

УДК 622.7

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБОГАТИМОСТИ  
ОЛОВО-СУЛЬФИДНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

**Т. С. Юсупов<sup>1</sup>, С. А. Кондратьев<sup>2</sup>, С. Р. Халимова<sup>3</sup>, С. А. Новикова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,*

E-mail: yusupov@igm.nsc.ru, *просп. Коптюга, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,*

E-mail: kondr@misd.nsc.ru, *Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт экономики и организации промышленного производства СО РАН,*

E-mail: sophiakh@academ.org, *просп. Академика Лаврентьева, 17, 630090, г. Новосибирск, Россия*

Исследован минеральный состав, измененность структуры и флотационная способность основных минералов техногенного сырья Новосибирского оловокомбината. Показано, что касситерит в результате длительного нахождения в хвостохранилище полностью потерял флотационную способность, в то время как сульфиды железа, несмотря на частичный переход их структуры в рентгеноаморфное состояние, сохранили это разделительное свойство. Комбинирование основных обогатительных методов позволяет выделять концентраты с содержанием олова 10 % и выше, но извлечение металла при этом не превышает 17.2 %, что исключает возможность рекомендовать комбинированное обогащение к использованию. Обоснована и предложена флотационная схема обогащения сырья с получением 5 % оловосодержащего концентрата при извлечении металла порядка 80 %, что соответствует требованиям фьюминг-процесса и электроплавки.

*Техногенные руды, касситерит, олово, концентрат, обогащение, флотация, магнитная сепарация*

DOI: 10.15372/FTPRPI20180416

Освоение техногенных руд, отходов обогатительных производств, породных отвалов и других геоматериалов, содержащих ценные металлы, становится важным направлением расширения сырьевой базы страны [1, 2]. Сложность данной проблемы заключена в существенно более трудной обогатимости хвостов первичной переработки по сравнению с аналогичными свойствами исходных первичных руд.

Среди задач по реализации указанной проблемы следует выделить изучение структурно-химического изменения минералов техногенного сырья, обоснование и разработку методов селективного разрушения межминеральных контактов с возможной сохранностью кристаллической структуры минералов, не умоляя значимости разработки более совершенных методов разделения компонентов обогащаемого сырья.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 180500434) и в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0013).

Факторами перехода целевых минералов в отходы обогащения являются недораскрытость минеральных сростков и несовершенство обогатительных процессов. Проблема значительно усложняется при освоении техногенных объектов длительного хранения, в которых минералы претерпели глубокие изменения, часто с преобразованием разделительно-обогатительных свойств. Именно к таким видам техногенного сырья относятся руды хвостохранилища Новосибирского оловокомбината, которые составили предмет настоящих исследований.

В первые десятилетия работы на Новосибирском оловокомбинате перерабатывались в основном касситерит-кварцевые руды, хвосты которых впоследствии были повторно обогащены. Далее хвостохранилище расширялось за счет касситерит-сульфидных руд, из хвостов которых отобраны изучаемые пробы. В настоящее время в техногенном сырье оловокомбината содержится около 1300 т олова, что позволяет рассматривать данное сырье как перспективную руду. Кроме олова, сырье содержит Cu, Zn, Pb, Bi, W, Sb, Ta, Nb в количествах, представляющих промышленный интерес [3].

При изучении минерального состава и структурных преобразований использовались рентгенофазовый анализ (прибор Дрон-4) и электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM 6380LA, Япония), химические анализы выполнялись на атомно-эмиссионном спектрометре IRIS (фирма "Thermo Elemental", США).

Исследуемый продукт представляет собой сцементированную массу, в которой фракция –0.1 мм составляет лишь 7.4 %, но геоматериал достаточно легко разрушается в оттирочных и ультразвуковых аппаратах [4]. Проба имеет следующий химический состав, %: Sn — 1.08; S — 22.30; As — 10.73; SiO<sub>2</sub> — 7.75; Zn — 1.33; Pb — 1.10.

Хвосты обогащения сложены минералами более чем 20 оловорудных месторождений. В изученных пробах преобладают продукты гипергенных преобразований Fe-сульфидов (смесь рентгеноаморфных сульфоарсенатов, сульфатов и, вероятно, гидроксидов железа). Рентгеноаморфная часть пирита составляет около 50 об. %, в то время как кристаллическая фаза не превышает 30 об. %, а количество арсенопирита достигает 10 об. %.

К фазам с участием 3–5 об. % относятся вюрцит и гипс, минералы с содержанием 1 об. % и менее представлены касситеритом, халькопиритом, галенитом англезитом, кварцем и алюмосиликатами. Большинство частиц имеют размеры от 5 × 5 мкм до 30–50 мкм (рис. 1).

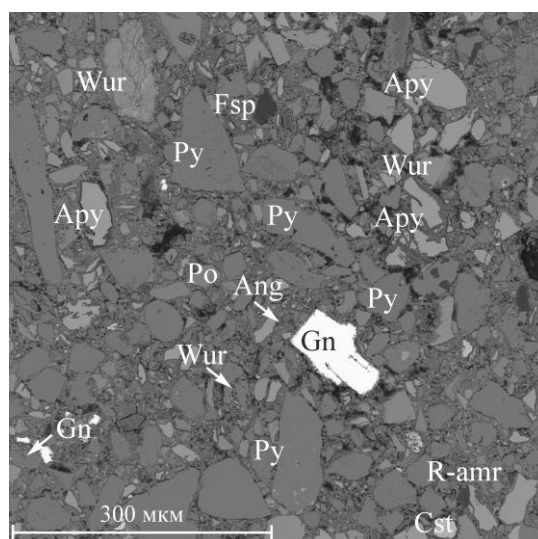


Рис. 1. Морфология и распространенность фаз в исходном сырье. Изображение в обратно-рассеянных электронах: Ang — англезит; Apy — арсенопирит; Cst — касситерит; Fsp — полевоый шпат; Gn — галенит; Py — пирит; Po — пирротин; R-amr — рентгеноаморфные продукты гипергенного преобразования Fe-сульфидов; Wur — вюрцит

Руда относится к труднообогатимой категории, что определило целесообразность исследования эффективности таких основных обогатительных методов, как флотация, гравитация (концентрация на столе) и электромагнитная сепарация (рис. 2).

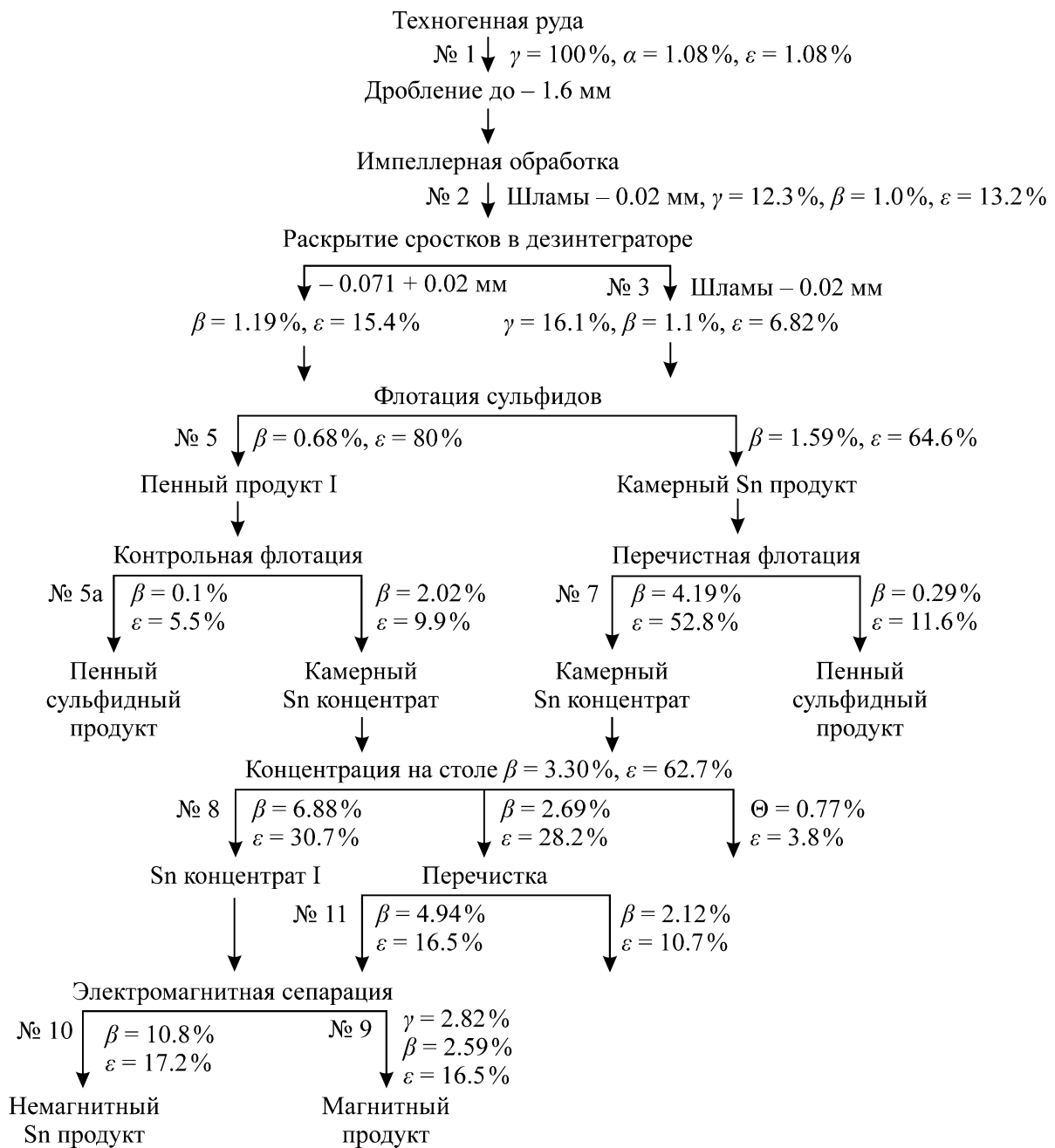


Рис. 2. Качественная схема поисковых исследований обогатимости техногенной руды, %:  $\gamma$  — выход продукта;  $\alpha, \beta$  — содержание Sn в руде и продуктах;  $\varepsilon$  — извлечение Sn;  $\Theta$  — выход шламов в хвосты

Проба после дробления на щековой дробилке до  $-1.6$  мм направлялась на оттирку в импеллерной машине с последующим обесшламливанием продукта по классу  $-0.02$  мм. Выход шлама составил 12.3% с содержанием Sn — 1.0%, т. е. в шлам переходит продукт исходной минерализации, но меньшей крупности. Электронная сканирующая микроскопия не выявила свободных

зерен касситерита, вероятно он находится в очень тонковкрапленном состоянии. Для раскрытия сростков использовался дезинтегратор DEZI-11 (Латвия), характеризующийся разрушающим свободным ударом, преимущества которого изложены в [4, 5]. Выход шлама после дезинтеграции составил 16.1 % при содержании Sn — 1.1 %, но по данным электронной микроскопии в шламах установлены отдельные свободные зерна касситерита, который потенциально может быть извлечен [3]. Как показали специальные эксперименты, касситерит из такого сырья не флотируется даже специально синтезированным реагентом-флотолом. Причина может состоять в потере кристалличности с переходом в частично рентгеноаморфное состояние, близкое к гелекасситеритовой разновидности минерала [6]. Данное положение может проявляться также в отсутствии цветовой однородности касситерита (рис. 3).

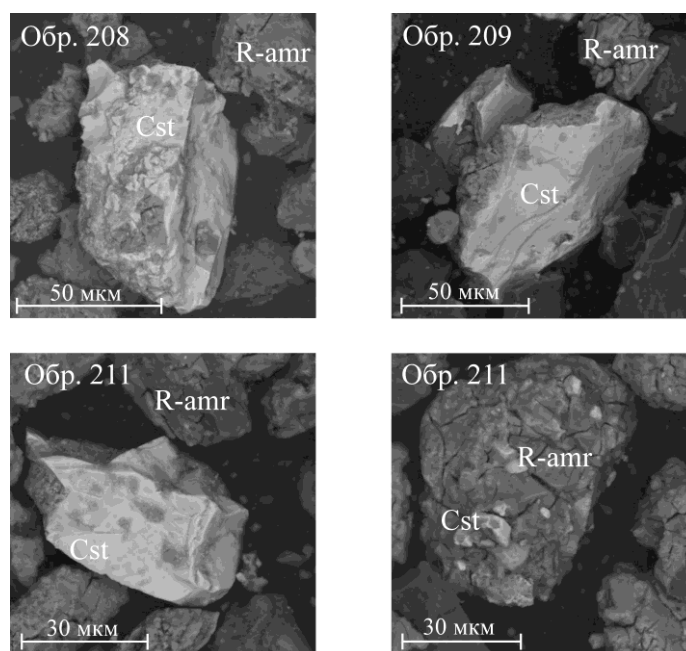


Рис. 3. Морфология касситерита. Изображение в обратно-рассеянных электронах: Cst — касситерит; R-amr — рентгеноаморфные продукты гипергенного преобразования Fe-сульфидов. Касситерит содержит включения другой фазы (на фото более темная)

Суммарный выход шламов из двух операций излишне большой — 28.4 %, поэтому при обосновании рекомендуемой для укрупненных испытаний флотационной схемы принята только одна операция обесшламливания после дезинтеграторного доизмельчения (рис. 4).

Ввиду отсутствия флотируемости касситерита метод использовался для извлечения сульфидов и их аморфных разновидностей, т. е. обратная флотация касситерита. По данным РФА, после ксантогенатной флотации сульфидный концентрат содержал 0.68 % Sn, а камерный — 1.59 % Sn, из структурно сохранившихся минералов установлены пирит (15 %) и арсенопирит (7 %), а также зерна измененного галенита, пирротина и халькопирита.

Пенный продукт направлялся на контрольную флотацию, а камерный — на перечистку. В результате контрольного процесса содержание Sn в камерном продукте составило 2.02 %, а перечистная флотация увеличила этот показатель до 4.19 %. После контрольной флотации получены отвальные хвосты с содержанием 0.10 % Sn, аналогичный показатель перечистки оказался выше — 0.29 % Sn, но при дополнительном раскрытии сростков это значение может быть снижено.

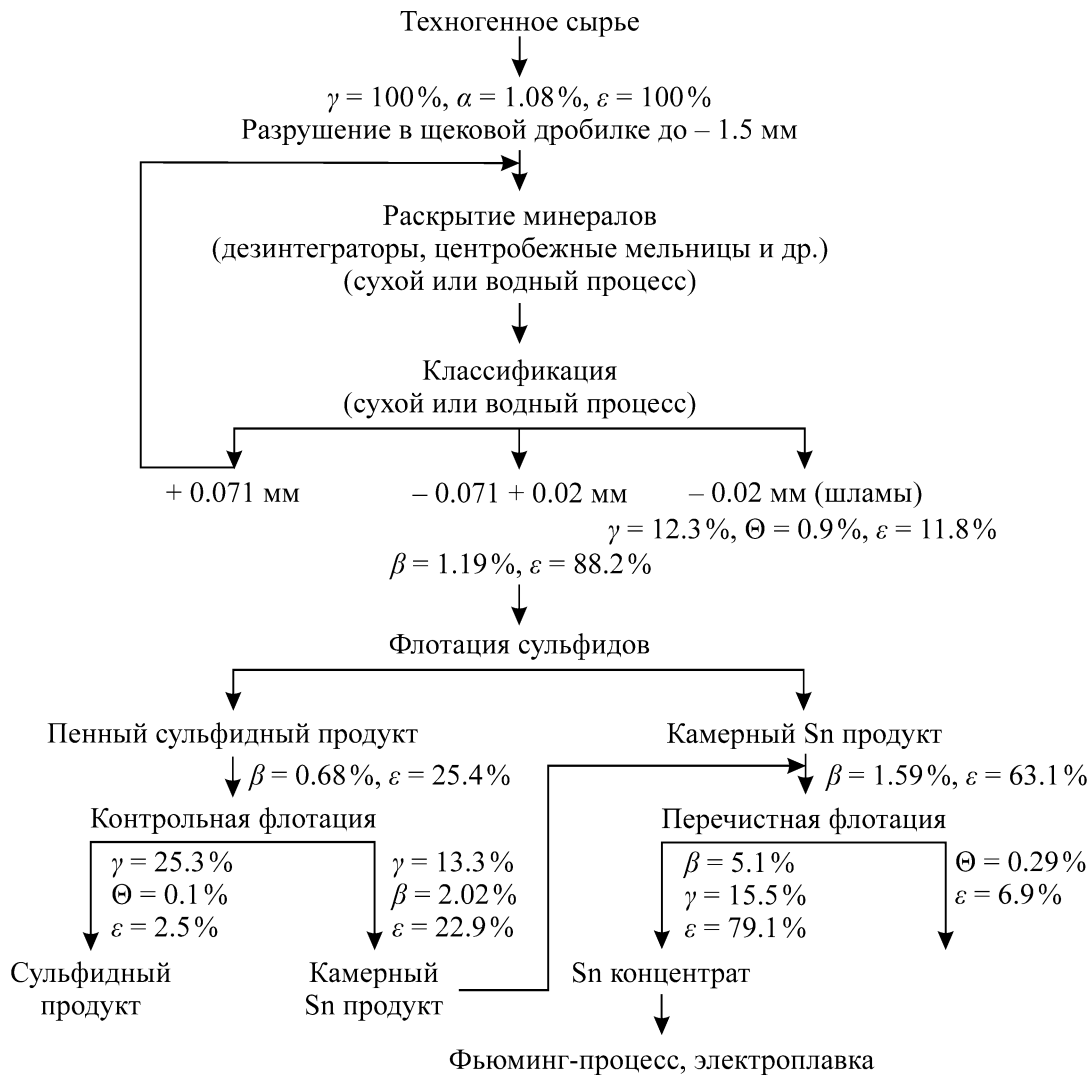


Рис. 4. Схема получения флотационного концентрата  $\text{SnO}_2$  с высоким извлечением металла

Минеральный состав камерного продукта, так же как пенного, на 75 % состоит из рентгеноаморфной фазы Fe-сульфидов и лишь 5–7 % пирита находится в кристаллическом состоянии. Количество касситерита достигает 5–7 %, присутствуют полевые шпаты и другие алюмосиликаты.

Объединенный концентрат касситерита с содержанием Sn 3.30 % обогащался на концентратном столе, но высоких результатов получено не было. В “головке” разделения содержание Sn увеличилось не многим более чем в 2 раза (6.88 %), а в промпродукте значение этого показателя не превысило 2.69 %. Подобные продукты пригодны для фьюминг-процесса, но извлечение в них олова (58.9 %) нельзя считать удовлетворительным по экономико-технологическим оценкам.

В результате электромагнитной сепарации из концентрата стола с содержанием Sn 6.88 % получен немагнитный продукт, в котором количество Sn увеличилось до 10.8 %, но извлечение составило 17.2 %. Разделение немагнитного продукта в бромформе с плотностью 2.89 г/см<sup>3</sup> позволило довести количество Sn в тяжелой фракции до 20.3 %, при этом извлечение металла снизилось в 2 раза. Таким образом, даже применение комбинированной схемы обогащения не позволяет получать концентраты с приемлемым извлечением.

При обогащении коренных касситеритовых руд извлечение олова находится в пределах 40–60 %, потери при металлургической переработке весьма небольшие. Извлечение Sn при обогащении хвостов руд Солнечного ГОКа с использованием развитой гравитационной схемы и флотации не превысило 50.88 % при содержании металла в концентрате 11.35 % [7].

Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что наиболее важной задачей при обогащении техногенного сырья является повышение извлечения, что было положено в основу разработки схемы обогащения техногенной руды Новосибирского оловокомбината (рис. 4).

Согласно схеме, исходное сырье после щековой дробилки поступает на селективное разрушение с раскрытием сростков в специальной установке, отличающейся повышенной энергией раскрытия, но кратковременностью воздействий. Далее следует классификация, продукт крупностью +0.071 мм направляется на доизмельчение, а шламы с размерами –0.02 мм и содержанием Sn — 0.9 % удаляются в хвостохранилище. Снизить содержание олова в хвостах не удалось, значение уменьшилось лишь до 0.7 %. Можно полагать, что касситерит находится в очень тонком срастании с минералами-спутниками (рис. 3).

Отличие флотационной части данной схемы (рис. 4) от предыдущей (рис. 2) состоит в дополнительном обогащении камерного продукта контрольной флотацией в перечистой операции. В результате получен касситеритовый продукт, содержащий 5.1 % Sn при извлечении 79.1 %, что можно считать удовлетворительным результатом. Оснащенность доводочной фабрики Новосибирского оловокомбината флотационными установками повышает целесообразность использования предложенной схемы. Дальнейшее повышение содержания металла в концентрате возможно химическими методами, основанными на высокой устойчивости касситерита к действию кислот и щелочей. В Институте геологии и минералогии СО РАН разрабатывается более совершенный термомеханохимический метод, позволяющий в 5 раз повысить содержание металла в концентрате, но это не является пределом.

Ниже приводятся технико-экономические показатели обогащения хвостов при повышенном извлечении олова:

Годовой оборот перерабатываемых хвостов, т	10 000
Влажность хвостов, %	10.00
Содержание олова в хвостах, %	1.08
Извлечение олова в концентрат, %	79.10
Содержание олова в концентрате, %	5.10
Производство оловянного концентрата, т	1550
Содержание олова в концентрате, т	79
Цена олова в концентрате, руб./т	747 000
Выручка от плановой реализации олова в концентрате, руб.	59 013 000
Предварительная оценка себестоимости обогащения годового оборота хвостов, руб.	4 375 000
Предварительная оценка валовой прибыли, руб.	54 638 000

Цена на олово в концентрате принята в соответствии с данными, предоставленными ООО “Геопроектинвест” — 12 450 долл./т (курс доллара ~ 60 руб./долл.). При экономической оценке рудных месторождений, в том числе и техногенного сырья, рассматривается категория экономических запасов, отражающая интересы как собственника недр, так и недропользователя [9]. В данном случае собственником и недропользователем в одном лице выступает Новосибирский оловокомбинат, что облегчает оценку экономической эффективности обогащения и металлургической обработки руды. Получаемая прибыль позволяет окупить приобретение центробежного измельчителя ударного действия и классификатора.

Основными статьями себестоимости повторного обогащения сырья являются расходы на электроэнергию, оплату труда и приобретение материалов (сульфитреагенты, измельчающие шары, били и др.). В текущих условиях снизить себестоимость обогащения весьма сложно. Предварительные технико-экономические расчеты показывают экономическую привлекательность представленной технологии обогащения хвостов при повышенном извлечении олова.

#### ВЫВОДЫ

На основе рентгенофазовых и электронно-микроскопических исследований установлено, что дополнительное хранение хвостов обогащения приводит не только к глубоким изменениям и аморфизации структуры минералов, но и потере флотационной способности, что показано на примере касситерита. Сульфиды Fe, несмотря на превращение в рентгеноаморфное состояние, сохраняют неизменным это разделительное свойство. Обоснована схема сульфидной флотации руды, при которой в пенный концентрат переходят сульфиды, а касситерит остается в камерном продукте. Комбинирование флотации, гравитации и магнитной сепарации дало возможность получить концентрат с содержанием 10 % олова при извлечении металла 17.2 %, что определило изыскание других подходов к обогащению данного сырья.

Предложена флотационная схема обогащения руды, в результате использования которой получен концентрат касситерита с содержанием 5.1 % Sn при извлечении металла 79.1 %. Данный продукт может служить сырьем для фьюминг-процесса и электроплавки, а также основой дальнейшего концентрирования олова химическими методами.

Авторы выражают благодарность д-ру техн. наук Г. И. Газалеевой за методическую помощь при выполнении настоящей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия В. А., Вайсберг Л. А., Козлов А. П. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья // Обогащение руд. — 2014. — № 2. — С. 3–9.
2. Лебедев И. С., Дьяков В. Е., Теренин А. Н. Комплексная металлургия олова. — Новосибирск: Новосибирский писатель, 2004. — 548 с.
3. Юсупов Т. С., Кондратьев С. А., Бакшеева И. И. Структурно-химические и технологические свойства минералов касситерит-сульфидного техногенного сырья // Обогащение руд. — 2016. — № 5. — С. 26–31.
4. Ларионов А. Н., Терентьева Е. А., Канарская А. В., Воробьев В. В. Сухие рудоподготовительные технологии — новые возможности // Материалы X Конгресса обогатителей стран СНГ. — М., 2015. — С. 497–500.
5. Юсупов Т. С., Бакшеева И. И., Ростовцев В. И. Исследование влияния различных видов механических воздействий на селективность разрушения минеральных ассоциаций // ФТПРПИ. — 2015. — № 6. — С. 182–188.
6. Семенов Е. И., Органова Н. И. О гелль-касситерите // Минералог. исследования. — М., 1969. (Ротапринт).
7. Газалеева Г. И., Назаренко Л. И., Шигаева В. И., Власов Н. А. Технологические особенности переработки оловосодержащих хвостов Солнечного ГОКа // ФТПРПИ. — 2018. — № 3. — С. 150–156.
8. Твердов А. А., Жура А. В., Никишичев С. В. Совершенствование методов оценки бюджетной эффективности и социально-экономического макроэффекта от освоения месторождений // Недропользование – XXI век. — 2013. — № 3 (40). — С. 86–91.

Поступила в редакцию 31/V 2018