исходная руда	100,00	0,77	100,00
>0,5	Концентрат	14,10	10,42	96,61
	Хвосты	85,90	0,06	3,39
	Исходная руда	100,00	1,52	100,00

На основе данных таблицы 3 была построена зависимость извлечения меди в концентрат от массовой доли в питании флотации (рисунок 2), а также зависимость массовой доли меди в концентрате от массовой доли меди в питании флотации (рисунок 3).

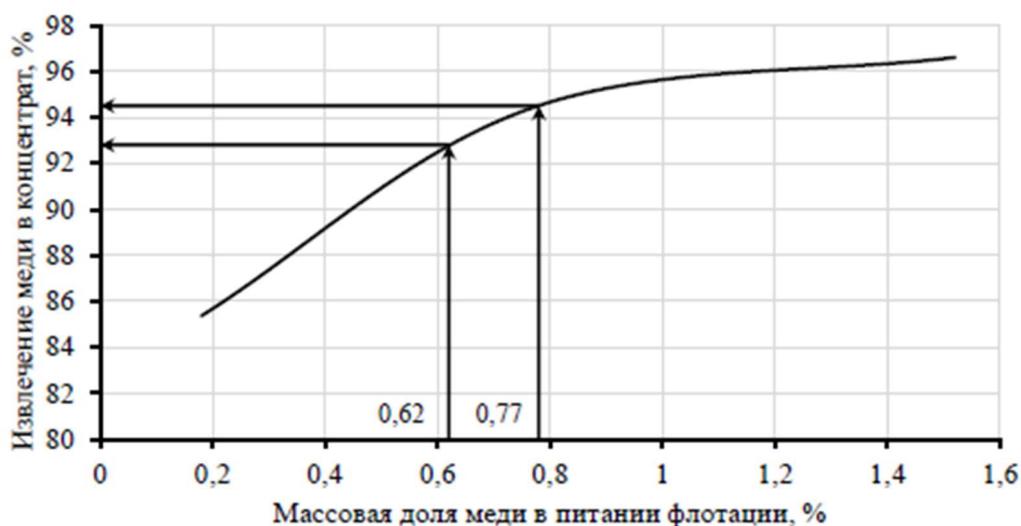


Рисунок 2 – Зависимость извлечения меди в концентрат от массовой доли меди в питании флотации

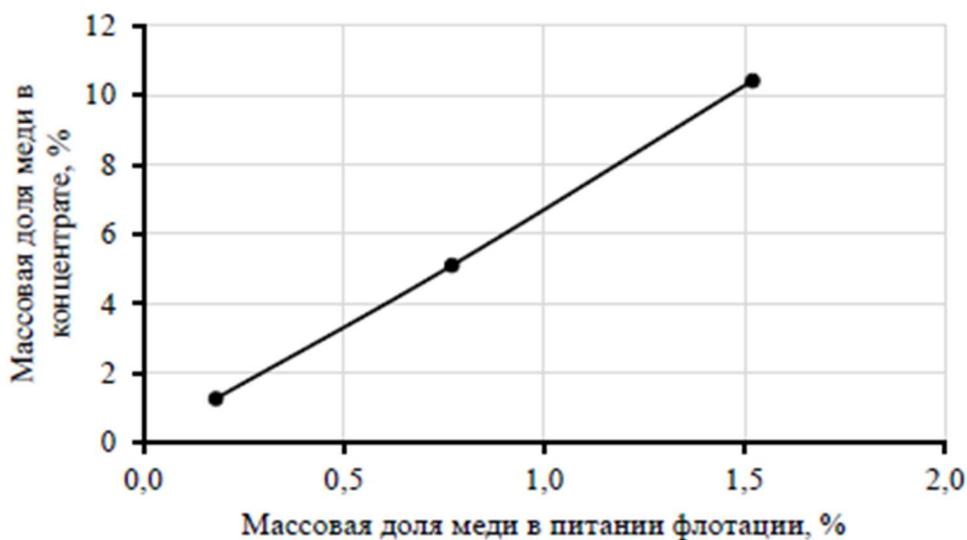


Рисунок 3 – Зависимость массовой доли меди в концентрате от массовой доли меди в питании флотации

По рисунку 2 можно определить извлечение меди в концентрат при различном значении меди в исходной для флотации пробе, так, для массовой доли меди 0,62 %, что соответствует руде в исходном без применения предварительной концентрации, извлечение в концентрат флотации составило 92,6 %.

Извлечение меди в концентрат, полученное из продукта, представляющего собой потенциальный концентрат РРС с массовой долей меди 0,77 %, составило 94,4 %.

Если принять, что потенциальный концентрат РРС содержит 0,77 % меди, то извлечение такого продукта при рентгенометрической сепарации составит 93,76 %.

Включение дополнительной операции обогащения в схему требует определения сквозного извлечения с учётом потерь в операции РРС.

Определим сквозное извлечение, при использовании предварительной концентрации, по формуле:

$$\varepsilon_{п.к}^{скв} = \varepsilon_{фл} \cdot \varepsilon_{РРС}, \text{ д. ед.},$$

где $\varepsilon_{фл}$ – извлечение в концентрат флотации, д. ед.; $\varepsilon_{РРС}$ – извлечение в концентрат после предварительной концентрации, д. ед.

$$\varepsilon_{п.к}^{скв} = 0,944 \cdot 0,9376 = 0,8851 \text{ д. ед.}$$

Флотационные исследования первичной руды Волковского месторождения, после предварительного обогащения, показали, что, удаление бедной по содержанию ценного компонента части в крупнокусковом виде перед флотацией позволяет повысить массовую долю меди в питании флотации. Это в свою очередь дает возможность повысить технологические показатели флотации. Также заметно снижение сквозного извлечения меди, в следствие потерь с хвостами РРС. Однако снижение экономических затрат

на переработку руд, прошедших стадию предварительного обогащения, делает эти потери в экономическом плане приемлемыми.

Список литературы

1. Цыпин Е. Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2021. 282 с.
2. Цыпин Е. Ф., Постникова А. С., Овчинникова Т. Ю. Предельная обогатимость медно-цинковых руд в стадиях предварительной концентрации // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XX Международной научно-технической конференции. 2015. С. 21-25.
3. Овчинникова Т. Ю., Цыпин Е. Ф., Потапов В. Я., Постникова А. С. Анализ кусковых распределений содержаний компонентов медных и медно-цинковых руд // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXI Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках Уральской горнопромышленной декады. 2016. С. 59-63.
4. Цыпин Е. Ф., Овчинникова Т. Ю., Колтунов А. В., Постникова А. С. Алгоритмы разделения и обогатимость бедной медно-никелевой руды при использовании рентгенофлуоресцентного метода // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2014. № 6. С. 136-142.
5. Цыпин Е. Ф., Овчинникова Т. Ю. Схемы обогащения в стадиях рудоподготовки // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2015. № 4. С. 88-97.

УДК 536:669.168

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕРОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШЛАКА ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА

Салина В. А.^{1,2}, Жучков В. И.²

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,

²ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

Работа выполнена по проекту РФФИ № 18-29-24027

Шлак является побочным продуктом современного металлургического производства и представляет собой сплав оксидов металлов. В шлаке находится значительное количество полезных элементов, а содержание шлакоотвалов затруднительно и приводит к загрязнению окружающей среды. Одним из методов утилизации шлаков ферросплавного производства, содержащих марганец, кремний, алюминий и т. д., является их использование в составе шихтовых материалов. Применение таких шлаков позволит сократить расход ценного минерального сырья, запасы которого истощаются [1-3].

Методы термодинамического моделирования позволяют определить возможность протекания химических процессов, особенно при высоких

температурах, состав расплавов (металл, шлак), а также установить оптимальные условия процесса без технической аппаратуры [4, 5].

Целью настоящей работы является определение рационального количества (0; 5; 12; 25 %) шлака ферросиликомарганца (шлак СМн), введенного взамен марганцевой руды (45 % $Mn_{\text{общ}}$), по влиянию на степень восстановления марганца (η_{Mn}) и определение состава ферросплава методом термодинамического моделирования при температуре 1600 °С.

Химический состав оксидных систем приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав оксидных систем, %

Оксидная система	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Mn _{общ}	(CaO+MgO)/(SiO ₂)
Марганцевая руда	1,4	56,9	8,6	-	21,7	7,1	4,1	0,2	45	3,6
Шлак СМн	-	16,3	-	0,24	18,4	52	7,8	5,26	12,6	0,5
Соотношение руда : шлак СМн										
95 : 5	1,31	54,8	8,2	0,01	21,53	9,4	4,3	0,45	43,3	2,75
88 : 12	1,23	52,1	7,54	0,03	21,3	12,5	4,5	0,8	41,1	2,06
75 : 25	1,05	46,78	6,45	0,06	20,86	18,3	5,0	1,5	36,9	1,4

В качестве восстановителя использовали углерод, расход которого увеличен на 5 % от стехиометрически необходимого на восстановление железа и марганца из оксидов на угар, и на 8 % от массы металла на образование карбидов Fe, Mn, Si по методике, описанной в работе [6].

Для проведения термодинамического моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu, который основан на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [5]. Равновесный состав многокомпонентной оксидной системы MnO₂-MnO-Fe₂O₃-FeO-CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ определен с применением подпрограммы «Equilibrium Compositions». Исходные параметры термодинамического моделирования: температура 1600 °С и общее давление 0,1 МПа. В базу данных введены термодинамические константы соединения Mn₅C₂. Скорректированы существующие в базе данных ПК HSC Chemistry 6.12 термодинамические константы соединений: Fe₂O₃, FeO, MnO₂, Fe₃C, Fe, Fe₂Si, Mn, Mn₃C, Mn₇C₃, Mn₂₃C₆, SiC [7].

На рисунке 1 представлена графическая зависимость степени восстановления марганца η_{Mn} от содержания шлака СМн в системе при температуре 1600 °С.

Установлено, что при увеличении содержания шлака СМн с 0 до 25 % происходит снижение степени восстановления марганца η_{Mn} с 92,2 до 86,2 % при температуре 1600 °С. Уменьшение η_{Mn} на 6 % значительно и связано со снижением общего содержания марганца в системе на 8,1% и основности шлака СМн (CaO+MgO)/(SiO₂) на 2,2. Введение в состав шихты шлака СМн, содержание в котором ведущего компонента марганца в 3,6 раз меньше,

до 12% незначительно (на 0,7 %) снизило η_{Mn} (см. таблицу 1). Поэтому рациональное количество вводимого шлака СМн в состав шихты составило по результатам моделирования до 12%.

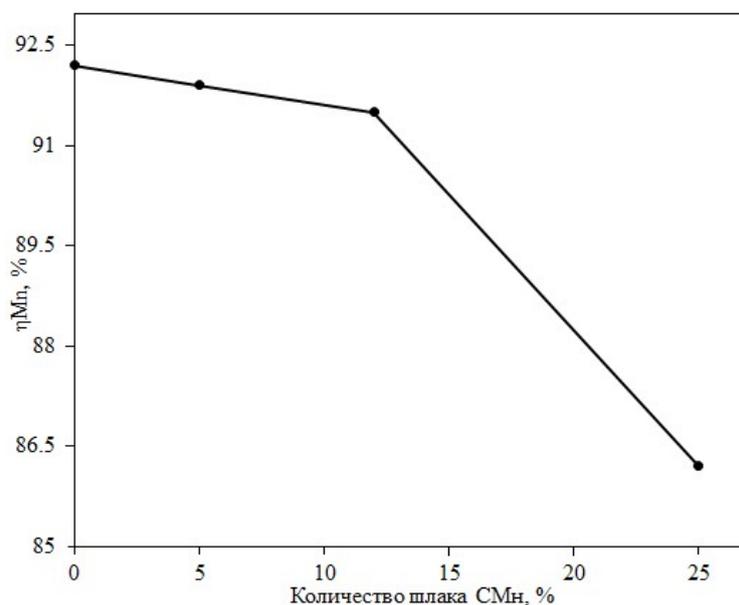


Рисунок 1 – Зависимость степени восстановления марганца (η_{Mn}) от количества шлака СМн при температуре 1600 °С

По результатам термодинамического моделирования рассчитаны составы ферросплава при введении 0; 5; 12; 25 % шлака СМн и температуре 1600 °С (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав ферросплава, %

Компонент	Содержание шлака СМн, %			
	0	5	12	25
Mn	79,2	79,6	80,0	79,1
Fe	11,5	11,5	11,3	11,3
C	9,35	8,91	8,5	7,71
Si	0,014	0,042	0,25	1,86

Введение в систему шлака СМн незначительно изменяет содержание марганца в ферросплаве. Содержание железа в ферросплаве практически не меняется, а углерода снижается. Незначительное увеличение содержания кремния в сплаве связано с увеличением в шихте SiO_2 и снижением основности.

Авторами работы [8] ранее проведено термодинамическое моделирование процесса восстановления марганца при содержании в основной оксидной системе (марганцевая руда) 35 % $Mn_{общ.}$ с добавлением шлака СМн. Определено, что содержание в руде $Mn_{общ.}$ (35 % и 45 %) влияет на степень

извлечения марганца. Так, полученные расчетные значения η_{Mn} при добавлении шлака СМн в количестве 5; 12 и 25 %, показали, что при содержании в руде 35 % $\text{Mn}_{\text{общ}}$ $\eta_{\text{Mn}}=89,3-85$ % при $t=1600$ °С, а для системы с 45 % $\text{Mn}_{\text{общ}}$ $\eta_{\text{Mn}}=92,2-86,2$ %. Также авторами изучен процесс восстановления марганца при введении шлака высокоуглеродистого ферромарганца [9, 10].

Таким образом, результаты термодинамического моделирования процесса восстановления марганца углеродом показали, что при введении в систему 5; 12 и 25 % шлака СМн степень восстановления марганца снижается до 86,2 % при температуре процесса 1600 °С. Рациональное количество шлака СМн, вводимого взамен марганцевой руды, составило до 12%. Представленные результаты термодинамического моделирования имеют практическое применение при разработке технологии утилизации марганецсодержащих отходов с получением металлопродукции уменьшенной себестоимости.

Список литературы

1. Гасик, М. И. Физикохимия и технология электроферросплавов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – Днепропетровск: Системные технологии, 2005. – 448 с.
2. Рысс, М. А. Производство ферросплавов / М. А. Рысс. – М.: Metallurgy, 1985. – 192 с.
3. Бигеев, А. М. Metallurgy of steel. Textbook for universities, 3rd ed. revised and supplemented. / А. М. Бигеев, В. А. Бигеев. – Magnitogorsk: MGU, 2000. – 544 с.
4. Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Metallurgy, 1994. 352 с.
5. Roine, A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database / A. Roine. – Pori: Outokumpu research OY, 2002.
6. Мысик, Ф. М. Metallurgy of ferrous alloys: technological calculations. Textbook. Handbook / Ф. М. Мысик, А. В. Жданов, В. А. Павлов В.А. – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – 536 с.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Акад. В. П. Глушко. – М.: Академия наук СССР, 1974. Вып. VII. Ч. I. – С. 343; 1972. Вып. VI. Ч. I. – С. 369; 1970. Вып. IV. Ч. I. – С. 509.
8. Salina, V. A. Study of manganese recovery in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-Fe}_2\text{O}_3$ system by thermodynamic simulation / V.A. Salina, V.I. Zhuchkov // Materials Science Forum. 2022. Vol. 1052 MSF. – P. 233-237.
9. Salina, V. A. Thermodynamic simulation of carbothermal reduction of manganese / V.A. Salina, V.I. Zhuchkov // Book of abstracts of the International Conference «Melts». Ekaterinburg: Ural State Pedagogical University, 2021. – P. 32.
10. Salina, V.A. Thermodynamic modelling of the carbothermal reduction of manganese from the $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ oxide melt / V.A. Salina, V.I. Zhuchkov // Russian Metallurgy (Metally). 2022. Vol. 2022. №11. – P. 1434-1440.

СОДЕРЖАНИЕ

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОКАЗАНИЙ ПОТОЧНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ С АНАЛИЗАМИ ТОЧЕЧНЫХ ПРОБ Козин В.З.	3
ОБОГАТИМОСТЬ СЫРЬЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНФОРМАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ Цыпин Е.Ф., Овчинникова Т.Ю., Ефремова Т.А., Зиятдинов С.В.	5
ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РОССИИ Газалеева Г.И.	10
ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА ХЛОРИНАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД Морозов Ю.П., Вальцева А.И.	14
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КИМБЕРЛИТОВ Коваленко Е.Г.	20
ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЛЮМИНОФОРСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗОВ Морозов В.В., Двойченкова Г.П., Чантурия Е.Л., Тимофеев А.С., Лезова С.П.	24
РЕЗУЛЬТАТЫ СТЕНДОВЫХ ИСПЫТАНИЙ СОБИРАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТОВ, АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МАЗУТУ ФЛОТСКОМУ Двойченкова Г.П., Коваленко Е.Г., Морозов В.В., Чуть-Ды В.А., Тимофеев А.С.	30
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫБОР МЕТОДА ОСВЕЩЕНИЯ САПОНИТСОДЕРЖАЩЕЙ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ДЛЯ УСЛОВИЙ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ОФ АО «СЕВЕРАЛМАЗ» Двойченкова Г.П., Масанов А.Ю., Миненко В.Г., Тимофеев А.С., Самусев А.Л.	34
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ТЯЖЕЛОСРЕДНОЙ СЕПАРАЦИИ ПЕРЕД ПРОЦЕССАМИ ЕГО ДОВОДКИ Тимофеев А.С., Двойченкова Г.П., Никитина Ю.Н.	38
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ЭФИРА ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ Минаев В.А., Громова Н.К.	42
ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СОБИРАТЕЛЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ АЛМАЗСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ Пестряк И.В., Лезова С.П.	46

ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОРФОЛИНДИТИОКАРБАМАТА ДЛЯ ФЛОТАЦИИ НИЗКОРАЗМЕРНОГО ЗОЛОТА ИЗ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б., Минаев В.А.	51
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРНОЙ ВОДЫ ДЛЯ ХЛОРИНАЦИИ Морозов Ю.П., Вальцева А.И., Битимбаев М.Ж.	56
АНАЛИЗ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ Вальцева А.И.	61
ЦЕМЕНТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗА ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Субботина И.Л., Краюхин С.А.	66
РАЗВИТИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ПРОЦЕССОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА Головных Н.В., Зимин М.Д., Жуков Е.И., Шепелев И.И.	71
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЦИКЛИНГА СЫРЬЕВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ Головных Н.В., Зимин М.Д., Бычинский В.А., Шепелев И.И.	76
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГРАВИТАЦИОННОГО И МАГНИТНОГО МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ Алексеев А. С., Трусова В. В.	81
УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРИНЦИПОВ ПРАВИЛЬНОГО ОПРОБОВАНИЯ Комлев А.С.	85
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФОРМУЛ РАСЧЕТА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ Ступакова Е.В.	93
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНО-ЦИНКОВОГО И НИКЕЛЬ-МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ Муравьев М.И., Фомченко Н.В., Панюшкина А.Е.	97
РАЗВИТИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДОВ Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.	102
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, ДОКИНГ СОБИРАТЕЛЕЙ К CuZnS НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ Соложенкин П.М.	106

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ С КАТИОНАМИ СВИНЦА, СУЛЬФИДРИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ Соложенкин П.М.	111
ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИОПИРИЛМЕТАНА В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО РЕАГЕНТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД Каркешкина А.Ю.	115
ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Гетман В.В.	120
ПОДБОР ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МЕДЬ-ЖЕЛЕЗО-ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ Лихачева С.В.	125
ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФИРА ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ Ланцова Л.Б.	129
ОСОБЕННОСТИ СЕПАРАЦИОННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРОХОТА Пелевин А.Е.	132
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ГЕМАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД Пелевин А.Е.	134
ПОЛУЧЕНИЕ АГЛОРУДЫ ИЗ МАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ Пелевин А.Е., Иванова М.В., Минхайдарова А.И.	136
МОКРАЯ МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ ПРОДУКТОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ Пелевин А.Е., Златник Р.С., Пашуков А.А.	138
СТАДИАЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ БАРАБАННОГО МАГНИТНО-ГРАВИТАЦИОННОГО СЕПАРАТОРА Пелевин А.Е., Неволлина А.Ю.	140
ЭНЕРГОЕМКОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ БЕДНОЙ МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ Афанасьев А.И., Потапов В.Я., Стожков Д.С., Потапов В.В., Чиркова А.А.	142
ОПТИМИЗАЦИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА В ПУЛЬПЕ С ПРУЖИННЫМИ ДИСПЕРГАТОРАМИ ВОЗДУХА Морозов Ю.П., Упорова И.В., Колтунов А.В.	148
КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ ПЕРВОУРАЛЬСКОГО РУДОУПРАВЛЕНИЯ Морозов Ю.П., Мамонов Р.С., Завьялов С.С.	153

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Каюмов А.А., Ергешева Н.Д., Игнаткина В.А.	157
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЛЬМЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СОРТА ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОГО БАРАБАННОГО МАГНИТНОГО СЕПАРАТОРА Мушкетов А.Ан., Шигаева В.Н.	162
ОПЫТ РАБОТЫ ВИНТОВОЙ СЕПАРАЦИИ НА ПРОДУКТЕ ОТСЕВА РУДОСОРТИРОВКИ БАРИТОВЫХ РУД Турецкая Н.Ю., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С.	167
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РУДЫ КАЧКАНАРА НА ПРИМЕСИ ЛЕГИРУЮЩИХ И ВРЕДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В КОНЦЕНТРАТЕ Бузмаков В.Н., Володина Ю.В.	171
ВАКУУМ-ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО СЕЛЕНА Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Требухов С.А., Исмагулов М.К., Ниценко А.В.	174
ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ДРАГМЕТАЛЬНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА В РУДНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ РКЗ-0,5 Оспанов Е.А., Шахалов А.А., Байсанов А.С., Исмагулов М.К., Жайсан А.А., Спрягайлов М.А., Махамбетов Е.Н.	179
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМПРОДУКТА, ОБОГАЩЕННОГО НИОБИЕМ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА Найманбаев М.А., Ультаракова А.А., Лохова Н.Г., Есенгазиев А.М., Мукангалиева А.О.	183
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ СЕРЕБРА С РЕАГЕНТОМ LN CHAN ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Олейникова Т.О., Сагатбек С.	188
ПЕРЕРАБОТКА ТРУДНООБОГАТИМЫХ ОКИСЛЕННЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ГИДРОКСАМАТНОЙ ГРУППЫ Тусупбекова Т.Ш., Макашева Г.К., Олейникова Т.О., Мансуров Б.Е.	193
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ КАРАГАЙЛИНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ Макашева Г.К., Шаутенов М.Р.	197
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИССЛЕДУЕМОЙ РУДЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ Акказина Н.Т.	201

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КИ И ФЕНОЛА ПЕРСУЛЬФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ FeSO ₄ Малышев А.Н., Меньшиков С.Ю.	207
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА ОФ АО «СВЯТОГОР» Медяник Н. Л., Смирнова А. В., Бессонова Ю.А.	210
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВОЙ ПЫЛИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА Фадеева Н.В., Орехова Н.Н., Колодежная Е.В.	215
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ УДАРНОГО РАЗРУШЕНИЯ Колодежная Е.В., Горлова О.Е., Орехова Н.Н., Колкова М.С.	220
РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ХВОСТОВ ЯРОСЛАВСКОЙ ГОРНОРУДНОЙ КОМПАНИИ Киенко Л.А., Воронова О.В.	225
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КИНЕТИКИ ОСНОВНОЙ ФЛОТАЦИИ ФЛЮОРИТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ Воронова О.В., Киенко Л.А.	230
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛЫ МИОЦЕНОВЫХ УГЛЕЙ Радомская В.И., Шумилова Л.П.	233
СТРАТЕГИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ БУРОГО УГЛЯ АРХАРО- БОГУЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК) Сорокин А.П., Агеев О.А.	238
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД Уразова Ю.В., Тиунов М.Ю., Чикин А.Ю.	242
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ИЗ БЕДНЫХ РУД ОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ Федотов Е.Н., Тиунов М.Ю.	247
ПРИМЕНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗИ ЗОЛОТА С ТЕЛЛУРОМ Власов И.А., Петрова Д.А.	251
ВЛИЯНИЕ МИКРОПУЗЫРЬКОВ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ Орлов С.Л., Балакин М.Г., Власов И.А.	256

ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ: ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ИНАА Иванников С.И., Маркин Н.С., Таскин А.В., Земскова Л.А.	259
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ПНЕВМОСЕПАРАЦИИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧНОЙ ДОБЫЧИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ Павлов А.Ю., Лебедев И.Ф.	263
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛОТАЦИИ И ФЛОТОКЛАССИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД Упорова И.В., Мамонов Р.С.	267
ВЫБОР ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГАЗОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ Николаев А.А.	274
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА ООО «БЕРЕЗОВСКИЙ РУДНИК» Самофеев А.М., Абдрахманова А.С., Лобанов В.Г., Поморцев В.Н.	277
ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛЕННЫХ РУД Соколов Л.В., Польшгалов С.Э., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г., Маклашова Е.Д.	281
ПОИСК РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА БОРЬБЫ С КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТОЙ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ Фомичев Е.В., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г., Коновалов М.В.	284
ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ПО ФРАКЦИЯМ ЛЕЖАЛОГО КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА Нагаева Е.И., Колмачихина О.Б., Савельев С.М., Хабибулина Р.Э.	288
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТСЛУЖИВШИХ ДИСПЛЕЕВ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ИНДИЯ Голибзода З.М., Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Янкина Я.А.	292
ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЮ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ Икромов Д.И., Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Голибзода З.М.	296
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОРБЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД Файзуллоев Н.С., Икромов Д.И., Маковская О.Ю.	301
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТИТАНО-МАГНЕТИТОВЫХ РУД Маковская О.Ю., Чемезов О.В., Лукинских А.В.	305

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО Fe ₂ O ₃ ИЗ ЧУГУННОЙ СТРУЖКИ СЧ20 Гудков А.В., Маковская О.Ю.	309
ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА ОТ МЕДИ Шарипова У.Р., Кузас Е.А., Каримов К.А., Третьяк М.А., Рогожников Д.А.	313
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ОГАРКА АО «ЧЦЗ» Бабинцев А.А., Блудова Д.И., Мамяченков С.В., Рогожников Д.А.	317
АЗОТНОКИСЛОТНОЕ ВСКРЫТИЕ СУЛЬФИДНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ДВОЙНОЙ УПОРНОСТИ Бабинцев А.А., Головкин Д.И., Дизер О.А., Рогожников Д.А.	321
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ Шкляев Ю.Е., Дизер О.А., Рогожников Д.А.	325
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПИРИТА И АРСЕНОПИРИТА Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.	329
БАЖЕНОВСКИЙ ГАББРО ДИАБАЗ – ПРОИЗВОДСТВО КАМЕННОГО ВОЛОКНА Пуненков С.Е., Козлов Ю.С.	332
КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ Дмитриев В.Н., Черняк Р.Д., Кошкарлов Е.В., Шаламова Е.Н., Чудинов С.А.	340
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЛЕСНОМ ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ Чудинов С.А., Ладейщиков Н.В.	346
ОСОБЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО ЩЕБНЯ Чудинов С.А., Морозов С.М.	349
ДЕФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ ПИРИТА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ Клюшников А.М., Пикалов С.М., Мальцев Г.И.	352
ВЛИЯНИЕ В ₂ O ₃ НА ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Сергеева С.В., Тюшняков С.Н.	357
ВЛИЯНИЕ В ₂ O ₃ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Агафонов С.Н.	360
ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ФЛОТАЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД Самихов Ш.Р., Курбонов Ш.А., Исмоилова М.С., Сафаров С.Ш.	364

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНО-МЫШЬЯКОВОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАРОР Солева Г.Н., Самихов Ш.Р.	367
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛОТИРУЕМОСТИ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО ВЕРОЯТНОСТНО-КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА Кузнецов В.В., Безверхняя А.Я., Булатова В.С.	372
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЕ ДРОБЛЕНИЕ. ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ «РАЗУМ»: РЕЖИМ ИМПОРТООПЕРЕЖЕНИЯ Ануфриев А.С., Бажин В.Ю., Лебедик Е.А.	377
ОЧИСТКА ОЛОВЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОТ МЫШЬЯКА И СЕРЫ Трубаков Ю.М., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б., Муллаходжаев И.И., Терёхин Д.В.	380
К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Трубаков Ю.М., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б., Крылова О.К.	384
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ОБВОДНЕННЫХ ОТХОДОВ АПАТИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ ОРГАНИЗАЦИИ ПРИРОДОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ Артемьев А.В. Митрофанова Г.В.	389
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПЕСКОВ РЕКИ НАЛЕДНАЯ (НОРИЛЬСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ РАЙОН) Латюк Е.С., Горячев А.А.	394
ЗАКРЫТИЕ БАЛАНСА МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА Юдин Е.В., Сапунов Р.В.	398
СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ОСНОВЕ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКУ ВСКРЫШНЫХ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ Морозов Ю.П., Бекчурин Е.А., Хамидулин И.Х.	403
ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ХЛОРИНАЦИИ ПРИ ШАХТНОЙ ДОБЫЧЕ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Битимбаев М.Ж., Морозов Ю.П., Фризен В.Г.	406
СРАВНЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ И ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ ПРИСТЕНОЧНОГО СЛОЯ ЦЕНТРОБЕЖНОГО СЕПАРАТОРА Пеньков П.М.	410
ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРОБОВАНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ МЕДНОГО ШЛАКА К АНАЛИЗУ Волков П.С., Пеньков П.М.	414

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОПУЗЫРЬКОВ ДЛЯ ДОИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ, ЦИНКА И ЗОЛОТА ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ РУДЫ УЗЕЛЬГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ» Орлов С.Л., Балакин М.Г., Власов И.А.	417
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ПЕСЧАНИКОВ Новиков Ю.В., Дейнеко А.А., Дыбалеv И.О.	419
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ДУНИТОВЫХ РУД Павлов В.Ф., Павлов М.В., Шабанова О.В.	423
ЗАВИСИМОСТЬ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТА ОТ ОБЪЁМНОГО И МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЙ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ КУСКОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВАРИАНТАМИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ Овчинникова Т.Ю., Ефремова Т.А.	426
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ ПЕРВИЧНОЙ РУДЫ ВОЛКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Зиятдинов С.В., Димитраш Ю.С., Попова С.О., Овчинникова Т.Ю.	429
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕРОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШЛАКА ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА Салина В.А., Жучков В.И.	434

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ
XXVIII Международной научно-технической
конференции**

**«Научные основы и практика переработки
руд и техногенного сырья»**

06-07 апреля 2023 г.

Ответственность за предоставленные
материалы несут авторы

Компьютерная верстка Хамидулин И.Х., Бекчурина Е.А.

Издательство ООО «Типография ФортДиалог»

Подписано в печать 03.04.23 г. Бумага офсетная. Формат
60×84¹/₁₆. Гарнитура Times New Roman. Печать на ризографе.
Усл. п. л. 28. Тираж 100. Заказ № 2340104

Отпечатано в типографии ООО «Типография ФортДиалог»
620085, г. Екатеринбург, ул. Монтерская, 3А, литер 81
Тел. 8 (343) 228-02-32