© А.С. Родионов, Л.М. Данильченко, В.Е. Вигдергауз, 2005

УДК 541.1

А.С. Родионов, Л.М. Данильченко, В.Е. Вигдергауз

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЗАКЛАДОЧНЫХ СМЕСЯХ

Семинар № 21

При освоении новых и эксплуатации разведанных месторождений полезных ископаемых большое внимание уделяется рациональному использованию минеральных ресурсов и охране окружающей среды, в том числе и вопросам использования земельных отводов под горные производства и выработанных пространств. На многих горных предприятиях используются системы выемки горной массы с последующей закладкой выработанного пространства твердеющими смесями на основе природных компонентов.

В качестве инертных материалов для приготовления закладочных смесей применяют природные породы и пески, гравий, щебень (дробленую вскрышную породу) и др. В мировой и отечественной практике для повышения эффективности закладочных работ на подземных рудниках все более широкое применение находят дешевые отходы сопредельных производственных циклов – легкая фракция обогащения руд в тяжелых суспензиях, хвосты обогащения, металлургические шлаки.

Дробленую скальную породу применяют в качестве инертного наполнителя твердеющей закладки на Североуральском бокситовом руднике, Узельгинском и Орловском рудниках, Джезказганском комбинате и многих других горных предприятиях [1, 2]. Отмечается наличие больших резервов пригодных для этих целей вскрышных и вмещающих пород, до 80% которых складируется в отвалах.

Использование в качестве наполнителя закладочных смесей гранулированных шлаков сопровождается определенными трудностями, обусловленными низкими транспортными (реологическими) и вяжущими свойствами шлаков [3, 4]. Например, применение шлаков никелевой плавки в технологии приготовления твердеющих смесей сдерживается в силу следующих причин: наличие «сухого» трения между частицами ведет к повышению сопротивления движению смеси по трубопроводам; низкая водоудерживающей способность и высокая плотность материала способствуют расслоению шлаковых смесей; высокая твердость шлаков относительно других наполнителей повышает затраты на их измельчение с целью увеличения гидравлической активности. Анализ гранулированного шлака показал, что до 87% материала представлено частицами крупностью +0,315 мм, а остальная часть -0,315+0,08 мм; класс крупности -0,08 мм практически отсутствует. Более равномерное распределение шлака по крупности достигается его измельчением в шаровой мельнице, а результате чего уплотняется упаковка зерен, увеличивается количество удерживаемой на их поверхности воды и снижается предельное напряжение сдвига. Однако, как известно из обогатительной практики, введение в схему подготовки смесей энергоемких операций измельчения значительно увеличивает экономические затраты.

Примером использования легкой фракции обогащения руд в тяжелых суспензиях в качестве наполнителя может служить практика Лениногорского комбината [1]. Выделяемая в количестве около 30% от исходной рудной массы и практически не содержащая полезных компонентов легкая фракция полностью используется для получения твердеющей и гидравлической закладок на Тишинском руднике. Это позволило исключить строительство карьера по добыче гравия с транспортными коммуникациями и дробильным отделением. Легкая фракция подается на закладочный комплекс вместе с хвостами флотации.

Результаты гранулометрического анализа хвостов обогащения

Предприятие	Содержание классов крупности, %			
	+0,125 мм	-0,125+0,074 мм	-0,074+0,044 мм	-0,044 мм
Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат	28,2	46,4	20,0	5,4
Ачисайский полиметалличес-кий комбинат	28,3	28,0	34,4	9,3
Норильский горно-металлур-гический комбинат	12,7	23,3	18,0	46,0
Урупская обогатительная фабрика	26,0	61,0	13,0	

Хвосты флотационного обогащения в производстве закладочных смесей применялись на рудниках «40-летия ВЛКСМ», «Глубокий», Тишинский, Иртышский, Белоусовский, Новоберезовский и др. [5]. Используемые хвосты не должны содержать значимых количеств полезных компонентов и вредных примесей и превышать допустимые нормы химической активности. Отдельные требования предъявляются к крупности хвостов, которая должна обеспечивать быстрое оседание частиц, гидропроницаемость и удовлетворительное уплотнение.

Основные операции при подготовке хвостов флотации для производства смесей включают обесшламливание и обезвоживание. Следует отметить, что выделяемый шламовый продукт, содержащий 90-95% частиц крупностью -0,020 мм и отличающийся весьма низкой скоростью осаждения, при попадании в природные водоемы и на рельеф после складирования в шламонакопители может привести к возникновению дополнительных природоохранных проблем. В таблице представлены данные гранулометрического анализа хвостов обогащения, получаемых на фабриках по обогащению руд цветных металлов [6].

Приведенные данные показывают, что хвосты Урупской фабрики отличаются от хвостов других предприятий высоким содержанием фракции –0,125+0,074 мм (61%) и наименьшим количеством тонких фракций крупностью менее 0,074 мм. Такое соотношение благоприятно для дальнейшей утилизации материала или его складирования с природоохранной точки зрения, снижая вероятность возникновения «шламовой» проблемы.

Как известно, помимо гранулометрических характеристик немаловажное влияние на выбор направлений и способов утилизации техногенных материалов оказывает физико-химическое состояние минеральных поверхностей и, в частности, степень их окисления.

Материал с высокой степенью окисления проблематичен для использования при производстве закладочных смесей, поскольку имеющие рыхлую структуру окисленные частицы не способны к образованию прочных «упаковок» между собой, могут являться источником образования нежелательного по качеству жидкого дренажа вследствие выщелачивания легкорастворимых компонентов и пр. Анализ значений электрохимического потенциала проб лежалых хвостов Урупской обогатительной фабрики с этой точки зрения показал, что поверхность минералов сильно окислена и требует модификации (рис.1).

Одним из перспективных путей целенаправленной модификации поверхностных свойств твердой фазы является применение механической энергии. Этому направлению в последние годы уделяется большое внимание. Исследуется и уже находит практическое использование механическая и механохимическая активация с целью установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью твердых субстанций, использования дефектов минеральных структур для направ-

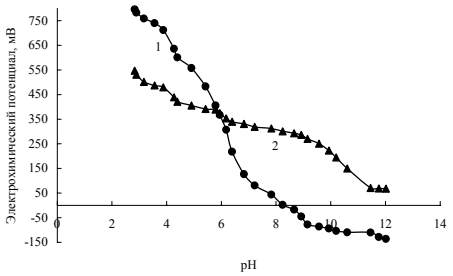


Рис. 1. Зависимость электрохимических потенциалов исходных лежалых хвостов различной крупности от pH среды: *1* – фракция крупности -200+125 мкм; *2* - фракция крупности -125+74 мкм

ленного изменения их поверхностных свойств, активации процессов разделения компонентов [7, 8]. Изучаются новые соединения, образующиеся под воздействием механохимического окисления, устанавливаются количественные соотношения между вновь образуемыми поверхностными соединениями и структурными характеристика вещества после механической и механохимической активации, а также взаимосвязь между изменения супертонких структур некоторых сульфидов и параметрами их кристаллической решетки. Идентификация преобразований механически активированных сульфидов позволяет оценить реакционную способность минералов и выявить факторы, оказывающие влияние на структурную чувствительность минеральной поверхности.

В качестве примеров влияния механической энергии отметим снижение температуры обжига и повышение извлечения золота в процессах пирометаллургической переработки концентратов редких металлов, многократное увеличение скорости экстракции и снижение температуры при гидрометаллургии цветных металлов, возможность модификации биогидрометаллургических процессов.

Хлоридное выщелачивание с предварительной механической активацией образцов сульфидного Cu-Pb-Zn-концентрата крупностью –0,071 мм позволило значительно повысить селективность разделения Cu, Pb и Zn при извлечениях 65-85% относительно Au и Ag, извлечения которых составили менее 2 и 7% соответственно [9]. Отмечается, что активация в различной степени влияет на кинетику выщелачивания и извлечения различных металлов.

Механохимическая активация кальцита повышает эффективность сорбции на нем цинка из сульфатных растворов, причем на изменение степени сорбции Zn влияют структурные изменения активированного минерала и не влияют химические [10].

Предлагается использование механохимической обработки коллективных сульфидных концентратов перед тиосульфатным выщелачиванием из них золота, находящегося как во внутрикристаллическом пространстве сульфидов, так и химически связанного в виде твердых растворов или соединений [11]. В результате активации достигается высокая степень объемного разрушения с разупорядоченностью кристаллической структура минералов, приводящего к многократному ускорению последующего выщелачивания золота, повышению его растворимости и почти вдвое более высокому извлечению.

Изучение активации окисленной поверхности минеральных составляющих хвостов Урупской фабрики проводили в турбомельнице объемом 1 л при Т:Ж=1:10 на образцах весом 10 г; интенсивность обработки, характеризуемая скоростью вращения ротора, составляла 1000, 2000 и 3000 об./мин.

Методика анализа результатов активации предусматривала многократную промывку дистиллированной водой на фильтре обработанных хвостов (в случае проведения активации в кислотной среде), тщательное перемешивание в полусухом состоянии, нанесение на поверхность пирографитового электрода с помощью фторопласта, высушивание и титрование при перемешивании на магнитной мешалке. Изменение значений pH достигалось добавкой в 100 мл раствора 0,02 М соляной кислоты определенных количеств 0,02 М раствора гидроксида калия. Контроль значений pH и потенциалов осуществляли посредством универсальных иономеров; оба параметра измеряли в сравнении с хлорсеребряным электродом. Активацию проводили в водной и сернокислой средах.

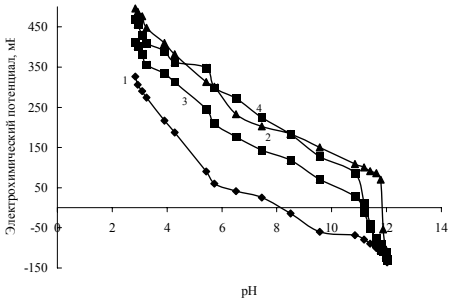
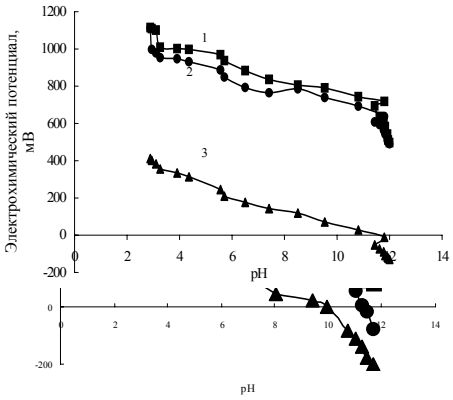


Рис. 2. Зависимость электрохимических потенциалов минеральной смеси крупностью -2+0 мм от интенсивности обработки в 0,043 н растворе серной кислоты в течение 20 мин: *1* - исходный образец; *2* – обработка при 1000 об./мин; *3* - обработка при 2000 об./мин; *4* – обработка при 3000 об./мин



Р ***в***
м ***ы-***
п ***ы-***
ботки 2000 об./мин в течение 20 мин: *1* - 0,1 н; *2* – 0,06 н; *3* – 0,043 н

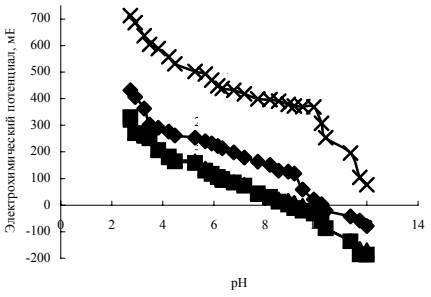


Рис. 5. Зависимость электрохимических потенциалов минеральной смеси крупностью -2+0,125 мм от длительности обработки в дистиллированной воде при интенсивности 2000 об./мин. Время обработки: *1* - 30 мин, *2* – 5 мин, *3* – 10 мин, *4* – 15 мин

На рис. 2 представлены зависимости электрохимического потенциала поверхности минеральных частиц от интенсивности механохимической обработки в 0,043 N растворе серной кислоты материала крупностью –2+0 мм в течение 20 мин. Интенсивность обработки оказывает влияние на величину потенциалов. В кислотной среде свежеобнаженная в результате механического воздействия поверхность минералов подвергается быстрому окислению, вследствие чего электрохимические потенциалы обработанного материала отличаются от потенциалов исходной пробы более высокими значениями (кривые 3-5).

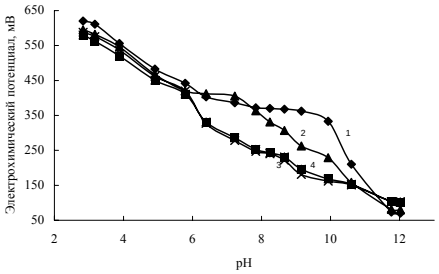
Увеличение кислотности среды при обработке облегчает окисление минеральной поверхности, причем полученные зависимости сохраняют свой характер для класса крупности минералов –2+0 мм (рис. 3).

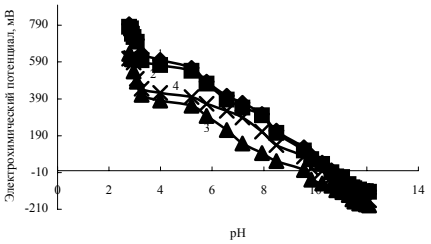
С целью снижения интенсивности окисления свежеобнаженной минеральной поверхности было изучено влияние механохимической обработки на величину электрохимического потенциала в неагрессивной среде – дистиллированной воде.

Результаты обработки минеральных хвостов крупностью -2+0,125 мм при скорости вращения импеллера 1000 об./мин в зависимости от pH среды и длительности показали, что через 10 и 15 минут получены практически равнозначные показатели (рис.4). Кроме того следует отметить, что различия во влиянии времени обработки проявляются при повышении pH среды свыше 6.

Рис. 4. Зависимость электрохимических потенциалов минеральной смеси крупностью -2+0,125 мм от длительности обработки в дистиллированной воде при интенсивности 1000 об./мин: *1*- исходный образец; время обработки: *2* - 5 мин, *3* – 10 мин, *4* – 15 мин

Рис. 6. Зависимость электрохимических потенциалов минеральной смеси крупностью -0,125+0,074 мм от длительности обработки в дистиллированной воде при интенсивности 2000 об./мин: *1*- исходный образец; время обработки: *2* - 5 мин, *3* – 10 мин, *4* – 15 мин





Обработка материала той же крупности при интенсивности 2000 об./мин приводит к сдвигу значений электрохимических потенциалов минеральной поверхности в область более отрицательных значений (рис. 5). Как и в предыдущем случае, после обработки в течение 10 и 15 мин получены близкие по значению показатели, что позволяет определить 10-минутную обработку как оптимальную по длительности. Увеличение времени обработки до 30 мин приводит к заметному повышению значений электрохимических потенциалов, что говорит об отрицательном влиянии длительного пребывания сульфидных составляющих в жидкостной среде при механической обработке. Сравнение данных, представленных на рис. 4 и 5, в целом показывает положительное влияние повышения интенсивности обработки на снижение степени окисления минеральных поверхностей.

Рис. 7. Зависимость электрохимических потенциалов обработанной минеральной смеси крупностью – 125+74 мкм от продолжительности нахождения в водной среде. Время выдержки в воде: *1* – 0 мин, *2* – 1 час, *3* – 24 часа

Особое внимание было уделено изучению изменения потенциалов поверхности минеральных составляющих фракции хвостов обогащения крупностью –0,125+0,074 мм, количество которой в исходных хвостах превышает 60 %. Механическая обработка проводилась при интенсивности перемешивания 2000 об./мин в дистиллированной воде, поскольку использование сернокислотной среды, как было показано выше, не приводит к положительным результатам. Анализ полученных данных показал возможность снижения окисленности минералов, причем более эффективное время обработки также составляет 10 мин (рис. 6). Увеличение времени обработки приводит к некоторому ухудшению показателей.

Исследование фракции хвостов крупностью -0,074 мм показало отсутствие положительного влияния механохимической обработки на степень окисления поверхности минералов.

Анализ изменения электрохимических потенциалов минеральных составляющих в зависимости от времени их пребывания в водной среде был проведен на образцах крупностью 0,125+0,074 мм, подвергнутых 10-минутной механохимической обработке в дистиллированной воде при интенсивности 2000 об./мин. (рис. 7). Результаты показали, что по мере увеличения длительности увеличивается окисление минеральных поверхностей, причем через сутки значения потенциалов повышаются почти на 400 мВ, превышая даже величину потенциалов исходного материала.

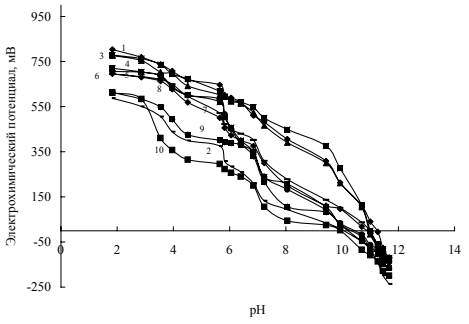


Рис. 8. Зависимость электрохимических потенциалов обработанной минеральной смеси крупностью – 125+74 мкм от типа реагента и времени выдержки: *1*- исходный необработанный образец; *2* – обработанный образец при 2000 об./мин в течение 10 мин; *3* - Na_2SiO_3, 1 ч; *4* - Na_2SiO_3, 24ч; *5* – ГМФ, 1ч; *6* – ГМФ, 24ч; *7* – CaO, 1ч; *8* – CaO, 24ч; *9* – NaOH, 1ч; *10* – NaOH, 24ч

Высокая скорость окисления минеральных составляющих лежалых хвостов после предварительной механохимической обработки предопределяет их непригодность для использования в качестве компонента закладочных смесей и обуславливает необходимость применения специальных реагентов, сводящих к минимуму окисление «очищенной» поверхности. В качестве таких реагентов-ингибиторов были испытаны силикат натрия (Na_2SiO_3), гексаметафосфат натрия (ГМФ), оксид кальция (CaO) и гидроксид натрия (NaOH). Методика исследования предусматривала обработку минеральной смеси в турбомельнице, обезвоживание, выдержку в 1%-ном растворе соответствующего реагента и потенциометрическое титрование. Время выдержки составляло 1 и 24 часа после механохимической обработки исходной минеральной смеси в течение 10 мин при интенсивности 2000 об./мин; для контроля поведения обработанной минеральной смеси время выдержки в растворе оксида кальция было увеличено до 72 часов.

Результаты изучения показали наличие определенного замедления процесса «вторичного» окисления (рис. 8). По степени влияния ингибиторы можно расположить в следующей последовательности: NaOH > CaO ≥ ГМФ > Na_2SiO_3. Следует отметить, что в основном действие ингибиторов завершается к концу

первого часа выдержки минеральной смеси в растворах реагентов и что гидроксид натрия не только замедляет окисление, но и способствует еще большей очистке минеральных поверхностей от окисных пленок. Увеличение времени выдержки механохимически обработанного материала в растворе оксида кальция влияния на степень окисления минеральных составляющих не оказывает.

В целом результатами изучения показана возможность снижения степени окисления минеральных поверхностей лежалых хвостов обогащения медьсодержащих сульфидных руд с использованием механохимической обработки материала в неагрессивной среде без применения химических реагентов. Оптимальная очистка достигается при интенсивности обработки 2000 об./мин в течение 10 мин. Наиболее эффективным регентом, замедляющим вторичное окисление свежеобразованных минеральных поверхностей, найден гидроксид натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивановский Э.С., Гальперин В.Г., Шварц Ю.Д.* Подготовка закладочных смесей на рудниках цветной металлургии. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1981. – 52 с.
2. *Прокушев Г.А.* Использование скальных пород в технологии твердеющей закладки. – Алма-Ата: АН КазССР, 1988. – 190 с.
3. *Цыгалов М.Н.* Подземная разработка с высокой полнотой извлечения руд. – М.: Недра, 1985. - 272 с.
4. Опыт развития и совершенствования технологии закладочных работ. /Л.В. Малетин., О.Б. Осеев, В.С. Левин, А.И. Мохов //Горный журнал. – 1991. - № 5. – С.52-54
5. Технология добычи руд с твердеющей закладкой /Байконуров О.А., Крупник Л.А., Петухов В.Н. и др. – М.: Недра, 1979. – 151 с.
6. Кульсартов В.К.. Чернов Ю.К., Войтенко Г.В. использование твердых отходов обогащения и осадков очистки сточных вод для закладки горных выработок. //Цветная металлургия. – 1987. - № 6. – С.61-63
7. *Tkáčova K.* Mechanicak activation of minerals. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 155 p.
8. *Baláž P.* Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie. – Bratislava, VEDA, Vydavatelstvo SAV, 1997. – 232 p.
9. Chloride leaching of a mechanically activated complex CuPbZn sulphide concentrate //6 Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, 27-29 June, 2002. Pt. 2. – Ostrava, 2002. – P. 417-423
10. Aláová A., Baláž P., Miškufová A. Mechanochemical modification of CaCO3 properties for zinc sorption from model solution //6 Conference on Environment and Mineral Processing, Ostrava, 27-29 June, 2002. Pt. 2. – Ostrava, 2002. – P. 351-354
11. Thiosulfate leaching of gold from a mechanochemically pretreated complex sulfide concentrate / P.Balaz, J.Ficeriova, E.Boldizarova, M.Haber, S.Jelen, R.Kammel /Proc. XX1 IMPC, Rome, Italy, July 23-27, 2000. – Amsterdam, Elsevier, 2000. – P.A6-74/A6-81

Коротко об авторах

Родионов А.С., Данильченко Л.М., Вигдергауз В.Е. – ИПКОН РАН.