

Совершенствование переработки техногенного свинцово-цинкового минерального сырья

В. И. Ростовец^{1}, С. А. Кондратьев¹*

¹ Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
* e-mail: benevikt@misd.ru

Аннотация. Развитие минерально-сырьевой базы России в настоящее время основано на широком вовлечении в промышленное освоение труднообогатимых руд и техногенных ресурсов, доля которых постоянно возрастает. Из-за сложного вещественного состава минерального сырья и близких физико-химических и технологических свойств, и несовершенства рудоподготовки на предприятиях теряется с хвостами до 20% и более ценных минералов и металлов, преимущественно с тонкими частицами крупностью менее 10 мкм. Совершенствование технологических процессов переработки руд и техногенных образований является актуальной задачей. Цель исследований: изучение минерального состава хвостов флотационного обогащения свинцово-цинковой руды и установление причин потерь свинца и цинка с хвостами флотации. Выполненными технологическими экспериментами выявлено, что причины потерь свинца и цинка в виде микронных зерен минералов галенита (PbS) и вюртцита (ZnS) связаны с их нахождением в сложных сростках с другими минералами (кварцем, пиритом, магнетитом и т.д.). Исследованиями с применением физических (радиационных) энергетических воздействий показана возможность раскрытия сростков с последующим разделением минералов флотационным способом. Наличие в хвостах флотации магнетита, обладающего магнитными свойствами, позволяет использовать магнитную сепарацию для повышения содержания свинца и цинка в концентрате. Научная новизна и практическая значимость результатов исследований состоит в обосновании целесообразности применения энергетических радиационных воздействий для направленной модификации технологических свойств минерального, в том числе техногенного, сырья, обеспечивающих не только снижение потерь ценных компонентов с хвостами при последующих процессах обогащения, но и повышение экологической безопасности отходов предприятий.

Ключевые слова: техногенное минеральное сырье, гранулометрический состав, потери свинца и цинка при флотации, минеральный состав хвостов флотации, радиационная модификация, технологическая схема переработки хвостов

Improvement of lead-zinc ore mining waste processing

V. I. Rostovtsev^{1}, S. A. Kondratiev¹*

¹ Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation
* e-mail: benevikt@misd.ru

Abstract. Expansion of mineral reserves and resources in Russia is currently connected with larger scale commercialization of rebellious ore and mining waste, and the percentage of the latter continuously grows. Due to the complex material constitution of minerals, their similar physicochemical and processing properties, as well as because of deficient ore pre-treatment, up to 20% of valuable minerals and metals are lost with tailings, mostly with very fine particles less than 10 μm . It is of the great concern to improve processing technologies for ore and mining waste. This research aims to analyze mineral compositions of tailings after lead–zinc ore flotation, and to identify causes of lead and zinc losses with the flotation tailings. The technology tests reveal that the losses lead and zinc in

the form of micron size grains of galena (PbS) and wurtzite (ZnS) are connected with their aggregation with other minerals (quartz, pyrite, magnetite, etc.). The tests with physical (radiation) treatment show dissociation ability of aggregates with subsequent separation of minerals by flotation. The presence of magnetic magnetite in flotation tailings makes it possible to implement magnetic separation to increase the contents of lead and zinc in the concentrate. The scientific novelty and practical significance of this research consists in the proved expediency of radiation treatment of minerals and mining waste toward modification of their processibility to ensure reduction in loss of valued components with tailings and to enhance environmental safety of mining waste.

Keywords: mineral mining waste, grain size composition, lead and zinc losses in flotation, mineral composition of flotation tailings, radiation modification, tailings processing circuit

Введение

Российская минерально-сырьевая база является фундаментом экономики России и включает в свой состав совокупность различных объектов фонда недр (месторождений, рудопроявлений и др.), характеризующихся разведанными, оцененными запасами и апробированными прогнозными ресурсами полезных ископаемых. Как указывается в [1], на территории России и ее континентального шельфа выявлены практически все виды полезных ископаемых, причем страна входит в число мировых лидеров по количеству запасов углеводородного сырья, угля, железных руд, никеля, меди, цинка, вольфрама, алмазов, благородных металлов, важнейших неметаллических видов сырья. Хорошо развиты добывающий и перерабатывающий секторы промышленности.

Вводимые в настоящее время в эксплуатацию месторождения характеризуются сложными горно-геологическими условиями разработки и большой глубиной залегания, что определяет развитие и создание новых методов и средств изучения геодинамических и геомеханических процессов при освоении недр для предотвращения горных ударов и внезапных выбросов горных пород, реализации экологически безопасных технологий. Вероятность открытия на современном этапе новых крупных и богатых месторождений невелика. В [2, 3] указывается, что расширение минерально-сырьевой базы России возможно за счет вовлечения в разработку труднообогатимых забалансовых руд и нетрадиционного минерального сырья, в том числе техногенного.

Техногенное сырье находится на поверхности Земли, требует достаточно простых схем их разведки и последующей разработки, имеет преимущественно дезинтегрированную горную массу, расположено только в промышленно развитых районах. Совокупность описанных факторов вызывает к переработке техногенных месторождений повышенный интерес. Техногенное минеральное сырье является потенциальным источником строительных материалов (щебень, песок, гравий и т.д.) и разнообразных полезных ископаемых, в частности, цветных, редких и благородных металлов, для извлечения которых требуются технологии отличные от технологий переработки природных руд и основанные на последних достижениях науки и техники. Это объясняется тем, что техногенные образования обычно обладают специфическим, часто уникальным, минеральным составом, содержат значительно большее количество минеральных форм, чем обыч-

ные природные месторождения. При этом составляющие такое сырье минеральные фазы, как правило, имеют низкую контрастность технологических свойств [4-6]. В [7] указывается, что до 40 % потерь ценных компонентов в процессах первичной переработки связано со сrostками и до 35 % – с тонкими частицами крупностью менее 10 мкм.

Так как необходимые уровни добычи свинца и цинка недостаточно обеспечены запасами разрабатываемых месторождений на период до 2035 года, то важным является поиск путей повышения извлечения этих стратегически важных металлов из хвостов обогащения. Цель исследований: изучение минерального состава хвостов флотационного обогащения свинцово-цинковой руды, установление причин потерь свинца и цинка с хвостами флотации и совершенствование переработки техногенного свинцово-цинкового минерального сырья. Необходимость указанных исследований актуальна для ряда месторождений Российской Федерации в регионах Сибири, Алтая, Забайкалья, Урала [8] и определяется необходимостью решения следующих основных проблем [9]: повышения полноты и комплексности использования месторождений твердых полезных ископаемых, обеспечения высокой рентабельности современного минерально-сырьевого комплекса страны, в том числе с применением новых комбинированных технологий и улучшения экологической ситуации в горнопромышленных регионах [10].

Поиску новых методов извлечения полезных компонентов из труднообогащаемого и техногенного сырья был посвящен XXX Международный конгресс по обогащению минерального сырья, проходивший в 2020 году в г. Кейптауне (Южная Африка). Пути совершенствования флотационного процесса обсуждались в докладах на этом конгрессе, например, [11 – 15]. В докладах [16 – 20] приведены результаты по совершенствованию процессов рудоподготовки. В этих трудах уделено внимание как интенсификации процесса измельчения минерального сырья предварительной его обработкой энергетическими воздействиями с учетом полученных с использованием методов физико-математического моделирования результатов, так и разработке новых измельчительных аппаратов.

В лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии ИГД СО РАН развиты научные основы использования немеханических энергетических воздействий в виде потока ускоренных электронов в процессах подготовки труднообогащаемого минерального сырья к обогащению [10, 21-26]. Выявленной особенностью обработки ускоренными электронами неоднородных материалов, и в частности руд, является образование системы трещин по границам срастания зерен проводящих минералов и диэлектриков, что приводит к последующей селективной дезинтеграции и повышению производительности мельниц. Рассмотрены возможные механизмы разупрочнения минерального сырья под действием ускоренных электронов. Для объяснения явления разупрочнения предложено три версии: 1) возникновение за счет накопленных при облучении электронов кулоновской силы отталкивания и связанных с ней механических напряжений; 2) тепловой пробой; 3) химическая или физико-химическая природа радиационного воздействия. Показано, что эффект разупрочнения — следствие слож-

ных процессов, протекающих в минеральном сырье под действием ускоренных электронов. Описание этих процессов возможно с учетом всех предложенных версий.

Методы и материалы

Для определения минерального состава флотационных хвостов и специфики раскрытия в них минеральных сростков выполнены исследования с помощью электронного микроскопа Hitachi 3400N и соответствующей программы обработки изображения SIMAGIS. Объектом исследований являлся материал хвостов коллективной флотации свинцово-цинковой руды Рубцовского месторождения, классов +0.071 и -0.071 мм указанных хвостов, а также измельченных хвостов в течение 15 минут без обработки и измельченных при том же времени хвостов с предварительной их радиационной обработкой при дозе 2 и 5 кГр. Обработка материала хвостов осуществлялась электронным пучком на промышленном ускорителе ИЛУ-6 Института ядерной физики СО РАН. С помощью программы INCA «Oxford Instruments» производилось построение карт распределения элементов и карт минералов. После соответствующей их обработки с использованием программы «SNAGIT 7» осуществлялся подсчет свободных зерен и сростков минералов и определялись их характеристики. Более подробно методика проведения исследований приведена в [22].

Определение гранулометрического состава хвостов (таблица 1) и продуктов их измельчения осуществлялось на оборудовании фирмы ФРИЧ (Германия).

Таблица 1

Распределение минералов по массовой доле и размерам в хвостах флотации свинцово-цинковой руды

Минерал и его формула	Массовая доля, %	Класс в мкм и содержание минерала в классе, %			
		0-10	10-44	44-71	71-125
Среднее из 3-х проб материала класса +0.071 мм					
Галенит PbS	3.5	17.1	82.9	-	-
Вюртцит ZnS	13.4	15.4	39.5	16.3	28.8
Пирит FeS ₂	8.2	3.0	28.3	33.6	35.1
Магнетит Fe ₃ O ₄	30.7	8.8	49.4	22.4	19.4
Герцинит FeAl ₂ O ₄	3.1	35.4	54.6	10.1	-
Кальцит CaCO ₃	6.8	12.9	63.5	14.2	9.4
Кварц SiO ₂	27.0	1.8	30.0	40.6	27.6
Ортоклаз K(AlSi ₃ O ₈)	7.3	8.3	58.1	27.6	6.0
Итого	100.0				
Среднее из 3-х проб материала класса -0,071 мм					
Галенит PbS	3.7	68.9	31.1	-	-
Вюртцит ZnS	13.4	56.5	43.5	-	-
Пирит FeS ₂	11.3	39.1	60.9	-	-
Магнетит Fe ₃ O ₄	27.0	62.8	37.2	-	-
Герцинит FeAl ₂ O ₄	5.8	86.9	13.1	-	-
Кальцит CaCO ₃	16.4	63.8	36.2	-	-
Кварц SiO ₂	17.1	31.0	69.0	-	-

Минерал и его формула	Массовая доля, %	Класс в мкм и содержание минерала в классе, %			
		0-10	10-44	44-71	71-125
Ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$	5.3	51.6	48.4	-	-
Итого	100.0				
Средний из 3-х проб гранулометрический состав хвостов флотации					
Галенит PbS	3.6	66.7	33.3	-	-
Вюртцит ZnS	13.4	54.8	43.3	0.7	1.2
Пирит FeS_2	9.7	37.6	59.5	1.4	1.5
Магнетит Fe_3O_4	28.9	60.5	37.7	1.0	0.8
Герцинит $FeAl_2O_4$	4.5	84.7	14.9	0.4	-
Кальцит $CaCO_3$	11.6	61.6	37.4	0.6	0.4
Кварц SiO_2	22.0	29.8	67.3	1.7	1.2
Ортоклаз $K(AlSi_3O_8)$	6.3	49.8	48.8	1.2	0.2
Итого	100.0				

Технологическая схема обогащения хвостов коллективной флотации свинцово-цинковой руды Рубцовского месторождения приведена на рис. 1. Расход реагентов во всех опытах по флотации был одинаковый и составлял: ксантогенат бутиловый Кх – 50 г/т, вспениватель Т-86 – 50 г/т.



Рис. 1. Технологическая схема рудоподготовки и обогащения хвостов свинцово-цинковой руды

Результаты и их обсуждение

На рис. 2-3 показаны фотографии минеральных шлифов, изготовленных из материала класса +0,071 мм и –0,071 мм хвостов свинцово-цинковой флотации.

Анализ данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 2-3 свидетельствует о том, что полезные минералы – галенит PbS и вюртцит ZnS – находятся в классах 0-10 мкм и 10-44 мкм в основном в виде сростков сложной формы. В мате-

риале хвостов крупностью более 44 мкм их содержание низкое. Особенностью минерального состава исследованных хвостов свинцово-цинковой флотации является наличие в них минерала магнетита Fe_3O_4 , обладающего магнитными свойствами.

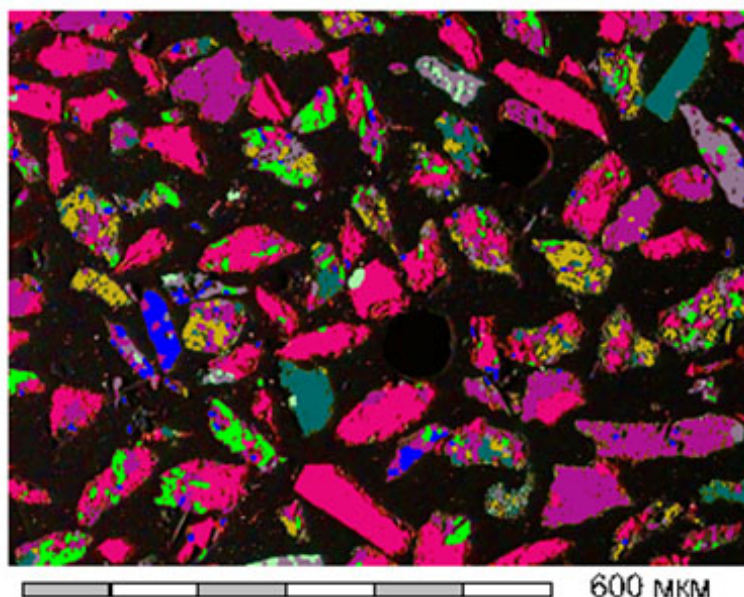


Рис. 2. Фотографии шлифов из материала класса +0,071 мм хвостов свинцово-цинковой флотации

Цвет минералов: красный – кварц- SiO_2 ; оранжевый – магнетит- Fe_3O_4 ; салатный – пирит- FeS_2 ; сине-зеленый – вурцит, модификация сфалерита- ZnS ; белый – галенит- PbS ; темнозеленый – кальцит- $CaCO_3$; фиолетовый – ортоклаз, разновидность калиевого полевого шпата; бежевый – герцинит- $FeAl_2O_4$.

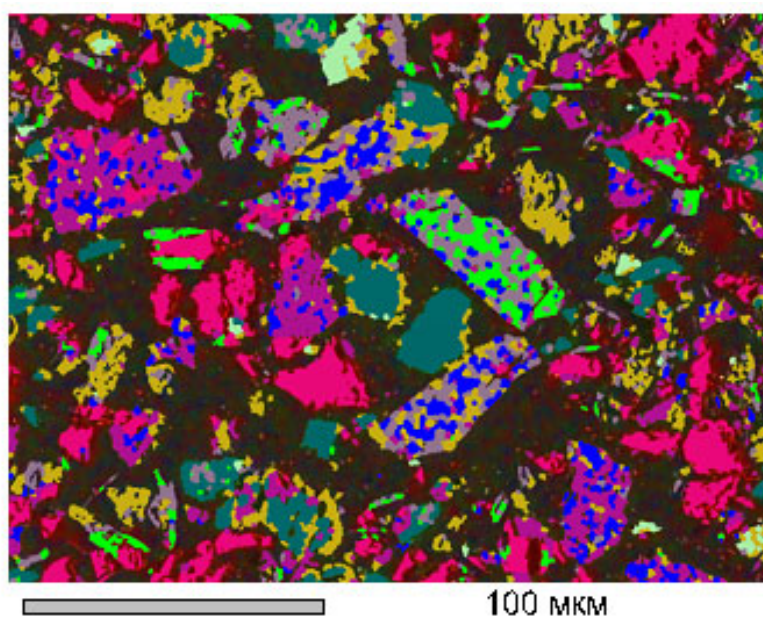


Рис. 3. Фотографии шлифов из материала класса -0,071 мм хвостов свинцово-цинковой флотации (Цвет минералов такой же как на рис. 2)

Таким образом, результаты изучения минерального состава хвостов показывают, что для извлечения полезных минералов необходимо раскрытие сростков с целью получения концентратов флотацией и магнитной сепарацией. Данные исследований в соответствии с технологической схемой, приведенной на рис. 1, показаны в таблице 2 и на рис. 4.

Таблица 2

Результаты обогащения хвостов флотации свинцово-цинковых руд

Условия обработки хвостов	Продукты флотации	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Zn	Pb	Zn	Pb
Без обработки	Концентрат	29.9	4.9	2.9	47.6	37.1
	Хвосты	70.1	2.3	2.1	52.4	62.9
	Всего	100	3.1	2.3	100	100
Обработка ускоренными электронами при дозе 2 кГр	Концентрат	29.3	5.1	3.9	49.0	48.7
	Хвосты	70.7	2.2	1.7	51.0	51.3
	Всего	100	3.0	2.3	100	100
Обработка ускоренными электронами при дозе 5 кГр	Концентрат	24.4	6.7	5.4	53.2	55.5
	Хвосты	75.6	1.9	1.4	46.8	44.5
	Всего	100	3.1	2.3	100	100
Флотация и магнитная сепарация	Концентрат	19.6	8.9	7.7	56.1	65.2
	Хвосты	80.4	1.7	1.0	43.9	34.8
	Всего	100	3.1	2.3	100	100

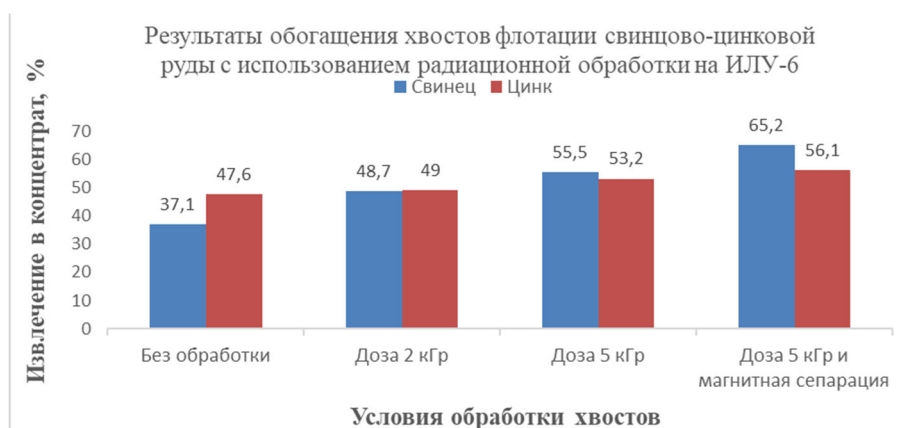


Рис. 4. Результаты обогащения радиационно модифицированных хвостов флотации свинцово-цинковой руды флотацией и магнитной сепарацией

Заключение

Исследования минерального состава хвостов свинцово-цинковой флотации показали, что основные полезные минералы – галенит PbS и вюртцит ZnS – находятся в классах 0-10 мкм и 10-44 мкм в основном в виде сростков сложной

формы. Этим и объясняются их потери. Особенностью минерального состава исследованных хвостов флотации является наличие в них минерала магнетита Fe_3O_4 , обладающего магнитными свойствами.

Установлено, что использование направленной модификации технологических свойств хвостов флотации свинцово-цинковой руды энергетическими воздействиями позволяет повысить извлечение свинца и цинка во флотационный концентрат при снижении их потерь с хвостами. Если при флотации исходных хвостов в концентрат извлекается 47.6% свинца и 37.1% цинка, то в случае применения радиационной обработки при дозе 5 кГр извлечение в концентрат свинца и цинка составляет 55.5% и 53.2% соответственно. В случае применения магнитной сепарации извлечение свинца и цинка в концентрате возрастает и составляет 65.2% и 56.1%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» – Москва. 2020. – 494 с.
2. Чантурия В.А. Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья сложного вещественного состава // Инновационные процессы комплексной природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2020). – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – С. 3–4.
3. Ростовцев В.И. Пути повышения извлечения микро- и наночастиц ценных компонентов из природного и техногенного минерального сырья. / ФТПРПИ. – 2021. – №4. С. 131-140.
4. Новая технологическая революция: вызовы и возможности для России. Экспертно-аналитический доклад. – Москва, 2017. – 136 с.
5. Горлова О.Е. Обоснование комбинированных технологий переработки техногенного металлосодержащего минерального сырья // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019). – Иркутск: Изд-во ООО «Репроцентр А1», 2019. – С. 371-375.
6. Орехова Н.Н., Шадрунова И.В., Зелинская Е.В., Волкова Н.А. Ресурсы техногенного минерального сырья Урала и Сибири: основные результаты исследований, перспективы их освоения / Материалы Международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2020). Апатиты: 2020. С. 24 – 28.
7. Чантурия В.А., Козлов А.П. Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья / Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения-2017): материалы Междунар. науч. конф., Красноярск, 12-15 сентября 2017 г. - Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2017. - С. 3 - 6.
8. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Каюмов А.А., Макавецкас А.Р., Фищенко Ю.Ю. О влиянии структурных особенностей и характера взаимосвязи минералов на выбор способов разделения свинецсодержащих руд / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2018. – № 5, С. 133–143.
9. Чантурия В.А., Вайсберг Л.А., Козлов А.П. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья//Обогащение руд. – 2014. – № 2. – С. 3 – 9.
10. Кондратьев С.А., Ростовцев В.И., Коваленко К.А. Развитие экологически безопасных технологий комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // Горный журнал. – 2020. – № 5. – С. 39 – 46.
11. O'Connor C.T. Review of important developments since the 1st IMPC in 1952 in the understanding of the effects of chemical factors on flotation // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 1 – 26.

12. Y. Saavedra Moreno, G. Boumival, and S. Ata. Comparing the froth stability of two-phase and three-phase systems for various frother types // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 1021 – 1035.
13. G. Wang, D. Wen, and X. Chen. A comparison study of collisions of bidisperse inertial particles in a homogeneous isotropic turbulence // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 1036 – 1045.
14. A.R. Javadi. New reagents for controlling of H₂O₂ by metal sulfide and its effect in Galena Flotation // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 1046 – 1056.
15. V.A. Ignatkina, E.D. Shepeta, L.A. Samatova. A.V. Lygach, and D.D. Aksenova. Increasing the contrast of flotation of finely disseminated calcium-bearing ores by using of combination low polar compounds and fatty acid collector // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 1057 – 1068.
16. H. Lieberwirth and L. Ktihnel. Influence of particle size on selectivity in confined bed comminution // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 365 – 376.
17. M. Kfichowicz and H. Lieberwirth. DEM simulation of particle bed comminution at grain size level // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 352 – 364.
18. P. Gao, Y. Qin, L. Han, Y. Han, and Y. Li. Weakening mechanical properties of Galena based on high-voltage pulse discharge // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 402 – 412.
19. T. Moodley and I. Govender. Experimental validation of DEM in rotating drums using Positron Emission Particle Tracking // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 413 – 427.
20. T.P. Oladele, L.B. Bbosa, and D.K. Weatherley. Numerical investigation on the effect of pre-existing cracks during impact breakage in a short impact load cell device // XXX International Mineral Processing Congress IMPC 2020, 18-22 October, Cape Town, South Africa. S. 494 – 501.
21. Брызгин А. А., Коробейников М. В., Кондратьев С. А., Ростовцев В. И. Эффекты дальнего действия при взаимодействии электронного пучка с кристаллическими веществами // Труды XXIX Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». Севастополь: Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий. – 2019. – С. 55-64.
22. Ростовцев В. И., Брызгин А. А., Коробейников М. В. Повышение селективности измельчения и комплексности использования минерального сырья на основе радиационной модификации его свойств / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 6. С. 136–146.
23. Ростовцев В.И. Пути повышения извлечения микро- и наночастиц ценных компонентов из природного и техногенного минерального сырья. / ФТПРПИ. – 2021. – № 4. С. 131-140.
24. Ростовцев В.И., Брызгин А.А., Коробейников М.В. Улучшение процесса селективной дезинтеграции труднообогатимой руды Рубцовского месторождения после радиационной обработки. / Материалы Международной конференции «Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2021), Владикавказ. – 2021. – С. 166-169.
25. Ростовцев В.И. Особенности и перспективы использования радиационной модификации минерального сырья при подготовке его к обогащению / Интерэкспо ГЕОСибирь-2021. Междунар. науч. конгр., сб. материалов в 8 т. Т.2: – Новосибирск: СГУГиТ, 2021. Т.2, С. 162-172.
26. Ростовцев В.И., Брызгин А.А., Коробейников М.В. Улучшение процесса селективной дезинтеграции труднообогатимой руды Рубцовского месторождения после радиационной обработки. / Материалы Международной конференции «Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2021), Владикавказ. – 2021. – С. 166-169.